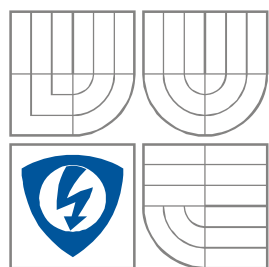


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV RADIOELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND
COMMUNICATION

DEPARTMENT OF RADIOELECTRONICS

MĚŘENÍ RELAXACÍ GELOVÝCH STRUKTUR TECHNIKAMI MAGNETICKÉ REZONANCE

RELAXATION TIMES IN THE POLYMER GEL ELECTROLYTES BY
MAGNETIC RESONANCE METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

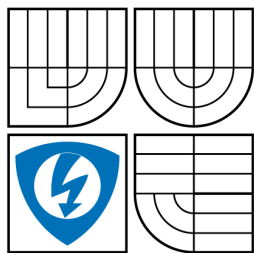
LENKA JEHLIČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. RADEK KUBÁSEK, Ph.D.

BRNO, 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav radioelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Elektronika a sdělovací technika

Studentka: Lenka Jehličková

ID: 73008

Ročník: 3

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Měření relaxací gelových struktur technikami magnetické rezonance

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte známé MR techniky měření relaxací sodíkových jader v gelových strukturách a přehledně je zpracujte.

Změřte stejný obraz různými technikami pomocí tomografu. Naměřené obrazy porovnejte a zhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] CALLAGHAN P.T. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Oxford: Clarendon Press, 1991.

[2] DRASTICH, A. Medical Imaging Systems X-Ray Computed Tomography Magnetic Resonance Imaging. Skriptum. Brno: FEKT VUT v Brně, 2000.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 5.6.2009

Vedoucí práce: Ing. Radek Kubásek, Ph.D.

prof. Dr. Ing. Zbyněk Raida
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být 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.

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je změřením relaxací gelových struktur technikami magnetické rezonance. V první části je podrobně popsána teorie potřebná k následnému měření. Je zde vysvětlen základní fyzikální princip NMR, zavedeny pojmy jako precese, Larmorova frekvence a RF pulzy. Zjednodušeně je uveden i samotný měřicí přístroj, jeho základní části a rozdělení z hlediska magnetických polí. Nejdůležitější částí je vysvětlení a pochopení relaxačních dějů, které při NMR nastávají. Jednotlivé sekvence, které se k jejich měření používají, jsou vysvětleny na metodě spin echo, jenž je stavebním kamenem všech dalších metod. Druhou částí je zpracování naměřených výsledků. Měření poklesu i spektra daných gelových vzorků je vyjádřeno v závislosti času T_2 na době tuhnutí vzorku.

Abstract

The purpose of this Bachelor's thesis is measuring of gelly structure relaxation using magnetic resonance imaging. The first part closely describes the theory needed for upcoming measuring. There is explained basic physical principle of NMR and terms such as precession, Larmor frequency and RF pulses are established. The measuring instrument is also schematically introduced, as are its main parts and division in aspect of magnetic fields. The most important part is explanation and understanding of relaxation processes that happen during NMR. Individual sequences used for measuring of relaxation processes are demonstrated by the spin echo method, which is the basic building block of all successive methods. The second part is processing of results. Measuring of fall and spectre of given gelly samples is expressed as a function of time T_2 on the sample solidification time.

Klíčová slova

Nukleární magnetická rezonance, podélná relaxace, příčná relaxace, T_1 , T_2 , sodíková jádra, pulzní sekvence

Keywords

Nuclear magnetic resonance, longitudinal relaxation, transversal relaxation, T_1 , T_2 , sodium nuclei, pulse sequence

JEHLIČKOVÁ, L. *Měření relaxací gelových struktur technikami magnetické rezonance*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radek Kubásek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Měření relaxací gelových struktur technikami magnetické rezonance jsem vypracovala 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 této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma 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 5. června 2009

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Radkovi Kubáskovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 5. června 2009

.....
podpis autora

Obsah

Obsah	6
Seznam obrázků a tabulek	7
1 Úvod.....	8
2 NMR	9
2.1 Fyzikální princip	9
2.2 Precese a Larmorova frekvence	10
2.3 RF pulzy.....	11
2.4 Vznik signálu	11
3 Přístroj NMR.....	14
3.1 Vytváření magnetického pole	15
3.2 Velikost vnějšího magnetického pole	16
3.3 Cívky.....	16
4 Relaxace.....	18
4.1 Podélná relaxace	18
4.2 Příčná relaxace	19
5 Sekvence	21
5.1 Spin echo.....	21
5.2 Gradient echo	22
5.3 Inversion recovery	23
5.4 Saturation recovery	25
5.5 Další sekvence	25
6 Sodíková jádra v gelových strukturách.....	26
6.1 Gel.....	26
6.2 Sodík	26
7 Měření.....	28
7.1 Měření poklesu	28
7.2 Měření spektra	32
8 Výsledky měření.....	36
9 Závěr	41
10 Použitá literatura	43
11 Seznam zkratk a symbolů	44

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 2.1: Uspořádání magnetického pole	9
Obrázek 2.2: Relaxace a precese	10
Obrázek 2.3: Princip NMR	11
Obrázek 2.4: Pohyb vektoru celkového magnetického momentu	12
Obrázek 2.5: FID signál.....	12
Obrázek 2.6: Lorenzova křivka	13
Obrázek 2.7: Příklad naměřeného signálu – převzato [3].....	13
Obrázek 2.8: Výsledek po vynásobení FIDu funkcí, která potlačí šum	13
Obrázek 3.1: Schéma NMR přístroje – převzato [3]	14
Obrázek 3.2: Průřez NMR přístrojem – převzato	15
Obrázek 4.1: Podélná relaxace.....	19
Obrázek 4.2: Příčná relaxace	20
Obrázek 5.1: Spin echo	22
Obrázek 5.2: Závislost magnetizace na času TR	22
Obrázek 5.3: Gradient echo	23
Obrázek 5.4: Inversion recovery	24
Obrázek 5.5: Saturation recovery	25
Obrázek 7.1: Postup zpracování při měření poklesu	29
Obrázek 7.2: Modul jednoho FID signálu, jakožto odezva na vyslané RF pulzy	30
Obrázek 7.3: Zobrazení všech FID signálů pro jeden vzorek a odečtení amplitud M_{xy} ..	30
Obrázek 7.4: Naměřená příčná relaxace (modrá - změřená, červená - aproximovaná)..	31
Obrázek 7.5: Odečtení času T2 pomocí rovnice (12)	31
Obrázek 7.6: Odečtení času T2 pomocí tečny	32
Obrázek 7.7: Postup zpracování při měření spektra	33
Obrázek 7.8: Modul jednoho FID signálu, jakožto odezva na vyslaný 90° RF pulz.....	34
Obrázek 7.9: Spektrum signálu - FID po Fourierově transformaci	34
Obrázek 7.10: Detailní zobrazení Lorentzovy křivky a odečtení pološířky B/2	35
Tabulka 3.1: Rozdělení přístrojů podle velikosti magnetické indukce.....	16
Tabulka 6.1: Chemické vlastnosti sodíku	27
Tabulka 7.1: Měření poklesu	29
Tabulka 7.2: Měření spektra	33

1 Úvod

Nukleární magnetická rezonance, tento pojem může vyvolávat dojem, že se jedná o nějaký druh ionizujícího záření, ale celý princip je založen na magnetických vlastnostech atomových jader (nukleus). Tato původně analytická metoda byla s postupem času a rozvojem počítačové techniky zdokonalena na metodu zobrazovací. Magnetická rezonance se využívá v mnoha oborech od laboratorních experimentů, chemické analýzy až po lékařství. Pro medicínské účely je tento postup velice výhodný, protože nemá narozdíl od jiných vyšetřovacích metod žádné vedlejší účinky.

Práce se zabývá měřením relaxačních dob gelových struktur pomocí magnetické rezonance. Teoretická část je zaměřená na vysvětlení a pochopení podstaty jevu magnetické rezonance, objasnění základních pojmů a slouží tak jako příprava na následné měření. Na začátku je vysvětlen fyzikální princip NMR, precesní pohyb či Larmorova frekvence. Význam RF pulzů a jejich typy i vznik signálu. Dále je uvedeno zjednodušené schéma a průřez měřicího přístroje. Jsou zde popsány jeho hlavní části a rozdělení z hlediska vzniku a velikosti magnetického pole. Nedílnou částí této práce jsou relaxace. Relaxace jsou definovány jako proces navracení spinového systému do rovnováhy a rozlišuje se mezi dvěma druhy, relaxací podélnou a příčnou. Pro obě tyto relaxace jsou podrobně rozepsány jednotlivé děje, které při nich nastávají a jsou doplněny názornými obrázky pro jejich snadnější pochopení. Ve stručnosti je v této kapitole zadefinován i excitační relaxační čas T_2^* , který bude použit v následující části, zaměřené na pulzní sekvence. Těch je známo několik druhů a odlišují se od sebe převážně počtem aplikovaných vysokofrekvenčních pulzů v různých kombinacích časů opakování T_R a časů T_E , tzv. doby echa. Nejzákladnější sekvencí je sekvence spin echo, ta tvoří úplný základ a na ní je z velké části naznačen celý princip. Tato metoda je vhodná pro měření relaxačního času T_2 . Další z významných sekvencí je gradient echo, které používá místo 180° vysokofrekvenčního pulzu magnetický gradient. Metoda výhodná pro měření relaxačního času T_1 je pak metoda inversion recovery, která využívá opačný sled pulzů než metoda spin echo. Poté je uveden příklad rychlých a ultra rychlých zobrazovacích technik. V závěru teoretické části je stručně nastíněn a z chemického pohledu popsán sodík a jeho nejdůležitější vlastnosti, stejně tak jako i základní poznatky o gelové struktuře.

Druhá část je zaměřena na zpracování výsledků praktického měření deseti gelových vzorků. Měření proběhlo ve dvou fázích, a to měření poklesu a měření spektra. Každý vzorek byl proměřen pro zadané doby tuhnutí a následně vyhodnocen pomocí programu Matlab. Obě tyto měření jsou zpracována podle již zmíněné teorie a vyhodnocena jako závislost relaxačního času T_2 na době tuhnutí vzorku.

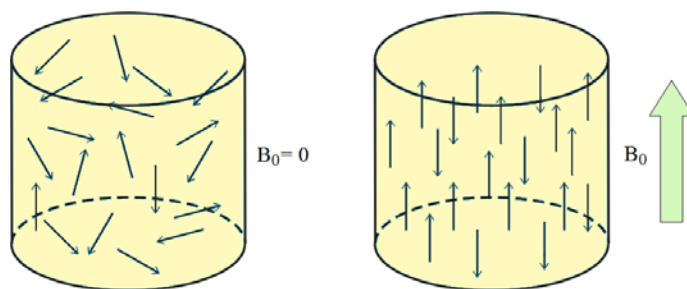
2 NMR

2.1 Fyzikální princip

Atomové jádro je složeno z protonů a neutronů čili nukleonů, které neustále rotují kolem své vlastní osy. Tato rotace se nazývá spin, díky němuž vytváří jádra ve svém okolí magnetické pole a vykazují tak určitý magnetický moment. Ten se pro každé jádro liší a jednotlivé jádra si lze představit jako miniaturní magnety. Magnetický moment μ je vektorová veličina, která má velikost i směr. Je daný pomocí rovnice (1), kde h je Planckova konstanta a γ je gyromagnetická konstanta (poměr), která je závislá na povaze jádra.

$$\mu = \frac{\gamma \cdot I \cdot h}{2 \cdot \pi} \quad (1); [3]$$

Spiny a magnetické momenty spárovaných protonů a neutronů se vzájemně ruší (jsou nulové) a chovají se pro své okolí nemagneticky. Proto jádra se sudým nukleonovým číslem pro zobrazování magnetickou rezonancí nelze využít. Magnetickou rezonanci lze pozorovat pouze u jader s lichým nukleonovým číslem A , zejména ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P . Nejčastěji využívaný vodík má spinové číslo $s = 1/2$ a jeho jádro tak může zaujmout pouze dva stavy (energetické hladiny). Pro jádra sodíku je $s = 3/2$ a má tedy čtyři energetické hladiny ($-3/2$, $-1/2$, $1/2$ a $3/2$). V základním stavu není orientace spinů a magnetických momentů nijak uspořádaná a neexistuje mezi nimi žádný energetický rozdíl, jsou tzv. degenerované. Vložíme-li analyzovanou látku do silného magnetického pole o intenzitě několik Tesla, zorientují se ve směru tohoto pole. Větší počet z nich je orientován paralelně (souhlasně) s vektorem vnějšího magnetického pole a menší počet antiparalelně (otočeného o 180°). Celý tento jev ukazuje Obrázek 2.1.



Obrázek 2.1: Uspořádání magnetického pole

Dojde k vytvoření energetického rozdílu mezi spinovými stavy takto orientovaných magnetických momentů:

$$\Delta E = h \cdot \nu. \quad (2); [3]$$

Energie jednoho spinu je přímo úměrná magnetickému momentu jádra a velikosti vnějšího magnetického pole:

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}_0 \Rightarrow \Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot |B_0|}{2 \cdot \pi}. \quad (3); [3]$$

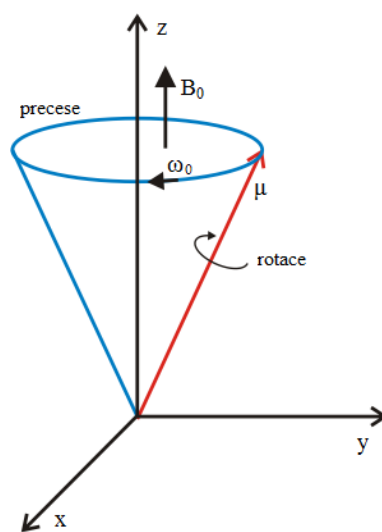
To ovlivňuje velikost energie (intenzitu signálu a citlivost), kterou je každé jádro schopno absorbovat. Ze vztahů (2) a (3) vyplývá, že energie je též přímo úměrná frekvenci elektromagnetického záření.

$$f = \frac{\gamma \cdot |B_0|}{2 \cdot \pi} \quad (4);[3]$$

Antiparalalení uspořádání je energeticky náročnější, proto je jich vždy méně. Tato nerovnováha způsobí, že daná látka vykazuje celkový magnetický moment a navenek se jeví magneticky, což je základním principem MR. Jednotlivé látky mají různou strukturu, různý počet protonů a neutronů a projevují se proto různě velkými magnetickými momenty, čímž dávají informaci o svém složení.

