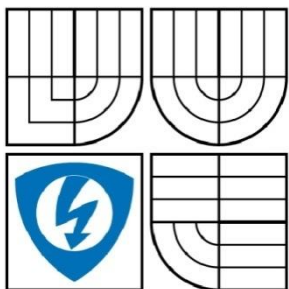


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V
BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV RADIOELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND
COMMUNICATION
DEPARTMENT OF RADIO ELECTRONICS

STUDIUM VLASTNOSTÍ GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ METODAMI NMR

STUDY OF GEL ELECTROLYTES PROPERTIES BY MR METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

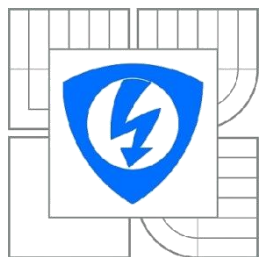
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MICHAL MRNKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. KAREL BARTUŠEK, DrSc.

BRNO 2010



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav radioelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Elektronika a sdělovací technika

Student: Michal Mrnka

Ročník: 3

ID: 111107

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Studium vlastností gelových elektrolytů metodami NMR

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte metody měření gelů technikami NMR. Soustředte pozornost na metody měření difúze s kompenzací vlivu statického gradientu. Navrhněte metodiku měření a proveďte experimentální měření na vybraných gelech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] VOGNAR, J., MACALÍK, M., ŠPIČÁK, P., VONDRÁK, J., NOVÁK, V., KREJZA, O., BARTUŠEK, K.
A study of PMMA based gel electrolytes containing Na⁺ ions by nuclear magnetic resonance. In
International Workshop on Teleinformatics and Electromagnetic Field. Paris, 2008. p. 2 - 6.

[2] VOGNAR, J., MACALÍK, M., BARTUŠEK, K., ŠPIČÁK, P., VONDRÁK, J., NOVÁK, V., KREJZA, O.
A study of PMMA based gel electrolytes containing Na⁺ ions by nuclear magnetic resonance. In
ABA Brno 2008. Brno, VUT v Brně. 2008. p. 66 - 70

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 28.5.2010

Vedoucí práce: prof. Ing. Karel Bartušek, DrSc.

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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Michal Mrnka
Bytem: Černáková 10, Brezno, 97701, Slovenská republika
Narozen/a (datum a místo): 16. ledna 1989 v Trnave
(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 53, Brno, 602 00
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Dr. Ing. Zbyněk Raida, předseda rady oboru Elektronika a sdělovací technika
(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: Studium vlastností gelových elektrolytů metodami NMR

Vedoucí/ školitel VŠKP: prof. Ing. Karel Bartušek, DrSc.

Ústav: Ústav teoretické a experimentální elektrotechniky

Datum obhajoby VŠKP: _____

VŠKP odevzdal autor nabyvateli*:

- | | | |
|--|---|--------------------|
| ☒ v tištěné formě | – | počet exemplářů: 2 |
| ☒ v elektronické formě | – | počet exemplářů: 2 |

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.

* hodící se zaškrtněte

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, 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: 28.5.2010

.....

Nabyvatel

.....

Autor

ABSTRAKT

Teoretická časť práce sa zaoberá vysvetlením javu nukleárnej magnetickej rezonancie, relaxačných procesov v systéme jadrových spinov, základných techník merania relaxačných časov. Ďalej je v práci popísaná difúzia a metódy merania difúzných koeficientov, vrátane metódy pre potlačenie statického gradientu v priebehu merania. Experimentálna časť práce popisuje prípravu vzoriek gélových elektrolytov a meranie relaxačných časov. Ako vodivostná zložka bola zvolená sodná soľ. Je vyhodnotená závislosť relaxačných časov na polymerizácii a na koncentrácii vodivostnej zložky v géloch.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

NMR, relaxácie, relaxačný čas, difúzia, difúzny koeficient, gélové elektrolyty.

ABSTRACT

Theoretical part of the work deals with explanation of nuclear magnetic resonance phenomenon, relaxation processes in system of nuclear spins, basic techniques for measurement of relaxation times. There are described diffusion and techniques for diffusion coefficient measurement including method for suppressing the background gradient. Experimental part describes preparation of gel electrolytes samples and measurement of relaxation times. Sodium salt was used as a conductive agent. There is interpreted dependence of relaxation times on polymerization times and on concentration of conductive agent in gels.

KEYWORDS

NMR, relaxations, relaxation time, diffusion, diffusion coefficient, gel electrolytes.

MRNKA, M. *Studium vlastností gelových elektrolytů metodami NMR*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 72 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Karel Bartušek, DrSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému Štúdium vlastností gélových elektrolytov metódami NMR som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, že som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 28.5.2010

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce prof. Ing. Karlu Bartuškovi, DrSc. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovávaní semestrálneho projektu. Rovnako by som sa chcel poďakovať doc. Ing. Márii Sedlaříkovej z Ústavu elektrotechnológie.

V Brne dňa 28.5.2010

.....

(podpis autora)

Obsah

ZOZNAM OBRÁZKOV.....	9
ZOZNAM TABULIEK.....	11
ÚVOD.	12
1 Stručný úvod do fyziky NMR	13
1.1 Jadrá, nukleóny a ich vlastnosti	13
1.2 Magnetické momenty v statickom magnetickom poli	14
1.3 RF impulz, jav NMR	15
1.4 Relaxačné procesy	16
1.4.1 Spin – mriežková relaxácia	16
1.4.2 Spin – spinová relaxácia	17
1.5 Signál FID, jeho detekcia a analýza.....	19
2 Základné techniky merania	22
2.1 Metóda SE.....	22
2.2 Metóda SR	23
2.3 Metóda IR	24
2.4 Gradientové echo	25
3 Difúzia	28
3.1 Úvod.....	28
3.2 Fickove zákony	28
3.2.1 Prvý Fickov zákon	28
3.2.2 Druhý Fickov zákon.....	29
4 Meranie difúzie	30
4.1 Metóda PFG–SE	30
4.2 Modifikovaná metóda PFG–SE	32
5 Gélové polymérne elektrolyty	36
5.1 Použitie	36
5.2 Princíp prípravy	36
5.3 Štúdium gélových elektrolytov	36
6 Experimentálna časť	41
6.1 Príprava gélových elektrolytov	41

6.1.1	Vybrané vzorky pre meranie.....	41
6.1.2	UV polymerizačné zariadenie.....	42
6.2	Merací prístroj.....	43
6.3	Meranie relaxačných časov.....	44
6.3.1	Meranie relaxačných časov v kvapalnom elektrolyte.....	44
6.3.2	Meranie relaxačných časov v gélových elektrolytoch.....	48
6.3.3	Vyhodnotenie vplyvu koncentrácie soli na rýchlosť relaxácií	62
ZÁVER.....		66
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK		68
POUŽITÁ LITERATÚRA.....		71

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 Vznik dipólového momentu (prevzaté z [1]).....	13
Obr. 2 Návrat vektora magnetizácie do rovnovážnej polohy (prevzaté z [4]).....	16
Obr. 3 Nárast pozdĺžnej magnetizácie v procese relaxácie po ukončení RF impulzu– T_1 relaxačná krivka (prevzaté z [3]).....	17
Obr. 4 Pokles veľkosti zložky M_{xy} v procese transversálnej relaxácie T_2 (prevzaté z [3]).....	18
Obr. 5 Proces postupného rozfázovania spinov v rotačnej sústave (prevzaté z [3]).....	19
Obr. 6 Signál v časovej oblasti ft (prevzaté z [3]).....	20
Obr. 7 Signál z obr.10 vo frekvenčnej oblasti $F\omega$ (prevzaté z [3])	21
Obr. 8 Vznik spinového echa (prevzaté z [5])	23
Obr. 9 K vysvetleniu IR metódy merania (prevzaté z [4])	25
Obr. 10 Sekvencia na tvorbu gradientového echa, detekovaný signál FID a následne signál gradientového echa (prevzaté z [4]).....	26
Obr. 11 Usporiadanie sekvencie PFG-SE a výpočet b-faktorov pre rôzne tvary difúzných gradientov (prevzaté z [8]).....	30
Obr. 12 Metóda PFG-SE pre heterogénne materiály (prevzaté z [10])	32
Obr. 13 Experimentálne zistené závislosti difúzneho koeficientu D na statickom gradiente G_0 (prevzaté z [10]).....	35
Obr. 14 T_1 relaxácia (Inversion Recovery) ako funkcia starnutia gélu (Prevzaté z [12]).....	37
Obr. 15 T_2 relaxácia (hahnovo echo) ako funkcia starnutia gélu (Prevzaté z [12]).....	38
Obr. 16 T_2 relaxácia (z polšírky spektrálnej čiary) ako funkcia starnutia gélu (prevzaté z [12]).....	38
Obr. 17 Relaxačný čas T_2 získaný rôznymi metódami (prevzaté z [13])	39
Obr. 18 Relaxačné časy T_1 a T_{12} ako funkcie starnutia gélu (prevzaté z [14])	40
Obr. 19 Priebeh relaxácie T_2 v závislosti na starnutí gélu (prevzaté z [14]).....	40
Obr. 20 UV polymerizačné zariadenie (vľavo) a trubice UV polymerizačného zariadenia (vpravo) (prevzaté z [15]).....	42
Obr. 21 Luxmeter SPECTROLINE	42
Obr. 22 Fotografie MR tomografu, elektronická časť (prevzaté z [16]).	43
Obr. 23 Fotografie MR tomografu, časť so supravodivým magnetom (prevzaté z [16]).....	43
Obr. 24 Príklad aproximácie nameraných hodnôt pre určenie T_1 u kvapalného elektrolytu	45

Obr. 25 Príklad aproximácia nameraných hodnôt , pre určenie T_2 u kvapalného elektrolytu	46
Obr. 26 Exponenciálny pokles signálu FID (časová oblasť)	46
Obr. 27 Príklad spektrálnej čiary v programe MAREVISI	47
Obr. 28 Aproximácia nameraných dát exponenciálou pre určenie T_2	50
Obr. 29 Príklad preloženia dát pomocou dvoch exponenciál	51
Obr. 30 Priebeh relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 0,5M vzorky	53
Obr. 31 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo)(2 exp.) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky s koncentráciou 0,5M	53
Obr. 32 1 Priebeh relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 1M vzorky.....	57
Obr. 33 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky 1M	57
Obr. 34 Priebeh relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 1,5M vzorky	61
Obr. 35 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky 1,5M	61
Obr. 36 Priebeh relaxačného času T_1 (Inversion recovery) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M).....	62
Obr. 37 2 Priebeh relaxačného času T_2 (Spin-echo) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M).....	63
Obr. 38 Priebeh relaxačného času T_2^* (Half-width) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M).....	64
Obr. 39 Priebeh relaxačného času T_2 (Spin-echo) získaný aproximáciou dvomi exponenciálami v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M).....	65

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 Označenie vzoriek, ich zloženie, čas merania a teplotné podmienky	37
Tabuľka 2 Označenie vzoriek, ich zloženie, čas merania a teplotné podmienky	41
Tabuľka 3 Nastavenie parametrov použitých sekvencií	44
Tabuľka 4 Úrovne signálu pre rôzne doby inverzie	44
Tabuľka 5 Úrovne signálu pre rôzne doby echa	45
Tabuľka 6 Prehľad relaxačných časov pre kvapalný elektrolyt.....	47
Tabuľka 7 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie.....	48
Tabuľka 8 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie.....	49
Tabuľka 9 Prehľad relaxačných časov pre vzorku s koncentráciou 0,5M.....	52
Tabuľka 10 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie	54
Tabuľka 11 Úrovne signálu v závislosti na dobe echa a dobe polymerizácie	55
Tabuľka 12 Prehľad relaxačných časov pre vzorku 1M.....	56
Tabuľka 13 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie	58
Tabuľka 14 Úrovne signálu v závislosti na dobe echa a dobe polymerizácie	59
Tabuľka 15 Prehľad relaxačných časov pre vzorku 1,5M.....	60

ÚVOD

Za posledných viac ako 60 rokov od objavenia javu nukleárnej magnetickej rezonancie vznikli na základe tohto objavu metódy nedeštruktívnej diagnostiky, ktoré sa zaraďujú k tým najdôležitejším a najsofistikovanejším.

Ťažiskom aplikácie tohto javu je oblasť biochemického a medicínskeho výskumu, obzvlášť v medicíne predstavuje zobrazovanie na princípe NMR významnú metódu pre diagnostiku pacientov. Vo výskume v oblasti chemickej fyziky, chémie a predovšetkým biochémie hrá nenahraditeľnú úlohu NMR spektroskopia.

Pri výskume gélových polymérnych elektrolytov boli metódy NMR popri metódach založených na rozptyle neutrónov hlavnými zdrojmi získavania informácií o štruktúre a vlastnostiach týchto materiálov.

Pomocou týchto metód je možné štúdium látok na atómovej (resp. molekulovej) úrovni pomocou vhodnej aplikácie magnetických polí (silné homogénne magnetické pole, rádiový frekvenčné pole, gradientové polia). Pomocou NMR spektroskopie je možné popísať štruktúru a troj-dimenzionálne usporiadanie i u látok, ktoré sú nevhodné pre štúdium pomocou röntgenovej difrakcie.

1 STRUČNÝ ÚVOD DO FYZIKY NMR

Jav nukleárnej magnetickej rezonancie môže byť presne popísaný jedine pomocou aparátu a zákonitostí kvantovej mechaniky. Avšak za určitých zjednodušení môžeme použiť tzv. makroskopický fyzikálny model (Blochova interpretácia) a namiesto kvantovej mechaniky používať k opisu javov klasickú fyziku.

1.1 Jadrá, nukleóny a ich vlastnosti

Ako je známe, jadrá atómov sa skladajú z kladne nabitých protónov a neutrálnych neutrónov. Súborne sú nazývané nukleónmi. Nukleóny sú nositeľmi vlastného mechanického momentu hybnosti $\mathbf{p}$ (tzv. spinu). Zjednodušene sa na spin môžeme pozeráť ako na rotáciu nukleónu okolo vlastnej osi. V dôsledku tohto pohybu nukleónu (náboja) okolo svojej osi sa z neho stáva zdroj magnetického poľa charakterizovaný veličinou dipólový magnetický moment $\boldsymbol{\mu}$ (obr.1). Pomer medzi magnetickým a mechanickým momentom sa nazýva gyromagnetický pomer γ [1].

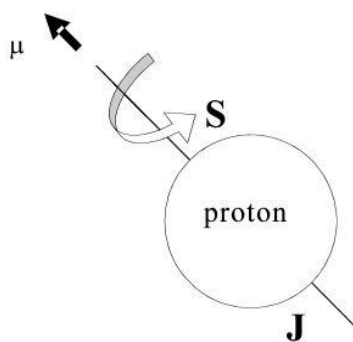
$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{p}. \quad (1)$$

Fyzikálny rozmer gyromagnetického pomeru je [MHz/T].

V prípade, že skúmame systém magnetických momentov (jadro), ktorý nie je vo vonkajšom magnetickom poli, magnetické momenty jednotlivých nukleónov majú tendenciu usporadúvať sa antiparalelne (vyrušia sa navzájom). Tento jav sa nazýva párovanie a v prírode je uprednostňovaný, pretože vedie k stabilnejšiemu energetickému stavu. Dôsledkom je, že len jadrá obsahujúce nepárny počet protónov a neutrónov sú nositeľmi magnetického momentu [1].

V praxi prechádzame od magnetického momentu prislúchajúceho jadrom resp. nukleónom k makroskopickej veličine popisujúcej veľké množstvo atómov, nazývanej magnetizácia alebo aj vektor magnetizácie $\mathbf{M}$ (suma magnetických momentov jednotlivých jadier).

V ďalších kapitolách sa budeme zaoberať najjednoduchším jadrom a to jadrom izotopu vodíka ^1H , teda samotným protónom.



Obr. 1 Vznik dipólového momentu (prevzaté z [1]).

1.2 Magnetické momenty v statickom magnetickom poli

Po umiestnení protónu do homogénneho statického magnetického poľa $\mathbf{B}_0$ (smer $\mathbf{B}_0$ sa zaužíva stotožňovať so smerom osi z karteziánskej sústavy súradníc) začne interagovať „rotujúci“ protón (prostredníctvom svojho magnetického momentu) s týmto poľom a výsledkom je pohyb zvaný precesia, kedy magnetický moment protónu rotuje po povrchu mysleného kužeľa uhlovou rýchlosťou ω_0 zvanou tiež Larmorova frekvencia [1]:

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0. \quad (2)$$

Kde B_0 je veľkosť magnetickej indukcie vonkajšieho statického magnetického poľa. Z tohto je zrejmé, že frekvencia precesie lineárne rastie s B_0 .

V magnetickom poli $\mathbf{B}_0$ sú pre častice so spinovým kvantovým číslom $\frac{1}{2}$ (protón, neutrón, elektrón atď.) dve možné orientácie magnetického momentu vzhľadom na $\mathbf{B}_0$ a to paralelná a antiparalelná (v smere $\mathbf{B}_0$ resp. v protismere $\mathbf{B}_0$). Hovoríme o energetických hladinách prislúchajúcich k jednotlivým orientáciám. Antiparalelnej orientácii prislúcha vyššia energetická hladina. Paralelná orientácia zodpovedá stabilnejšiemu stavu, preto sa momenty prednostne usporadúvajú v tomto smere, avšak tepelné kmity atómov do značnej miery brzdia snahu magnetických momentov orientovať sa rovnobežne s $\mathbf{B}_0$. Pomer počtu paralelne orientovaných magnetických momentov n_+ k počtu antiparalelne orientovaných magnetických momentov n_- nazývame populačným pomerom a môže byť vyjadrený pomocou Boltzmanovho rozdelenia [1]:

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right), \quad (3)$$

kde: $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ W} \cdot \text{s/K}$ je Boltzmanova konštanta

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 = \hbar \cdot \omega_0 \text{ je rozdiel energetických hladín}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \text{ je Planckova konštanta}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ je redukovaná Planckova konštanta (Diracova konštanta)}$$

T je absolútna teplota v K.

Z rovnice (3) je zrejmé, že pokiaľ $T \rightarrow 0$, pomer $n_+/n_- \rightarrow \infty$, čo znamená, že pri teplote blížiacей sa absolútnej nule sú všetky magnetické momenty usporiadané paralelne.

Magnetické momenty teda precesujú v dvoch orientáciách, pričom prevažuje orientácia paralelná s $\mathbf{B}_0$. V dôsledku tohto vzniká v smere $\mathbf{B}_0$, ako vektorový súčet magnetických momentov, vektor magnetizácie $\mathbf{M}$. Nakoľko je precesný pohyb magnetických momentov rozfázovaný, má vektor magnetizácie $\mathbf{M}$ v rovine kolmej k $\mathbf{B}_0$ nulovú výslednú zložku.

1.3 RF impulz, jav NMR

Pri pôsobení vonkajšieho vysokofrekvenčného elektromagnetického poľa B_1 (impulz v oblasti rádiových vln, B_1 je vlastne vektor magnetickej indukcie, ktorý vznikne v rovine xy po aplikácii RF impulzu) na daný systém magnetických momentov a pri splnení podmienky, že frekvencia tohto poľa je totožná s Larmorovou frekvenciou, bude systém magnetických momentov absorbovať energiu elektromagnetického poľa. Táto absorpcia sa prejaví prechodom jadra do vyššieho energetického stavu, teda sa z paralelnej orientácie magnetického momentu stane antiparalelná (absorpciou fotónu s energiou rovnou rozdielu energetických hladín [2]). Proces prechodu jadra do vyššieho energetického stavu nazývame excitácia.

Schopnosť systému jadrových magnetických momentov za určitých podmienok absorbovať energiu vonkajšieho elektromagnetického poľa sa nazýva jadrová magnetická rezonancia. Absorpcia fotónov RF impulzu B_1 systémom magnetických momentov spôsobí, že sa precesné pohyby magnetických momentov sfázuju. Makroskopicky teda dôjde k vykloneniu vektora magnetizácie M zo smeru osi z a teda k vzniku zložky M v rovine xy. Vektor magnetizácie M začne vplyvom aplikácie B_1 vykonávať zložitý, tzv. nutačný pohyb [2], ktorý pozostáva z precesie okolo B_1 s uhlovým kmitočtom $\omega_1 = \gamma \cdot B_1$ a z precesie okolo, ktorej uhlový kmitočet je daný vzťahom (2). Inými slovami: povrch kužeľa, ktorý vzniká precesiou M okolo osi z, je sklopený RF impulzom, tak že tento kužeľ precesuje okolo osi z uhlovým kmitočtom ω_0 (okolo magnetického poľa B_0), pričom vektor magnetizácie koná precesný pohyb po povrchu už precesujúceho kužeľa s uhlovým kmitočtom ω_1 .

Uhlová rýchlosť precesie ω_1 okolo B_1 je omnoho nižšia ako precesia na kmitočte ω_0 okolo B_0 .

Často sa kvôli väčšej prehľadnosti používa miesto karteziánskej sústavy súradníc (laboratórnej sústavy súradníc) tzv. rotujúca sústava. Táto sústava rotuje okolo osi z rovnakou rýchlosťou aj smerom ako je rýchlosť a smer precesie vektora magnetizácie M . Z toho vyplýva, že vektor magnetizácie bude v takejto sústave statický a rotovať v nej budú vektory, ktorých uhlový kmitočet je nižší (rotujú v opačnom smere ako je smer rotácie sústavy) alebo vyšší (rotujú v smere rotácie sústavy) ako ω_0 .

Po skončení excitačného RF impulzu B_1 sa excitované jadrá vracajú späť do stabilnejšieho stavu (s nižšou energiou), emisiou fotónov elektromagnetického žiarenia o energií rovnej rozdielu energií populačných stavov ΔE do okolia. Tento signál emitovaný jadrami (zmenou orientácie magnetického momentu) tvorí signál jadrovej magnetickej rezonancie, nazývaný tiež FID (Free Induction Decay). Detekcia a analýza tohto signálu bude podrobnejšie rozobraná v kapitole 1.5. Pre signál FID je najtypickejší tvar exponenciálne tlmenej sínusovky (Obr.6).

K uvoľňovaniu absorbovanej energie a s tým spojeného návratu vektora magnetizácie do počiatočnej polohy M_0 (stav rovnováhy, maximálna veľkosť vektora magnetizácie) dochádza prostredníctvom relaxačných procesov.

1.4 Relaxačné procesy

Pri použití pravouhlého RF impulzu je uhol vychýlenia vektora magnetizácie od smeru osi z daný amplitúdou tohto impulzu B_1 a dobou jeho pôsobenia t [1]:

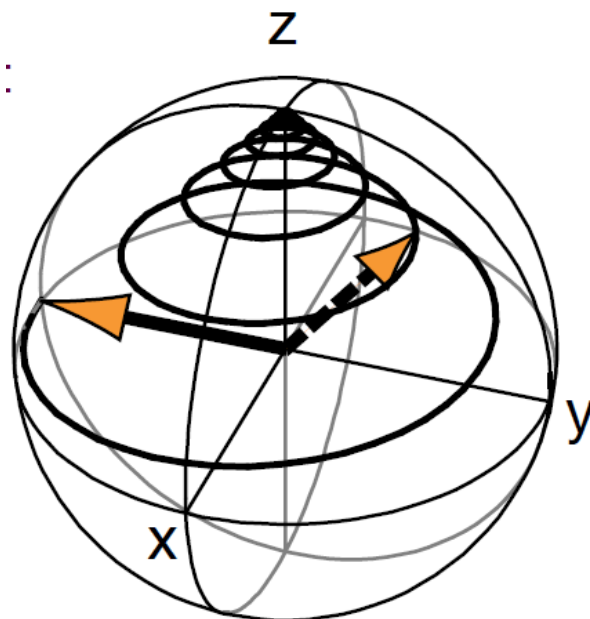
$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot t = \omega_1 \cdot t, \quad (4)$$

kde ω_1 je kruhová frekvencia RF impulzu a t je čas pôsobenia.