Z lit. [1],[2]

2.2 Precese a Larmorova frekvence



Obrázek 2.2: Relaxace a precese

Protony vykonávají kromě svého původního rotačního pohybu (spinu) ještě pohyb precesní po plášti rotačního kužele (Obrázek 2.2). Frekvence tohoto pohybu se nazývá Larmorova frekvence a značí se ω_0 :

$$|\omega| = 2 \cdot \pi \cdot f \Rightarrow \omega_0 = \gamma \cdot B_0. \quad (5);[3]$$

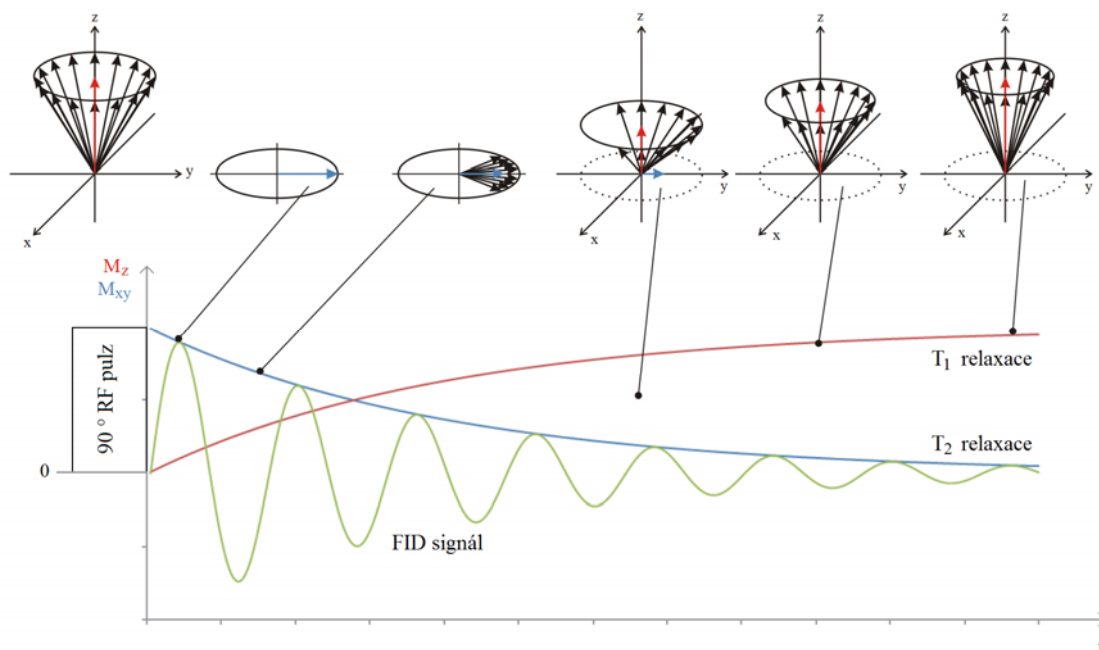
Je závislá na magnetických vlastnostech daného jádra. Pro frekvenci precesního pohybu poté platí:

$$f_L = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}. \quad (6);[4]$$

Z rovnice (6) vyplývá, že frekvence je přímo úměrná indukci vnějšího magnetického pole a je také přímo úměrná rozdílu energií dvou spinových stavů. Čím silnější je magnetické pole, tím je frekvence precesního pohybu vyšší a hranice precese jsou větší. Vektor magnetizace je orientován podélně s vektorem vnějšího magnetického pole a jeho měření tedy není možné. Vyšleme-li pomocí další cívky do takto magneticky polarizované látky krátký střídavý elektromagnetický impulz, jehož frekvence se shoduje s Larmorovou frekvencí daného druhu jádra, dochází k pohlčení vlnění a některé paralelně uspořádané protony přejdou do energeticky bohatšího antiparalelního postavení. Zmenší se tím rozdíl v jejich počtu a tím se zmenší i velikost vektoru podélné magnetizace. Před vysláním impulzu byla velikost příčné magnetizace nulová, protože se protony precesně pohybovali neuspořádaně a tak se v rovině kolmé na směr vnějšího

magnetického pole vzájemně rušili. Vlivem impulzu začnou paralelně i antiparalelně uspořádané protony vykonávat precesní pohyb synchronně. Jejich magnetické momenty začnou působit jedním směrem a důsledkem je vznik příčné magnetizace, kterou lze měřit. Po skončení elektromagnetického impulzu se celý systém postupně vrací ze svého vybuzeného stavu do stavu základního (Obrázek 2.3). Tento děj se nazývá relaxace.

Z lit. [1],[3]



Obrázek 2.3: Princip NMR

2.3 RF pulzy

Funkcí radiofrekvenčního vlnění je vysílání krátkých elektromagnetických pulzů (RF pulz) s frekvencí pohybujících se v oblasti rádiových vln. Jejich účelem je dodat protonům určité množství energie (ovlivnit poměr paralelně a antiparalelně orientovaných protonů) a změnit charakter jejich precese.

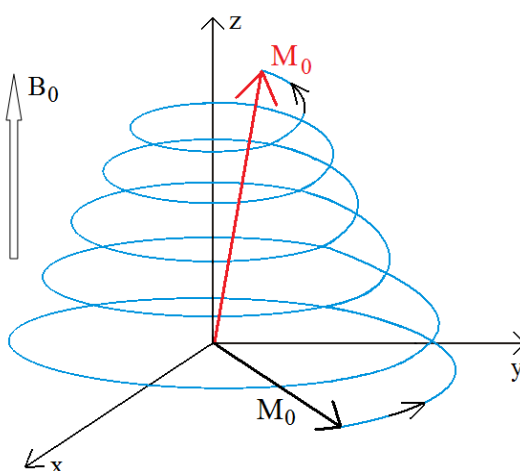
Existují různé typy RF pulzů a jedním ze základních je tzv. 90° RF pulz. Dodá protonům takové množství energie, že podélnou magnetizaci úplně vynuluje a v látce tak bude stejný počet paralelně i antiparalelně uspořádaných protonů. Zároveň vznikne příčná magnetizace. Zjednodušeně se dá říci, že tento RF pulz překlápí podélnou magnetizaci o 90° a vytvoří z ní magnetizaci příčnou. Je i mnoho jiných druhů jako například 180° RF pulz, který dodá takové množství energie, že otočí poměr paralelně a antiparalelně uspořádaných protonů a překlápí tím vektor podélné magnetizace o 180°.

2.4 Vznik signálu

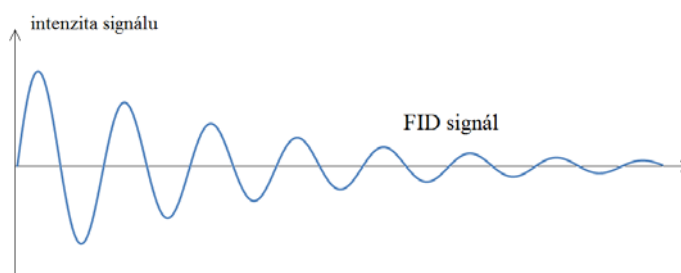
T_1 i T_2 relaxace po ukončení RF pulzu probíhají současně, jedná se však o dva na sobě nezávislé procesy. Oba procesy vytvářejí jeden společný vektor, který tvoří celkový magnetický moment. Tento vektor není statický, ale rotuje precesní frekvencí. Výsledkem je, že se jeho vrchol spirálovitě zvedá (zkracuje se příčná magnetizace), zároveň se zmenšuje jeho úhel vůči směru působení vnějšího magnetického pole a

nakonec splyne s plně obnovenou podélnou magnetizací. Pohyb se podobá spirále na povrchu kužele, začínající na podstavě a končící na jeho vrcholu, jak ukazuje (Obrázek 2.4). Tím, že tento magnetický vektor rotuje, v citlivých přijímacích cívkách se indukuje elektrický proud a s ním i požadovaný signál. Signál má stabilní frekvenci, která je shodná s frekvencí precesní a postupně klesající intenzitu (Obrázek 2.5), což je způsobeno tím, jak se vektor magnetického momentu odklání od příčné roviny. Označuje se jako FID signál (free induction decay).

Z lit. [3],[4]



Obrázek 2.4: Pohyb vektoru celkového magnetického momentu

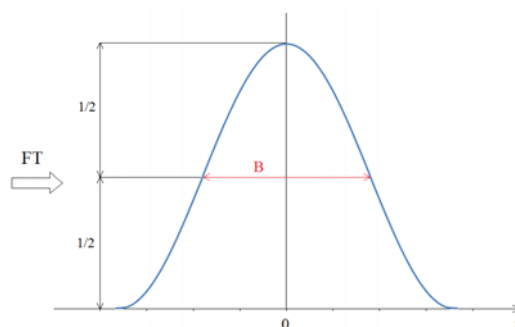


Obrázek 2.5: FID signál

Z důvodu relaxace NMR odezvy jednotlivých jader exponenciálně klesají. Získaný signál je superpozicí kosinové a exponenciální funkce. V reálném vzorku existuje mnoho spinových systémů o různých frekvencích, většinou rozdílných od nosné frekvence f_1 . Z tohoto důvodu získáme mnoho odezev, které mají různou periodu a precese tak neprobíhá pro každý ekvivalentní spin přesně stejnou úhlovou rychlostí. Nemáme tedy nekonečně úzké čáry ve spektru. NMR spektrum vzniká jako Fourierova transformace FID signálu, a tedy rychlost jeho poklesu ovlivňuje tvar spektra. Fourierova transformace je matematická operace pomocí níž lze převést informaci ze závislosti na čase na závislost na frekvenci (7), (8).

$$f(f) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i2\pi ft} dt \quad (7);[3]$$

$$f(f) = \int_0^{\infty} e^{-\pi R_2} \cdot e^{-i2\pi ft} dt = \frac{1}{(\pi R_2 + i2\pi f)} \quad (8);[3]$$

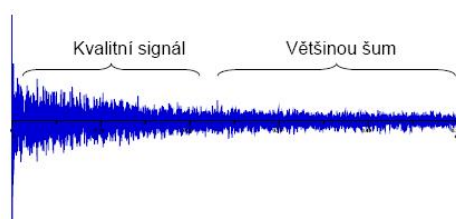


Obrázek 2.6: Lorenzova křivka

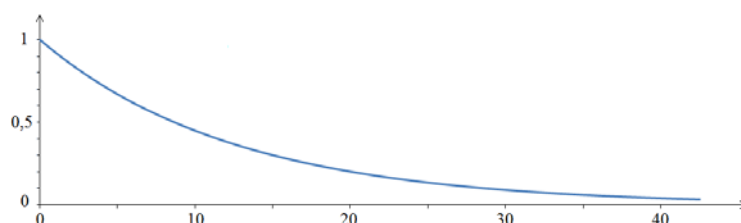
Tvar signálu je charakterizován tzv. Lorentzovou křivkou, kde B je šířka signálu v polovině jeho maximální intenzity a nazývá se pološířka signálu (Obrázek 2.6):

$$B = \frac{R_2}{\pi} = \frac{1}{\pi \cdot T_2} . \quad (9);[3]$$

Po změření signálu (Obrázek 2.7) je nutné upravit ho pomocí vhodné matematické operace, protože s postupným zánikem příčné magnetizace obsahuje stále více šumu. Tento proces se nazývá digitální filtrování.



Obrázek 2.7: Příklad naměřeného signálu – převzato [3]



Obrázek 2.8: Výsledek po vynásobení FIDu funkcí, která potlačí šum

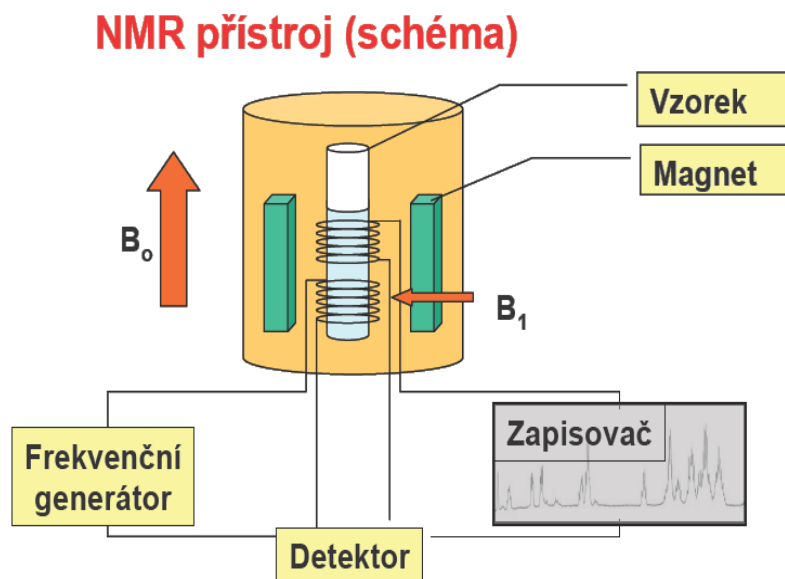
Výsledkem je exponenciální funkce (Obrázek 2.8).

$$F(t) = 1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (10);[3]$$

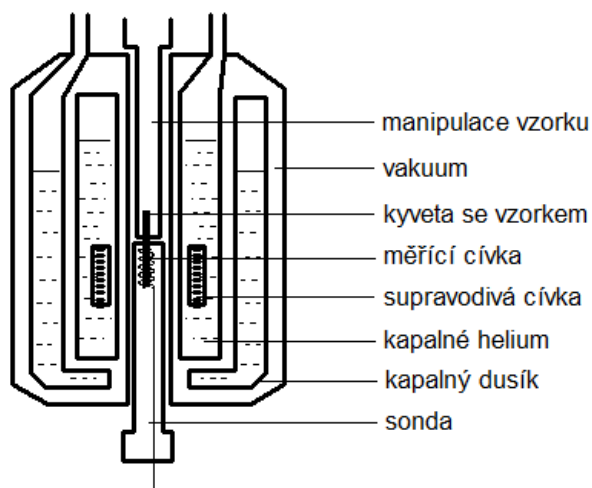
Z lit. [3]

3 Přístroj NMR

Základní a nejdůležitější částí přístroje používaného na snímání a zobrazování pomocí magnetické rezonance je samotný zdroj vnějšího magnetického pole - magnet. Magnetické pole může být generované elektrickým proudem nebo magnetickým materiálem. Velkost tohoto pole se udává v jednotkách Tesla (T) a běžně se pohybuje v rozmezí 0,2 až 7 T (experimentální přístroje mají až 11 T). Toto magnetické pole by mělo být co nejvíce homogenní, intenzivní a konstantní v čase - toto jsou jedny z hlavních důvodů velké technické náročnosti jejich výroby a vysoké ceny. Samotný magnet musí být od svého okolí oddělený, protože silné magnetické pole může ovlivnit citlivé elektronické přístroje v okolí. Stejně tak je třeba přístroj oddělit od vlivů vnějšího prostředí a to především od nejrůznějšího vlnění, aby se tak zabránilo rušení (interferenci) s radiofrekvenčním vlněním používaným k samotnému zobrazování. Celý systém proto bývá uzavřený do tzv. Faradayové klece. Další velmi významnou částí jsou cívky, jejichž popis a rozdělení je uvedeno níže. Následuje zdroj RF záření neboli frekvenční generátor, který generuje střídavý proud ω_0 . K zaznamenávání odezev jednotlivých měřených jader se používá detektor. Ten odečítá nosnou frekvenci ω_0 a převádí systém do rotující souřadné soustavy. Poslední nedílnou součástí je zapisovač, kterým může být XY plotter, osciloskop nebo počítač. Na Obrázku 3.1 jsou všechny tyto části nakresleny a na Obrázku 3.2 je podrobně popsán průřez NMR přístrojem.



Obrázek 3.1: Schéma NMR přístroje – převzato [3]



Obrázek 3.2: Průřez NMR přístrojem – převzato
Příloha úloh školního kola chemické olympiády, doc. RNDr. Jan Sejbál, CSc. UK, Praha 2000

Z lit. [4]

Doposud používaná soustava se nazývá laboratorní soustava souřadnic. Jedná se o fixní systém, ve kterém jaderné spiny rotují rychlostí ω_0 , což znesnadňuje jakoukoliv další analýzu. Řešením je soustava, která sama rotuje rychlostí ω_0 , tzv. rotující soustava souřadnic. Z fyzikálního hlediska to lze chápat tak, že odstraníme vliv magnetického pole $\mathbf{B}_0$. V rotujícím systému souřadnic se vektor $\mathbf{M}_{xy}$ v rezonanci nepohybuje (ω pole $\mathbf{B}_1$ je přesně frekvence jádra ω_0). Mimo rezonanci je pohyb vektoru ve srovnání s rychlostí rotace ω_0 stále pomalý.

Z lit. [3]

3.1 Vytváření magnetického pole

3.1.1 Přístroje s permanentním magnetem

Magnetické pole vytváří trvale magnetický materiál a na vytvoření pole tak není potřeba v podstatě žádná další energie. Nevýhodami jsou nízké hodnoty pole (jen do 0,3 T) a velká citlivost na změny teploty.

3.1.2 Přístroje s elektromagnetem

Magnetické pole se vytváří elektrickým proudem protékajícím vinutou cívkou. Jsou tedy magnetické pouze po dobu protékání tohoto proudu. Tyto přístroje mají velkou spotřebu elektrické energie a potřebují masivní chlazení. Jsou schopné dosáhnout větší velikosti pole než permanentní magnety. V současnosti se již používají jen velmi málo.

3.1.3 Přístroje s hybridním magnetem

Spojují výhody přístrojů s elektromagnetem a permanentním magnetem. Dosahují přijatelných hodnot velikosti pole a zároveň nižší spotřebu elektrické energie.

3.1.4 Přístroje se supravodivým magnetem

V současnosti nejrychleji se rozšiřující typ. Magnetické pole je vytvářeno ve vodiči, který je chlazený na teplotu blízkou $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$, a který tak získává supravodivé vlastnosti. Výsledkem je ztráta jeho elektrického odporu, což má za následek, že elektrický proud, který do něho jednou přivedeme, v něm konstantně probíhá a vytváří magnetické pole bez potřeby dodávání další energie. Na udržení supravodivosti je však nutné doplňovat tekuté hélium a dusík. Hlavní výhodou tohoto typu je možnost dosáhnout velké síly a homogenity magnetického pole. Nevýhodou jsou opět poměrně vysoké provozní náklady.

3.2 Velikost vnějšího magnetického pole

Jestliže použijeme přístroj se slabým nebo silným magnetickým polem, vždy se najdou určité výhody i nevýhody. Silnější pole nelze považovat vždy za výhodnější. Systémy se silným polem umožňují lepší prostorové rozlišení, rychlé dynamické měření a MR spektroskopii. Naopak přístroje se slabším polem mají lepší kontrast a podstatně nižší vstupní i provozní náklady. Přístroje nad 3 T není povoleno používat na standardní medicínské účely. Podrobné rozdělení je uvedeno v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Rozdělení přístrojů podle velikosti magnetické indukce

Magnetická indukce	Popis
0,15 - 0,5 T	přístroje se slabým polem
0,5 - 1,0 T	přístroje se středním polem
1,0 - 3,0 T	přístroje se silným polem
Nad 3,0 T	experimentální přístroje

3.3 Cívky

Jednou ze základních součástí MR přístroje jsou také cívky. Jejich účelem je vysílat do zkoumané látky radiofrekvenční impulzy nebo zaznamenávat přicházející signály. Existuje více druhů:

3.3.1 Objemové cívky

Velké cívky zabudované do samotného těla přístroje, jejichž účelem je vysílání RF pulzů. Jsou součástí každého MR přístroje. Zkoumanou látku obklopují celou nebo pouze její část.

3.3.2 Povrchové cívky

Snímají signály z povrchových struktur látky a slouží pouze na příjem signálů.

3.3.3 Korekční cívky

Používají se na aktivní vyrovnávání nehomogenity hlavního vnějšího magnetického pole. Ty vznikají vlivem nedokonalé konstrukce magnetu, okolních feromagnetických předmětů, nehomogenity vzorku, atd. Odstraňuje se pomocí těchto cívek malými změnami B_0 a tento proces se nazývá shimování. Korekční cívky jsou umístěny okolo hlavní cívky v různých směrech a lze jimi přesně určitým způsobem modifikovat hlavní magnetické pole.

3.3.4 Gradientní cívky

Speciální cívky upravující magnetické pole, které umožňují nastavení místa měření. Pomocí nich je přístroj schopen rozeznat přesnou prostorovou polohu přicházejících signálů a správně zrekonstruovat výsledný obraz. Jsou také příčinou typického hluku, který při provozu přístroj vydává.

Z lit. [4]

4 Relaxace

Relaxace je proces navrácení spinového systému do rovnováhy neboli do stacionárního stavu. Pro zjednodušení se relaxace dělí na dva základní druhy, které se popisují jako exponenciální v čase. Ve skutečnosti toto rozdělení platí jen za speciálních podmínek.

Pro pochopení relaxací, je nutné zavést statický soubor spinů, který se popisuje pomocí Boltzmannova rozdělení obsazení energetických hladin. V praxi se jedná o celý vzorek pro NMR měření, což je přibližně 10^{23} spinových systémů.

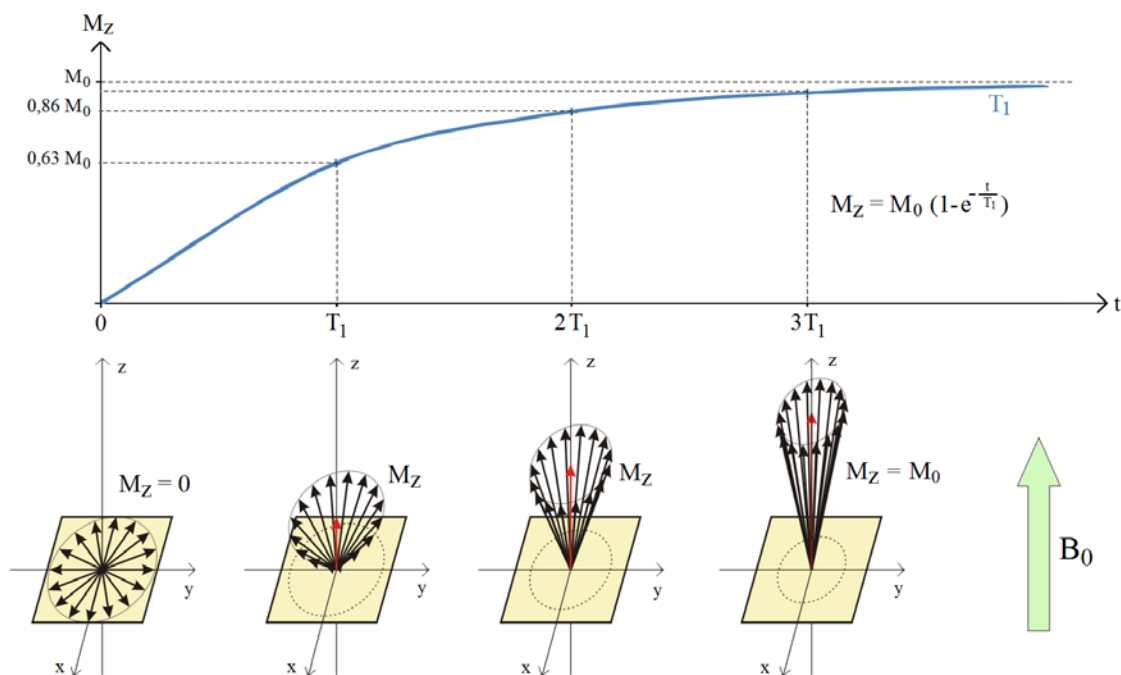
- Krystalické látky: $T_2 \ll T_1$
- Kapaliny, amorfní látky: $T_2 \sim T_1$

4.1 Podélná relaxace

Podélná relaxace se také označuje jako longitudinální relaxace nebo T_1 relaxace. Po ukončení přísunu energie z vnějšího prostředí (RF pulz) se protony zbavují přebytečné energie a vracejí se do paralelního, energeticky méně náročného postavení. Energie se přenáší na okolí (mřížku) ve formě tepla a výsledkem je postupný nárůst podélné magnetizace v čase. Tento typ relaxace se označuje jako spin-mřížková relaxace (Obrázek 4.1). Základní časová konstanta relaxace magnetických momentů jader z vychýlené do rovnovážné polohy, určené směrem permanentního magnetického pole se označuje T_1 . Tato časová konstanta nám také říká, za jak dlouhý čas určitá látka získá 2/3 své původní maximální magnetizace. Nejedná se o přesně určené číslo, spíše vyjadřuje rychlost, s jakou vychýlené jádro při relaxaci odevzdává energii okolnímu prostředí, přičemž podélná magnetizace ve směru osy z se k původní hodnotě M_0 vrací podle rovnice:

$$M_z = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right). \quad (11); [2]$$

Definuje se jako doba, za kterou podélná magnetizace při relaxaci dosáhne $[1 - \exp(-t/T_1)]$ -násobku původní hodnoty M_0 , přičemž signál poklesne na 63%. Relaxační čas T_1 je 2 - 10 krát delší než čas příčné relaxace T_2 . Hodnota T_1 závisí na složení látky a jeho struktuře. Výměna energie probíhá rychle, jestliže se precesní frekvence protonů blíží precesní frekvenci okolí, jsou-li v rezonanci. Relaxační čas T_1 dále závisí na velikosti vnějšího magnetického pole, čím je toto pole silnější, tím je tento čas delší. V silnějším magnetickém poli je totiž precesní frekvence vyšší a předávání energie okolí je složitější. U pevných látek je čas T_1 nižší a u kapalných látek naopak vyšší.



Obrázek 4.1: Podélná relaxace

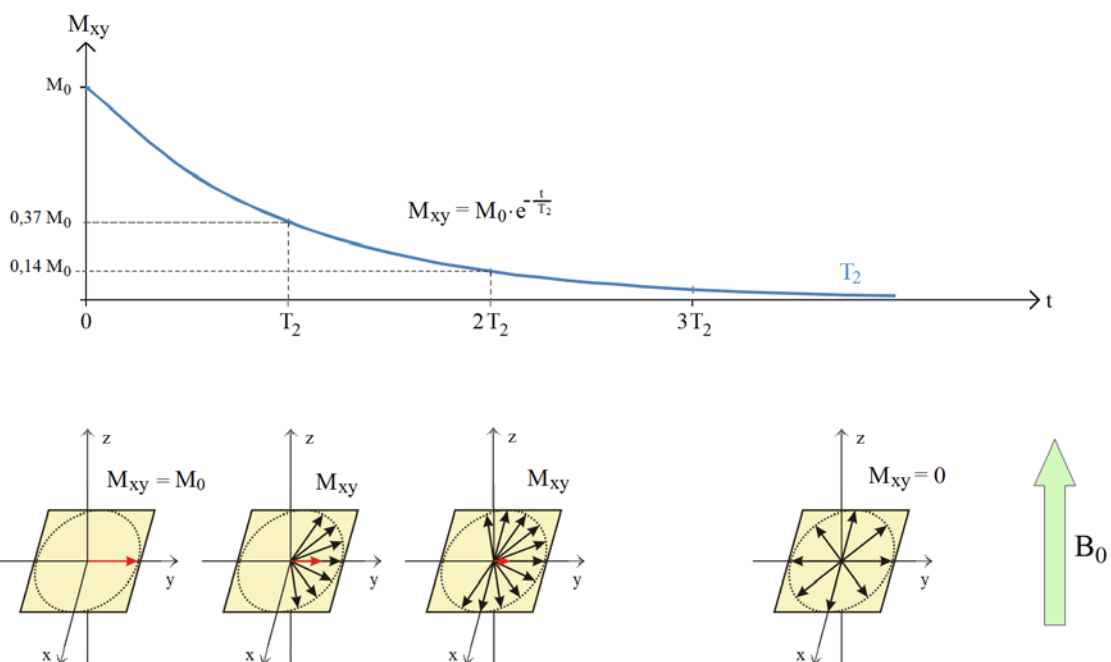
4.2 Příčná relaxace

Příčná relaxace může být označována jako transversální relaxace nebo T_2 relaxace. Okamžitě po skončení působení RF pulzu se protony, které dosud rotovali precesní frekvencí společně ve fázi, začnou rozfázovávat (ztrácet koherenci). Výsledkem je pokles příčné magnetizace v čase. Příčina tohoto procesu je složitější než u podélné magnetizace. Ani v tom nejideálnějším případě není vnější magnetické pole úplně homogenní (nemá stejnou velikost), což způsobuje odlišnosti v precesních frekvencích. Zároveň je každý proton jinak ovlivňovaný nehomogenitami magnetických polí ve svém okolí (v samotné látce). Různá struktura, různá distribuce molekul a různá vlastní malá magnetická pole rovněž způsobují odlišné precesní frekvence. Obě tyto příčiny mají za následek, že po skončení RF pulzu dojde velmi rychle k rozfázování protonů a poklesu příčné magnetizace. Příčná relaxace se proto označuje také jako spin-spinová relaxace (Obrázek 4.2). Vyjadřuje časovou konstantu, se kterou v důsledku vzájemné interakce spinů a magnetických momentů sousedních jader, klesá magnetizace v příčném směru x - y podle rovnice:

$$M_{xy} = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (12);[2]$$

Časová konstanta T_2 se definuje jako čas, za který poklesne příčná magnetizace $[\exp(-t/T_2)]$ -krát, neboli za jak dlouhý čas v určité látce klesne příčná magnetizace na 1/3 své původní maximální hodnoty.

Z lit. [2],[3],[4]



Obrázek 4.2: Příčná relaxace

4.2.1 Relaxační čas T_2^*

V praxi je pokles příčné složky magnetizace ovlivněn ještě drobnými změnami v nehomogenitě vnějšího magnetického pole. Pokles je tak výrazně strmější a příslušnou relaxační konstantu označujeme jako T_2^* . Jedná se v podstatě o příčnou relaxaci T_2 , do které jsou zahrnuty i lokální nehomogenity magnetického pole.

$$T_2^* \cong \frac{2\pi}{\gamma \cdot \Delta B} = \frac{1}{f_0 \cdot \delta B} \quad (13); [3]$$

Kde δB je nehomogenita pole v ppm a f_0 rezonanční frekvence. Zlepšením homogenity pole se prodlouží čas T_2^* , to znamená, že čím bude silnější magnet, tím bude tato doba delší.

T_2^* se pro metodu spin echo neuplatní, protože vliv nehomogenity vnějšího magnetického pole B_0 při rozfázování se vyruší při opětovném sfázování. U gradient echa je narozdíl od spin echa pokles amplitudy echo signálu proti amplitudě FID závislý na relaxačním čase T_2^* . Pro relaxační časy platí pravidlo, že $T_1 > T_2 > T_2^*$.

Z lit. [3]

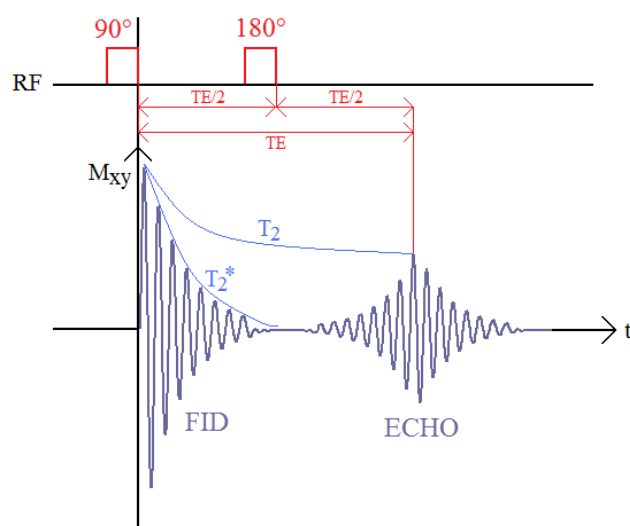
5 Sekvence

Známe několik druhů zobrazovacích sekvencí, které se mezi sebou se liší počtem aplikovaných vysokofrekvenčních impulzů a to i v kombinaci s různými časy T_R a T_E . Čas T_R (Time Repetition) je doba mezi dvěma excitačními radiofrekvenčními impulzy a T_E (time to echo) je doba ozvěny.

5.1 Spin echo

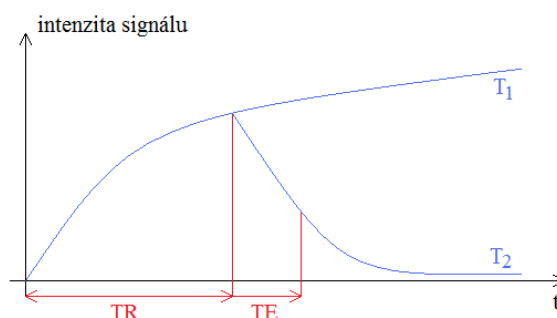
Spin echo je jednou ze základních a nejpoužívanějších sekvencí. Je stavebním kamenem mnoha důležitých NMR experimentů.

S použitím této sekvence lze zobrazovat struktury podle relaxačních časů T_1 i T_2 ale i podle protonové hustoty. Dále se tato sekvence využívá se pro měření spin-spinového relaxačního času T_2 . Pomocí objemové cívky se vyše vysokofrekvenční 90° RF pulz, který způsobí, že podélná magnetizace vymizí a objeví se magnetizace příčná. Ihned po skončení tohoto pulzu přestanou protony vykonávat synchronní pohyb, ztrácí se fázová koherence. Následně ubývá příčná magnetizace a začne se snižovat úroveň měřitelného signálu. Nechá se uplynout čas $T_E/2$ (Obrázek 5.1) a vyše se druhý RF pulz, tentokrát 180° , který změní orientaci protonů o 180° . Protony začnou vykonávat precesní pohyb opačným směrem, původně rychleji se pohybující protony se v tomto okamžiku stanou protony pomalejšími a dosud se zmenšující vektor příčné magnetizace se začne zvětšovat. Poté následuje opět čas $T_E/2$, protony budou provádět svůj precesní pohyb opět synchronně a výsledkem bude opětovný nárůst úrovně signálu. Po uplynutí tohoto času se na přijímací straně objeví silný signál tzv. echo. Sečtením těchto dvou časových úseků získáme výsledný čas tzv. čas ozvěny T_E . Ozvěna je ve skutečnosti přijímaný signál, který vznikl po následné synchronizaci protonů následkem 180° RF pulzu. Čas T_R je doba mezi dvěma RF pulzy, které jsou při $S_E 90^\circ$. Je-li čas T_R dostatečně dlouhý, příčná magnetizace úplně vymizí a podélná se obnoví na svou původní hodnotu. Zanedbáme-li vliv relaxace T_2 , na přijímací cívce pak získáme stejný signál, jaký byl po prvním vyslaném impulzu pouze s opačným znaménkem. Jestliže chceme určit velikost příčné magnetizace v měřené látce, můžeme tuto dobu mezi jednotlivými impulzy zkrátit. Necháme-li podélnou magnetizaci, aby dosáhla co největší hodnoty, získáme tím intenzivnější signál.