Po vychýlení môžeme $\mathbf{M}$ opísať dvoma zložkami priečnou/transverzálnou $\mathbf{M}_{xy}$ a pozdĺžnou/longitudálnou $\mathbf{M}_z$. Detekovať je možné len transverzálnu zložku (longitudálnu zložku nie je možné rozlíšiť kvôli silnému poľu $\mathbf{B}_0$ v rovnakom smere), preto býva prijímacia cievka umiestnená tak, že rovina závitov je rovnobežná s $\mathbf{B}_0$, zložka $\mathbf{M}_{xy}$ spôsobuje v prijímacej cievke indukovanie prúdu. Maximálny signál NMR získame teda v prípade, že excitačný impulz vychýli $\mathbf{M}$ o uhol $\theta = 90^\circ$. Po excitácii sa $\mathbf{M}$ vracia do svojej pôvodnej rovnovážnej polohy (obr.2) $\mathbf{M}_{xy} = 0$ a $\mathbf{M}_z = \mathbf{M}_0$, nakoľko dochádza k uvoľňovaniu absorbovanej energie atómovými jadrami (emisie EM žiarenia, prenos energie na okolie–mriežku vo forme tepla).

Tento návrat $\mathbf{M}$ do rovnovážnej polohy sa deje prostredníctvom relaxačných procesov, pričom návrat každej zložky $\mathbf{M}$ je riadený iným typom relaxácie.

Transverzálna zložka zaniká prostredníctvom spin–spinovej (transverzálnej) relaxácie a pozdĺžna prostredníctvom spin–mriežkovej (longitudálnej) relaxácie.



Obr. 2 Návrat vektora magnetizácie do rovnovážnej polohy (prevzaté z [4])

1.4.1 Spin – mriežková relaxácia

Nazývaná tiež longitudálna je proces, v ktorom sa znižuje energia súboru magnetických momentov jadier (v NMR literatúre označované tiež jadrové spiny) a prenáša sa na molekulovú mriežku–priestorové usporiadanie molekúl [1][2][5]. Neustály pohyb molekúl (rotačný, vibračný, translačný) je zodpovedný za vznik lokálnych mriežkových

magnetických polí a takisto za ich fluktuáciu (je v nich obsiahnutá rada frekvencií). Prostredníctvom týchto polí dochádza k prenosu energie na mriežku pričom polia, ktoré prenos umožňujú fluktuujú s Larmorovou frekvenciou.

Fluktuácie polí a teda aj rýchlosť longitudálnej relaxácie preto závisia od veľkosti molekúl, ich štruktúry, teploty a fyzikálneho skupenstva.

Takisto je významná závislosť relaxácie na veľkosti Larmorovej frekvencie resp. B_0 [2]:

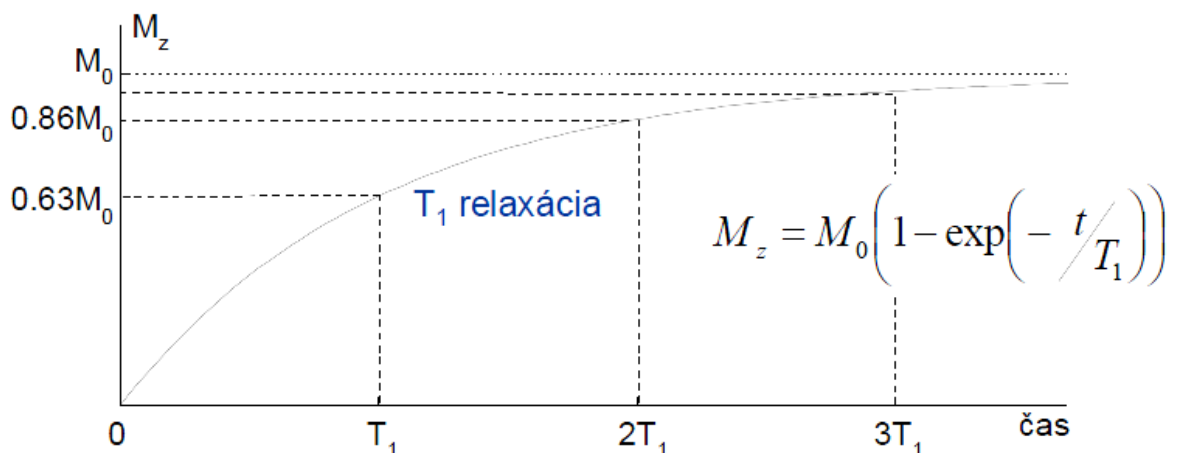
$$T_1 \approx (\omega_0)^{0,3} \quad T_1 \approx (B_0)^{0,3} \quad . \quad (6)$$

Kvantitatívne charakterizuje spin-mriežkovú relaxáciu relaxačný čas T_1 . Táto konštanta predstavuje čas, za ktorý nadobudne pozdĺžna zložka vektora magnetizácie M_z približne 63% zo svojej rovnovážnej hodnoty M_0 .

Matematickým vyjadrením návratu M_z do rovnovážnej polohy je rovnica:

$$M_z = M_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{T_1} \right) \right). \quad (7)$$

Priebeh návratu vektora magnetizácie M_z do smeru osi z reprezentuje T_1 relaxačná krivka [2] (Obr.4).



Obr. 3 Nárast pozdĺžnej magnetizácie v procese relaxácie po ukončení RF impulzu– T_1 relaxačná krivka (prevzaté z [3])

1.4.2 Spin – spinová relaxácia

Nazývaná tiež transversálna súvisí so stratou fázovej koherencie systému jadrových spinov.

Po skončení excitačného impulzu vykonávajú spiny precesný pohyb s rovnakou počiatočnou fázou, sú rovnobežné a výsledná transversálna zložka M_{xy} je preto maximálna. V dôsledku interakcií medzi spinmi dochádza k zmenám lokálnych magnetických polí, ktoré spôsobujú fluktuácie precesných frekvencií, čo vedie k postupnému rozfázovaniu spinov. Toto rozfázovanie má za následok postupné znižovanie transversálnej magnetizácie a v momente kedy jednotlivé spiny precesujú s náhodnou fázou nie je v transversálnej rovine žiadna detekovateľná magnetizácia, nakoľko sa spiny vo svojich účinkoch kompenzujú (obr.5).

Rýchlosť spin-spinovej relaxácie je charakterizovaná prostredníctvom relaxačného času T_2 .

Pre M_{xy} v dokonale homogénnom vonkajšom magnetickom poli B_0 platí:

$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (8)$$

Na rozfázovanie spinov majú okrem samotných spin-spinových interakcií medzi nimi vplyv aj nehomogenity vonkajšieho magnetického poľa B_0 , prípadne gradientové polia.

V prípade uvažovania relaxácie T_2 a nehomogenít statického magnetického poľa zavádzame pojem efektívny relaxačný čas T_2^* , ktorý je vždy menší ako T_2 .

Platí:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B, \quad (9)$$

kde ΔB určuje priemernú odchýlku stacionárneho magnetického poľa od hodnoty B_0 .

Pri použití gradientových polí je hodnota T_2^* redukovaná na efektívnu relaxačnú dobu T_2^{**} [2]:

$$\frac{1}{T_2^{**}} = \frac{1}{T_2^*} + \gamma \cdot g \cdot R, \quad (10)$$

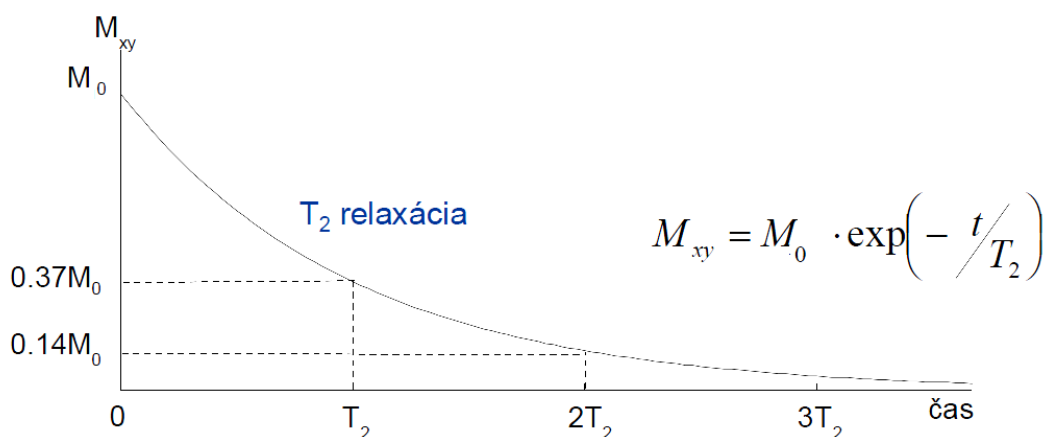
kde: g reprezentuje gradient poľa G/cm a R je priemer objektu v cm.

Priebeh poklesu M_{xy} v transverzálnej rovine reprezentuje T_2 relaxačná krivka (Obr.4).

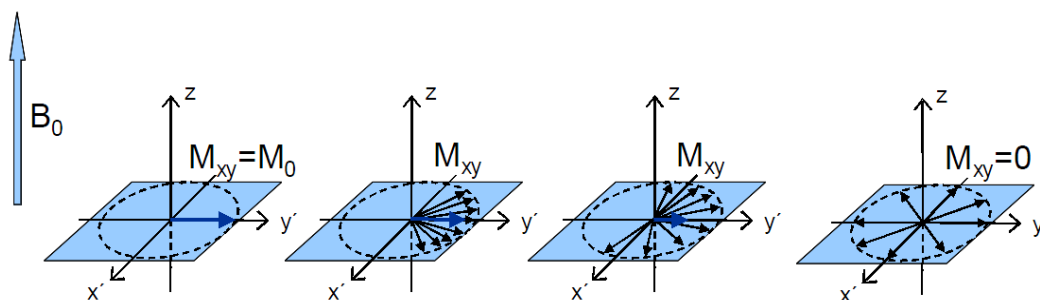
Pri uvažovaní nehomogenít poľa B_0 prechádza vzťah (8) do tvaru [2]:

$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right), \quad (11)$$

kde je strmosť poklesu daná konštantou T_2^* .



Obr. 4 Pokles veľkosti zložky M_{xy} v procese transverzálnej relaxácie T_2 (prevzaté z [3])



Obr. 5 Proces postupného rozfázovania spinov v rotačnej sústave (prevzaté z [3])

Na transversálnu relaxáciu má podobne ako pri T_1 relaxácii vplyv veľkosť molekúl a skupenstvo. Vo všeobecnosti tie isté faktory, ktoré ovplyvňujú T_1 relaxáciu, pôsobia aj na spin-spinové procesy. Na rozdiel od spin-mriežkovej relaxácie je ale spin-spinová nezávislá od veľkosti B_0 a je mimoriadne účinná v tuhom skupenstve, nakoľko stabilná molekulová štruktúra podporuje existenciu silných lokálnych magnetických polí, ktoré tvoria základ pre spin-spinové interakcie [1].

Pre väčšinu vzoriek platí:

$$T_2 \leq T_1, \quad (12)$$

a všeobecne:

$$T_2 \leq 2T_1. \quad (13)$$

Pre všetky uvedené relaxačné konštanty môžeme písať [2]:

$$T_2^{**} \leq T_2^* \leq T_2 \leq 2T_1. \quad (14)$$

1.5 Signál FID, jeho detekcia a analýza

V kapitolách 1.3 a 1.4 je uvedené ako sa vektor magnetizácie správa v priebehu aplikácie 90° RF impulzu a po jeho aplikácii. Od toho je odvodené umiestnenie prijímacej cievky. Tá je umiestnená tak, že jej os je kolmá k poľu B_0 (keďže len transversálna zložka M je detekovateľná). Pri precesii vektoru M okolo B_0 spôsobuje zložka v rovine xy zmenu toku plochou cievky a táto zmena uvedie do pohybu náboj v cievke. Takto sa indukuje v prijímacej cievke elektrický prúd, ktorý predstavuje signál jadrovej magnetickej rezonancie FID (Free Induction Decay). Typický priebeh je naznačený na Obr.6.

FID má nasledujúce vlastnosti [1]:

- osciluje s Larmorovou frekvenciou
- počiatočná úroveň je priamo úmerná hustote atómových jadier
- amplitúda exponenciálne klesá s časovou konštantou T_2^*

Analýza signálu FID je založená na Fourierovej transformácii, podľa ktorej je možné ľubovoľný signál rozložiť na konečný prípadne nekonečný počet harmonických funkcií. Výsledkom Fourierovej transformácie je frekvenčné spektrum signálu, v ktorom jednotlivým harmonickým funkciám obsiahnutým v analyzovanom signále zodpovedajú spektrálne čiary na daných frekvenciách.

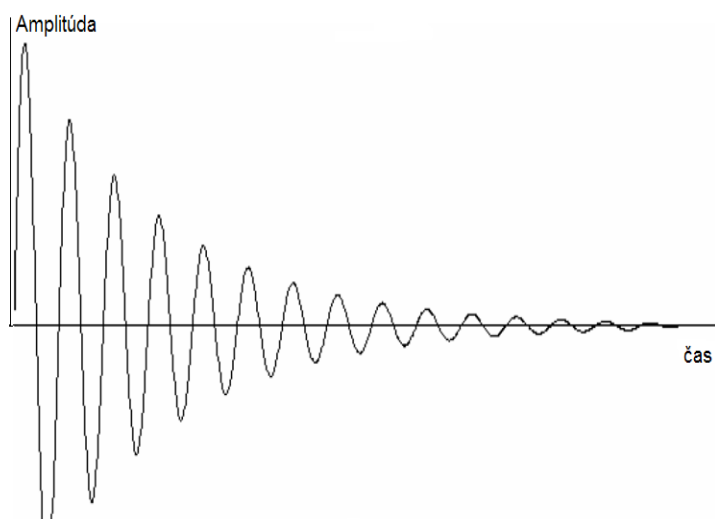
Fourierova transformácia je daná vzťahom [4]:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt, \quad (15)$$

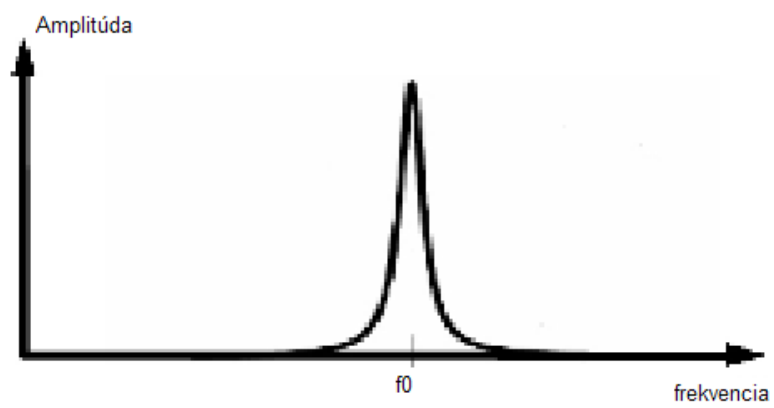
kde: $F(\omega)$ je spektrum signálu,

$f(t)$ je signál v časovej oblasti, v našom prípade $f(t) = \text{FID}$.

Šírka spektrálnej čiary je daná efektívnym relaxačným časom T_2^* . V prípade nehomogénnejšieho poľa rastie šírka spektrálnej čiary vyšetřovaného signálu FID.



Obr. 6 Signál v časovej oblasti $f(t)$ (prevzaté z [3])



Obr. 7 Signál z obr.10 vo frekvenčnej oblasti $F(\omega)$ (prevzaté z [3])

2 ZÁKLADNÉ TECHNIKY MERANIA

Pomocou rozdielnych meracích techník je možné získať hodnoty parametrov skúmanej látky – spinovú hustotu, T_1 , T_2 , difúzne koeficienty, prietok, pričom tieto parametre získavame aplikáciou rôznych RF pulzných sekvencií. V prípade zobrazovania hovoríme o váhovaní obrazu daným parametrom.

Pre meranie parametru T_1 sa používajú obvykle techniky SR (Saturation Recovery) a IR (Inversion Recovery). Pre T_2 je to napr. metóda SE (Spin echo). Pre difúzne koeficienty sú to PFG-SE a PFG-SSE metódy (Pulsed Field Gradient Spin Echo a Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) a ich modifikácie.

Pre zobrazovanie na princípe NMR a pre meranie difúzných koeficientov je potrebné spomenúť pojem gradientové pole. Na princípe zmeny polarít gradientových polí je založená ďalšia metóda na generovanie echa – gradientové echo.

2.1 Metóda SE

Je tvorená postupnosťou dvojíc impulzov, pričom dvojica je tvorená 90° a 180° excitačným impulzom.

Využíva opätovné sfázovanie spinov po ich rozfázovaní vplyvom T_2 relaxácie a nehomogenít poľa $\mathbf{B}_0$ - viz. vzťah (9). Pomocou SE metódy môžeme eliminovať vplyv nehomogenít poľa $\mathbf{B}_0$, ktoré sa v priebehu merania nemenia.

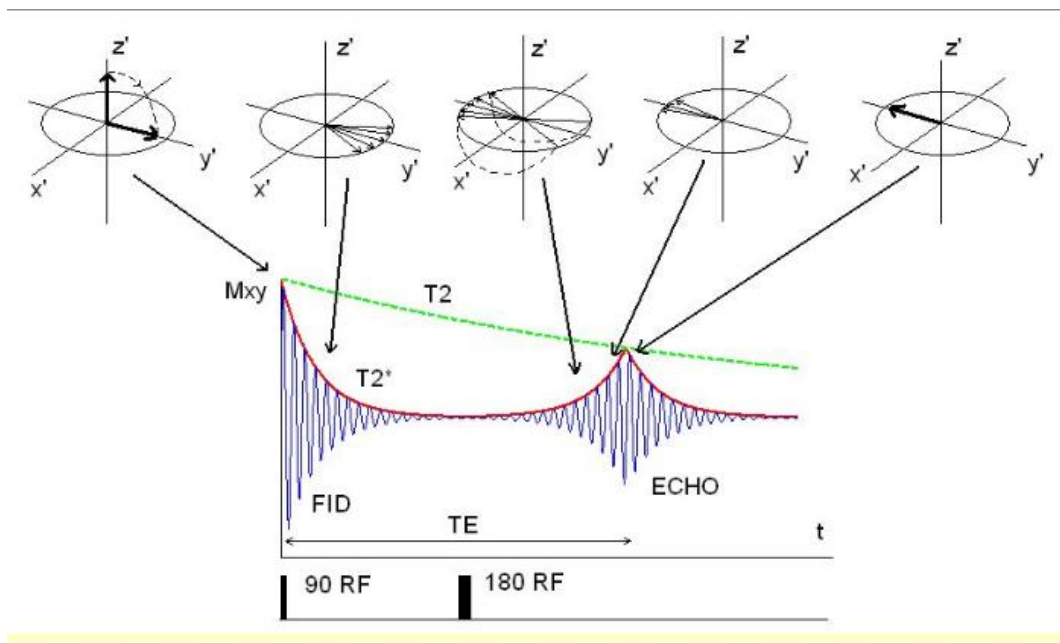
90° RF impulz sklopí vektor magnetizácie do roviny xy. Relaxácia T_2^* spôsobí, že niektoré spiny začnú precesovať uhlovým kmitočtom vyšším ako ω_0 a niektoré nižším. Dochádza teda k postupnému rozfázovaniu a tým k exponenciálnemu poklesu $\mathbf{M}_{xy}$ s časovou konštantou T_2^* . Po uplynutí doby $t = T_E/2$ je aplikovaný 180° impulz, ktorý spôsobí zrkadlové preklopenie spinov a v čase $t = T_E$ dôjde k ich opätovnému sfázovaniu (Obr.11). Vektor $\mathbf{M}_{xy}$ má v čase echa $t = T_E$ opačný smer ako po excitácii 90° RF impulzom. Pri aplikácii CPMG SE sekvencie má $\mathbf{M}_{xy}$ smer rovnaký. Je to dané iným smerom preklápacieho impulzu [2].

Veľkosť počiatočného signálu FID po aplikácii 90° RF impulzu klesá s časovou konštantou T_2^* , avšak amplitúdy spinových ech sú ovplyvňované len T_2 relaxáciou, keďže náhodné spin-spinové interakcie nemôžu byť 180° RF impulzom reverzované [1].

Veľkosť detekovaného signálu je daná rovnicou [2]:

$$M(T_R, T_E) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right) \exp\left(-\frac{T_E}{T_2}\right), \quad (16)$$

pričom: T_R (Time Repetition) je repetičná doba, doba medzi dvoma po sebe nasledujúcimi 90° RF impulzmi, T_E (Time Echo) – vid'. Obr. 8.



Obr. 8 Vznik spinového echa (prevzaté z [5])

V prípade, že $T_R \gg T_1$ sa vzťah (16) redukuje na [2]:

$$M(T_E) = M_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T_2}\right). \quad (17)$$

Pri meraní T_2 pomocou sekvencie SE postupujeme tak, že postupne meníme časový parameter T_E a pre jednotlivé časy T_E meriame úroveň signálu, ktorá im prislúcha. Takto namerané úrovne signálu následne aproximujeme funkciou danou vzťahom (17).

2.2 Metóda SR

Spočíva v aplikácii série 90° RF impulzov, pričom čas medzi dvoma impulzmi je daný repetičnou dobou (T_R).

Prvý 90° RF impulz spôsobí sklopenie $\mathbf{M}$ do roviny xy, následne sa vplyvom T_1 relaxácie obnovuje zložka $\mathbf{M}_z$ a v prípade, že $T_R < T_1$ je získaný signál úmerný T_1 relaxačnému času.

Odozvu na ďalšie 90° RF impulzy nazývame stimulované echo alebo aj Hahnovo echo a jeho veľkosť teda závisí na hodnote zvolenej konštanty T_R .

Úroveň signálu v čase $t = T_R$ je daná vzťahom [2]:

$$M(T_R) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right), \quad (18)$$

V prípade, že by platilo $T_R \gg T_1$, vektor magnetizácie $\mathbf{M}$ by pred aplikáciou ďalšieho RF impulzu stihol obnoviť svoju pôvodnú veľkosť v smere osi z a výsledný signál by bol len málo závislý na T_1 .

Pri meraní T_1 pomocou tejto metódy postupujeme obdobne ako pri metóde SE vyššie. Zmenou parametra T_R získavame signály s rôznou intenzitou, ktorá je úmerná relaxačnému času T_1 .