Obrázek 5.1: Spin echo

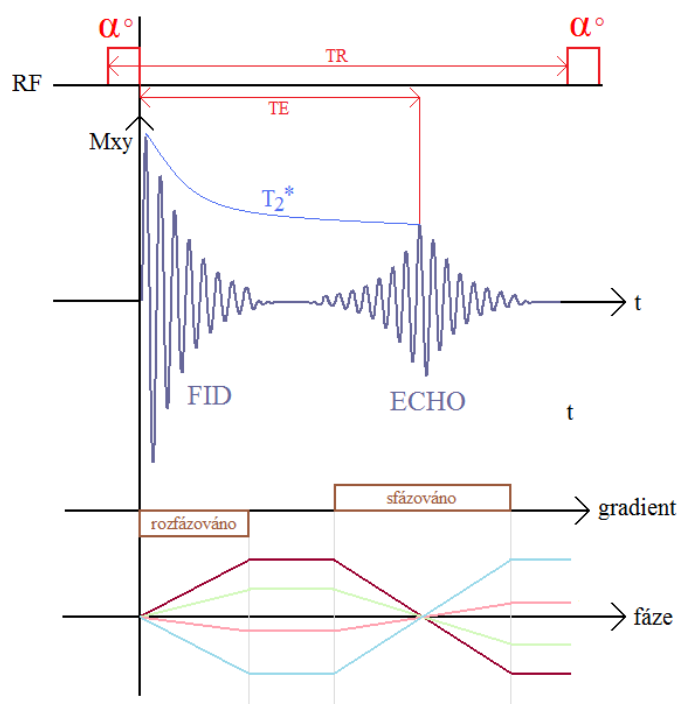
Velikost podélné magnetizace T_1 (intenzita signálu) je určena délkou času T_R , který udává, jaké množství podélné magnetizace bude překlopené v okamžiku 90° RF pulzu a bude tvořit výchozí hodnotu, od které začíná velikost příčné magnetizace klesat. Intenzitu signálu T_2 potom určuje délka času T_E (Obrázek 5.2).



Obrázek 5.2: Závislost magnetizace na času T_R

5.2 Gradient echo

U gradient echo sekvencí se využívá místo 180° RF pulzu magnetický gradient, který se na velmi krátký čas přidá k vnějšímu magnetickému poli. Ten způsobí rychlejší zánik příčné magnetizace, tedy kratší čas T_2 a určitým způsobem ovlivňuje i vnitřní nehomogenity magnetického pole. Gradient se odstraní a po chvíli opět přidá ve stejné velikosti, ale v opačném směru. I když použitím gradientu dosáhneme stejného efektu jako pomocí 180° RF pulzu, není to tak časově náročné. Výsledkem je gradientní echo (Obrázek 5.3). Místo 90° RF pulzu, který způsobuje celkový zánik podélné magnetizace, se používají $10^\circ - 30^\circ$ RF pulzy. Podélná magnetizace nezanikne úplně, ale bude nabývat určité velikosti, která bude dostatečná pro následující impulzy a to i při použití velmi krátkého času T_R . Typickým příkladem sekvencí využívajících tento princip je FLASH (fast low angle shot), která patří k nejpoužívanějším rychlým GE sekvencím a umožňuje i 3D (objemové) zobrazování.

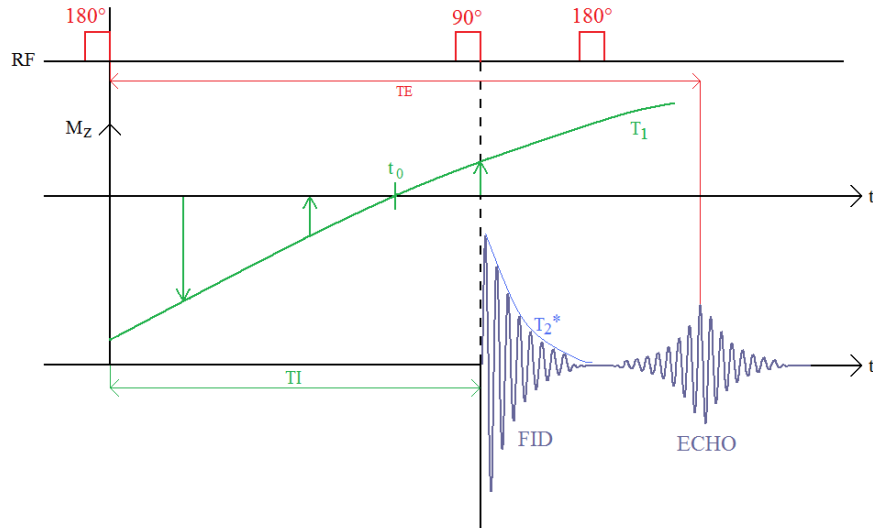


Obrázek 5.3: Gradient echo

5.3 Inversion recovery

Sekvence inversion recovery využívá stejné impulzy jako spin echo, ovšem v opačném pořadí. Nejprve se aplikuje 180° vysokofrekvenční pulz, který převrátí všechny přebytečné paralelně zorientované protony do antiparalelní polohy. Což znamená proti směru vektoru vnějšího magnetického pole, neboli otočí orientaci podélné magnetizace. V důsledku podélné relaxace T_1 dochází k postupnému návratu jader do rovnovážného stavu. Ve vhodně zvoleném okamžiku, tzv. inverzní době T_1 (time inversion) je aplikován 90° RF pulz. Tento impulz je tzv. čtecí impulz, který překlápí vektor magnetizace $\mathbf{M}_z$ do roviny x - y , abychom získali měřitelný signál. Zvláštní význam má okamžik průchodu $\mathbf{M}_z$ nulovou úrovní, tzv. nulový bod t_0 (null point), který definuje okamžik, při němž nelze měřit velikost magnetizace (Obrázek 5.4). Opačná orientace vektoru magnetizace v časovém intervalu $< 0; t_0 >$ se při překlapaní vektoru projeví změnou fáze FID signálu. Doba T_R je doba mezi 180° RF pulzy. Doba mezi 180° a 90° RF pulzem je označován jako čas T_1 . Pomocí inversion recovery lze měřit podélnou relaxační dobu T_1 neboli návrat po inverzi.

Z lit. [4],[6]



Obrázek 5.4: Inversion recovery

5.3.1 Měření T_1 metodou inversion recovery

Metoda spin echo je velmi snadná a rychlá metoda, není však citlivá na T_1 a proto je vhodná pouze na měření T_2 . Parametry spinové mřížky by mohli být touto metodou určeny jen při vykonání velkého množství opakujících se sekvencí s odlišnými hodnotami T_R , jen tak by byl signál na T_1 závislý. Takovéto množství opakování by ale zabralo poměrně hodně času a proto se pro měření T_1 využívá jiné metody - inversion recovery, která vede k získání silného signálu závislého na T_1 .

Je nutné sledovat podélnou složku magnetizace během periody mezi 180° a 90° RF pulzy. Podélná magnetizace je přímo po počátečním 180° RF pulzu záporná a je rovna (14):

$$M_z = -M_0. \quad (14);[5]$$

Čas $t = T_1$ bude stanovený z 90° RF pulzu. Magnetizační přírůstek do jeho rovnovážné hodnoty je v intervalu $0 < t < T_1$ jako čas mezi pulzy podle (15):

$$M_z(t) = -M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) = M_0 \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}\right). \quad (15);[5]$$

Poté co je podélná magnetizace nakloněna do příčné roviny k zajištění počátečního signálu, velikost příčné magnetizace se pro $t > T_1$ vyvíjí jako (16):

$$M_z(t) = \left| M_0 \cdot \left(1 - 2 \cdot e^{-\frac{T_1}{T_1}}\right) \right| \cdot e^{-\frac{t-T_1}{T_2^*}}. \quad (16);[5]$$

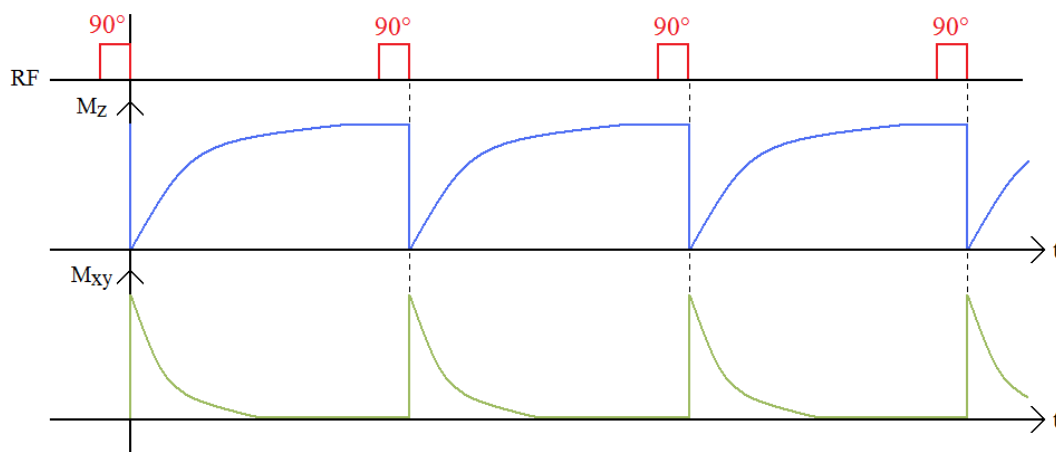
Velikost změřeného signálu je tedy upravována $[1 - 2 \cdot \exp(-T_1/T_1)]$. Konstanta 2 v rovnici (16) umožňuje nalézt vhodnou hodnotu T_1 , kde signál je nulový. Proto se tedy pro přesný způsob určení T_1 využívá skutečnosti, že signál je nulový když $T_1 = T_1 \cdot \ln 2$, což odpovídá bodu, kdy podélná magnetizace vzroste z $-M_0$ na nulu.

Metoda IR je vysoce účinná metoda. Získaná T_1 závisí jen velmi málo na přesné kalibraci pulzů. Čas T_R mezi jednotlivými pulzy se zkracuje tak, aby protony po jeho skončení nestačily získat zpět podélnou magnetizaci v plné hodnotě. Čím je vektor podélné magnetizace větší (tím rychleji se mění i velikost vektoru příčné magnetizace), dochází rychleji k relaxaci protonů, T_1 je kratší a výsledný signál silnější.

Z lit. [5]

5.4 Saturation recovery

Vysokofrekvenční cívkou se vyšle 90° RF pulz. Poté následuje časový interval T_R , který je vyhrazen na přijímání signálu magnetické rezonance pomocí povrchových cívek. Po uplynutí doby T_R dochází k vyslání dalšího 90° RF pulzu a celý tento cyklus se neustále opakuje (Obrázek 5.5). Změnou času T_R lze změnit kontrast obrazu, ten je nejvyšší, jestliže se čas T_R blíží relaxační době T_1 .



Obrázek 5.5: Saturation recovery

5.5 Další sekvence

V dnešní době je známo i velké množství rychlých sekvencí a technik, které zkracují dobu jednotlivých měření. Podstatou těchto technik je nahrazení 90° a 180° RF pulzů jinými fyzikálními principy, které jsou méně časově náročné. Místo 90° RF pulzů aplikujeme RF pulzy mezi 10° - 60° , které zachovávají podélnou magnetizaci látky. Tu můžeme dalšími rychle po sobě následujícími impulzy s krátkým časem T_R otáčet a získat tak dostatečně silný signál. Excitační úhel, který zajišťuje maximální intenzitu signálu, se nazývá Ernstův úhel. Rychlé sekvence využívají také aplikaci krátkého přídavného magnetického gradientu, čímž získáme tzv. gradientní-echo sekvence. Patří sem FISP (Fast imaging with steady-state precession), FFE (Fast field echo), TFE (Turbo field echo), FLASH.

Do rychlých technik se stejně tak počítají i multi-echo techniky, mezi které patří i rychlé spin-echo sekvence a rychlé gradientní sekvence. Tyto techniky využívají velké množství ech k zaplnění k-prostoru a také delší dobu T_R . Ultra rychlé zobrazování pomocí gradientních sekvencí se nazývá EPI (Echo planar imaging).

Z lit. [4],[6]

6 Sodíková jádra v gelových strukturách

6.1 Gel

Gel je koloidní systém, ve kterém porézní síť vzájemně spojených nanočástic zachytí určitý objem tekutiny. Z obecného pohledu vypadají jako pevné látky rosolovitého charakteru. Váhou a objemem se podobají kapalinám, vykazují tak i podobnou hustotu, přestože mají soudržnost struktury pevných látek. Příkladem běžného gelu je želatina.

Mnoho gelů vykazuje tixotropii, což znamená, že rozmícháním se roztečou, ale v klidu zase ztuhnou. Nahradíme-li kapalinu plynem, lze tímto způsobem získat aerogel. Materiál s výjimečnými vlastnostmi jako např. velmi nízká hustota, vysoká porosita a velmi nízký součinitel tepelné propustnosti.

Gely se zařazují mezi disperzní látky. Disperze je termín používaný ve většině oborů. Z chemického hlediska jde o proces rozptylování, z hlediska materiálů se tento pojem vysvětluje jako směs látek, z nichž jedna je jemně rozptýlena ve druhé.

Koloidy patří mezi mikroheterogenní soustavy, v nichž se velikost částic pohybuje v rozmezí 5 - 200 nm. V těchto soustavách je vliv gravitace na chování pevných částic zanedbatelný ve srovnání s jejich kinetickou energií (Brownův pohyb). Od prostředí můžeme koloidní částice oddělit pomocí ultrafiltrů, které jsou tvořeny polopropustnou (semipermeabilní) membránou. Koloidní roztoky jsou v procházejícím světle čiré, ale v dopadajícím světle se často jeví zakalené. Prochází-li tímto roztokem intenzivní světelný paprsek, můžeme jeho dráhu sledovat jako opaleskující svítivý paprsek. Tento efekt se nazývá Tyndallův jev. Jeho principem je rozptyl světla způsobený přítomností pevných částic v prostředí.

Z lit. [7]

6.2 Sodík

Objevitelem sodíku byl v roce 1807 Sir Humphry Davy. Sodík s chemickou značkou Na z latinského Natrium je nejběžnějším prvkem z řady alkalických kovů, ze skupiny I.A, do kterých patří Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Základní vlastností těchto prvků je, že jejich atomy mají jeden elektron navíc. S rostoucím atomovým poloměrem klesá velikost přitažlivých sil mezi jádrem atomu a jeho valenčním elektronem. Všechny alkalické kovy jsou silně elektropozitivní prvky a mají ze všech chemických prvků nejmenší hodnoty elektronegativity a ionizační energie. Jejich reaktivnost stoupá s rostoucím protonovým číslem stejně jako jejich silné redukční vlastnosti.

Sodík je měkký, lehký a stříbrolesklý kov. V Mohsově stupnici tvrdosti má hodnotu 0,4. Dobře vede elektrický proud i teplo a je lehčí než voda, takže v ní plove. Má nízkou teplotu tání oproti ostatním kovům. Hoří intenzivním žlutým plamenem a jeho páry mají purpurovou barvu. V kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku temně modrého roztoku. V přírodě vytváří pouze jeden stabilní izotop, setkáme se s ním proto pouze ve formě sloučenin. Velmi rychle reaguje s vodou i kyslíkem, jeho reakce s vodou jsou natolik exotermní, že unikající vodík reakčním teplem samovolně vzplane a exploduje. Elementární kovový sodík lze proto dlouhodobě uchovávat pouze

v chemicky inertním prostředí, např. překrytý vrstvou alifatických uhlovodíků jako petrolej nebo nafta, s nimiž nereaguje. Velmi snadno u něj dochází k oxidaci, protože má nízkou ionizační energii a velmi vysokou afinitu.