2.3 Metóda IR

Je založená na aplikácii sekvencie dvojíc impulzov, pričom dvojica je tvorená 180° a následným 90° RF impulzom [2] (obr.9).

180° RF impulz prevráti vektor magnetizácie do opačného smeru osi z, pričom jeho veľkosť sa zachováva. Po skončení tohto impulzu začína systém jadrových spinov relaxovať a v dôsledku longitudálnej relaxácie sa systém postupne vracia do rovnovážneho stavu. Rovnovážny stav by dosiahol systém približne po uplynutí doby $t=5 \cdot T_1$.

V prípade, že vo vhodnej dobe $t = T_1$ (Time Inversion) po 180° impulze aplikujeme 90° impulz, ktorý preklopí vektor magnetizácie $\mathbf{M}_z$ do roviny xy, hodnota detekovaného signálu FID bude úmerná preklápanej zložke vektora magnetizácie $\mathbf{M}_z$ v dobe T_1 a bude závisieť na vzájomnej veľkosti T_1 a T_1 .

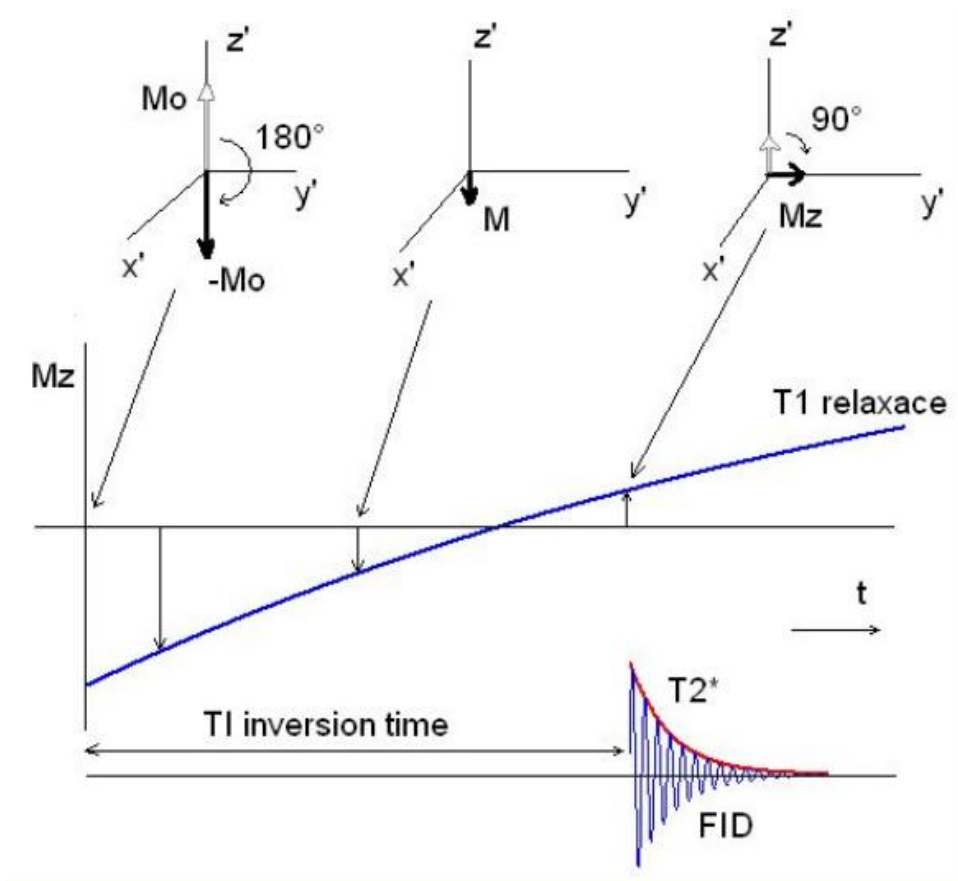
Ak zvolíme vhodnú veľkosť T_R , pre detekovaný signál platí [2]:

$$M(T_I) = M_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{T_I}{T_1} \right) \right). \quad (19)$$

Bod kedy prechádza veľkosť vektora $\mathbf{M}_z$ nulovou úrovňou sa nazýva nulový bod t_0 a určuje okamih, kedy nie je možné merať veľkosť magnetizácie. Jeho veľkosť je daná podľa [2]:

$$t_0 = \ln 2 \cdot T_1 = 0,69 \cdot T_1. \quad (20)$$

Postup určovania T_1 je v prípade tejto metódy obdobný ako pri metódach uvádzaných vyššie. Postupnou zmenou T_1 parametra merania získavame signály s rozdielnou amplitúdou. Takto získané hodnoty následne aproximujeme funkciou podľa vzťahu (19) čím určíme hodnotu T_1 .



Obr. 9 K vysvetleniu IR metódy merania (prevzaté z [4])

2.4 Gradientové echo

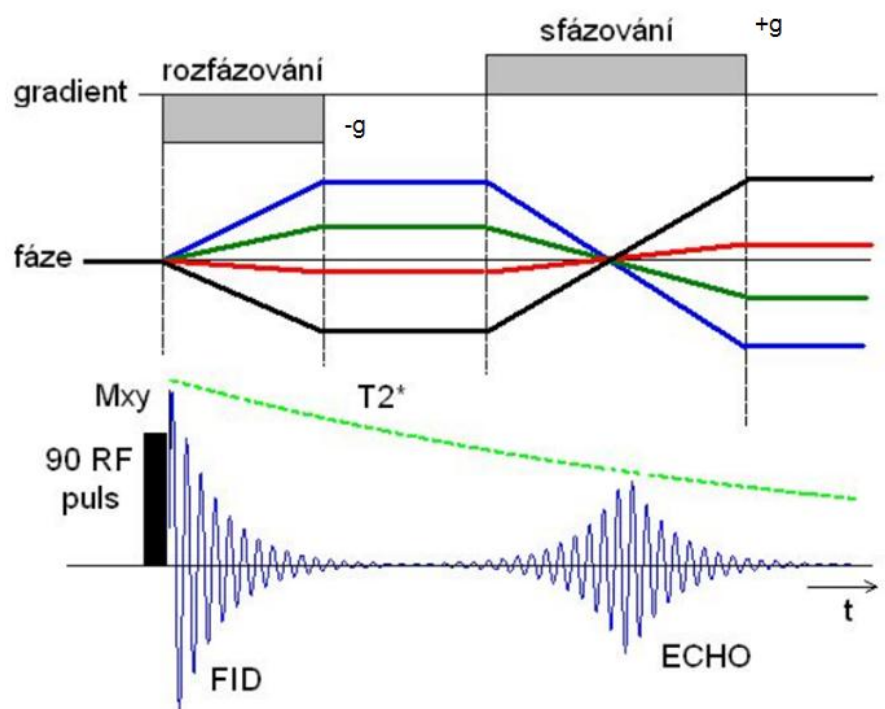
V prípade generovania NMR signálu vo forme gradientového echo je nutné použiť v priebehu merania tzv. gradientové magnetické polia, ktoré sú nevyhnutné i pri MRI.

Gradientové polia sú v porovnaní s B_0 relatívne slabé, avšak ich dôležitými vlastnosťami je rovnobežnosť so základným magnetickým poľom B_0 a lineárna zmena magnetickej indukcie týchto polí v priestore (smery osí x, y, z) [1]. Gradientové pole v smere osi x označujeme G_x , v smere osi y - G_y a v smere osi z - G_z .

Kvantitatívnym parametrom gradientových magnetických polí je gradient g , ktorý vyjadruje rýchlosť zmeny gradientového poľa G so zmenou priestorových súradníc.

Pre závislosť gradientových polí od priestorových súradníc platí [1]:

$$\begin{aligned} G_x(x, y, z) &= G_x(x) = g_x \cdot x, \\ G_y(x, y, z) &= G_y(y) = g_y \cdot y, \\ G_z(x, y, z) &= G_z(z) = g_z \cdot z. \end{aligned} \tag{21}$$



Obr. 10 Sekvencia na tvorbu gradientového echa, detekovaný signál FID a následne signál gradientového echa (prevzaté z [4])

Pomocou vektorového operátora ∇ môžeme podľa [7] písať:

$$\mathbf{g} = \nabla B_0 = \frac{\partial B_z}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial B_z}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial B_z}{\partial z} \mathbf{k}, \quad (22)$$

kde $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ sú jednotkové vektory v smere osí x , y , z a za predpokladu, že $\mathbf{B}_0$ je rovnobežné s osou z laboratórnej súradnej sústavy.

Gradientové polia sa pričítajú k základnému magnetickému poľu B_0 , čo spôsobí miernu zmenu Larmorovej frekvencie spinov so zmenou priestorových súradníc uvažovaných jadier (jadrové spiny sa nachádzajú v poliach s rôznou veľkosťou).

Sekvencia na generovanie gradientového echa je naznačená na Obr. 10. Po aplikácii 90° RF impulzu, vzniká signál FID, počas ktorého je aplikovaný gradient magnetického poľa $-\mathbf{g}$. V dôsledku relaxácie T_2^* a taktiež v dôsledku gradientového poľa dochádza k postupnému rozfázovaniu spinov. Signál FID preto rýchlo zaniká¹.

Zmena polarít gradientového magnetického poľa spôsobí, že sa smer rozfázovania spinov zmení na opačný a spiny sa začnú opätovne sfázovávať. Po čase T_E dôjde k opätovnej koherencii precesného pohybu spinov a detekovaný signál dosiahne maximálnu hodnotu. Tento signál sa nazýva gradientové echo. Môžeme ho považovať za oneskorený FID, nakoľko nedochádza k potlačeniu vplyvu nehomogenít statického magnetického poľa, keďže sfázovanie i rozfázovanie jadier vzniká v rovnakom smere

¹. V Obr.14 je po skončení pôsobenia $-\mathbf{g}$ fáza jednotlivých spinov konštantná, to by bola pravda len za predpokladu, že by nedochádzalo k T_2^* relaxácii. Dochádza teda k pokračovaniu rozfázovania, avšak rýchlosť tohto procesu sa znižuje.

ako $\mathbf{B}_0$ [2]. Úroveň signálu je preto ovplyvnená relaxačnou dobou T_2^* .

Základnou výhodou techniky GE je skrátenie doby T_R [2] (nakol'ko je rozfázovanie urýchlené pomocou gradientového poľa). Toto skrátenie je možné zvýrazniť použitím RF impulzov so sklápacím uhlom $\Theta < 90^\circ$.

Pre RF budiaci signál so sklápacím uhlom Θ platí [2]:

$$M(T_E, T_R) = M_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T_2^*}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right) \left[\frac{\sin\Theta}{\left(1 - \cos\Theta \cdot \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right)} \right]. \quad (23)$$

Ak je sklápací uhol $\Theta = 90^\circ$, posledný člen rovnice (16) je rovný jednej a pre veľkosť magnetizácie platí [2]:

$$M(T_E, T_R) = M_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T_2^*}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right). \quad (24)$$

V prípade veľmi malého sklápacieho uhla $\Theta \cong 0$ prechádza vzťah (23) do tvaru [2]:

$$\begin{aligned} M(T_E, T_R) &= M_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T_2^*}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right) \left[\frac{\Theta}{\left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right)} \right] = \\ &= M_0 \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{T_E}{T_2^*}\right). \end{aligned} \quad (25)$$

3 DIFÚZIA

3.1 Úvod

Difúzia je jedným zo spôsobov prenosu hmoty, pri ktorom sa jej častice (atómy, molekuly, ióny), i vakancie pohybujú vzhľadom k susedným časticiam. Keďže je podstatou difúzie tepelný pohyb častíc hmoty, je intenzita difúzie výrazne závislá na teplote [6].

Ako môžeme vidieť z Stokesovej–Einsteinovej rovnice, difúzia je úzko zviazaná s veľkosťou molekuly [7]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s}, \quad (26)$$

kde $T[\text{K}]$ je absolútna teplota,

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmanova konstanta,

$\pi = 3,14$ je Ludolfovo číslo,

$\eta[\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ je viskozita,

$r_s[\text{m}]$ je efektívny polomer molekuly,

$D[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ je difúzny koeficient (viz. ďalšia kapitola).

3.2 Fickove zákony

Sú základom fenomenologického prístupu k difúziám, kedy neuvažujeme náhodné pohyby jednotlivých atómov, ale zaujíma nás celkový makroskopický výsledok.

3.2.1 Prvý Fickov zákon

Určuje difúzny tok J ako množstvo difundujúcej látky s difúznym koeficientom D , ktoré za prítomnosti gradientu koncentrácie tejto látky ∇c prejde jednotkovou plochou kolmou na smer difúzie za jednotkový čas [6]. Vyjadrené matematicky:

$$J(\mathbf{r}, t) = -D \nabla c(\mathbf{r}, t), \quad (27)$$

kde $J(\mathbf{r}, t)[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ je difúzny tok (v mieste s polohovým vektorom $\mathbf{r}$ a v čase t), ktorý predstavuje rýchlosť difúzie, $c(\mathbf{r}, t)[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ je okamžitá objemová koncentrácia uvažovanej látky, $D[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ je difúzny koeficient uvažovanej látky.

Znamienko mínus značí, že smer difúzneho toku je z miesta s vyššou koncentráciou do miesta s koncentráciou nižšou. V skutočnosti tomu ale tak nemusí byť vždy, pozorovania dokázali, že v určitých prípadoch dochádza k tzv. obrátenej difúzií, kedy je smer difúzneho toku totožný s gradientom koncentrácie.

Z rovnice (27) taktiež plynie, že ak $\nabla c = 0$ je i $\mathbf{J} = 0$, čo znamená, že nedochádza k difúznemu presunu látky medzi miestami, v ktorých je koncentrácia rovnaká. V skutočnosti však môže i v tomto prípade difúzia prebiehať [6]. Pokiaľ nie je prítomný gradient koncentrácie hovoríme o samodifúzií.

Difúzny koeficient v rovniciach (26) a (27) udáva mieru pohyblivosti molekúl v danej látke. Pre zjednodušenie sa difúzia často popisuje ako izotropná veličina (D je skalár), ale vo všeobecnosti sa jedná o veličinu anizotropnú a difúzny koeficient $\mathbf{D}$ je preto tenzor druhého rádu, pre ktorého určenie je nevyhnutné meranie v šiestich nezávislých smeroch [3].

3.2.2 Druhý Fickov zákon

Druhý Fickov zákon je odvodený pomocou 1. Fickovho zákona s ohľadom na zákon zachovania hmotnosti.

Podľa [7] platí:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (28)$$

Vzťah (28) vyjadruje rozdiel $(\partial c(\mathbf{r}, t))/\partial t$ medzi hmotou, ktorá do miesta s polohovým vektorom $\mathbf{r}$ vtečie a hmotou, ktorá z tohto miesta vytečie za čas t .

Dosadením vzťahu (27) do vzťahu (28) dostaneme druhý Fickov zákon [7]:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\mathbf{r}, t), \quad (29)$$

Pri matematickom vyjadrení oboch Fickových zákonov je do úvahy braná izotropná difúzia.

Pomocou vyššie uvedených vzťahov a za určitých ďalších predpokladov, môže byť odvodený vzťah pre stredné kvadratické premiestnenie častíc (postup je uvedený v [6][7]):

$$\langle (r_1 - r_0)^2 \rangle = nDt \quad (30)$$

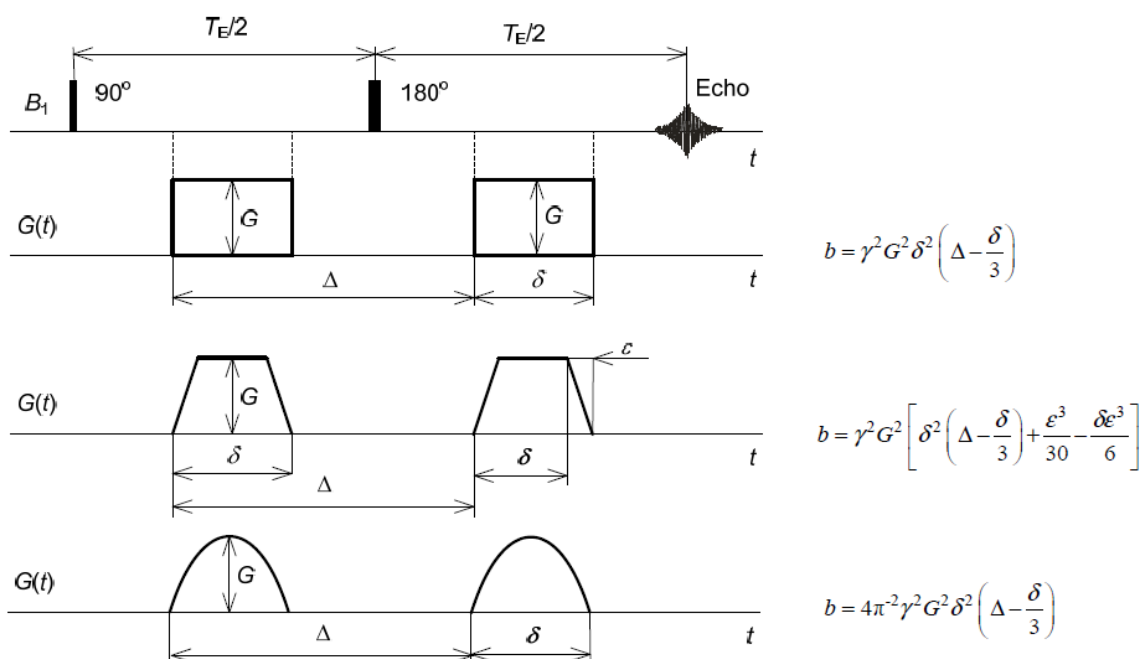
kde $n=2, 4$ alebo 6 v prípade, že uvažujeme jedno, dvoj, alebo trojrozmernú difúziu (v tomto poradí).

4 MERANIE DIFÚZIE

Rozhodujúcou udalosťou pre meranie difúzie za pomoci NMR experimentu bolo zavedenie difúzných gradientov do meracej sekvencie spinového echa v práci Stejskala a Tannera [9]. Úlohou týchto difúzných gradientov je najprv vhodným spôsobom označiť spiny v skúmanej látke pomocou aplikácie prvého difúzneho gradientu, nasleduje čas, za ktorý dochádza k difúznemu pohybu niektorých molekúl. Po tomto čase nasleduje druhý difúzny gradient, ktorý má za úlohu opätovne spiny sfázovať. Avšak v dôsledku pohybu dôjde k poklesu amplitúdy signálu (nedôjde k sfázovaniu, nakoľko spiny zmenili polohu v priestorovo závislom magnetickom poli, a tým sa zmenila ich rezonančná frekvencia) a výsledný signál bude úmerný veľkosti pohybu molekúl.

4.1 Metóda PFG–SE

Základná podoba tejto sekvencie je zobrazená na Obr. 11. Táto sekvencia sa často nazýva 6intervalová.



Obr. 11 Usporiadanie sekvencie PFG-SE a výpočet b-faktorov pre rôzne tvary difúzných gradientov (prevzaté z [8])

Keďže metóda PFG-SE vychádza z klasickej sekvencie SE (viď kapitola 2.1.), bude amplitúda signálu echa, bez prítomnosti difúzných gradientov, klesať úmerne relaxačnému času T_2 – viz. vzťah (17).

Aplikáciou difúzných gradientov (symetricky okolo 180° pulzu) nedôjde pre jadrá, ktoré si počas doby medzi gradientami zachovali svoju polohu ku žiadnej zmene. Avšak jadrá, ktoré sa za tento čas premiestnili, sa týmto pohybom dostali do poľa s rozdielnou hodnotou magnetickej indukcie. Kvôli zmene polohy preto došlo k zmene rezonančnej frekvencie týchto jadier, čo má za následok určitý fázový posun oproti statickým

jadrám.

Zmena uhlovej frekvencie pozdĺž vektora $\mathbf{r}$ môže byť podľa [8] matematicky vyjadrená vzťahom:

$$\Delta\omega = -\gamma[\mathbf{B}_0 + \mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}], \quad (31)$$

kde $\mathbf{g}$ je dané vzťahom (22).

Výsledná hodnota fázy pre jeden uvažovaný spin, bude daná vzťahom [7]:

$$\Phi(t) = \gamma\mathbf{B}_0t + \gamma \int_0^t \mathbf{g}(t') \cdot \mathbf{r}(t') dt', \quad (32)$$

kde prvý člen na pravej strane rovnice (32) vyjadruje fázový posun spôsobený statickým magnetickým poľom $\mathbf{B}_0$ a druhý člen udáva posun spôsobený prídavným gradientovým magnetickým poľom.

Kvôli zmene polohy niektorých jadier dôjde k poklesu hodnoty spinového echa, oproti prípadu, kedy neboli použité difúzne gradienty.

Celkový pokles pozorovaného signálu, určený transversálnou relaxáciou i difúziou môžeme vyjadriť [8]:

$$M = M_0 \cdot e^{-bD} \cdot e^{\frac{T_E}{T_2}}. \quad (33)$$

Pri dobrej znalosti relaxačného času T_2 , môžeme vzťah (33) prepísať do tvaru:

$$M = M_{G_D=0} \cdot e^{-bD}, \quad (34)$$

v prípade Gaussovského rozloženia fázy (difúzny pohyb jednotlivých spinov je náhodný). Kde $M_{G_D=0}$ je intenzita signálu bez vplyvu difúzie (zmeraná sekvenciou bez difúzných gradientov).

Z rovnice (34) môže byť vyjadrená veľkosť difúzneho koeficientu D :

$$D = -\frac{\ln\left(\frac{M}{M_{G_D=0}}\right)}{b}. \quad (35)$$

Konštanta b , vo vzťahoch (33), (34) a (35) je tzv. b -faktor, ktorý udáva citlivosť pulznej sekvencie k difúzií. Vo všeobecnosti je daný integrálom [8]:

$$b = \gamma^2 \int_0^{TE} \left[\int_0^t \mathbf{g}(t') dt' \right]^2 dt. \quad (36)$$

A v sekvenciách s použitými gradientami obdĺžnikového priebehu môže byť podľa [7] odvodený vzťah:

$$b = \gamma^2 G_D^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (37)$$

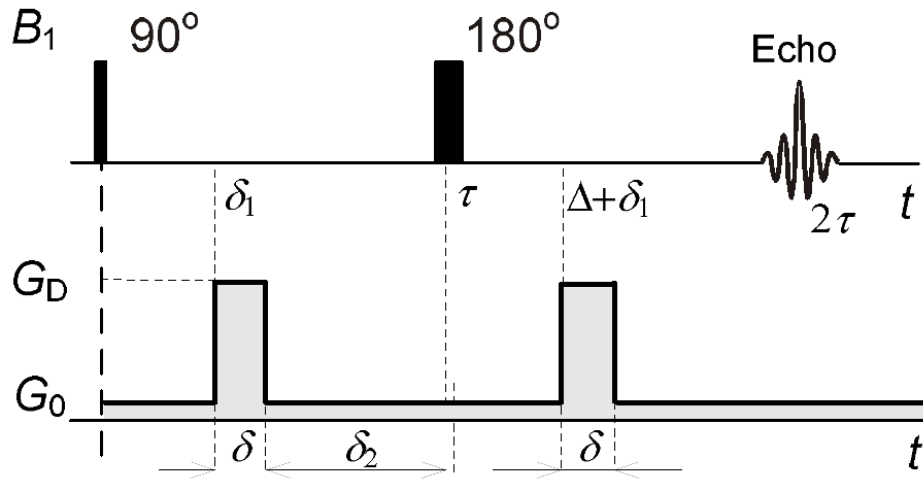
Na Obr. 11 sú zobrazené niektoré ďalšie priebehy gradientov spolu so vzťahmi pre výpočet b -faktorov.