Sodík patří mezi nejrozšířenější prvky v zemské kůře a je také obsažen v mořské vodě i živých organismech. Dříve se vyráběl elektrolýzou taveniny hydroxidu sodného, který se připravoval z roztoku chloridu sodného. Postupem času se vhodnými přísadami podařilo výrazně snížit teplotu tání chloridu sodného, a proto se dnes kovový sodík průmyslově vyrábí elektrolýzou roztavené směsi 60 % chloridu vápenatého a 40 % chloridu sodného při teplotě 580 °C. Vzniklý vápník ve sběrné nádobě tuhne, protože jeho teplota tání je vyšší než sodíku, a tím se od něj odděluje. Materiálem katody je obvykle železo, anoda je z grafitu. Dalším produktem této elektrolýzy je plynný chlór, který bývá obvykle ihned dále zužitkován pro chemickou syntézu. V současné době se vyrobí okolo 200 000 tun sodíku ročně.

Použití:

- Roztavený kovový sodík se často uplatňuje v jaderné energetice a v leteckých motorech jako látka odvádějící teplo.
- Elementární sodík je mimořádně silné redukční činidlo a bývá proto využíván při výrobě některých kovů jako je titan a zirkonium.
- Elektrickým výbojem v prostředí sodíkových par o tlaku několika torrů vzniká velmi intenzivní světelné vyzařování žluté barvy. Tento jev nalézá uplatnění při výrobě sodíkových výbojek, se kterými se můžeme prakticky setkat ve svítidlech pouličního osvětlení.

Tabulka 6.1: Chemické vlastnosti sodíku

Název	Natrium
Chemická značka	Na
Protonové číslo	11
Stabilní izotopy	23
Skupina	1 (I.A)
Perioda	3
Hustota	0,968 g/cm ³
Oxidační čísla ve sloučeninách	+1
Skupenství	Pevné
Relativní atomová hmotnost	22,98976928
Teplota tání	92,72 °C
Teplota varu	883 °C
Elektronegativita	0,93
Elektronová konfigurace	3s ¹ -> 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹
Normální potenciál	-2,71 V

Z lit. [8],[9]

7 Měření

Měření proběhlo na Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky. Přístroj pro měření byl jejich vlastní NMR systém s magnetickým polem 4,7 Tesla - 200 MHz ^1H a s maximálním průměrem vzorku 6 cm. Jednalo se o změření časových závislostí relaxací T_2 v gelových strukturách.

Pro měření bylo použito 10 gelových vzorků, které se nechali určitou dobu zatuhnout. Se všemi vzorky bylo provedeno měření jak poklesu, tak spektra v daných dobách $t_{\text{tuhnutí}}$ a k získání času T_2 byla využita metoda spin echo, která je rychlá a snadná. Naměřené výsledky byly převedeny do programu Matlab, ve kterém se dále zpracovaly.

7.1 Měření poklesu

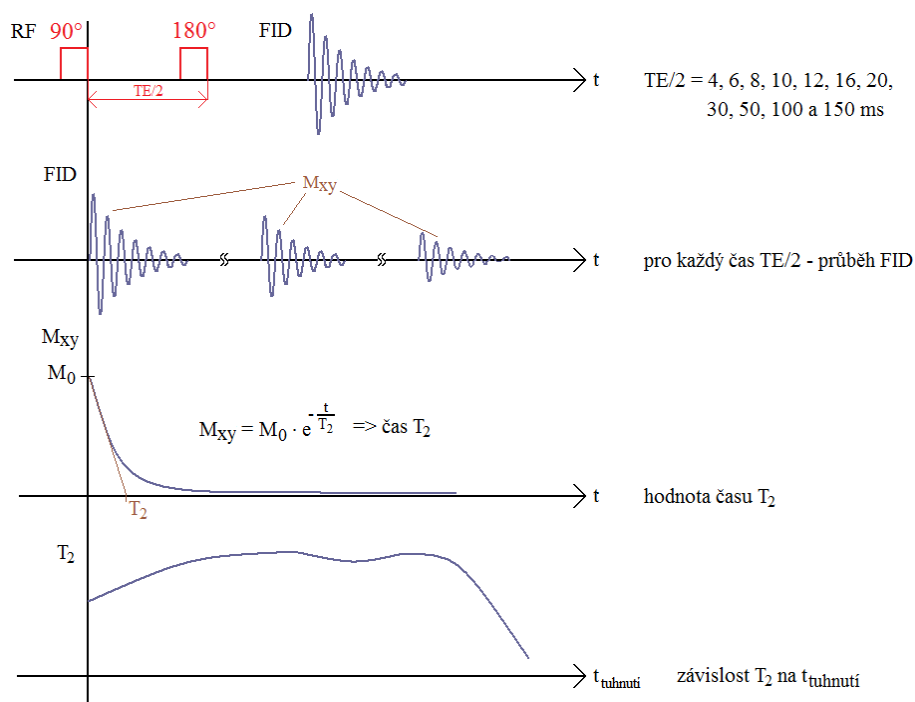
Vstupní veličiny:

- čas $T_E/2 = 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 30, 50, 100, 150$ ms
- $t_{\text{tuhnutí}} = 0, 30, 60, 90, 120, 150$ min
- počet vzorků = 10

7.1.1 Postup měření

Teorie potřebná k pochopení a vyjádření všech jevů a dějů, které při měření jednotlivých vzorků nastaly je podrobně rozepsána v podkapitole 2.4 Vznik signálu, 4.2 Příčná relaxace a 5.1 Metoda spin echo. Zde bude již ukázán jen postup měření a zpracování naměřených výsledků.

Protože byla použita metoda spin echo, jako první se vyšle 90° RF pulz, za dobu $T_E/2$ se vyšle druhý RF pulz 180° a vyčká se na odezvu ve formě FID signálu. Jeho průběh se zaznamená a to v podobě 64 vzorků. Poté se změní čas $T_E/2$ a celé měření se opakuje, čímž se změří celkem 11 odezev neboli průběhů FID signálu pro jeden měřený vzorek. Z těchto průběhů odečteme střední hodnotu amplitudy pro námi zvolený vzorek, např. pro dvacátý a získané hodnoty vyneseme do nového grafu. Tím získáme exponenciální průběh příčné relaxace, ze kterého podle výše zmíněné teorie odečteme hodnotu času T_2 . Abychom toto mohli udělat, musíme průběh aproximovat vhodnou exponenciální funkcí pro odstranění nepřesností a odchylek měření. Je-li průběh hodně poškozen, můžeme dosáhnout zpřesnění proložením dvěma exponenciálními funkcemi, jednou s pomalým a druhou s rychlým průběhem. Časovou konstantu T_2 pak můžeme vyjádřit buď ze vztahu $M_{xy} = M_0 \cdot \exp(-t/T_2)$, tak že odečteme maximální hodnotu M_{xy} , která odpovídá hodnotě M_0 a následně z poklesu na hodnotu $\exp(-t/T_2)$, čemuž odpovídá $0,37 \cdot M_0$. Druhou možností je sestrojení tečny k dané aproximované exponenciální funkci z hodnoty M_0 do průniku osy, čímž rovněž obdržíme čas T_2 . Poté necháme vzorek tuhnout podle zadaných časů $t_{\text{tuhnutí}}$ a celé měření opakujeme. Na závěr vyneseme tyto získané hodnoty času T_2 do grafu v závislosti na době tuhnutí a výsledky měření vyhodnotíme. Celý tento postup opakujeme pro všechny ostatní vzorky.



Obrázek 7.1: Postup zpracování při měření poklesu

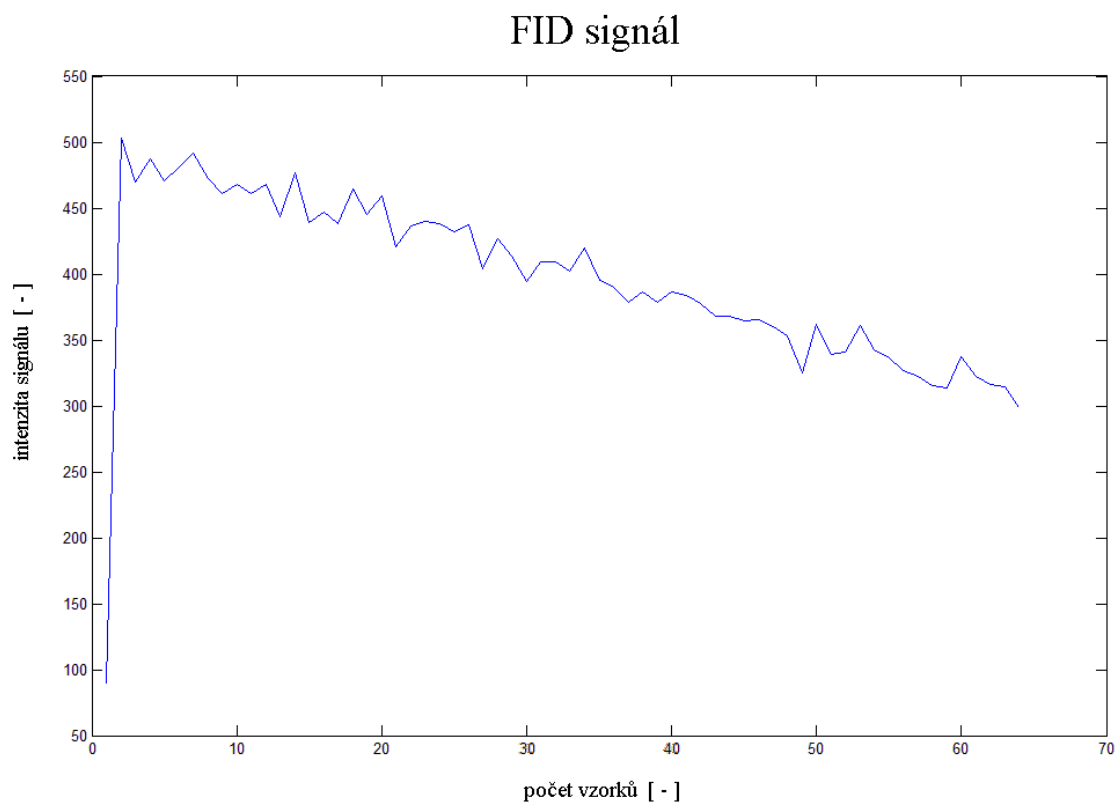
7.1.2 Naměřené hodnoty

Tabulka 7.1: Měření poklesu

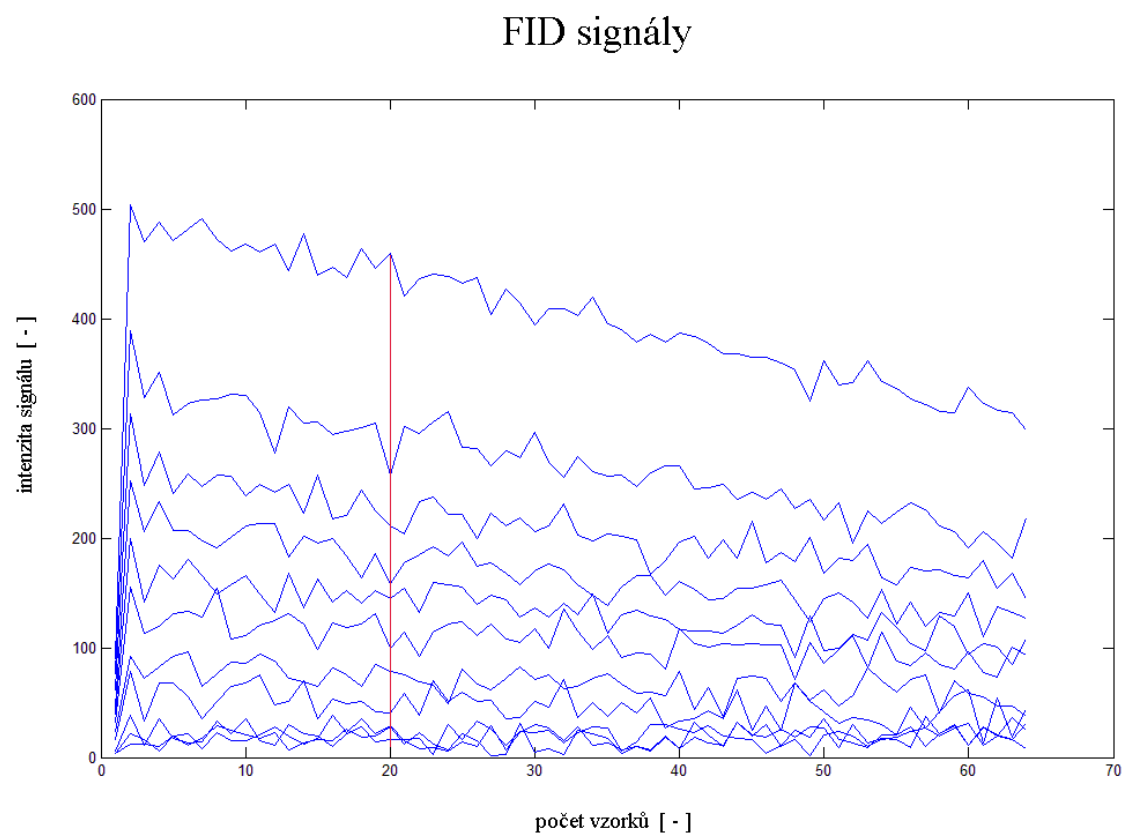
t _{tuhnutí} [min]	0	30	60	90	120	150
1. vzorek - T ₂ [ms]	23,19	25,17	22,73	22,58	21,44	-
2. vzorek - T ₂ [ms]	10,86	14,92	20,77	18,22	16,12	-
3. vzorek - T ₂ [ms]	9,21	11,17	12,22	11,92	12,97	-
4. vzorek - T ₂ [ms]	7,71	9,36	10,26	9,96	9,96	0,81
5. vzorek - T ₂ [ms]	5,46	6,06	6,06	6,44	5,46	1,35
6. vzorek - T ₂ [ms]	7,56	2,31	1,86	2,16	1,86	2,01
7. vzorek - T ₂ [ms]	6,51	2,08	1,67	2,01	1,94	2,16
8. vzorek - T ₂ [ms]	5,91	3,06	2,01	2,09	2,61	2,16
9. vzorek - T ₂ [ms]	4,26	2,13	1,38	1,41	1,50	1,16
10. vzorek - T ₂ [ms]	7,26	3,80	2,38	2,16	2,27	2,40

7.1.3 Zpracování naměřených hodnot

V podkapitole 7.1.1 byl podrobně popsán postup měření a jednotlivé kroky vysvětleny i pomocí názorného obrázku. Pro lepší nastínění měřených průběhů jsou zde uvedeny také praktické výsledky z měření.

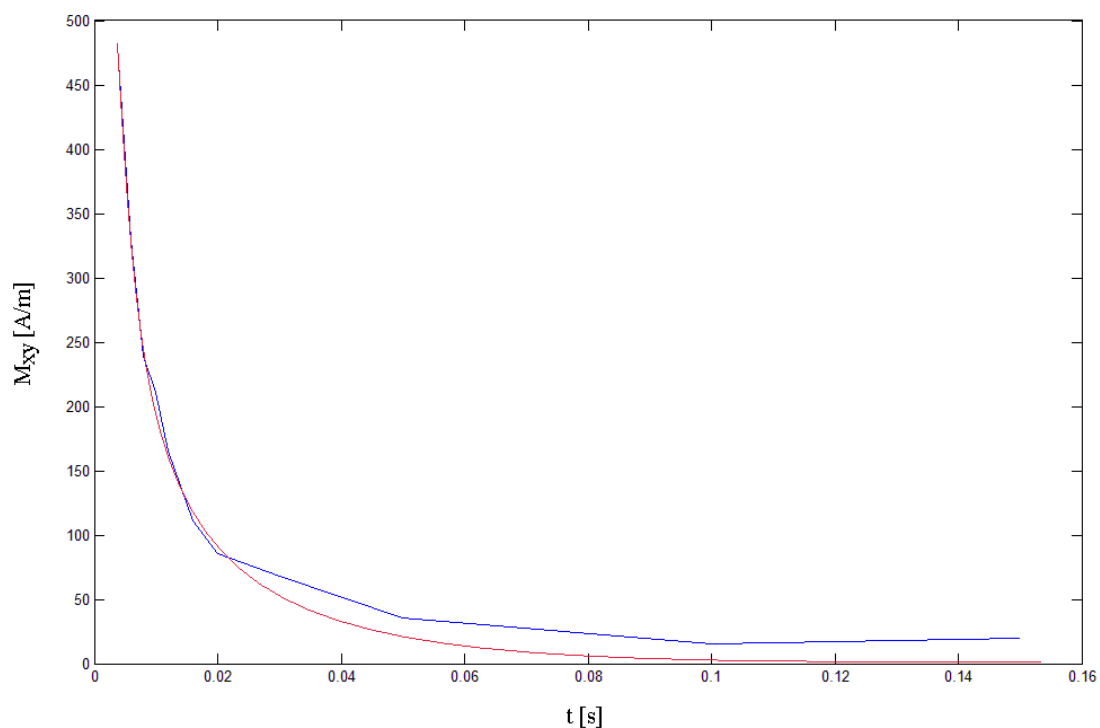


Obrázek 7.2: Modul jednoho FID signálu, jakožto odezva na vyslané RF pulzy



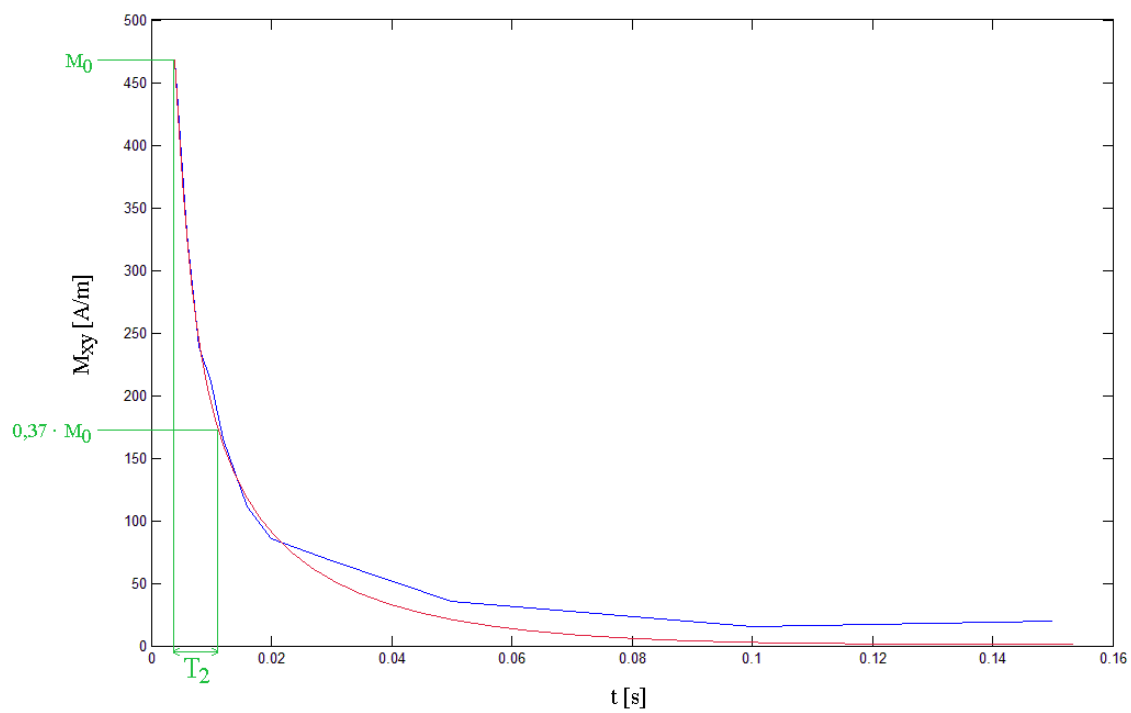
Obrázek 7.3: Zobrazení všech FID signálů pro jeden vzorek a odečtení amplitud M_{xy}

Závislost příčné magnetizace na čase



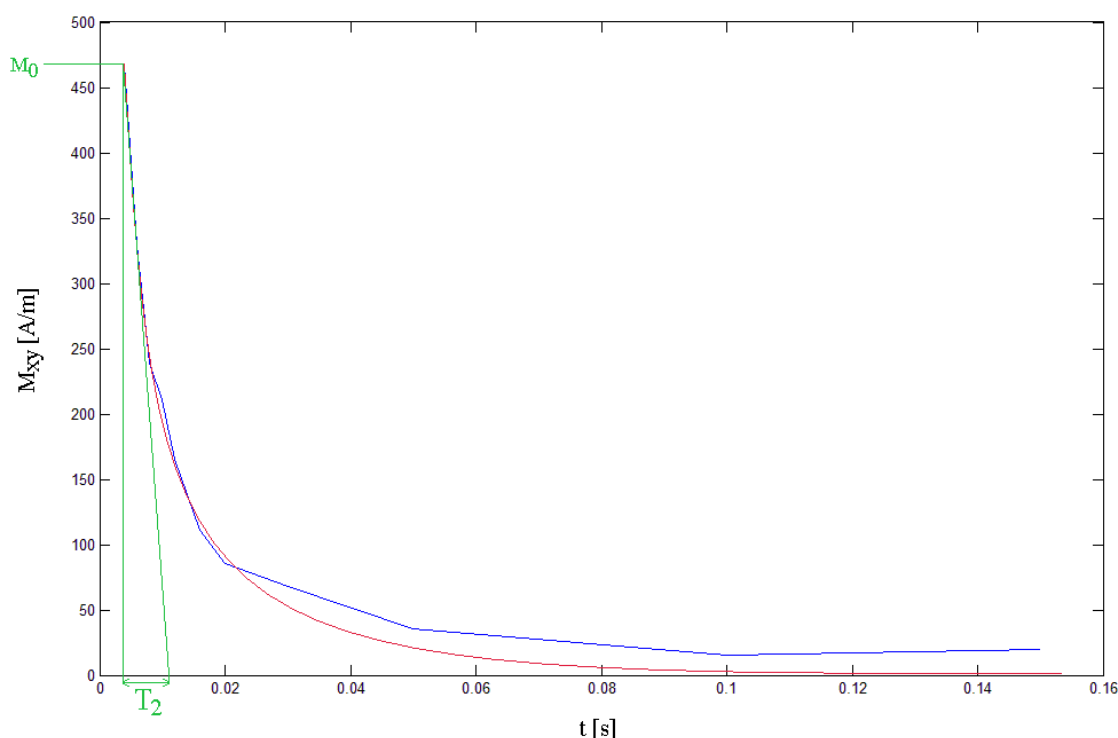
Obrázek 7.4: Naměřená příčná relaxace (modrá - změřená, červená - aproximovaná)

Závislost příčné magnetizace na čase



Obrázek 7.5: Odečtení času T_2 pomocí rovnice (12)

Závislost příčné magnetizace na čase



Obrázek 7.6: Odečtení času T_2 pomocí tečny

7.2 Měření spektra

Vstupní veličiny:

- $t_{\text{tuhnutí}} = 0, 30, 60, 90, 120, 150 \text{ min}$
- počet vzorků = 10

7.2.1 Postup měření

Měření spektra vyplývá z teorie v podkapitole 2.4 Vznik signálu, kde je uveden i výpočet Fourierovy transformace, pomocí které se signál převede z časové do frekvenční oblasti.

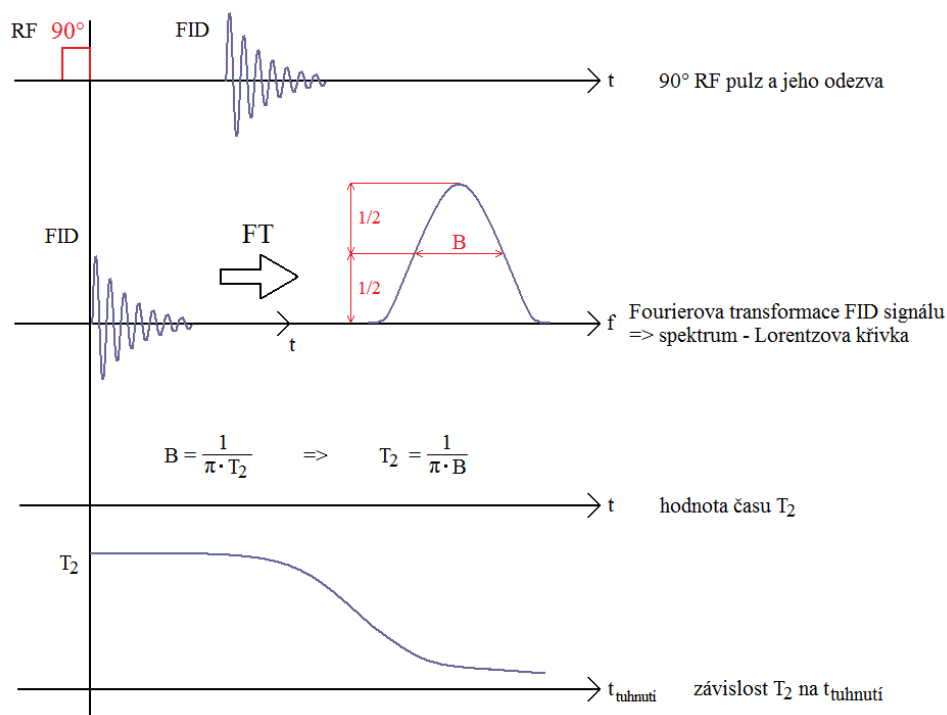
Měření je stejné jako v prvním případě. Vezmeme jeden vzorek, vyšleme 90° RF pulz a počkáme na odezvu neboli FID signál. Abychom ze získaného signálu obdrželi spektrum, musíme na něj aplikovat Fourierovu transformaci. Výsledkem je křivka, jejíž tvar je charakterizován Lorenzovou křivkou. Ta je zobrazena pouze do poloviny vzorkovacího kmitočtu a dále by byla podle tohoto kmitočtu souměrná. V polovině maximální hodnoty odečteme šířku signálu B , přičemž v tomto případě odečítáme pouze její polovinu, kterou při dosazení do rovnice (17) nesmíme zapomenout vynásobit dvěma. Takto získaná šířka signálu je ovšem stále v normovaném tvaru, a proto ji musíme přepočítat na skutečnou hodnotu v Hertzích (17):

$$B_{\text{Hz}} = B_{\text{norm}} \cdot \frac{f_s}{2}. \quad (17)$$

Dosazením B_{Hz} do rovnice (18) obdržíme námi hledanou hodnotu relaxačního času T_2 :

$$T_2 = \frac{1}{\pi \cdot B_{\text{Hz}}}. \quad (18)$$

Poté necháme vzorek danou dobu tuhnout a celé měření opakujeme. Na závěr opět vyneseme závislosti času T_2 na době tuhnutí a výsledky zhodnotíme. Tento postup opakujeme se všemi vzorky.



Obrázek 7.7: Postup zpracování při měření spektra

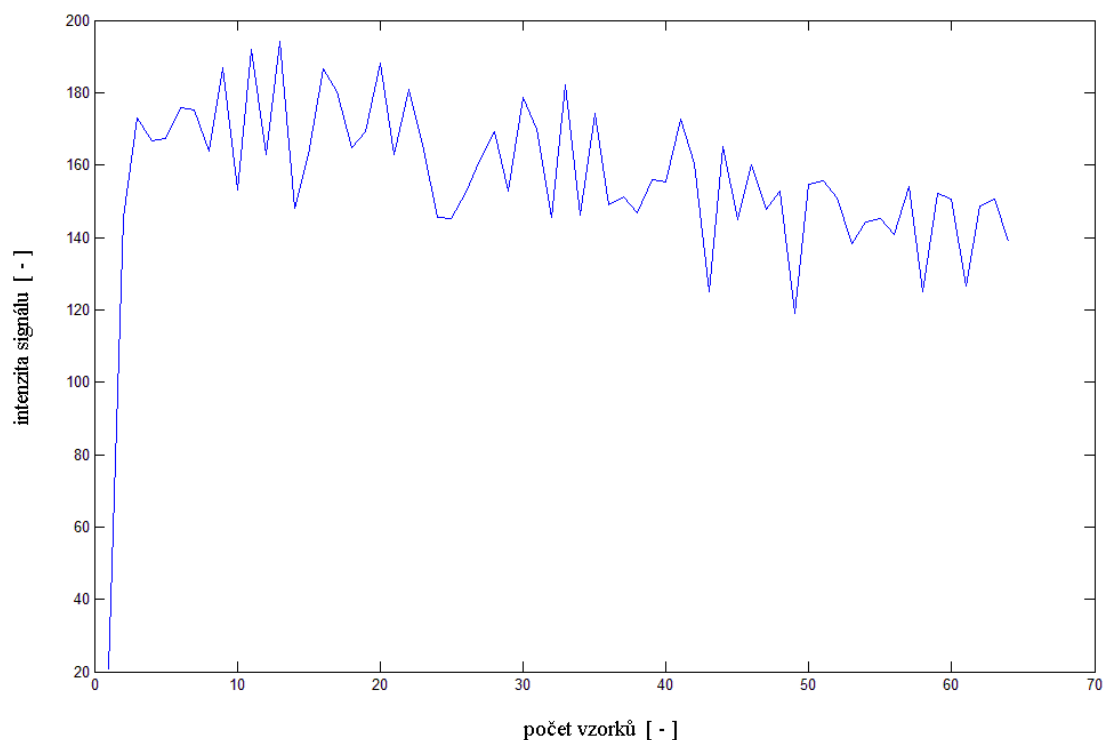
7.2.2 Naměřené hodnoty

Tabulka 7.2: Měření spektra

$t_{\text{tuhnutí}}$ [min]	0	30	60	90	120	150
1. vzorek - T_2 [ms]	8,448	7,579	6,006	4,974	5,505	-
2. vzorek - T_2 [ms]	4,547	4,547	5,218	5,053	4,516	-
3. vzorek - T_2 [ms]	4,029	3,789	3,423	7,579	3,882	-
4. vzorek - T_2 [ms]	4,244	4,188	4,188	3,930	-	3,498
5. vzorek - T_2 [ms]	3,701	2,744	3,386	3,537	6,002	4,166
6. vzorek - T_2 [ms]	2,493	6,270	6,962	8,654	2,094	3,463
7. vzorek - T_2 [ms]	3,248	2,215	3,577	3,316	2,792	3,460
8. vzorek - T_2 [ms]	3,061	2,730	3,090	2,082	2,242	3,351
9. vzorek - T_2 [ms]	2,975	2,002	2,655	2,749	2,850	5,614
10. vzorek - T_2 [ms]	3,591	3,183	2,307	2,609	2,675	2,842