Spinové echo nie je jediným typom signálu, za pomoci ktorého je možné merať difúziu. Ďalšou možnosťou je generovať a skúmať gradientové echo. Avšak tu je potrebné aplikovať bipolárny difúzny gradient, nakoľko sekvencia neobsahuje 180° sklápací impulz. Keďže tu nedochádza ku kompenzácií nehomogenít poľa B_0 je výhodnejšie voliť sekvenciu so spinovým echom. Priebehy difúzných gradientov spoločne s vzťahmi pre b -faktory sú uvedené v lit. [8].

4.2 Modifikovaná metóda PFG–SE

Na obr.12 vidíme usporiadanie PFG-SE sekvencie pre meranie heterogénnych materiálov, nakoľko je tu naznačený statický gradient G_0 spôsobený magnetickou susceptibilitou meranej látky [10], ktorý sa prejavuje počas celého merania.

Popis metódy i časových parametrov sekvencie je uvedený v predchádzajúcej kapitole. Všetky vzťahy v tejto kapitole sú prevzaté z lit. [10].



Obr. 12 Metóda PFG-SE pre heterogénne materiály (prevzaté z [10])

Pre hodnotu konštanty b v tomto prípade platí [10]:

$$b = -\gamma^2 \left\{ \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) G_D^2 - \delta \left[(\delta_1^2 + \delta_2^2) + \delta(\delta_1 + \delta_2) + \frac{2\delta^2}{3} - 2\tau^2 \right] G_D G_0 + \frac{2}{3} \tau^3 G_0^2 \right\}, \quad (38)$$

použitím substitúcie:

$$\begin{aligned} a_1 &= -\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right), \\ a_2 &= \gamma^2 \delta \left[(\delta_1^2 + \delta_2^2) + \delta(\delta_1 + \delta_2) + \frac{2\delta^2}{3} - 2\tau^2 \right], \end{aligned} \quad (39)$$

$$a_3 = \frac{2}{3} \tau^3,$$

môžeme vzťah (38) písať v tvare:

$$b = -\gamma^2 [a_1 G_D^2 - a_2 G_D G_0 + a_3 G_0^2]. \quad (40)$$

V prípade dvoch meraní, za prítomnosti gradientov G_0 a G_D a pre $G_D=0$ môže byť vplyv posledného člena v (40) vylúčený. Pre pomer amplitúd spinových ech získaných z týchto meraní platí podľa [10]:

$$\ln \left(\frac{M_{G_D}}{M_{G_D=0}} \right) = -\gamma^2 (a_1 G_D^2 - a_2 G_D G_0) D. \quad (41)$$

Vyjadrením z rovnice (40) dostávame pre difúzny koeficient vzťah:

$$D = \frac{\ln \left(\frac{M_{G_D}}{M_{G_D=0}} \right)}{-\gamma^2 (a_1 G_D^2 - a_2 G_D G_0)}. \quad (42)$$

Pre výpočet koeficientu b zo vzťahu (41) je pri meraní heterogénnych materiálov zdrojom určitej neistoty krížový člen (cross term) G_D, G_0 .

Podľa [10] môže byť chyba difúzie v relatívnej miere δ_D určená podľa:

$$\delta_D = \frac{\Delta D}{D} = \frac{2\delta_M}{\ln \left(\frac{M_{G_D}}{M_{G_D=0}} \right)}, \quad (43)$$

v prípade, že je vylúčená chyba časovania a úrovne gradientov a prejavujú sa len chyby stanovenia úrovne MR signálu δ_M . Predpokladáme zhodnosť relatívnych chýb určovania úrovni spinových ech $M_{G_D}, M_{G_D=0}, M_{-G_D}$.

V prípade, že uskutočníme tri merania, prvé pri aplikovanom difúznom gradiente G_D , druhé pri aplikovanom zápornom gradiente $-G_D$, a tretie bez prítomnosti difúzneho gradientu, je možné krížový člen vo vzťahu (41) zanedbať a vzťah (41) prechádza do tvaru:

$$\ln \left(\frac{M_{G_D} M_{-G_D}}{M_{G_D=0}^2} \right) = -2\gamma^2 a_1 G_D^2 D. \quad (44)$$

pre relatívnu chybu platí:

$$\delta_D = \frac{4\delta_M}{\ln \left(\frac{M_{G_D} M_{-G_D}}{M_{G_D=0}^2} \right)}. \quad (45)$$

Prípad, kedy sa úroveň kladného a záporného gradientu líšia je rozobraný v [10].

Ďalšia metóda pre kompenzáciu vplyvu statického gradientu navrhnutá v [10] je založená na štvorici meraní. Pri jednotlivých meraniach sú postupne aplikované difúzne

gradienty: $2G_D$, $-2G_D$ a G_D , $-G_D$. Pre poklesy príslušných spinových ech platí:

$$\ln\left(\frac{M_{2G_D}}{M_0}\right) + \ln\left(\frac{M_{-2G_D}}{M_0}\right) = -\gamma^2[(a_1 G_D^2(1 + (1 + \xi)^2) + 2a_2 G_D G_0 + 2a_3 G_0^2)]D, \quad (46)$$

$$\ln\left(\frac{M_{G_D}}{M_0}\right) + \ln\left(\frac{M_{-G_D}}{M_0}\right) = -\gamma^2[(4a_1 G_D^2(1 + (1 + \xi)^2) + a_2 G_D G_0 + 2a_3 G_0^2)]D, \quad (47)$$

kde $\xi = \frac{\Delta G_D}{G_D}$ je chyba záporného gradientu.

Kombináciou vzťahov (46) a (47) dostávame:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{M_{2G_D}}{M_0}\right) + \ln\left(\frac{M_{-2G_D}}{M_0}\right) - \ln\left(\frac{M_{G_D}}{M_0}\right) - \ln\left(\frac{M_{-G_D}}{M_0}\right) \\ = -6\gamma^2 \left[\left(a_1 G_D^2 + a_1 G_D^2 \xi + \frac{a_2}{6} G_D G_0 \xi \right) \right] D. \end{aligned} \quad (48)$$

Vo vzťahu (48) vidíme, že dochádza k potlačeniu statického gradientu i krížového člena. Pri nulovej chybe záporného gradientu bude krížový člen eliminovaný. Spätným dosadením za a_1 môžeme zo vzťahu (48) vyjadriť difúzny koeficient:

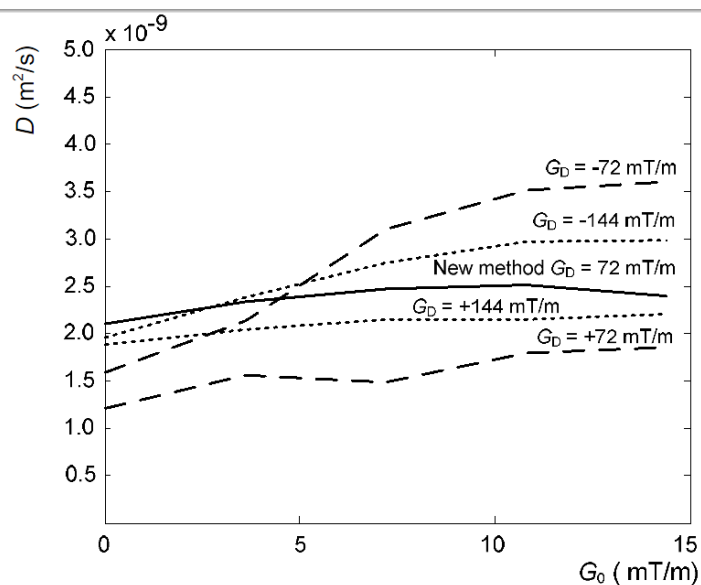
$$D = \frac{\ln\left(\frac{M_{2G_D} M_{-2G_D}}{M_{G_D} M_{-G_D}}\right)}{-6\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) G_D^2}. \quad (49)$$

Pre relatívnu chybu difúzie platí:

$$\delta_D = \frac{4\delta_M}{\ln\left(\frac{M_{2G_D} M_{-2G_D}}{M_{G_D} M_{-G_D}}\right)}. \quad (50)$$

Experimentálne overenie [10]:

Vyššie popísané metódy boli overené na MR tomografe 200MHz/120mm (4,7T) na ÚPT AV ČR v Brne pri meraní difúzie v deionizovanej vode pri teplotách $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ pomocou 6-intervalovej sekvencie PFG-SE. Relaxačné časy meranej vody boli $T_1=2700\text{ms}$ a $T_2=380\text{ms}$. Parametre sekvencie: $\delta=5\text{ms}$, $\Delta=20\text{ms}$. Veľkosti difúzných gradientov $G_D=\pm 72$ a ± 144 mT/m. Statický gradient bol menený v rozsahu $G_0=0 \div 14,4$ mT/m. Výsledné priebehy závislosti difúzneho koeficientu na gradiente G_0 sú uvedené na obr. 13.



Obr. 13 Experimentálne zistené závislosti difúzneho koeficientu D na statickom gradiente G_0 (prevzaté z [10])

Rozdiely medzi kladnými a zápornými hodnotami sú spôsobené nehomogenitou statického magnetického poľa tomografu. Pri vyšších hodnotách gradientu G_D je chyba merania menšia nakoľko prvý a druhý člen vo vzťahu (40) sú menšie. Nárast hodnoty D s gradientom G_0 je spôsobený tretím členom vo vzťahu (40) a rozdiely kriviek pre kladné a záporné úrovne tej istej hodnoty gradientu G_D od strednej hodnoty sú spôsobené krížovým členom vo vzťahu (40) [10].

5 GÉLOVÉ POLYMÉRNE ELEKTROLYTY

Vývoj gélových polymérnych elektrolytov (rovnako ako tuhých) bol a je podmienený hľadaním lacnejších a environmentálne menej škodlivých materiálov, ktoré by mali nahradiť súčasne používané látky. V súčasnosti je výskum zameraný už na tretiu generáciu polymérnych elektrolytov s vysokou elektrochemickou stabilitou a využiteľným potenciálom 3,5 až 4,5V [11].

5.1 Použitie

Oblasťami aplikácie týchto materiálov sú predovšetkým moderné chemické zdroje elektrickej energie – lítiové (lítium-iónové) batérie a superkondenzátory, ďalším možným uplatnením sú elektrochemické senzory.

U lítium-iónových batérií je kľúčovou úlohou nahradenie kvapalných elektrolytov. Nakoľko hlavnou nevýhodou u batérií s kvapalnými elektrolytmí je nebezpečenstvo mechanického poškodenia obalu zariadenia, ktoré vedie k vyliatiu či vypareniu horľavého resp. toxického rozpúšťadla [11].

5.2 Princíp prípravy

Princípom prípravy gélových elektrolytov tretej generácie je vhodná kombinácia troch zložiek:

- polymérnej siete vhodného zloženia, chemických vlastností a miery sieťovania
- aprotického rozpúšťadla (nemá v molekule odštiepiteľný protón)
- anorganickej soli (zabezpečenie vodivosti)

V súčasnosti často využívaná metóda prípravy spočíva v miešaní monoméru s roztokom anorganickej soli, iniciátorom polymerizácie a sieťovadla v aprotickom rozpúšťadle. Prúdom dusíka je odstránený kyslík a následne je tepelne alebo ultrafialovým žiarením iniciovaná polymerizácia. Výsledkom je vznik gélového elektrolytu [11].

5.3 Štúdium gélových elektrolytov

V príspevkoch [12], [13] a v diplomovej práci Mikotovej [14] boli skúmané vlastnosti gélových polymérnych elektrolytov. Pozornosť bola sústredená na meranie relaxačných časov T_1 a T_2 jadier sodíka ^{23}Na v gélových elektrolytoch s obsahom anorganických solí NaCl a NaClO₄. Všetky uvedené práce boli uskutočnené na MR tomografe s rezonančnou frekvenciou 200MHz a indukciou základného magnetického poľa $B_0=4,7\text{T}$ na Ústave prístrojovej techniky AVČR v Brne.

V práci [12] boli experimentálne zmerané relaxačné časy T_1 , T_2 a ich zmeny v priebehu starnutia gélu (obr. 14, 15, 16). Pre meranie relaxačného času T_1 bola použitá

metóda Inversion Recovery, relaxačný čas T_2 bol meraný pomocou dvoch metód a to pomocou Hahnovho echa (Spinového echa) a z určenia pološírky spektrálnej čiary signálu FID:

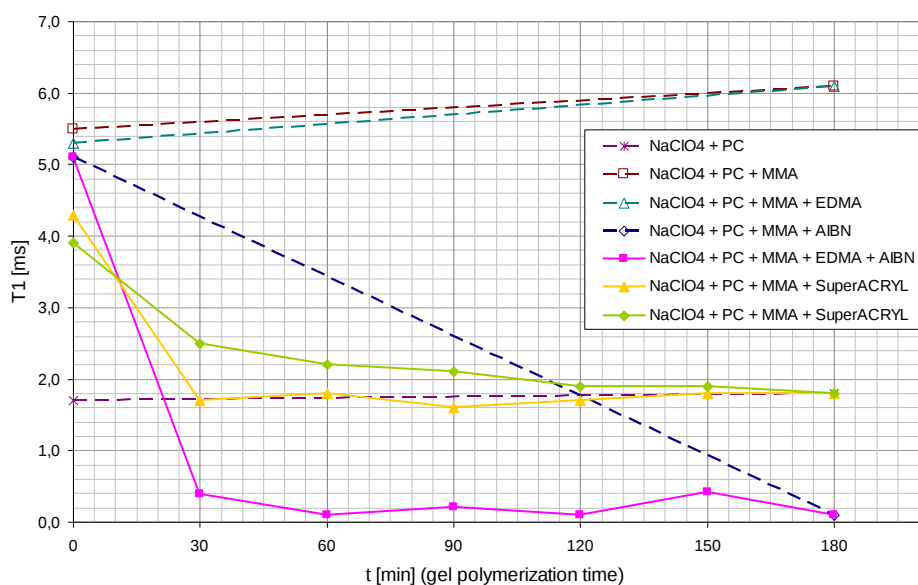
$$T_2 = \frac{1}{\pi \cdot \Delta f'} \quad (51)$$

kde Δf je zmeraná pološírka spektrálnej čiary.

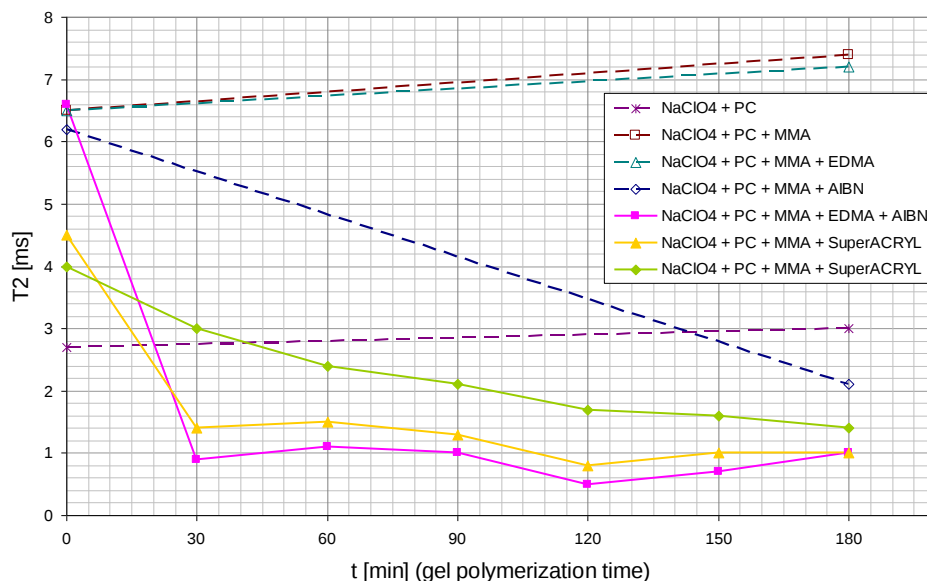
Boli pripravené dva typy gélov, pričom každý z nich bol 1M (100%) roztokom NaClO_4 v PC (propylenkarbonát). Pri prvom type gélu boli do tohto roztoku pridané: tekutý monomér MMA (metylester kyseliny metakryovej) (99%), sieťovací činidlo EDMA a polymerizačný činidlo AIBN (vzorky 3-6). Druhý typ gélu obsahoval polymerizačný činidlo SUPERACRYL (vzorky 7 a 8).

Tabuľka 1 Označenie vzoriek, ich zloženie, čas merania a teplotné podmienky

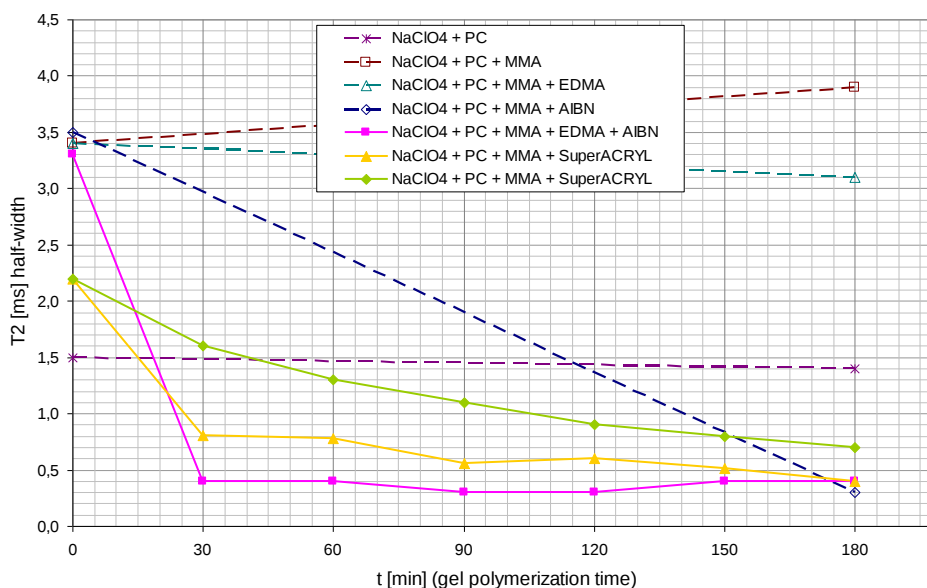
Číslo vzorky	Zloženie	Čas [min]	Teplotné podmienky
1	$\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{ wt. NaCl}$	0	nezahriate (23°C)
2	$\text{NaClO}_4 + \text{PC}$	0, 180	zahriate (80°C)
3	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA}$	0, 180	zahriate (80°C)
4	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{EDMA}$	0, 180	zahriate (80°C)
5	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{AIBN}$	0, 180	zahriate (80°C)
6	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{MMA} + \text{EDMA} + \text{AIBN}$	0, 30, 60, 90, 120, 150, 180	zahriate (80°C)
7	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{SUPERACRYL}^\text{®}$	0, 30, 60, 90, 120, 150, 180	zahriate (80°C)
8	$\text{NaClO}_4 + \text{PC} + \text{SUPERACRYL}^\text{®}$	0, 30, 60, 90, 120, 150, 180	nezahriate (23°C)



Obr. 14 T_1 relaxácia (Inversion Recovery) ako funkcia starnutia gélu (Prevzaté z [12])



Obr. 15 T_2 relaxácia (Hahnovo echo) ako funkcia starnutia gélu (Prevzaté z [12])

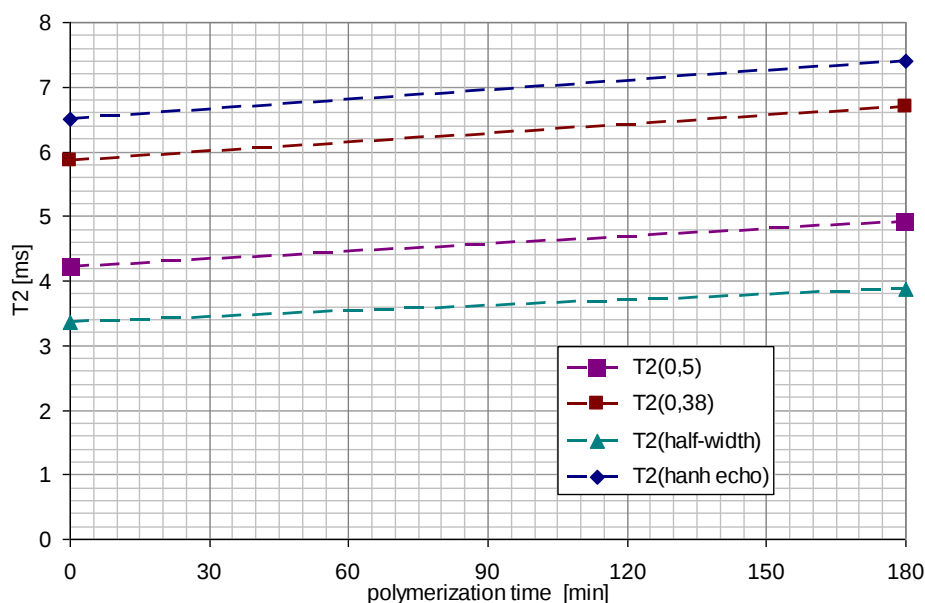


Obr. 16 T_2 relaxácia (z polšírky spektrálnej čiary) ako funkcia starnutia gélu (prevzaté z [12])

Na základe týchto meraní sú v práci [12] vyvedené nasledujúce závery. Zmes kvapalného MMA a PC vykazuje výrazne dlhšie relaxačné časy T_1 a T_2 ako čistý roztok NaClO₄ v PC, čo je vysvetľované tým, že prítomnosť MMA spôsobuje solváciu iónov Na⁺ propylénkarbonátom. Pokles relaxačných časov je spôsobený intenzívnym viazaním iónov Na⁺ na okolie. Tento pokles je značný pri použití homogénneho iniciátora polymerizácie AIBN, naopak pri použití heterogénneho iniciátora SUPERACRYL nie je pokles relaxačných časov natoľko závislý na polymerizácii. Kvôli rozdielnym hodnotám pohyblivosti iónov sodíka v géloch pripravených za pomoci iniciátorov AIBN a SUPERACRYL sú v týchto géloch taktiež rozdielne iónové vodivosti, pričom vodivosť gélov používajúcich AIBN je zvyčajne nižšia. Môže to byť

spôsobené silnejšími iónovými väzbami ku gélovej štruktúre (spojené s poklesom iónovej vodivosti).