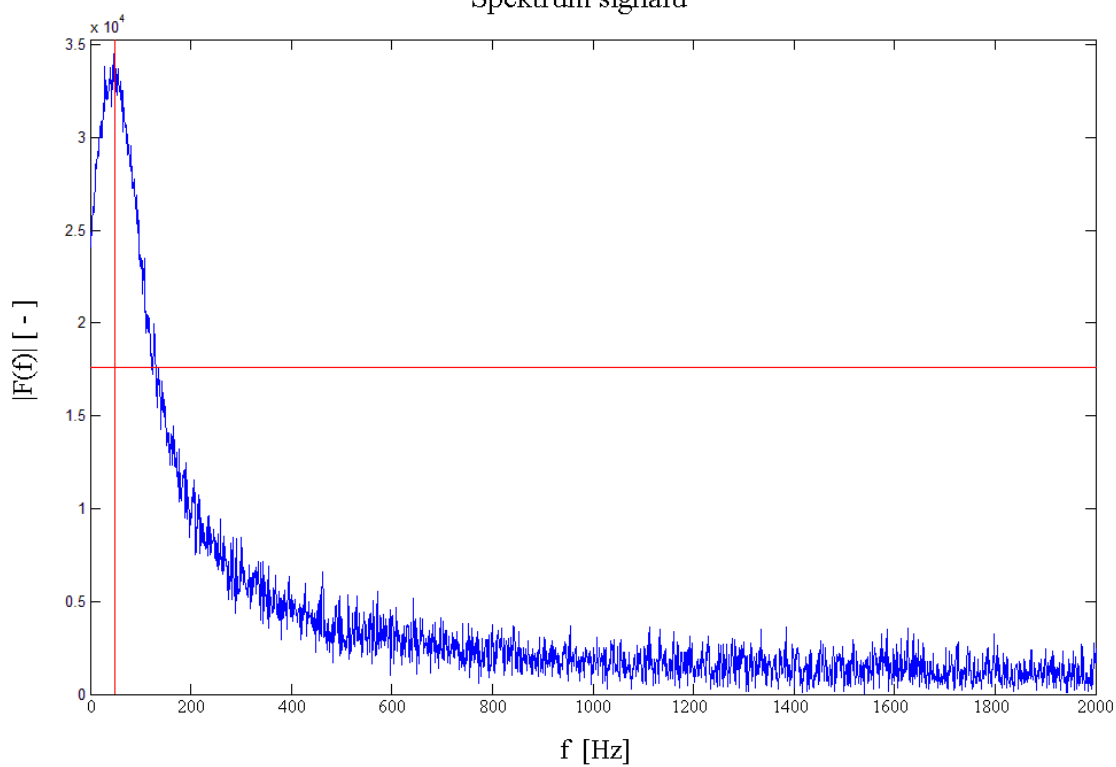
7.2.3 Zpracování naměřených hodnot

FID signál

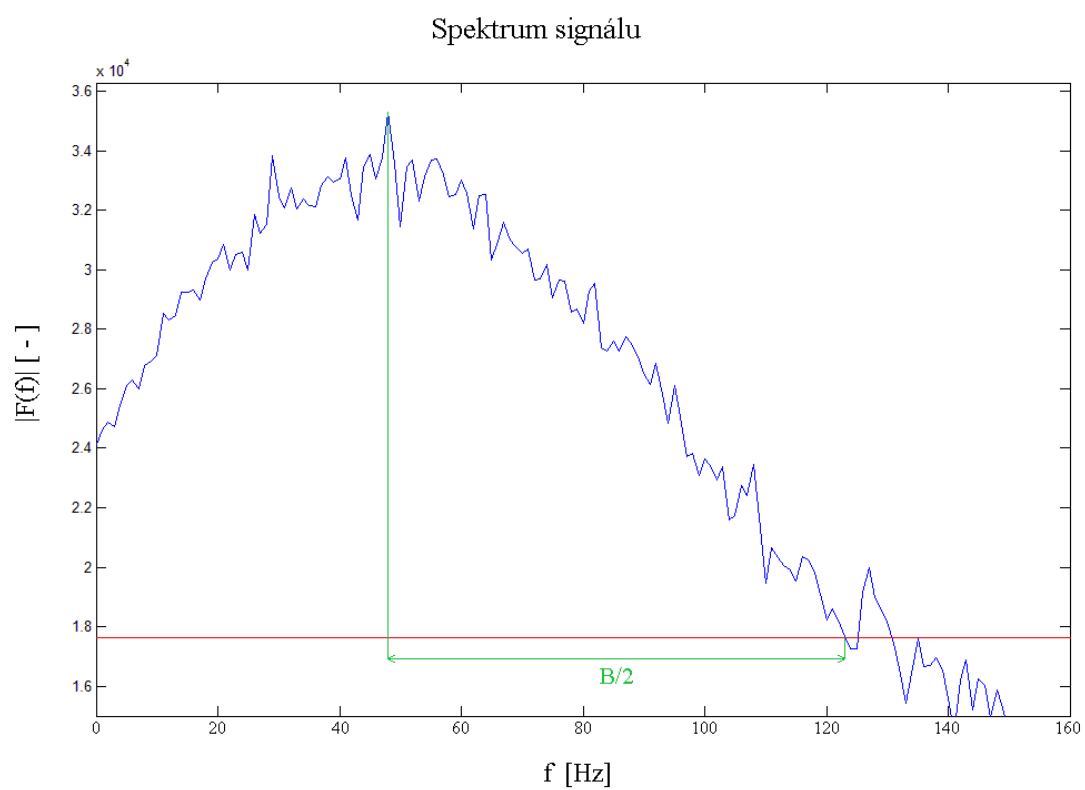


Obrázek 7.8: Modul jednoho FID signálu, jakožto odezva na vyslaný 90° RF pulz

Spektrum signálu



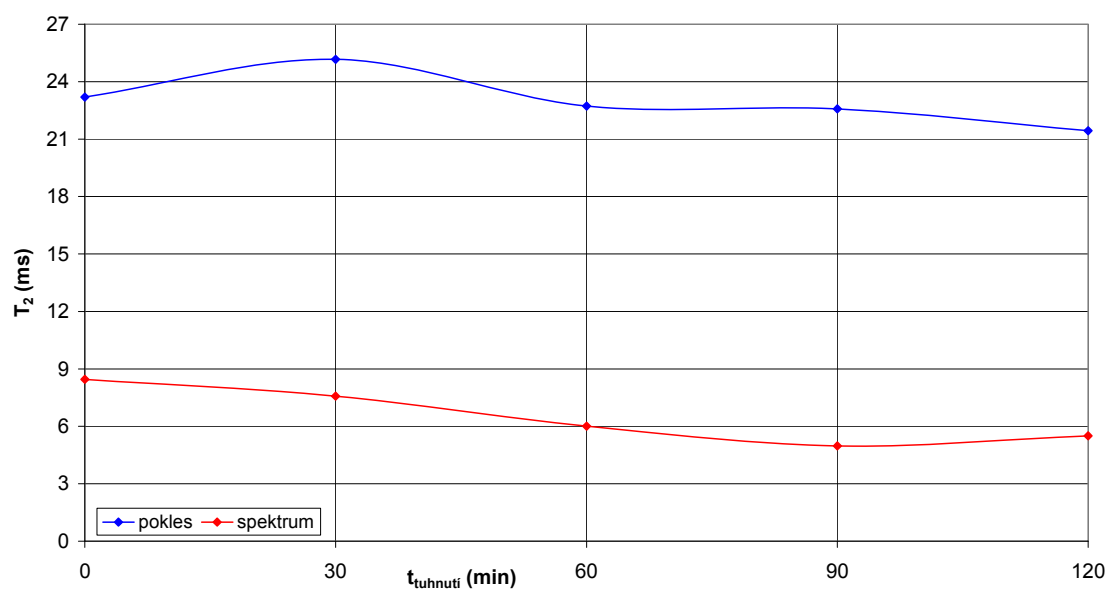
Obrázek 7.9: Spektrum signálu - FID po Fourierově transformaci



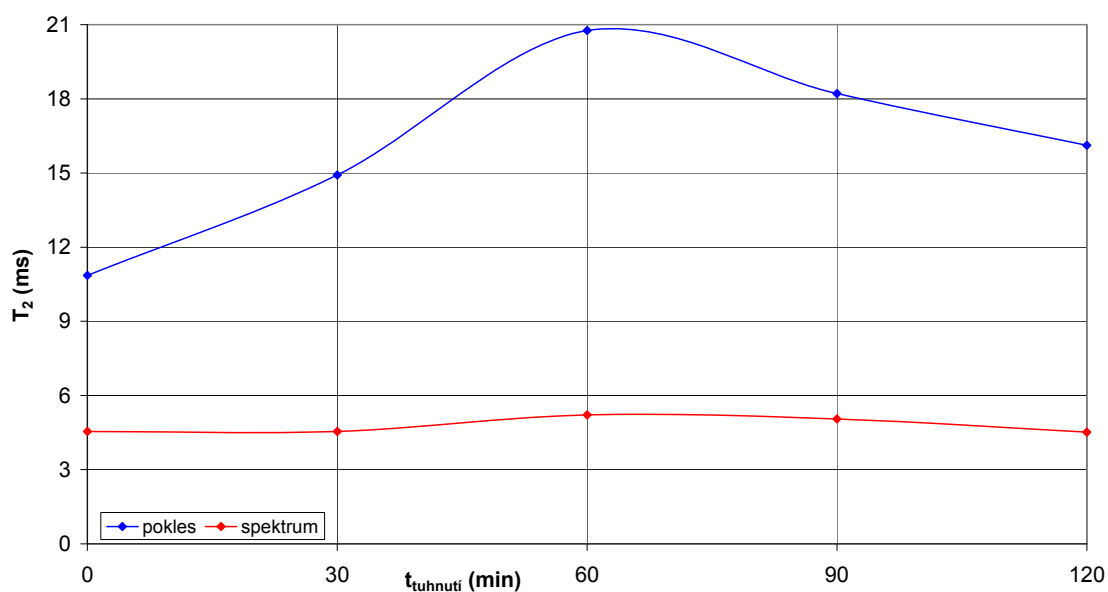
Obrázek 7.10: Detailní zobrazení Lorentzovy křivky a odečtení pološířky $B/2$