V príspevku [13] bola pozornosť zameraná na meranie relaxačného času T_2 v gélových elektrolytoch rôznymi metódami. K určeniu relaxačného času bol použitý signál FID a spinové echo. Pri signále FID boli dáta získané ako z časovej, tak aj zo spektrálnej oblasti. V časovej oblasti bol T_2 určený pri 50% a 38% vrcholovej hodnoty signálu FID ($T_2(0,5)$ a $T_2(0,38)$). V spektrálnej oblasti bol relaxačný čas určený z pološírky spektrálnej čiary. Pre meranie bola zvolená vzorka č. 3 z Tab.1. Rovnako ako v predchádzajúcej práci, meranie bolo uskutočnené v čase 0 a 180min. Výsledky merania T_2 sú zobrazené na Obr. 17.

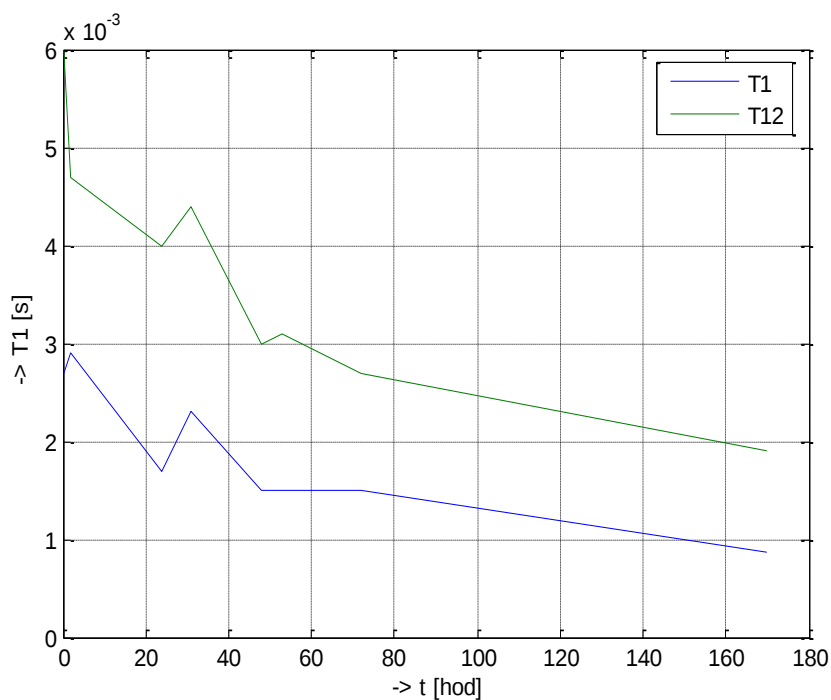


Obr. 17 Relaxačný čas T_2 získaný rôznymi metódami (prevzaté z [13])

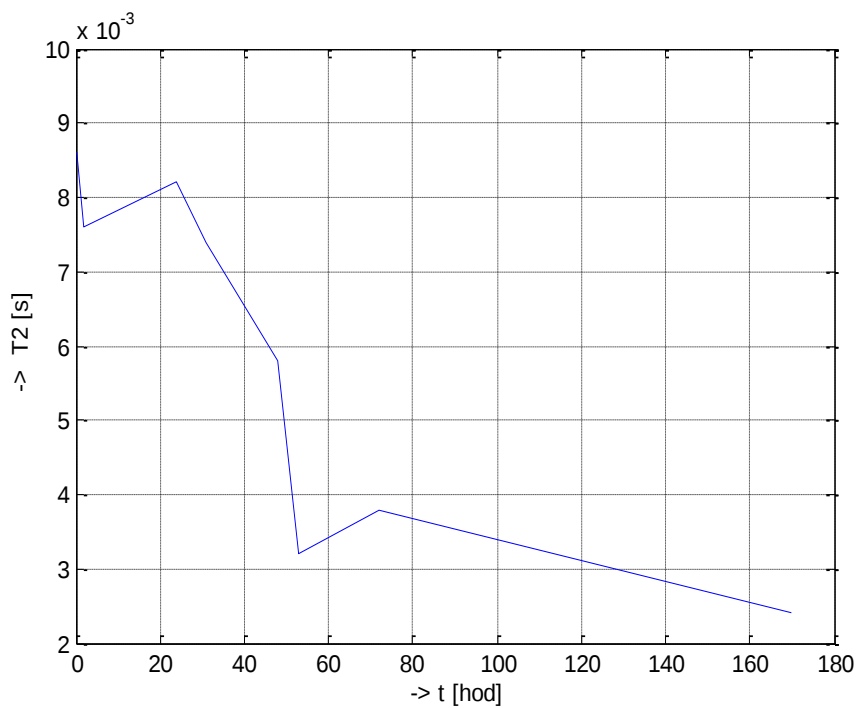
Určovanie T_2 zo signálu FID sa používa pri rýchlych transversálnych relaxáciách, pretože medzi použitým RF impulzom a výstupným údajom neje časové oneskorenie. Nevýhodou je ale vplyv nehomogenít vonkajšieho magnetického poľa B_0 . Pri použití metódy Spin-echo je vplyv nehomogenít B_0 vylúčený, avšak kvôli časovému oneskoreniu medzi RF impulzom a sformovaním echa, môžu byť takto získané hodnoty pri krátkom T_2 značne nepresné [13].

Mikotová vo svojej diplomovej práci [14] preskúmala relaxácie kvapalných a gélových elektrolytov na báze PMMA. Pri meraní relaxácií gélového elektrolytu bola pozornosť zameraná na zmenu relaxačných časov v priebehu tuhnutia gélu. Ako vodivá zložka bola použitá anorganická soľ NaClO_4 a postupne bola menená koncentrácia roztoku. Relaxačný čas T_1 bol určovaný metódou Inversion Recovery, avšak pre lepšie preloženie nameraných dát bola vhodnejšia aproximácia dvomi exponenciálami, čím bol získaný relaxačný čas T_{12} . T_2 bolo určované metódou Spin-echo a z pološírky spektrálnej čiary. Po meraní relaxácií kvapalného elektrolytu bol pridaný sieťovací a polymerizačný činiteľ a MMA. V dôsledku tuhnutia gélu (prechod kvapalný elektrolyt – gélový elektrolyt) došlo postupne k poklesu relaxačných časov až na úroveň, kedy nebolo možné odlišiť užitočný signál od šumu. Relaxačné časy kvapalných i gélových

elektrolytov sa pohybovali v jednotkách milisekúnd. Príklady závislostí T_1 , T_{12} a T_2 pre roztok NaClO_4 pre koncentráciu 1M na dobu tuhnutia gélu sú uvedené na obr.21 a obr.22.



Obr. 18 Relaxačné časy T_1 a T_{12} ako funkcie starnutia gélu (prevzaté z [14])



Obr. 19 Priebeh relaxácie T_2 v závislosti na starnutí gélu (prevzaté z [14])

6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre experiment boli vybrané gélové elektrolyty s vodivosťou na bázi sodných iónov Na^+ (roztok NaClO_4 v PC) a polymerizácia bola iniciovaná pomocou UV žiarenia (iniciátor BEE).

Cieľom tejto časti bolo určiť relaxačné časy T_1 a T_2 v priebehu polymerizácie gélov a taktiež určiť vplyv koncentrácie soli na hodnoty relaxačných časov. Meranie difúzných konštánt však nebolo možné.

6.1 Príprava gélových elektrolytov

V nasledujúcich dvoch kapitolách sú stručne popísané zloženia jednotlivých vzoriek a tiež zariadenie, pomocou ktorého bola polymerizácia iniciovaná.

6.1.1 Vybrané vzorky pre meranie

Pre meranie bola namiešaná jedna vzorka kvapalného elektrolytu pre overenie použitých sekvencií a tri vzorky gélových elektrolytov s rozdielnymi koncentraciami sodnej soli. Pre dosiahnutie čo možno najväčšej homogenity meraných vzoriek, boli vzorky pred meraním premiešané pomocou magnetickej miešačky po dobu 15 minút.

Tabuľka 2 Označenie vzoriek, ich zloženie, čas merania a teplotné podmienky

	1. vzorka- test	2. vzorka	3. vzorka	4. vzorka
Koncentrácia	1M	0,5M	1M	1,5M
Hmotnosť NaClO_4 [g]	0,980	0,245	0,490	0,735
PC [ml]	8	4	4	4
MMA [ml]	-	4	4	4
EDMA [g]	-	0,04	0,04	0,04
BEE [g]	-	0,062	0,062	0,062

Príklad výpočtu hmotnosti NaClO_4 pre 0,5M:

Molekulová hmotnosť NaClO_4 : $M_r=122,44$

Objem PC: $V=4\text{ml}$

Koncentrácia: $c=0,5\text{M}$

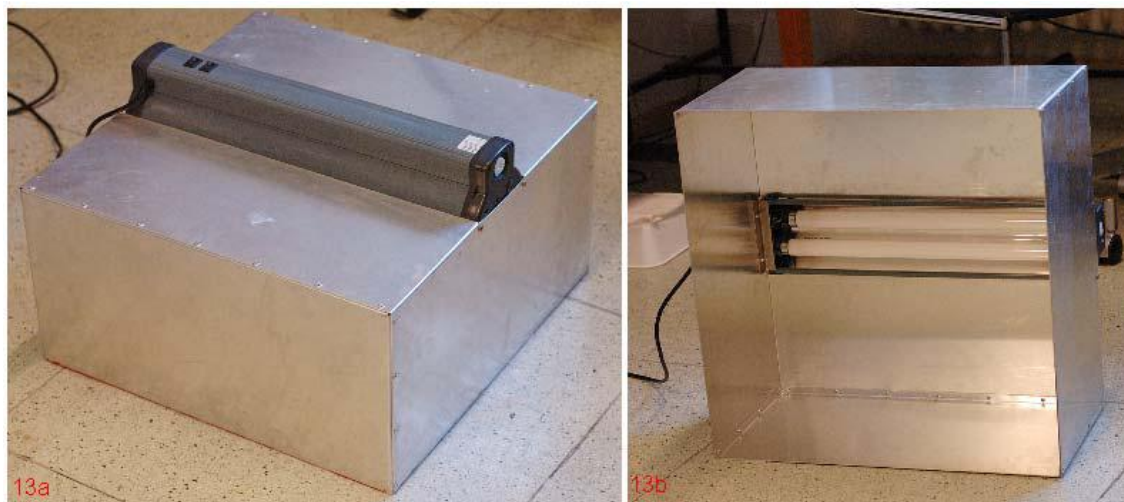
$$m = M_r \cdot c \cdot V = 122,44 \cdot 0,5 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 0,245[\text{g}] \quad (51)$$

NaClO_4 v PC (propylénkarbonát) tvorí kvapalný elektrolyt. Po zmiešaní s MMA (metylester kyseliny metakryovej, 99%), EDMA (sieťovadlo) a BEE (UV iniciátor

polymerizácie) vzniká vystavením vzorky UV žiareniu (doba trvania je približne niekoľko hodín) postupne gélový elektrolyt.

6.1.2 UV polymerizačné zariadenie

K zostaveniu polymerizačného zariadenia boli použité dve 45cm dlhé UV trubice s výkonom 15W, ktoré sa používajú k osvetleniu tropických terárií. Tieto UV trubice ReptiGlo 5.0 od firmy ExoTerra vyžarujú UVA(320-400nm) i UVB (290-320nm) žiarenie. Sú zasadené do teráriijného osvetlenia značky AL-Alloy typu MW1-Y15X2 napájaného sieťovým napätím 230V 50Hz. Osvetlenie je upevnené v hliníkovej konštrukcii kvádrového tvaru s rozmermi 50cm x 50cm x 30cm. Konštrukcia slúži k pokrytiu prostredia, kde prebiehalo ožarovanie vzorku UV svetlom, z dôvodu bezpečnosti práce s UV polymerizačným zariadením. Je vyrobená z hliníkového plechu hrúbky 0,5mm. Informácie o konštrukcii a parametroch UV polymerizačného zariadenia boli čerpané z literatúry [15].



Obr. 20 UV polymerizačné zariadenie (vľavo) a trubice UV polymerizačného zariadenia (vpravo) (prevzaté z [15])



K meraniu intenzity použitého UV zariadenia bol použitý fotometer SPECTROLINE model DSE-100X (obr.22). Intenzita osvetľovacieho zariadenia po ustálení (asi 10 minút) mala hodnotu $160\mu\text{W}/\text{cm}^2$, taktiež bol určený útlm UV žiarenia, ktorý bol spôsobený použitými sklenenými fľaštičkami, v ktorých dochádzalo k polymerizácii. Intenzita, ktorú prepúšťala sklenená fľaštička bola rovná $120\mu\text{W}/\text{cm}^2$, čo predstavuje útlm približne 25%.

Obr. 21 Luxmeter SPECTROLINE

6.2 Merací prístroj

Meranie bolo uskutočnené na MR tomografe na Ústave prístrojovej techniky AV ČR v Brne. Hodnota základného magnetického poľa bola $B_0 = 4,7$ T. Jadrá protónov majú rezonančný kmitočet 200 MHz. Jadrá sodíka ^{23}Na majú rezonančný kmitočet 51 MHz.



Obr. 22 Fotografie MR tomografu, elektronická časť (prevzaté z [16]).



Obr. 23 Fotografie MR tomografu, časť so supravodivým magnetom (prevzaté z [16]).

6.3 Meranie relaxačných časov

Popis vzoriek, u ktorých boli v tejto časti merané relaxačné časy je uvedený v kapitole 6.1.1.

Namerané dáta boli vyhodnocované v programe MAREVISI v časovej i frekvenčnej oblasti. Následná aproximácia dát pre určenie relaxačných časov bola uskutočňovaná v programe MATLAB. Keďže bola použitá inicializácia polymerizácie pomocou UV žiarenia, je ďalej v texte doba osvitu považovaná za dobu polymerizácie.

Pre meranie boli vybrané sekvencie Inversion recovery (kapitola 2.3) pre relaxačný čas T_1 , sekvencia Spin-echo (kapitola 2.1) pre relaxačný čas T_2 a jednoduchá jednopulzná sekvencia (1puls), ktorou bol získaný signál FID, z ktorého po transformácii do frekvenčnej oblasti, bol určený čas T_2^* podľa vzťahu (51). Meranie prebiehalo podľa pripraveného makra. Parametre sekvencií sú uvedené v tabuľke 3. V priebehu merania sa tieto parametre nemenili.

Polymerizácia prebiehala pod UV lampou (kapitola 6.1.2) po dobu 210 minút, pričom každých 15 minút bolo osvetľovanie prerušené a vzorka umiestnená do MR tomografu kde prebehlo meranie (približne 4 minúty). Tento postup sa opakoval pre všetky vzorky počas celého merania.

Tabuľka 3 Nastavenie parametrov použitých sekvencií

Sekvencia	IR	SE	1puls
T_R [ms]	2200	500	1000
t [μ s]	150	150	150
offset [Hz]	97	583	583

T_R označuje dobu repetície, čo je doba medzi dvoma 90° RF impulzmi, t predstavuje dobu trvania použitého 90° RF impulzu a offset určuje kmitočtový posun v spektre. Rôzne hodnoty pre offset u sekvencií IR a SE, 1puls neboli pre meranie relaxačných časov určujúce.

Počet časových vzoriek signálu bol 64 a pre zvýšenie pomeru signál šum bola zvolená akumulácia 16 hodnôt signálu.

6.3.1 Meranie relaxačných časov v kvapalnom elektrolyte

Zloženie vzorky je uvedené v tabuľke 2.

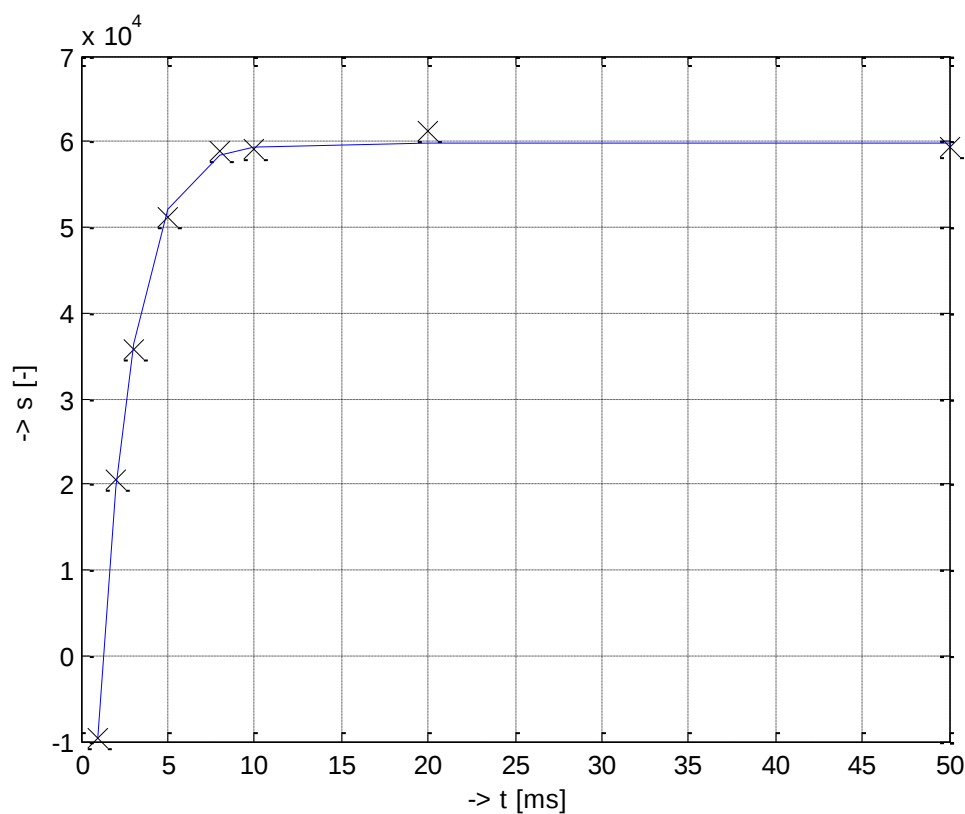
Relaxačný čas T_1

Tabuľka 4 Úrovně signálu pre rôzne doby inverzie

T_1 [ms]	1	2	3	5	8	10	20	50
S [-] ²	-9653	20603	35631	51117	59001	59062	61214	59252

² S [-] predstavuje maximálnu úroveň signálu odčítanú vo frekvenčnej oblasti

Hodnoty $S[-]$ boli aproximované funkciou $M_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{T_I}{T_1} \right) \right)$ a bol určený relaxačný čas T_1 (viz. tabuľka 6).



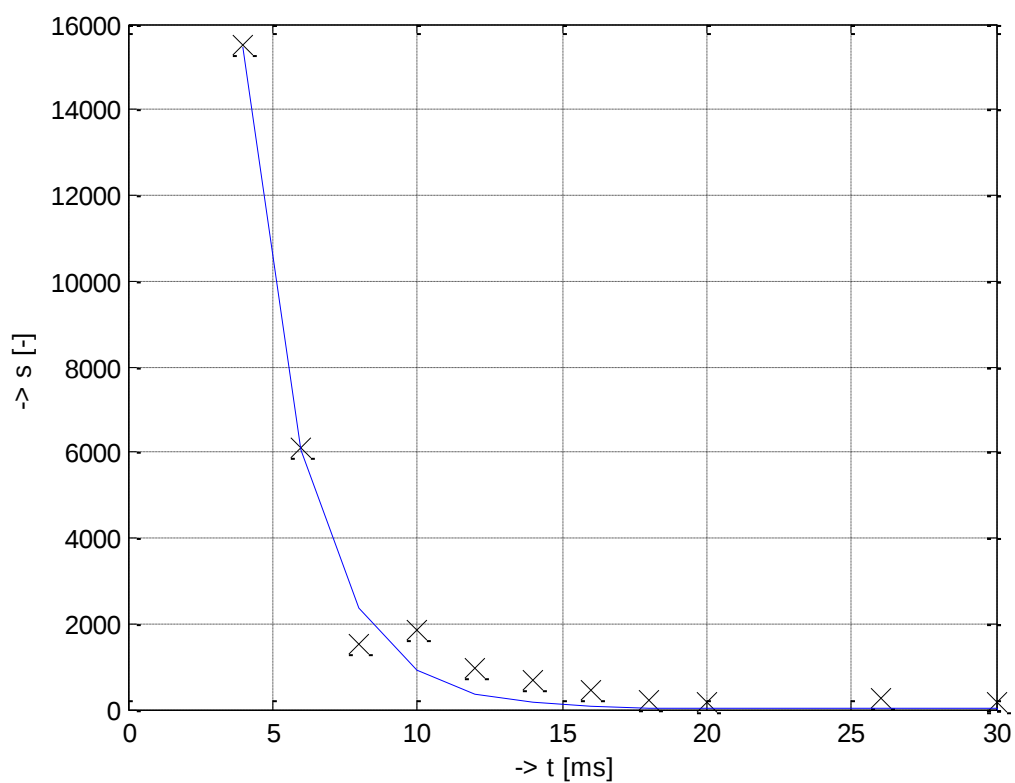
Obr. 24 Príklad aproximácie nameraných hodnôt pre určenie T_1 u kvapalného elektrolytu

Relaxačný čas T_2

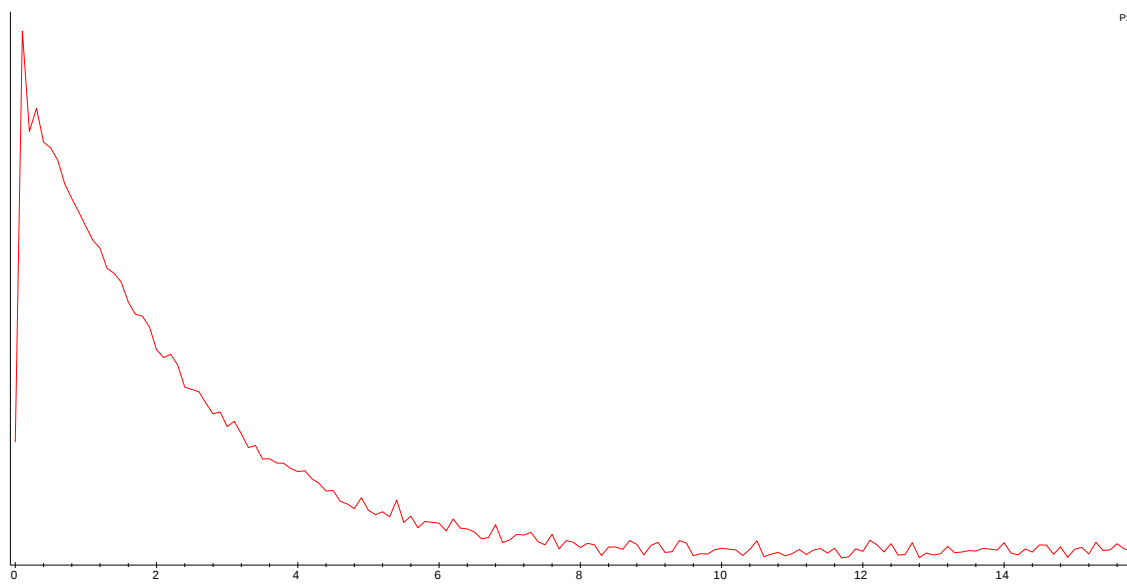
Tabuľka 5 Úrovně signálu pre rôzne doby echa

$T_E[\text{ms}]$	4	6	8	10	12	14
$S[-]$	15507	6103	1505	1828	945	692
$T_E[\text{ms}]$	16	18	20	26	30	-
$S[-]$	452	223	184	267	150	-

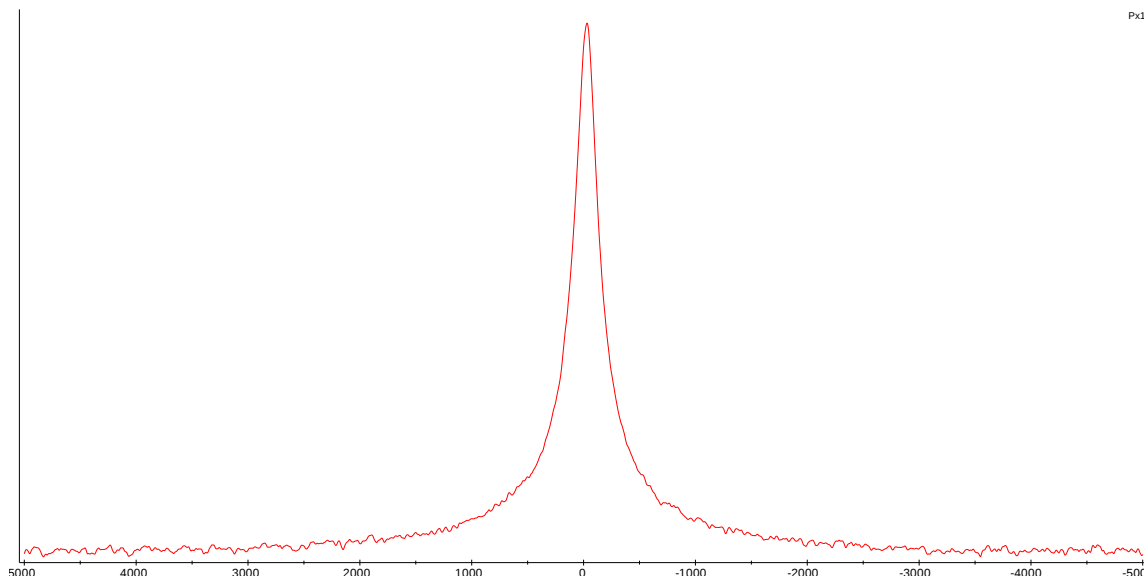
Pre určenie T_2 boli namerané dáta aproximované funkciou v tvare: $M_0 \left(\exp \left(-\frac{T_E}{T_2} \right) \right)$ a následne bol určený relaxačný čas T_2 (viz. tabuľka 6).



Obr. 25 Príklad aproximácia nameraných hodnôt , pre určenie T_2 u kvapalného elektrolytu



Obr. 26 Exponenciálny pokles signálu FID (časová oblasť)



Obr. 27 Príklad spektrálnej čiary v programe MAREVISI

Príklad výpočtu T_2^* z pološírky spektrálnej čiary

$$\Delta f = 260 \text{ Hz}^3$$

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \cdot \Delta f} = \frac{1}{\pi \cdot 260} = 1,22 \text{ [ms]}$$

Tabuľka 6 Prehľad relaxačných časov pre kvapalný elektrolyt

T_1 (Inversion Recovery)	1,84ms
T_2 (Spin Echo)	2,13ms
T_2^* (Half-width ⁴)	1,22ms

Doba polymerizácie (doba osvitu) bola až 210 minút, avšak po asi 105 minútach bol signál i napriek šiestnástim akumuláciám natoľko zašumený, že nebolo možné pokračovať ďalej vo vyhodnotení výsledkov pre doby polymerizácie väčšie ako 105 minút (u niektorých vzoriek len 90 minút). Výnimku tvorí čas T_2^* určený z pološírky spektrálnej čiary, ktorý bol určený až po 120 minút. Pre presnejšie meranie relaxačného času T_2 by bolo vhodné zvoliť menšie hodnoty parametra T_E v sekvencií spinového echa, nakoľko v tomto meraní boli pre T_E väčšie ako približne 12 ms úrovne signálu na úrovni šumu pozadia.

³ Δf predstavuje pološírku spektrálnej čiary, jedná sa o hodnotu určenú pri polovičnej úrovni signálu vo frekvenčnej oblasti.

⁴ Half-width označuje metódu určenia T_2^* z pološírky spektrálnej čiary.

6.3.2 Meranie relaxačných časov v gélových elektrolytoch

Zloženie meraných vzoriek je uvedené v tabuľke 2. V ďalšom texte budú vzorky označované podľa koncentrácie NaClO₄ v PC.

Vzorka s koncentráciou 0,5M

Relaxačný čas T_1

Tabuľka 7 Úrovně signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie

		Doba osvitú [min]				
		0	15	30	45	60
T_1 [ms]						
1	S[-]	-13460	-16253	-12868	-7280	-6409
2		-6624	-6467	-6528	4134	3055
3		4263	3129	3653	5041	6934
5		9065	7051	12124	11179	11507
8		20119	19847	17858	15529	14097
10		24857	21753	23282	19431	17929
20		34081	35589	29121	22441	20535
50		37923	31670	30596	23211	18259
		Doba osvitú [min]				
		75	90	105	120	135
T_1 [ms]						
1		-5595	-4116	-3325	-	-
2		4912	5247	5595	-	-
3		8050	7729	6479	-	-
5		11526	11069	9362	-	-
8		14931	11898	10079	-	-
10		13516	11258	9844	-	-
20		13759	11183	11673	-	-
50		17761	9923	10168	-	-

Relaxačný čas T_2

Tabuľka 8 Úrovně signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie

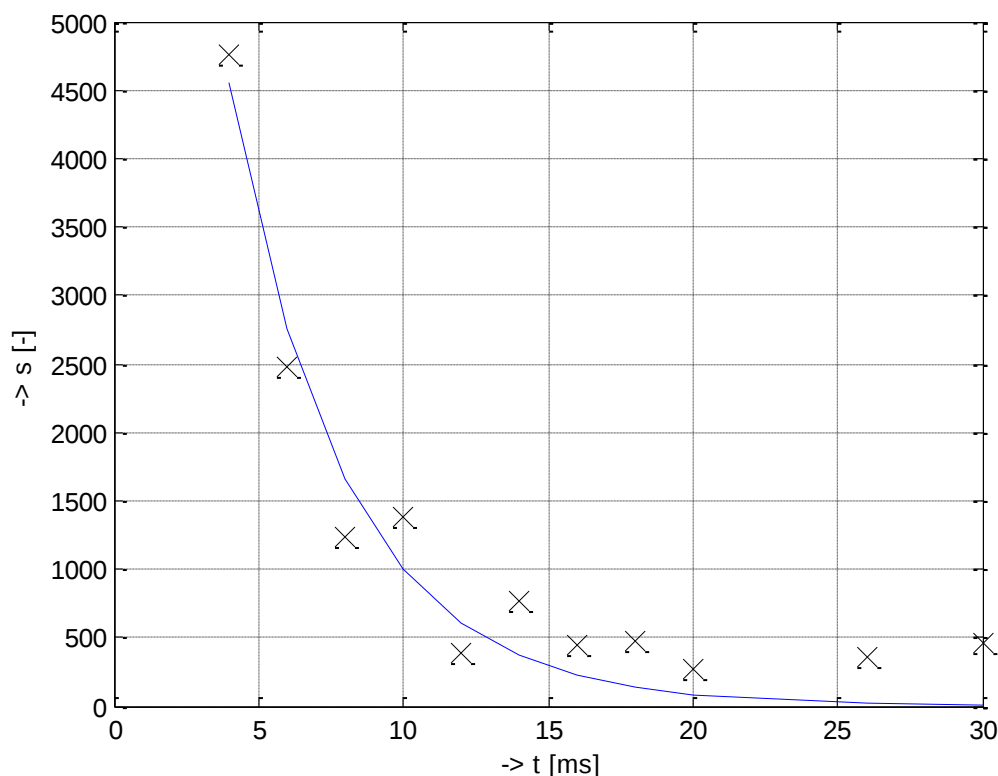
		Doba osvitú [min]				
		0	15	30	45	60
T_E [ms]						
4	S[-]	4768	4953	4758	4270	3656
6		2829	2887	2477	1952	1416
8		1511	1610	1235	692	154
10		1735	1666	1386	885	614
12		543	419	392	317	247
14		1030	1048	768	374	320
16		609	502	440	371	162
18		842	790	471	285	284
20		722	520	276	406	281
26		620	570	363	314	89
30		621	624	466	346	280
		Doba osvitú [min]				
		75	90	105 ⁵	120 ⁶	135
T_E [ms]						
4	S[-]	3189	2724	1976	1418	-
6		885	558	290	142	-
8		143	165	186	203	-
10		319	220	189	224	-
12		204	218	158	-	-
14		206	153	180	-	-
16		306	253	-	-	-
18		160	224	-	-	-
20		160	186	-	-	-
26		156	177	-	-	-
30		203	116	-	-	-

⁵, ⁶ Pre väčšie doby echa T_E nemalo pri dlhších časoch polymerizácie zmysel určovať hodnoty maximálnej úrovne signálu, keďže tu už bol signál utopený v šume.

Príklad exponenciálnej aproximácie nameraných dát pre T_2

Preloženie dát aproximujúcou exponenciálou pri určovaní T_1 bolo takmer presné (viz. obr.24). Avšak takýto prípad nenastal pri určovaní T_2 . Namerané dáta vykazovali oproti aproximujúcej exponenciále značnú odchýlku. V nasledujúcich riadkoch sú podané možné vysvetlenia tejto odchýlky.

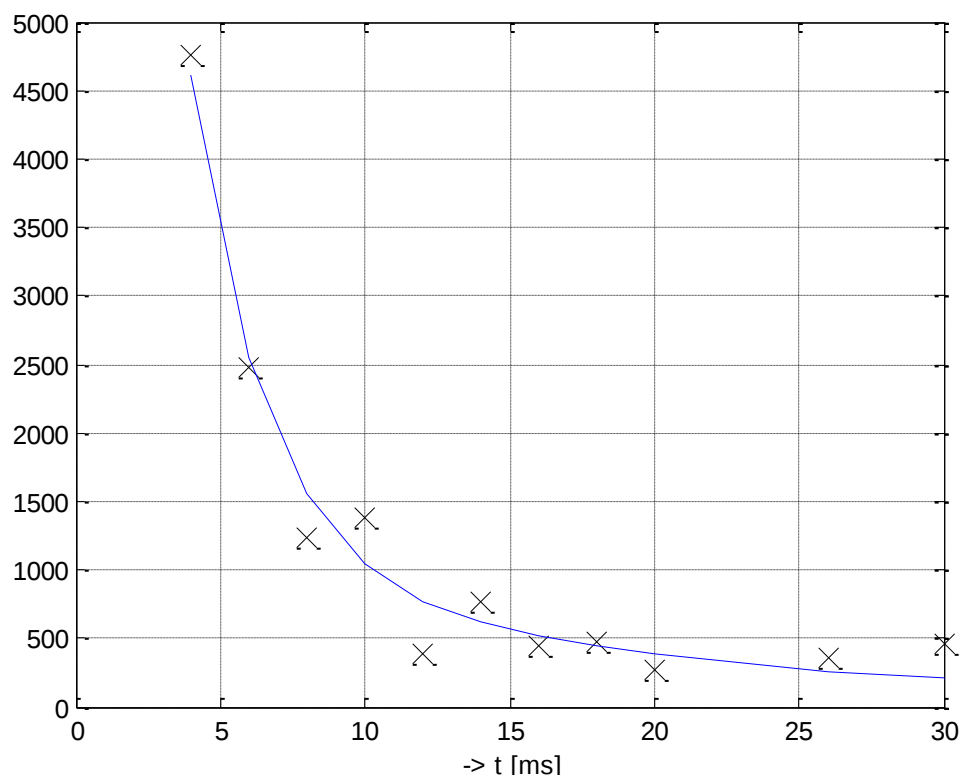
Príklad je graficky zobrazený pre vzorku s koncentráciou 0,5M v dobe tuhnutia 30 minút.



Obr. 28 Aproximácia nameraných dát exponenciálou pre určenie T_2

Namerané dáta neboli vhodne preložené aproximujúcou exponenciálou. Približne rovnaký charakter nameraných dát bol vyhodnotený u všetkých vzoriek v prvej polovici tuhnutia gélu. Takého hodnoty by mohli zodpovedať systematickej chybe v meraní a to je možno dôvodom, prečo pre vzorky na počiatku polymerizácie u metódy Spin-echo neplatilo $T_1 > T_2$.

Takáto odchýlka by mohla byť vysvetlená i iným spôsobom. Konkrétne by sa mohlo jednať o dve exponenciály. To znamená, že v študovanom systéme by sa mohli nachádzať dve skupiny jadier s rôznymi vlastnosťami a teda i rôznymi relaxačnými časmi. Vznik dvoch rôznych skupín jadier by mohol byť podmienený nie úplne rovnomerným tuhnutím vzorku pod UV lampou. Exponenciála s dlhším relaxačným časom by preto mohla zodpovedať tekutejšej časti gélu, pričom exponenciála s kratším relaxačným časom by zodpovedala stuhnutejšej časti gélu. Toto nerovnomerné tuhnutie by mohlo mať pôvod v absorpčných vlastnostiach gélu voči UV žiareniu, keďže vzorky boli osvetľované vo fľaštičkách valcového tvaru.



Obr. 29 Príklad preloženia dát pomocou dvoch exponenciál

Namerané dáta boli v tomto prípade preložené funkciou v tvare súčtu dvoch exponenciál: $M_0^a \left(\exp\left(-\frac{T_E}{T_2^a}\right) \right) + M_0^b \left(\exp\left(-\frac{T_E}{T_2^b}\right) \right)$, kde M_0^a a T_2^a sú počiatočná úroveň signálu a relaxačný čas pre prvú exponenciálu a M_0^b , T_2^b sú hodnoty prislúchajúce druhej exponenciále.

Z obr. 29 je zrejmé, že preloženie nameraných dát súčtom dvoch exponenciál je presnejšie. Avšak i v tomto prípade sú patrné značné odchýlky. Otázne je, do akej miery je takéto preloženie v súlade s fyzikálnou skutočnosťou. Prvá exponenciála je v tomto prípade charakterizovaná relaxačným časom $T_2=2,6\text{ms}$. Pre skupinu jadier zodpovedajúcich tejto exponenciále by platila rovnosť $T_2 < T_1$. Pre druhú exponenciálu bol takto získaný relaxačný čas $T_2 = 16,8\text{ms}$. Exponenciála s kratším relaxačným časom by mohla zodpovedať jadrám nachádzajúcim sa v rýchlejšie tuhnúcej časti gélu, naproti tomu exponenciála s dlhším relaxačným časom jadrám v pomalšie tuhnúcej časti gélu. Takto získaný relaxačný čas T_2 je teda určený pre všetky vzorky pri všetkých dobách polymerizácie. Následne je v grafickom vyhodnotení pri každej vzorke porovnaný s relaxačným časom T_2^* a s časom T_2 získaným spôsobom podľa obr. 28, teda jednou exponenciálou.

Tabuľka 9 Prehľad relaxačných časov pre vzorku s koncentráciou 0,5M

Doba osvitu [min]	T_1 [ms] (IR)	T_2 [ms] (Spin Echo)	T_2 [ms] (2 exp.) ⁷	Δf [Hz]	T_2^* [ms] (Half-width)
0	4,16	5,53	3,02	155	2,05
15	4,41	4,97	2,65	170	1,87
30	3,93	3,98	2,38	186	1,71
45	2,83	2,89	2,08	222	1,43
60	2,59	2,08	1,65	276	1,15
75	2,15	1,59	1,28	310	1,03
90	1,79	1,33	1,05	415	0,77
105	1,79	1,17	0,89	465	0,68
120	-	1,04	0,77	567	0,56

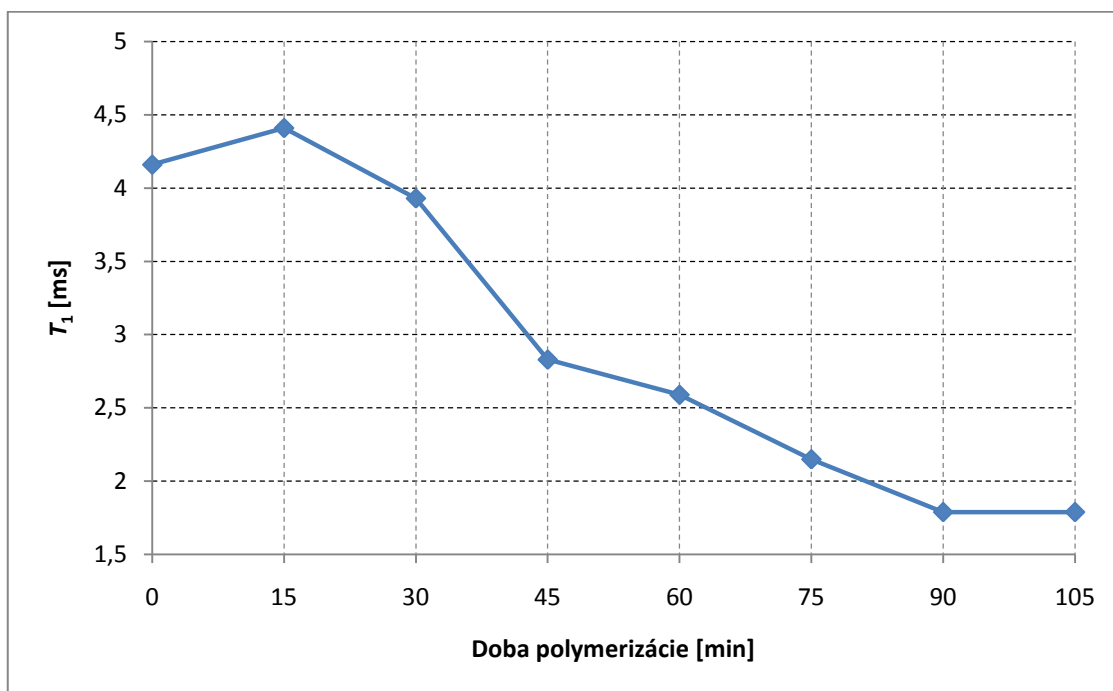
Pokles relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie mohol byť spôsobený poklesom pohyblivosti iónov Na^+ . Tento pokles pohyblivosti je pravdepodobne spôsobený zmenou mriežky gélu v procese polymerizácie (premena kvapalného elektrolytu na gélový).

Podľa vzťahu (51) boli určené hodnoty T_2^* z pološírky spektrálnej čiary, pri zanedbaní vplyvu nehomogenity základného magnetického poľa B_0 môžu byť považované priamo za hodnoty T_2 . Keďže hodnota nehomogenity základného magnetického poľa v dobe merania bola približne 40 Hz, pre menšie doby osvitu s užšou spektrálnou čiarou by zanedbanie nehomogenity predstavovalo značnú chybu merania. Avšak pre väčšie doby polymerizácie s širšou spektrálnou čiarou, by sa relaxačný čas T_2^* mal blížiť skutočnej hodnote T_2 .

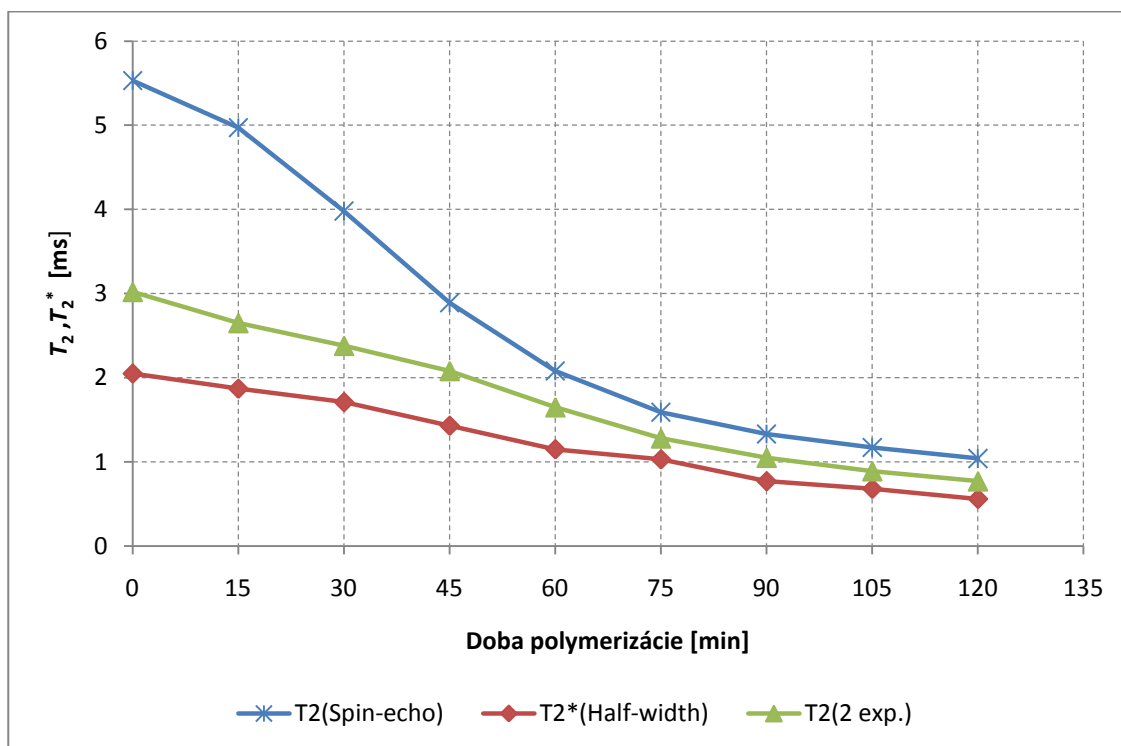
Relaxačný čas T_2 získaný pomocou dvoch exponenciál sa na začiatku polymerizácie značne líšil oproti hodnotám získaných pomocou jednej exponenciály, postupom tuhnutia gélu sa ale k týmto hodnotám blížil. Tento záver by mohol byť výsledkom rovnomernejšieho tuhnutia gélu v druhej polovici merania.