8 Výsledky měření

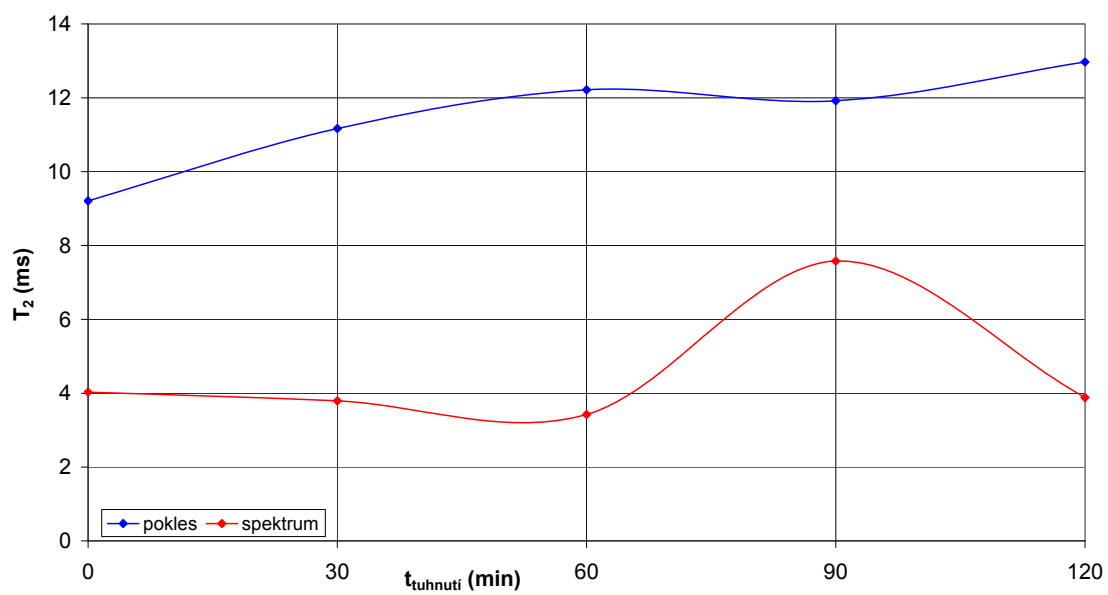
1. vzorek



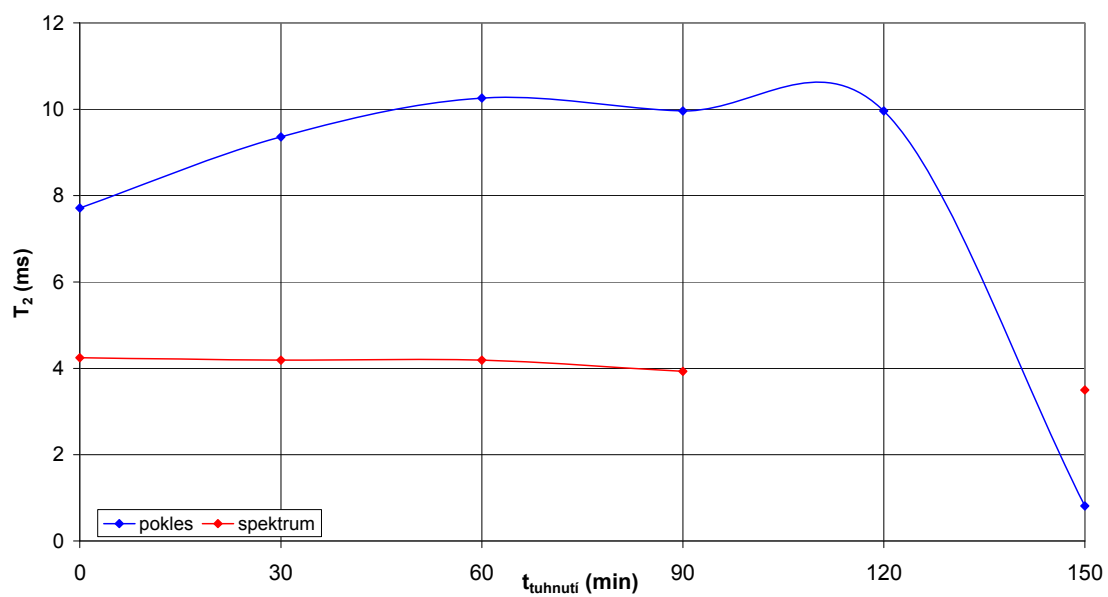
2. vzorek



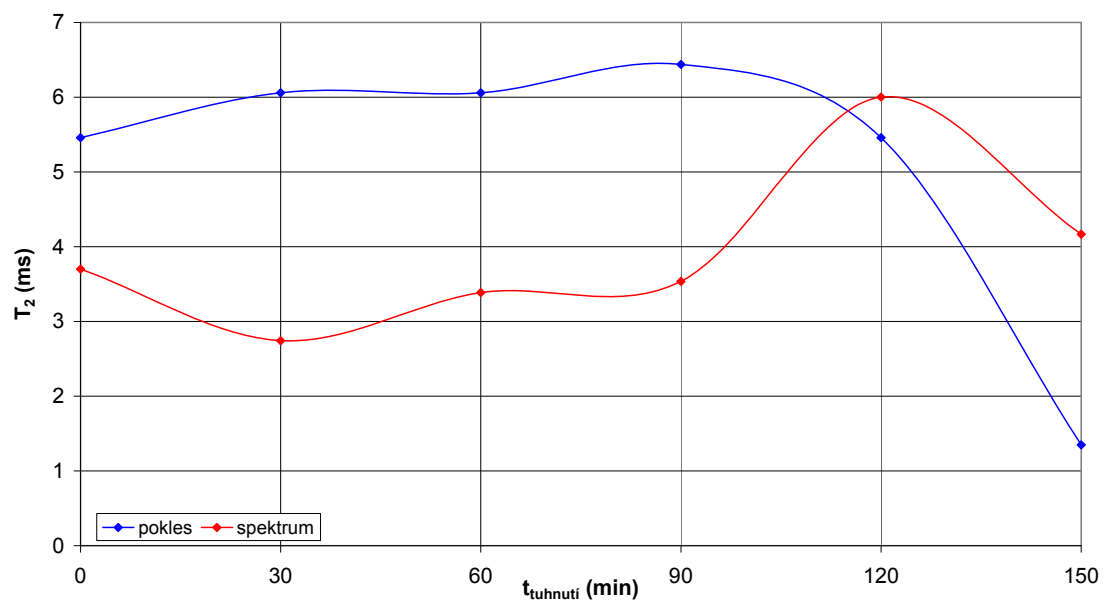
3. vzorek



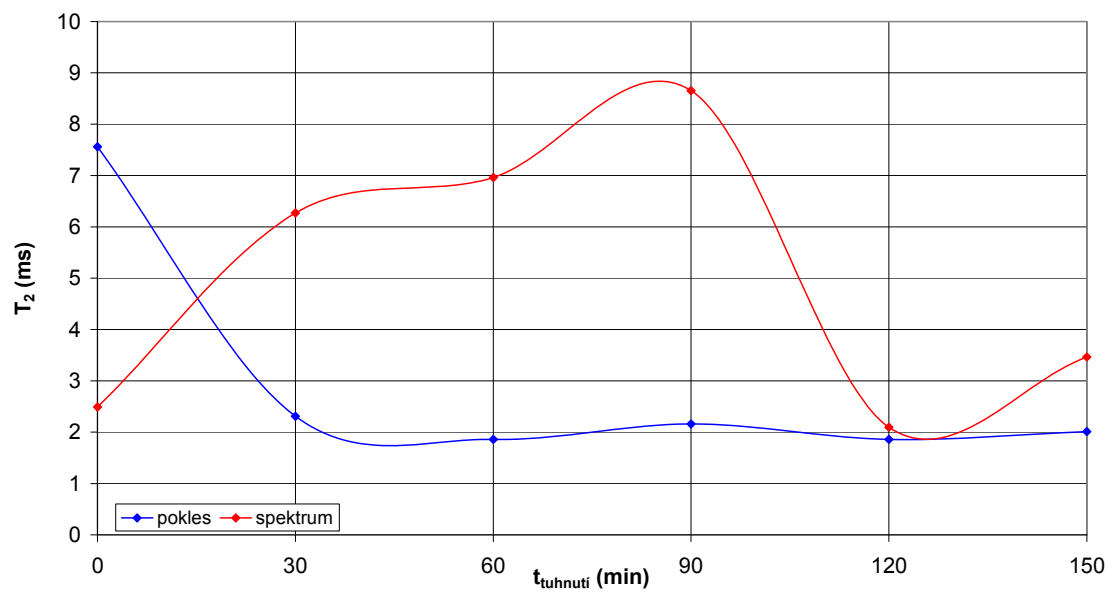
4. vzorek



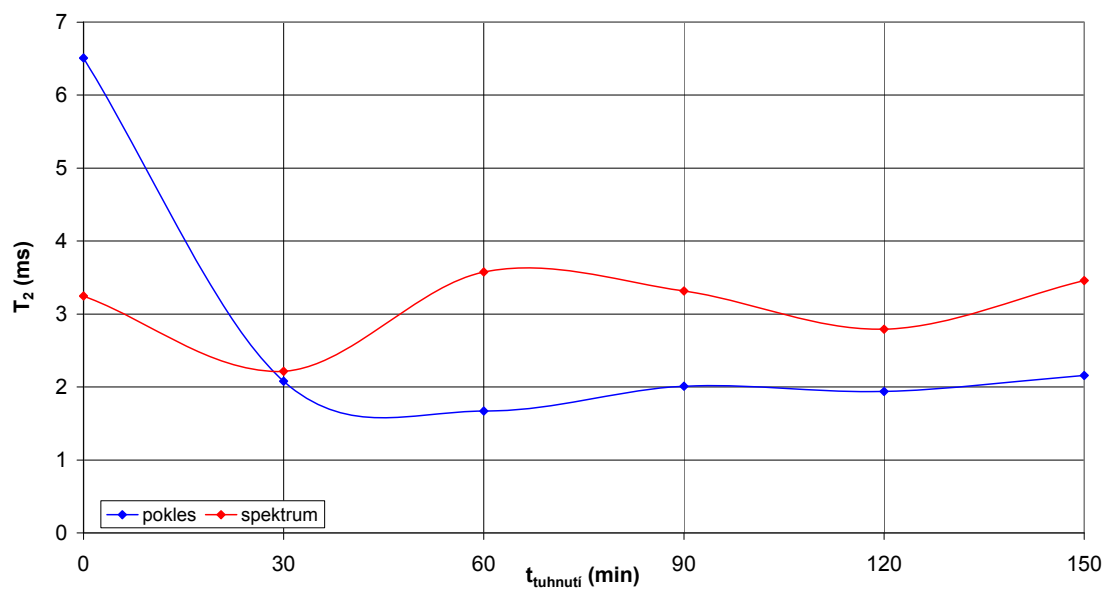
5. vzorek



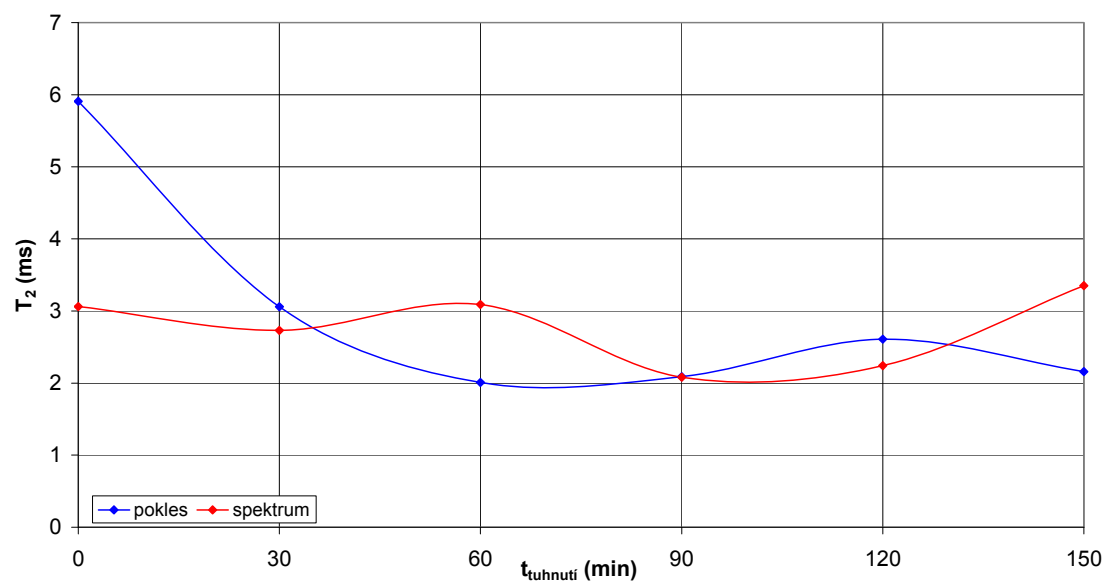
6. vzorek



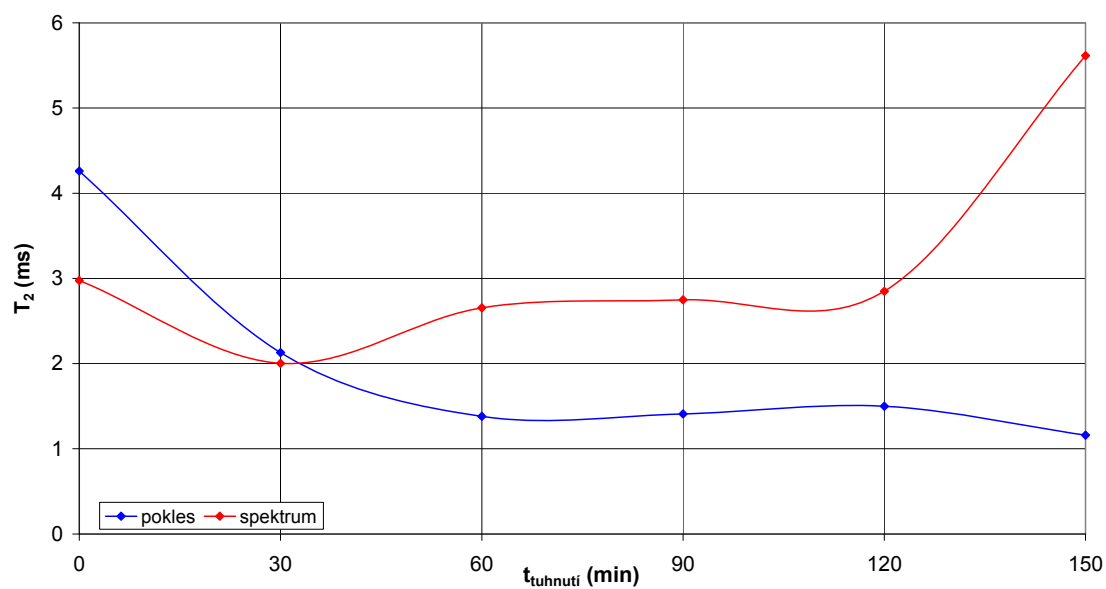
7. vzorek



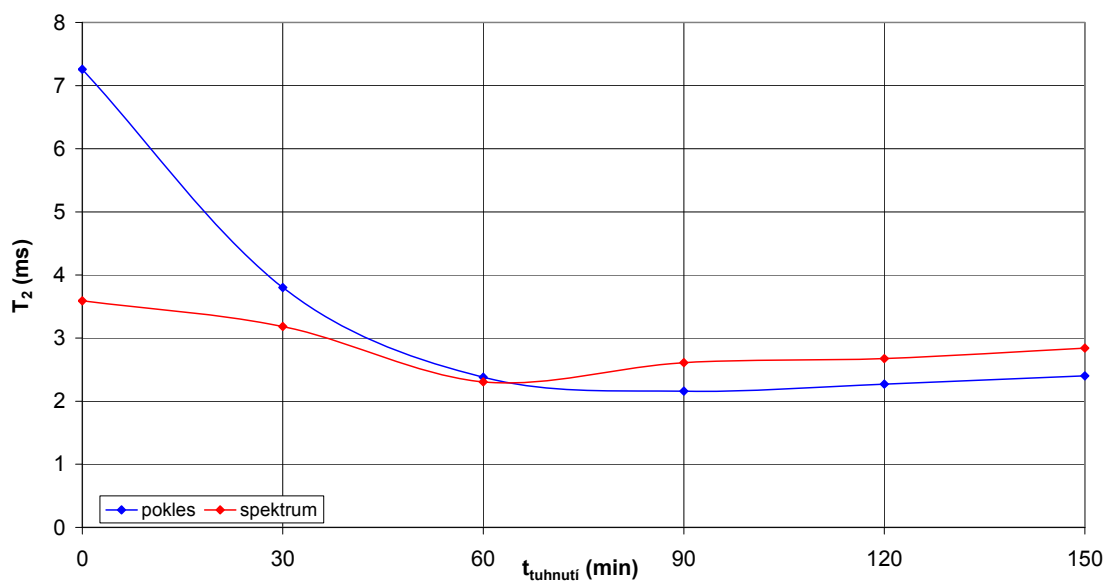
8. vzorek



9. vzorek



10. vzorek



9 Závěr

Předmětem práce bylo zpracování potřebného teoretického základu pro měření relaxací gelových struktur technikami magnetické rezonance. Tato problematika není příliš známá, proto velkou část práce tvoří teorie, pomocí níž lze pak uskutečnit a vyhodnotit měření. Relaxace je proces navrácení spinového systému do rovnováhy, přičemž tato jednoduchá definice jasně uvádí celý význam tohoto jevu. Relaxace se dělí na dva základní druhy, relaxaci podélnou a relaxaci příčnou. Podélná relaxace, nebo také T_1 relaxace, je proces, při kterém spinový systém ztrácí energii. Ta je přenášena na okolí neboli mřížku a odtud je také označení spin-mřížková relaxace. Příčná relaxace se označuje jako T_2 relaxace a jejím výsledkem je ztráta koherence neboli rozfázování precesně rotujících protonů, často je také nazývána jako spin-spinová relaxace.

Měření proběhlo na Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky v Brně. Pomocí jejich vlastního NMR systému s magnetickým polem 4,7 Tesla / 200 MHz ^1H . K měření bylo vybráno deset gelových vzorků, u nichž se zjišťovala závislost relaxačního času T_2 na době tuhnutí. Postup a zpracování naměřených hodnot je uveden v práci pomocí názorných obrázků a vysvětlujících popisů. Ukázkově je zde vybrán vzorek čtyři, na kterém jsou vysvětleny všechny kroky postupu a vyhodnocení. U některých vzorků byla vynechána doba $t_{\text{tuhnutí}} = 150$ min, protože vzorky zatuhly rychleji, a tak bylo měření předčasně ukončeno. U vzorku čtyři se při měření relaxačního času s $t_{\text{tuhnutí}} = 120$ min nepodařilo změřit žádné hodnoty, proto byla tato hodnota ze zpracování vynechána. Stejně tak u některých dalších vzorků nevycházeli žádané průběhy, ale jejich hodnoty byly s použitím dalších metod a aproximací alespoň přibližně určeny. Tyto odlišnosti jsou způsobeny tím, že při tuhnutí vzorku vznikali oblasti s různou homogenitou. Právě z tohoto důvodu se výsledné průběhy u některých vzorků zásadně liší.

V zadání práce se píše o zpracování obrazů, avšak měření obrazů v gelových strukturách není vhodné, protože poměr signálu k šumu je příliš malý. Měření obrazů by spočívalo rovněž v nastavování různých časů $\text{TE}/2$, avšak výsledkem by byly obrazy s různou amplitudou, jejichž poklesy jsou pak úměrné hledanému T_2 . Vhodnou alternativou je měření signálů, což je jednorozměrné zobrazení, kde výsledkem je křivka, na rozdíl od obrazů, kde je výsledkem celá plocha. I při měření signálu, které obsahovalo 64 vzorků je názorně vidět, jak průběh FID signálu rychle klesne a pak se již ztrácí v šumu. Z tohoto důvodu bylo od měření obrazů upuštěno.

Cílem práce bylo změření relaxací. Z výsledných průběhů můžeme určit, jestli má doba tuhnutí výrazný vliv na relaxace či nikoliv. U většiny vzorků se při narůstající době tuhnutí relaxace zrychlují, neboli mají exponenciálně klesající průběh. Tento závěr potvrzuje i teoretický předpoklad, že má-li vzorek pevnou fázi (např. dřevo) jeho relaxace jsou kratší než relaxace kapalných látek (např. voda). Zbývající vzorky nemusí být změřeny ani vyhodnoceny nesprávně, jedná se pouze o jiný druh materiálu, který měl odlišný, někdy i atypický průběh.

Tato práce byla součástí měření gelových vzorků pro využití v palivových článcích, které dále pokračovalo měřením vodivosti. Pomocí této vodivosti se dále určovalo, jaký vzorek neboli materiál bude mít dobré vlastnosti z hlediska akumulace

energie. Jestliže bude mít vzorek dobrou vodivost a rychlé relaxace, bude dávat hodně vysokou míru energie za velmi krátký čas. Výsledkem této části práce tedy je, jak nechat gelovou strukturu zatuhnout, aby byla ideální z hlediska zadaných požadavků. Gelové struktury byly k měření vybrány proto, že se svou strukturou a vlastnostmi pohybují mezi pevnými a kapalnými látkami. U pevných materiálů jsou rychlejší relaxace, avšak horší vodivost oproti kapalným látkám. Proto se ve výsledku hledá optimální řešení.

10 Použitá literatura

- [1] NAVRÁTIL, L., ROSINA, J. *Medicínská biofyzika*. Praha: Grada, 2005. 524 s. ISBN 80-247-1152-4. Strana 399-405.
- [2] ULLMANN, Vojtěch. *Aplikace ionizujícího záření: jaderné a radiační metody* [online]. 2006 [cit. 2008-11-08]. Dostupný z WWW: <<http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#NMR>>.
- [3] HRABAL, Richard. *NMR spektroskopie pro studium přírodních látek* [online]. 2007 [cit. 2008-11-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/nmr/predmet/predmet-nmr.html>>.
- [4] *Wikipédia: Zobrazovanie magnetickou rezonanciou* [online]. 2008 [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <http://sk.wikipedia.org/wiki/Zobrazovanie_magnetickou_rezonanciou>.
- [5] CALLAGHAN, P.T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford: Clarendon Press, 1993. 492 s. ISBN 0-19-853997-5.
- [6] RUSNÁK, Marek. *MRI portal: Rozbrazovacie sekvencie* [online]. c2008 [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <http://www.mri-portal.com/princip_mr/sekvencie.php>.
- [7] *Wikipedie, otevřená encyklopedie: Gel* [online]. 2008 [cit. 2008-12-21]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Gel>>.
- [8] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [9] REMY, H. *Anorganická chemie*. Praha: SNTL, 1961. 862 s.

11 Seznam zkratek a symbolů

NMR	Nukleární magnetická rezonance
RF	Radiofrekvenční pulz
FID	Free induction decay – signál volné precese
T_1 relaxace	Podélná relaxace
T_2 relaxace	Příčná relaxace
T_1, T_2	Časové relaxační konstanty
T_2^*	Efektivní relaxační čas
T_R	Time repetition – doba opakování
T_E	Time to echo – doba echa neboli doba ozvěny
T_I	Time inversion – inverzní doba
t_0	Null point – nulový bod
α	Úhel RF pulzu
FT	Fourierova transformace
SE	Metoda spin echo
IR	Metoda inversion recovery
GR	Metoda gradient echo
SR	Metoda saturation recovery
B_0	Vnější magnetické pole
f_0	Rezonanční frekvence
Ω_0	Larmorova frekvence
f_L	Frekvence precesního pohybu
M_z	Podélná magnetizace
M_{xy}	Příčná magnetizace
M_0	Původní, celková hodnota magnetizace
B_1	Lokální magnetické pole
B	Pološířka signálu
δB	Nehomogenita magnetického pole
γ	Gyromagnetická konstanta
h	Planckova konstanta
μ	Magnetický moment
s	Spinové číslo