⁷ (2 exp.) predstavuje relaxačnú dobu T_2 získanú preložením meraných dát súčtom dvoch exponenciál

Grafické vyhodnotenie nameraných hodnôt pre vzorku s koncentráciou 0,5M



Obr. 30 Pribeh relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 0,5M vzorky



Obr. 31 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo)(2 exp.) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky s koncentráciou 0,5M

Vzorka s koncentráciou 1M

Relaxačný čas T_1

Tabuľka 10 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie

		Doba osvitu [min]				
		0	15	30	45	60
T_1 [ms]						
1	S[-]	-23874	-22091	-15415	-9011	-3324
2		-10187	-4045	-3940	7882	9008
3		7275	6362	8644	12791	15680
5		23699	24991	21248	19877	19706
8		44882	42914	36146	28074	28516
10		52264	48319	38678	32221	25230
20		62195	64915	47220	30166	29483
50		67396	61023	48575	32724	26131
		Doba osvitu [min]				
		75	90	105	120	135
T_1 [ms]						
1		-4864	-4203	-	-	-
2		8292	8883	-	-	-
3		14082	8078	-	-	-
5		19427	11075	-	-	-
8		17305	11702	-	-	-
10		18957	10700	-	-	-
20		18556	13281	-	-	-
50		21874	11223	-	-	-

Relaxačný čas T_2

Tabuľka 11 Úrovne signálu v závislosti na dobe echa a dobe polymerizácie

		Doba osvitu [min]				
		0	15	30	45	60
T_E [ms]						
4		9829	9847	9098	7838	6658
6		6204	5709	4486	3186	2138
8		2386	2263	1361	880	376
10		3499	3115	1949	1167	508
12		1135	1017	724	564	239
14		2165	1728	1114	556	262
16		1204	971	612	498	233
18		1404	1174	547	400	350
20		1224	1173	553	296	239
26		945	791	513	498	338
30		1230	1000	650	483	207
	S[-]	Doba osvitu [min]				
		75	90	105	120	135
T_E [ms]						
4		5194	3285	1443	556	-
6		881	418	131	152	-
8		413	183	230	151	-
10		379	205	102	226	-
12		231	194	147	203	-
14		204	162	181	-	-
16		146	234	173	-	-
18		144	197	146	-	-
20		269	179	131	-	-
26		218	206	-	-	-
30		227	269	-	-	-

Tabuľka 12 Prehľad relaxačných časov pre vzorku 1M

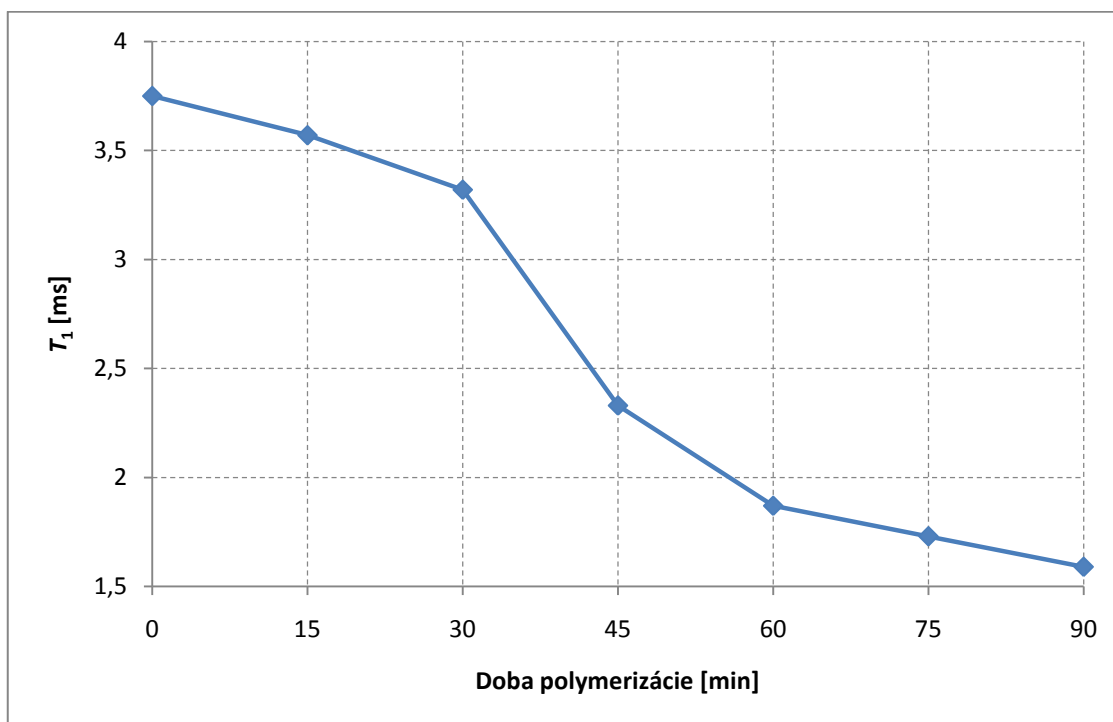
Doba osvitu [min]	T_1 [ms] (IR)	T_2 [ms] (Spin Echo)	T_2 [ms] (2 exp.)	Δf [Hz]	T_2^* [ms] (Half-width)
0	3,75	5,02	2,68	173	1,84
15	3,57	4,33	2,48	177	1,80
30	3,32	3,00	2,08	217	1,47
45	2,33	2,33	1,83	276	1,15
60	1,87	1,73	1,57	342	0,93
75	1,73	1,23	1,15	441	0,72
90	1,59	1,02	0,98	554	0,57
105	-	1,00	0,80	634	0,50
120	-	5,07*	-	-	-

*Pri určovaní T_2 pri dobe osvitu 120 minút, bol už systém jadier v čase $T_E=4\text{ms}$ natoľko zrelaxovaný, že namerané dáta nemôžu byť považované za skutočný priebeh relaxácie. Táto hodnota času T_2 je preto považovaná za neplatnú a nepočíta sa s ňou ďalej vo vyhodnotení.

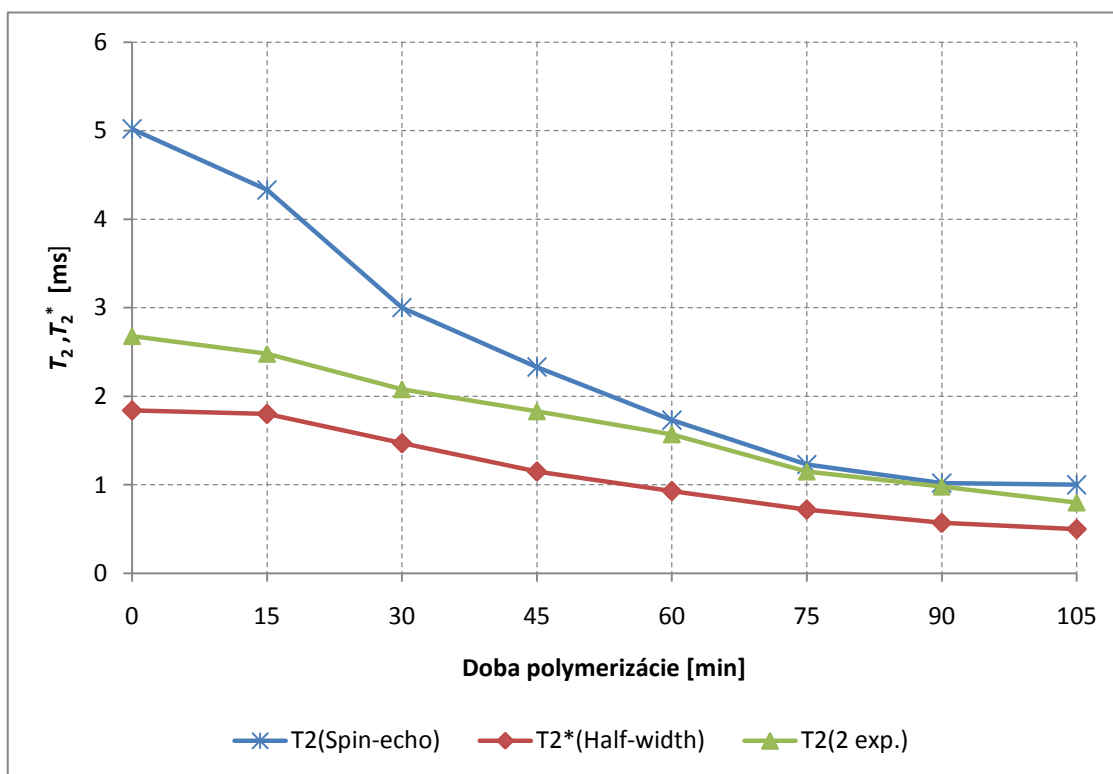
Pozorovaný nárast relaxačných časov v porovnaní s testovacou vzorkou (taktiež koncentrácia 1M) kvapalného elektrolytu bol daný rôznym množstvom jadier vo vzorke. Z rovníc (17) a (19) totiž plynie, že vyššie množstvo relaxujúcich jadier urýchľuje relaxáciu systému (pokles relaxačných časov).

Pre hodnoty T_2 získané pomocou dvoch exponenciál tu platí rovnaký záver ako pri vzorke 0,5M a to, že na začiatku polymerizácie sa T_2 získaný pomocou jednej a dvoch exponenciál značne líšia (až 1,5ms) a počas tuhnutia dochádza postupne k vyrovnaniu.

Grafické vyhodnotenie nameraných hodnôt pre vzorku s koncentráciou 1M



Obr. 32 1 Priebeg relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 1M vzorky



Obr. 33 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky 1M

Vzorka s koncentráciou 1,5M

Relaxačný čas T_1

Tabuľka 13 Úrovne signálu v závislosti na dobe inverzie a dobe polymerizácie

		Doba osvitú [min]				
		0	15	30	45	60
T_1 [ms]						
1	S[-]	-30871	-31377	-13566	-4798	-5067
2		-6262	-6463	9936	15342	10960
3		12360	15639	18850	20564	18605
5		38815	38076	41416	34992	25835
8		60475	58627	49109	39974	29230
10		70222	68739	53641	44957	32008
20		83088	83792	64118	44421	30421
50		85617	82975	61855	43205	27066
		Doba osvitú [min]				
		75	90	105	120	135
T_1 [ms]						
1		-6339	-6757	-	-	-
2		11496	7784	-	-	-
3		13053	9722	-	-	-
5		16715	12459	-	-	-
8		19052	10896	-	-	-
10		16954	12005	-	-	-
20		17923	10260	-	-	-
50		19615	9993	-	-	-

Relaxačný čas T_2

Tabuľka 14 Úrovně signálu v závislosti na dobe echa a dobe polymerizácie

		Doba osvitu [min]				
		0	15	30	45	60
T_E [ms]						
4	S[-]	13347	13478	11671	10018	7739
6		7809	7563	5093	3171	1802
8		2530	2418	1068	791	579
10		4126	3785	2048	1180	437
12		1002	989	560	516	403
14		2371	2234	934	442	294
16		1182	1115	681	343	218
18		1590	1437	590	370	182
20		1297	1137	478	393	364
26		855	708	608	292	340
30		1206	1042	534	291	327
		Doba osvitu [min]				
		75	90	105	120	135
T_E [ms]						
4		5310	2644	765	-	-
6		731	266	188	-	-
8		174	178	175	-	-
10		253	177	194	-	-
12		178	243	212	-	-
14		201	-	-	-	-
16		159	-	-	-	-
18		231	-	-	-	-
20		234	-	-	-	-
26		206	-	-	-	-
30		162	-	-	-	-

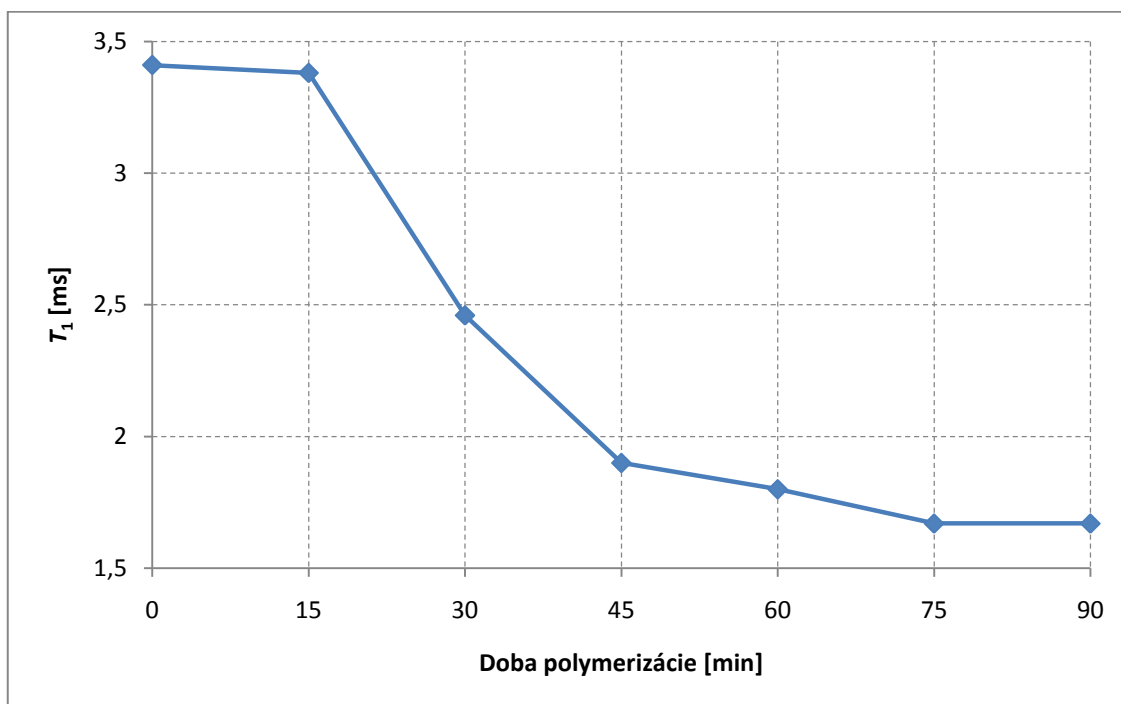
Tabuľka 15 Prehľad relaxačných časov pre vzorku 1,5M

Doba osvitu [min]	T_1 [ms] (IR)	T_2 [ms] (Spin Echo)	T_2 [ms] (2 exp.)	Δf [Hz]	T_2^* [ms] (Half-width)
0	3,41	3,98	2,55	184	1,73
15	3,38	3,67	2,43	192	1,66
30	2,46	2,39	1,94	248	1,28
45	1,90	1,82	1,50	320	0,99
60	1,80	1,45	1,17	423	0,75
75	1,67	1,03	0,88	542	0,59
90	1,67	0,93	0,72	551	0,58
105	-	2,85*	-	600	0,53
120	-	-	-	-	-

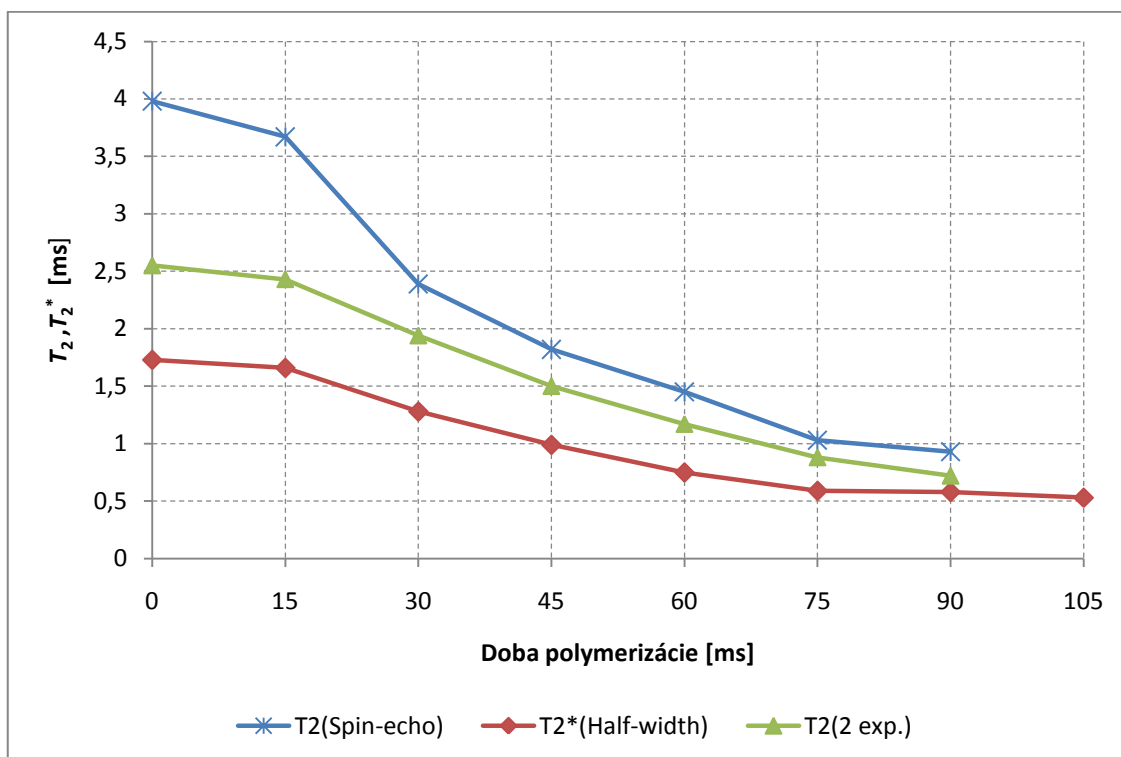
*Pre túto hodnotu platí rovnaký záver ako v predchádzajúcom bode. Pre zvýšenie presnosti merania času T_2 by bolo nevyhnutné voliť T_E už od 1ms. Pre čas tuhnutia väčší ako 60 minút sa ukázali zvolené doby echa väčšie ako 12 ms zbytočne vysoké. Namerané dáta boli u týchto časov pod úrovňou šumu.

So stúpajúcou koncentráciou vzorky síce výkon prijímaného signálu rástol (väčšia hustota jadier), ale výkon šumu rástol rýchlejšie, teda pri vyšších koncentráciách NaClO_4 bol nižší pomer signál/šum, čo znížilo presnosť určovania T_2^* z pološírky spektrálnej čiary pre väčšie časy polymerizácie (viac ako 90 minút) a rovnako pre tieto časy znemožnilo určenie časov T_1 a T_2 .

Grafické vyhodnotenie nameraných hodnôt pre vzorku s koncentráciou 1,5M

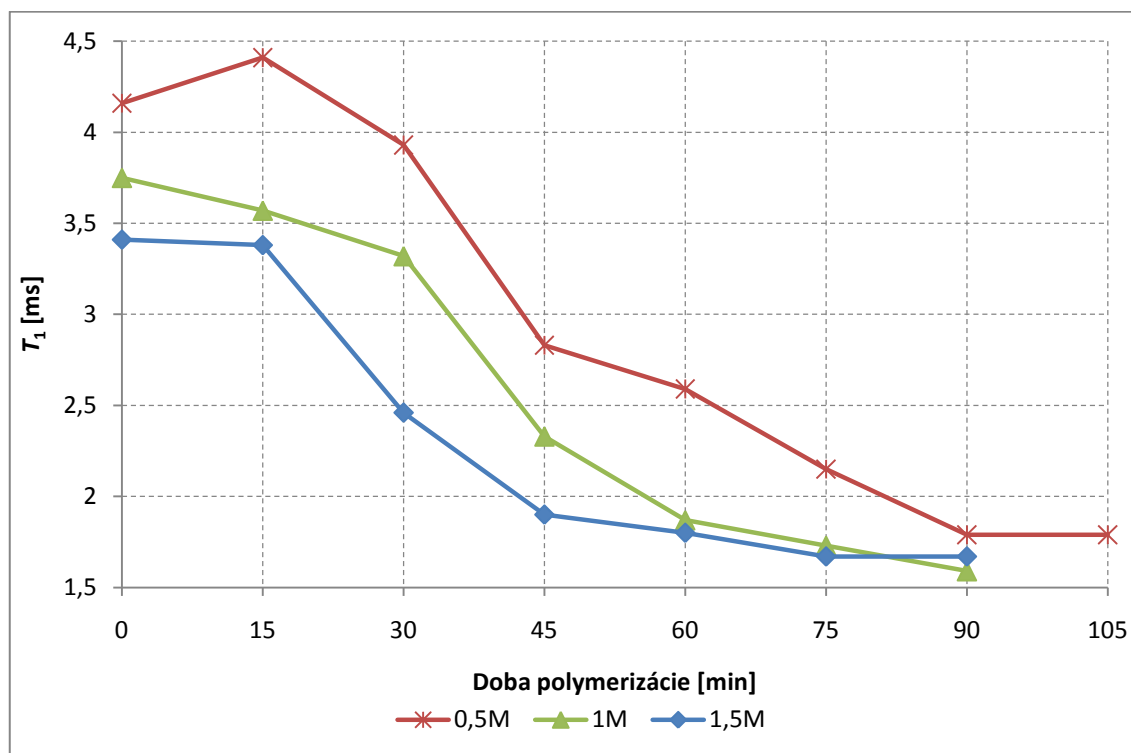


Obr. 34 Pribeh relaxačného času T_1 v závislosti na dobe polymerizácie u 1,5M vzorky



Obr. 35 Porovnanie relaxačných časov T_2 (Spin-echo) a T_2^* v závislosti na dobe polymerizácie u vzorky 1,5M

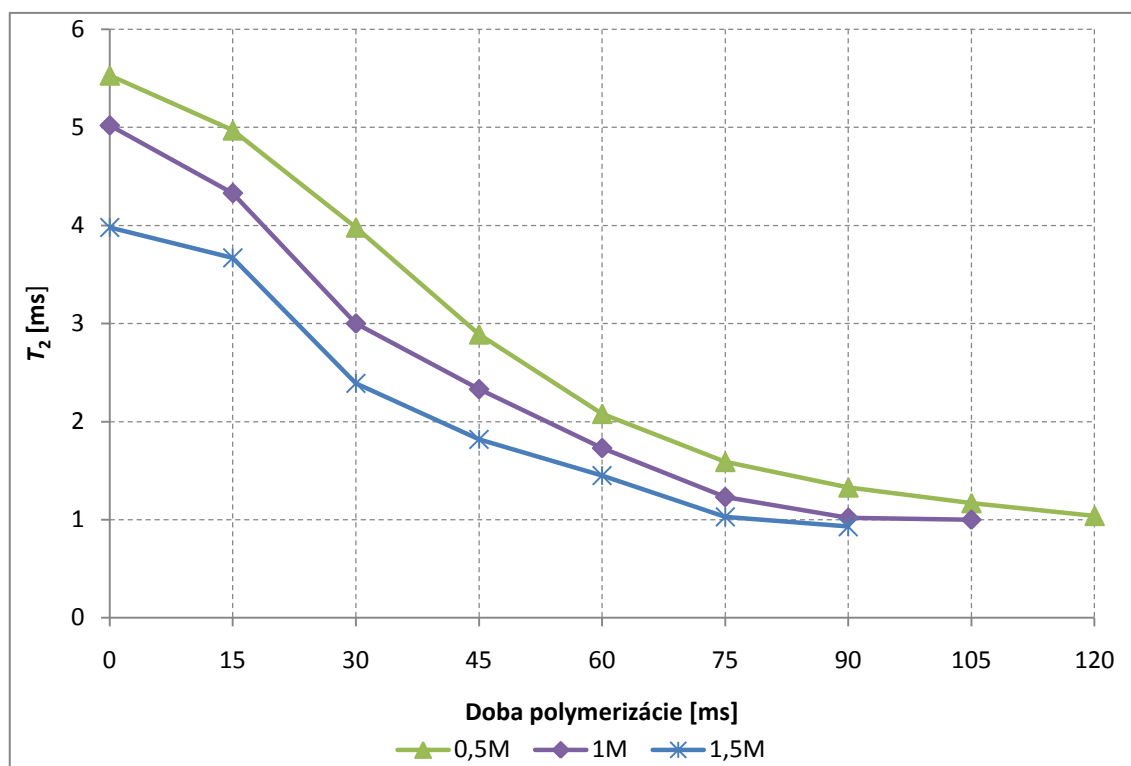
6.3.3 Vyhodnotenie vplyvu koncentrácie soli na rýchlosť relaxácií



Obr. 36 Pribeh relaxačného času T_1 (Inversion recovery) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M)

S narastajúcou dobou polymerizácie dochádzalo k poklesu relaxačného času T_1 u všetkých vzoriek s výnimkou prvého časového intervalu pri vzorke s koncentráciou 0,5M. Tento mierny rast mohol byť spôsobený pomalším nástupom polymerizácie. Skutočnosť, že relaxačný čas T_1 v priebehu polymerizácie klesal by mohla mať fyzikálny základ vo zvyšujúcej sa viazanosti iónov Na^+ na okolie, čo malo za následok pokles pohyblivosti iónov Na^+ počas tuhnutia gélu. Tento pokles pohyblivosti bol pravdepodobne príčinou zmeny frekvencie fluktuácií lokálnych magnetických polí smerom k Larmorovej frekvencii. Transfer energie na mriežku bol tak účinnejší, longitudálny relaxačný čas klesal.

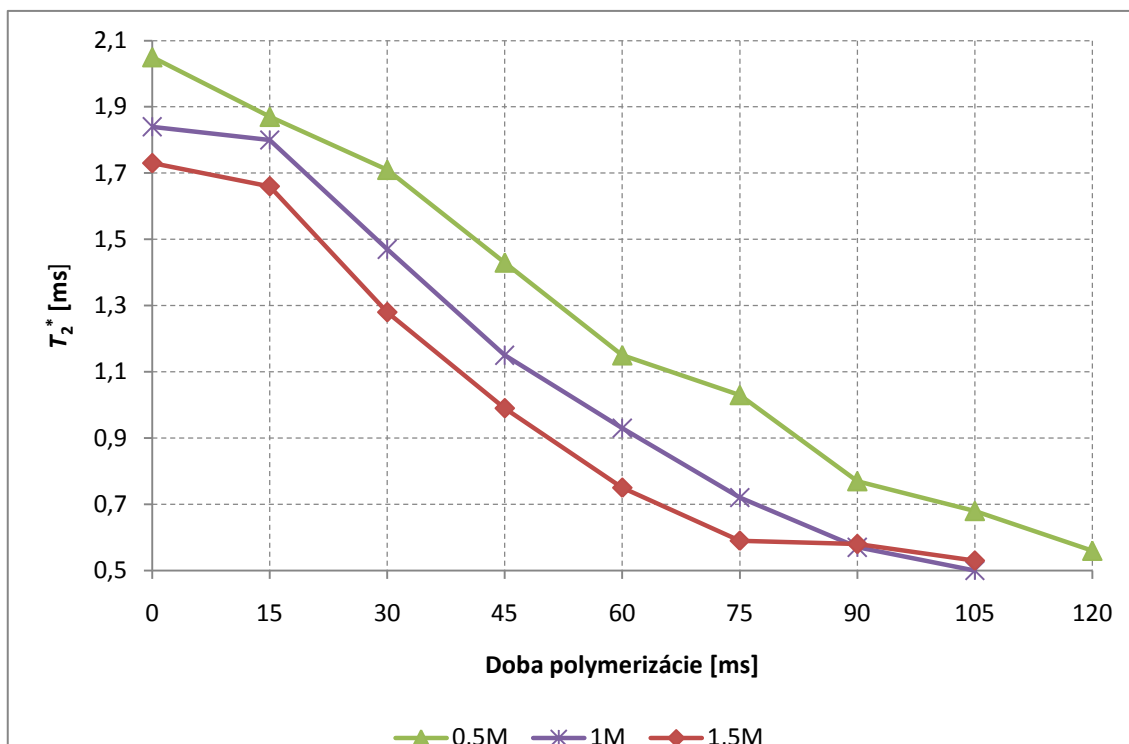
Pokles relaxačného času T_1 so zvyšujúcou sa koncentráciou iónov sodíka vo vzorke, mohol byť spôsobený tým, že väčšie množstvo sodíkových jadier umožnilo rýchlejší prenos energie RF impulzu na mriežku a tým urýchlenie longitudálnej relaxácie. Avšak rovnaký predpoklad ako v predchádzajúcom odstavci sa uplatňuje i tu. Vyššia koncentrácia môže znamenať menšiu pohyblivosť.



Obr. 37 2 Priebeh relaxačného času T_2 (Spin-echo) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M)

Rovnako ako v prípade relaxačného času T_1 tak i pre T_2 platilo, že vyššia koncentrácia vodivej zložky znamenala zrýchlenie relaxačného procesu (zníženie relaxačného času T_2). Avšak o vierohodnosti nameraných údajov pre relaxačný čas T_2 meraný metódou Spin-echo je možné pochybovať, keďže vo väčšine prípadov platilo: $T_2 > T_1$, čo síce nie je fyzikálne vylúčené, ale prakticky dosť nepravdepodobné.

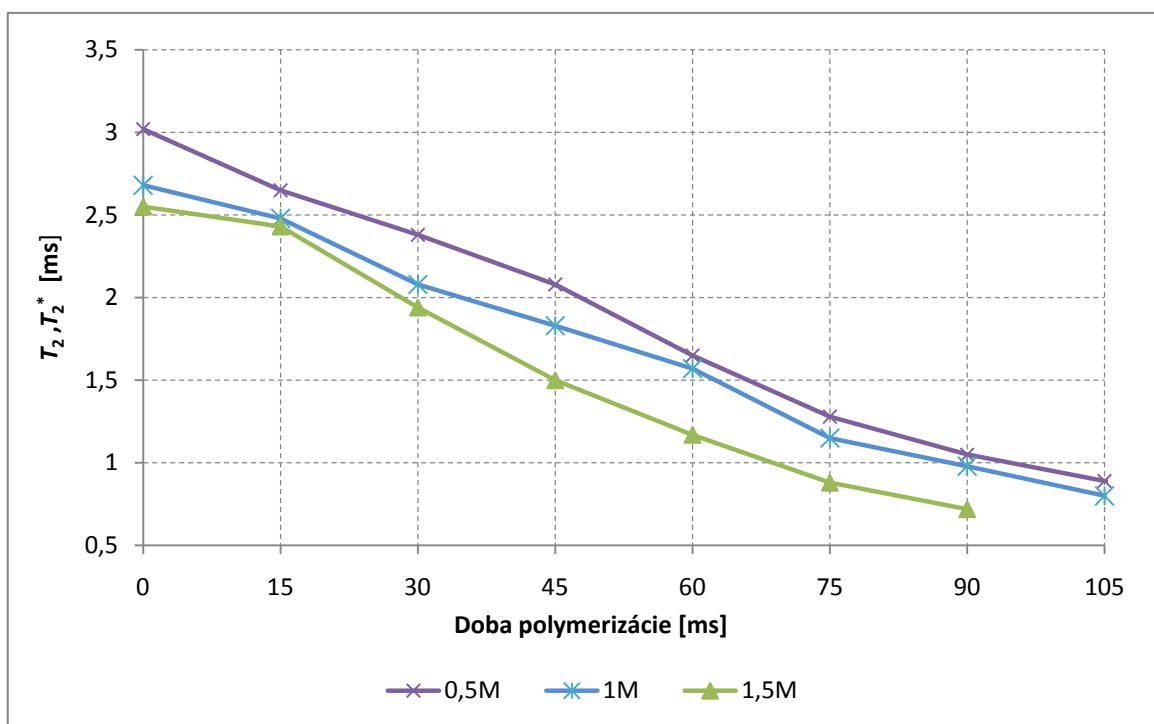
Pozorovaný pokles relaxačného času T_2 (i T_2^*) so stúpajúcou koncentráciou môže byť taktiež vysvetlený prostredníctvom poklesu pohyblivosti iónov Na^+ .



Obr. 38 Priebeh relaxačného času T_2^* (Half-width) v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M).

V prípade vyhodnocovania zmeny relaxačného času T_2^* je charakter závislosti na koncentrácií rovnaký ako v predchádzajúcich prípadoch. Pre dlhšie doby polymerizácie (väčšia pološírka spektrálnej čiary) môžu byť hodnoty T_2^* približne považované za T_2 (nehomogenita základného poľa má na tieto hodnoty menší vplyv).

Pokles relaxačných časov T_2 a T_2^* má pôvod v tuhnutí gélu, keďže s postupným tuhnutím gélu vzniká stabilná molekulová štruktúra, kde sú najprv tvorené polymérne reťazce z monoméru MMA (prostredníctvom iniciátora polymerizácie BEE), následne sú tieto polymérne reťazce vplyvom sieťovadla EDMA pospájané a vytvárajú tak jednu veľkú makromolekulu, ktorá predstavuje celý objem vzorky. Takto vytvorená stabilná molekulová štruktúra podporuje existenciu silných lokálnych magnetických polí, ktoré zapríčiňujú výraznejšiu priestorovú závislosť Larmorovej frekvencie, čím je urýchlená strata fázovej koherencie jadier a tým je skrátený relaxačný čas T_2 (rovnako i T_2^*).



Obr. 39 Priebeh relaxačného času T_2 (Spin-echo) získaný aproximáciou dvomi exponenciálami v závislosti na dobe polymerizácie pre tri rôzne koncentrácie vzorky (0,5M 1M a 1,5M)

Hodnoty relaxačného času T_2 určeného aproximáciou nameraných dát dvomi exponenciálami vykazujú rovnaký charakter ako v predchádzajúcich prípadoch. Opäť so stúpajúcou koncentráciou dochádza k poklesu T_2 . V tomto prípade sú ale získané hodnoty pravdepodobne presnejšie oproti hodnotám získaných aproximáciou jednou exponenciálou, keďže tu bolo lepšie preloženie nameraných dát.

ZÁVER

Úvodné kapitoly práce sa zaoberajú postupne vysvetlením fyzikálneho princípu javu NMR, popisom relaxačných mechanizmov, ku ktorým po vybudení systému spinov pomocou RF impulzu dochádza. Následne sú popísané jednotlivé metódy merania pre určovanie relaxačných časov, pre T_1 sú to Inversion Recovery a Saturation Recovery, pre relaxačný čas T_2 je tu popísaná metóda založená na generovaní spinového echa. Relaxačný čas T_2 môže byť taktiež určený z pološírky spektrálnej čiary Δf . Pre meranie difúzných koeficientov je uvedený popis metódy Pulsed Field Gradient–Spin Echo a následne sú popísané modifikácie tejto metódy pre kompenzovanie vplyvu statického gradientu v heterogénnych materiáloch pomocou troch a štyroch meraní.

V teoretickej časti práce sú ďalej zhrnuté základné vlastnosti a zloženie gélových polymérnych elektrolytov a výsledky predchádzajúcich meraní týchto látok na ÚPT v Brne. V prácach zaoberajúcich sa vlastnosťami gélových elektrolytov boli skúmané gély, u ktorých bola polymerizácia iniciovaná buď homogénnym tepelným iniciátorom AIBN alebo pomocou heterogénneho iniciátora SUPERACRYL. Všetky dostupné práce ukázali, že počas polymerizácie dochádza k poklesu oboch relaxačných časov. Gély obsahujúce tepelný iniciátor AIBN vykazovali nižšiu vodivosť, nakoľko u nich vznikali silnejšie iónové väzby.

Praktická časť práce sa v úvode zaoberala prípravou vzoriek gélových elektrolytov pre meranie (ako referenčná vzorka bol zvolený kvapalný elektrolyt) a následným meraním relaxačných časov T_1 a T_2 v priebehu polymerizácie gélu. Pripravená bola jedna vzorka kvapalného elektrolytu, pre testovanie použitých sekvencií, tri vzorky gélov s rôznymi koncentraciami vodivostnej zložky a rovnakým obsahom ostatných zložiek (MMA, EDMA, PC, BEE). Iniciácia polymerizácie bola uskutočňovaná pomocou UV žiarenia (iniciátor BEE). Ako anorganická soľ (vodivostná zložka) bol zvolený chloristan sodný NaClO_4 . Pre meranie relaxačného času T_1 bola zvolená sekvencia Inversion recovery a relaxačný čas T_2 bol určený pomocou pulznej metódy založenej na generovaní spinového echa a taktiež z pološírky spektrálnej čiary. Polymerizácia vzoriek prebiehala 210 minút, pričom každých 15 minút dochádzalo k meraniu vzoriek, ale pre vyhodnotenie sa uvažovali len dáta s maximálnou dobou tuhnutia 120 minút. Pre dlhšie polymerizačné časy, nízky pomer signál/šum neumožňoval ďalšie vyhodnotenie dát i napriek šestnástim akumuláciám meraného signálu.

Presnosť aproximácie nameraných údajov exponenciálou u relaxačného času T_1 bola pomerne vysoká, avšak u času T_2 určeného metódou Spin-echo boli odchýlky od aproximujúcej exponenciály značné. Navyše pre takto získané hodnoty T_2 v prvej polovici polymerizácie (približne 45 minút) platilo $T_2 > T_1$, čo je veľmi nepravdepodobné (avšak v súlade s prácami [12] a [14]). Z tohto dôvodu boli získané dáta aproximované funkciou v tvare súčtu dvoch exponenciál. Tým došlo k lepšiemu preloženiu nameraných hodnôt aproximujúcou krivkou. Tieto dve exponenciály by mohli zodpovedať dvom skupinám jadier sodíka s rôznymi vlastnosťami. Takéto rozdelenie by mohlo mať fyzikálny pôvod v nerovnomernom tuhnutí gélu. Polymerizácia totiž nemusela byť úplne rovnomerná v celom objeme vzorky. Vplyvom absorbčných vlastností gélu voči UV žiareniu mohlo dochádzať k tomu, že určitá časť gélu tuhla rýchlejšie, tomu by zodpovedal kratší relaxačný čas T_2 a časť vzorky tuhla pomalšie,

teda by bola charakterizovaná dlhším relaxačným časom T_2 . Napriek tomu, že je takéto vysvetlenie možné, je otázne či sa jedná o skutočné pomery v študovanej štruktúre. Druhým vysvetlením veľkého rozptylu nameraných hodnôt by mohla byť totiž systematická chyba merania. Rozdiel medzi T_2 určeným z aproximácie pomocou jednej a dvoch exponenciál bol najvýraznejší na začiatku polymerizácie. V druhej polovici meranie bol rozdiel u niektorých vzoriek takmer zanedbateľný. V prípade, že by sme sa držali vysvetlenia založeného na dvoch skupinách jadier, takýto priebeh by zodpovedal postupnému vyrovnaniu viskozity v celom objeme vzorky. V priebehu merania nedošlo pri väčšine vzoriek k úplnému ustáleniu relaxačných časov, aj keď pozorovaný pokles bol na konci merania už len minimálny.

V priebehu merania dochádzalo k postupnému poklesu oboch relaxačných časov. Výnimku tvorila vzorka 0,5M, kde po 15 minútach osvetľovania bol pozorovaný nárast relaxačného času T_1 . Takýto výsledok mohol byť spôsobený pomalším nástupom polymerizácie u tejto vzorky. Najrýchlejšie tuhli gély medzi 15 a 45 minútami, kde bol zaznamenaný najvýraznejší pokles relaxačných časov.

Pokles relaxačného času T_1 v priebehu tuhnutia by mohol byť vysvetlený znížením pohyblivosti iónov sodíka (zvýšená viazanosť na blízke okolie), keďže postupne dochádzalo k zmene vnútornej štruktúry gélu (zmena kvapalných elektrolytov – gélových elektrolytov). Rovnako i pokles T_2 v priebehu tuhnutia bol spôsobený zmenou vnútornej štruktúry vzoriek. Proces polymerizácie umožnil postupné posilňovanie lokálnych magnetických polí, ktoré sú základom pre účinné spin-spinové interakcie, dochádzalo k rýchlejšiemu rozfázovaniu spinov v transversálnej rovine. Pokles relaxačného času T_1 so zvyšujúcou sa koncentráciou iónov sodíka vo vzorke, mohol byť spôsobený skutočnosťou, že väčšie množstvo sodíkových jadier umožnilo rýchlejší prenos energie RF impulzu na mriežku a tým urýchlilo longitudálnu relaxáciu. Avšak so stúpajúcou koncentráciou mohlo rovnako dochádzať k poklesu pohyblivosti iónov Na^+ . Stúpajúca koncentrácia iónov Na^+ taktiež urýchlila transversálnu relaxáciu (pokles času T_2).

Pre presnejšie určenie T_2 pomocou metódy Spin-echo by bolo potrebné voliť doby echa T_E už od jednej milisekundy, keďže pri počiatočnej hodnote $T_E=4\text{ms}$ bol pri dobe polymerizácie približne nad 105 minút systém jadier natoľko zrelaxovaný, že nebolo možné z takto získaných dát určovať T_2 . Hodnoty T_2^* určené z pološírky spektrálnej čiary je možné pri zanedbaní vplyvu nehomogenity B_0 považovať priamo za T_2 . Toto zanedbanie je možné pre dlhšie polymerizačné časy, keďže tu je šírka spektrálnej čiary dostatočne široká.

Použitie iniciácie polymerizácie UV žiarením ukázalo rovnomernejší priebeh tuhnutia oproti tepelnej iniciácii použitej v práci [12]. Taktiež významným je vylúčenie vplyvu teploty na meranie relaxácií v géloch.

Ďalšie práce by sa mali sústreďovať na meranie difúzných koeficientov v gélových štruktúrach, ktorých meranie v tejto práci nebolo možné. Pre čo možno najpresnejšie vyhodnotenie difúzie je dôležitá dostatočne presná východisková znalosť relaxačných časov. Zaujímavým by tiež mohlo byť skúmanie sodíkových iónov v iných molekulách ako NaClO_4 (napr. NaNO_3). Dôležitým je ale postupné upriamanie pozornosti na štúdium iónov lítia Li^+ v gélových elektrolytoch napríklad v molekule chloristanu lítneho LiClO_4 .

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

B_0 – indukcia statického magnetického poľa

B_0 – veľkosť indukcie statického magnetického poľa

B_1 – indukcia vysokofrekvenčného poľa

b – konštanta udávajúca citlivosť sekvencie k difúzií

BEE – benzoinethylether

c – koncentrácia

D – difúzny koeficient

EDMA – Ethylenglykoldimethakrylát

$f(t)$ – signál v časovej oblasti

f_0 – frekvencia precesie

$F(\omega)$ – spektrum signálu

g – gradient

G – gradientové pole

G_D – difúzny gradient

G_0 – statický gradient

h – Planckova konštanta

$\hbar$ – redukovaná Planckova konštanta

J – difúzny tok

k – Boltzmanova konštanta

M – vektor magnetizácie

M_0 – rovnovážny stav vektora magnetizácie

M_{xy} – transversálna zložka vektora magnetizácie

M_z – vektor magnetizácie v smere osi z

MMA – metylester kyseliny metakrylovej

NaClO_4 – chloristan sodný

n_+ – počet paralelne orientovaných magnetických momentov

n_- – počet antiparalelne orientovaných magnetických momentov

p – spin elementárnej častice

r – polohový vektor

r_s – efektívny polomer molekuly

R – priemer objektu

t – čas
 t_0 – nulový bod
 T – absolútna teplota
 T_1 – relaxačný čas charakterizujúci spin – mriežkovú relaxáciu
 T_2 – relaxačný čas charakterizujúci spin – spinovú relaxáciu
 T_2^* – efektívny relaxačný čas
 T_2^{**} – redukovaný efektívny relaxačný čas
 T_E – doba echa
 T_I – inverzná doba
 T_R – repetičná doba
 ∇ – operátor nabla
 π – Ludolfovo číslo
 η – viskozita
 Δ – vzdialenosť gradientných impulzov
 ΔE – rozdiel energetických hladín
 ΔB – odchýlka statického magnetického poľa
 $\Delta\omega$ – zmena uhlovej frekvencie
 Θ – sklápací uhol
 τ – doba medzi RF impulzmi
 δ – trvanie gradientného impulzu
 Φ – fáza
 δ_D – chyba difúzie v relatívnej miere
 δ_M – chyba stanovenia úrovne MR signálu
 γ – gyromagnetický pomer
 μ – dipólový magnetický moment
 ω_0 – uhlová rýchlosť precesie okolo $\mathbf{B}_0$
 ω_1 – uhlová rýchlosť precesie okolo $\mathbf{B}_1$
FID – signál voľnej precesie
GE – gradientové echo
IR – metóda Inversion Recovery
NMR – nukleárna magnetická rezonancia
PC – Propylénkarbonát
RF – rádiový impulz
SE – spinové echo

SR – metóda Saturation Recovery

PFG – SE – metóda Pulsed Field Gradient Spin – Echo

PFG – SSE – metóda Pulsed Field Gradient Stimulated – Echo

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] WEIS, J., BOŘUTA, P. *Úvod do magnetickej rezonancie*. Bratislava: GOEN, 1998.
- [2] DRASTICH, A. *Tomografické zobrazovací systémy*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2004. 208 s. Skriptum. ISBN 80-214-2788-4.
- [3] MIGLIERINI, M. *Atómová a molekulová spektroskopia*. NMR-prednáška 11, prednášky na Slovenskej technickej univerzite v Bratislave [cit. 2009-10-10]. Dostupné z WWW: http://www.nuc.elf.stuba.sk/bruno/presentations/AMS/11_NMR_2.pdf.
- [4] Výzkumná skupina při LF MU - Princip NMR, [cit. 2009-10-20]. Dostupné z WWW: <http://fmri.mchmi.com>.
- [5] HRABAL, R. Přednášky na Vysoké škole chemicko – technologické v Praze, [cit. 2009-11-08]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/nmr/predmet/predmet.html>.
- [6] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu I*. Brno : Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001, 505 s. ISBN 80-7204-193-2.
- [7] PRICE, W. S. *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I. Basic theory*. Concepts in Magnetic Resonance 9, 1997, s. 299-336 .
- [8] BARTUŠEK, K. *Speciální metody měření difúzních koeficientu metodami nukleární rezonance*. VUTIU, 2007, 21 s. ISBN 978-80-214-3379-3.
- [9] STEJSKAL, E.O., Tanner, J. E. *Spin diffusion measurements: spin echoes in presence of a time-dependent field gradient*. J. Chem. Phys. 42, s. 288.
- [10] BARTUŠEK, K., GESCHIEDTOVÁ, E. *Kompenzace vlivu statického magnetického pole při MR měření difúze*. Elektrorevue 2008/29, 6 s.
- [11] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ J., MIČKA, Z. *Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie*. Chem. Listy 2006/100, s. 133-139.
- [12] VOGNAR, J., MACALÍK, M., ŠPIČÁK, P., VONDRÁK J., NOVÁK, V., KREJZA, O., BARTUŠEK, K. *A study of PMMA based gel electrolytes containing Na⁺ ions by nuclear magnetic resonance*. In *9th ABA Brno 2008*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. 66 – 70.
- [13] VOGNAR, J., BARTUŠEK, K., NOVÁK, V., VONDRÁK J. *Determination of difference of T₂ relaxation time measurements with PMMA based gel electrolytes*. In *9th ABA Brno 2008*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. x – y
- [14] MIKOTOVÁ, E. *Měření relaxačních dob sodíkových iontů pomocí techniky nukleární magnetické rezonance*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 68 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Karel Bartušek, DrSc.

- [15] KRATOCHVÍL, M. *Technologie přípravy aprotických gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 58 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
- [16] KORNFEIL, I. *Měření relaxačních dob technikami NMR*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 64 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Karel Bartůšek, DrSc.