บทที่ 2

หลักการของเอ็นเอ็มอาร์

2.1 สมบัติของนิวเคลียส

นิวเคลียสของอะตอมซึ่งประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน จะประพฤติตัวคล้ายกับก้อนมวลที่มีประจุไฟฟ้าหมุนรอบตัวเอง คือ มีโมเมนตัมเชิงมุมและสปิน และมีโมเมนต์แม่เหล็ก สมบัติเหล่านี้จะขึ้นกับจำนวนของโปรตอน และนิวตรอนที่ประกอบเป็นนิวเคลียสสำหรับธาตุและไอโซโทปของธาตุต่างๆ(Shaw, 1984) ดังแสดงในตารางที่ 2.1

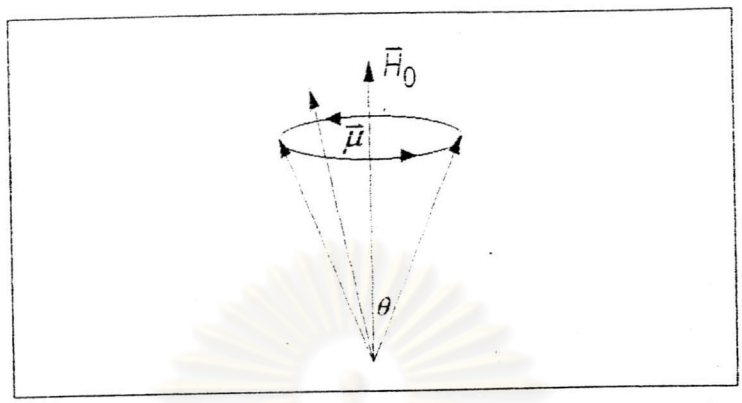
เลขอะตอม	เลขมวลอะตอม	เลขสปินควอนตัม	โมเมนต์แม่เหล็ก	ตัวอย่าง
คู่	คู่	0	ไม่มี	^{12}C, ^{16}O
คู่	คี่	n/2	มี	^{13}C, ^{17}O
คี่	คู่	n	มี	^{14}N, ^{10}B
คี่	คี่	n/2	มี	^{1}H, ^{15}N

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของนิวเคลียสที่ขึ้นกับจำนวนโปรตอนและนิวตรอน

2.2 นิวเคลียสในสนามแม่เหล็กสถิต

พิจารณานิวเคลียสที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก($\vec{\mu}$) วางอยู่ในสนามแม่เหล็กสถิตที่มีขนาดสม่ำเสมอ ($\vec{H}_0$) จะเกิดแรงบิดให้ $\vec{\mu}$ ชี้ขนานกับ $\vec{H}_0$ (Shaw, 1984) ดังรูปที่ 2.1

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 แสดงการหมุนของนิวเคลียสภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กสถิต

แต่เนื่องจากนิวเคลียสมีโมเมนต้มเชิงมุม $\vec{J}$ การตอบสนองจึงเหมือนกับไจโรสโคปที่อยู่ในสนามโน้มถ่วง เกิดทอร์ก(Torque)ในทิศทางตั้งฉากกับ $\vec{\mu}$ และทำให้แกนหมุนของนิวเคลียสหมุนควงรอบแกนที่ขนานกับ $\vec{H}_0$ ทอร์ก($\vec{\tau}$) ที่เกิดขึ้นหาได้จาก

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \qquad \text{.....(2.1)}$$

แต่ $\vec{\tau} = \frac{d}{dt}\vec{J}$ และ $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$

ดังนั้น สมการที่ (2.1) เป็น

$$\vec{\tau} = \frac{d}{dt}\vec{J} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$$

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \vec{\mu}\times\gamma\vec{H}_0 \qquad \text{.....(2.2)}$$

เมื่อ γ คืออัตราส่วนไจโรแมกเนติก(Gyromagnetic Ratio)ของนิวเคลียส

สมการที่ (2.2) อธิบายการหมุนควงของโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก ถ้าสนามแม่เหล็กภายนอกคงที่แล้ว โมเมนต์แม่เหล็กจะแกว่งไปรอบสนามแม่เหล็ก

ภายนอกนั้นด้วยความถี่เชิงมุมคงที่ ความถี่นี้เรียกว่า ความถี่ของการหมุนควงของลาร์มอร์ (Lamor-Precession Frequency) มีค่าเท่ากับ

$$\omega_0 = -\gamma H_0 \qquad \text{.....(2.3)}$$

สมการที่(2.3) เรียกว่า สมการของลาร์มอร์(Larmor Equation) ซึ่งเป็นพื้นฐานที่อธิบายปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์ ความถี่เชิงมุมจะแปรตรงกับสนามแม่เหล็กและอัตราส่วนไจโรแมกเนติก การเกิดกำธรทำได้โดยใส่สนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัดความถี่ ω_0 ทิศตั้งฉากกับ $\vec{H}_0$ จะเกิดการดูดกลืนพลังงานของนิวเคลียสขึ้นโดยทำให้มุมระหว่าง $\vec{\mu}$ กับ $\vec{H}_0$ เพิ่มขึ้น

2.3 ผลจากสนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัด

ในการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ เรากระตุ้นนิวเคลียสให้เกิดกำธรโดยการป้อนพลังงานในรูปของสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุ(radio frequency magnetic filed - RF filed) ปกติสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุจะถูกป้อนเข้าไปในทิศทางที่ตั้งฉากกับ $\vec{H}_0$ สมมุติ $\vec{H}_0$ มีทิศทางในแนวแกน Z สนามแม่เหล็กความถี่วิทยุจะมีทิศทางในแนวแกน X ขนาดของสนามมีค่าเป็น $\vec{H}_x = \hat{i}\, H_x \cos(\omega t)$ ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็น 2 ส่วน คือ

$$\vec{H}_x(t) = \vec{H}_L(t) + \vec{H}_R(t)$$

โดยที่

$$\vec{H}_L(t) = H_1 \left[\hat{i} \cos(\omega t) + \hat{j} \sin(\omega t) \right]$$

$$\vec{H}_R(t) = H_1 \left[\hat{i} \cos(\omega t) - \hat{j} \sin(\omega t) \right] \qquad \text{.....(2.4)}$$

(Slichter, 1963)

เมื่อความถี่ที่ใช้เข้าไปใกล้ความถี่กำธร จะพบว่า มีเพียง $\vec{H}_L(t)$ หรือ $\vec{H}_R(t)$ อันใดอันหนึ่งเท่านั้นที่มีการหมุนตามทิศของการแกว่งกวัดของ $\vec{\mu}$ และมีผลต่อระบบ ซึ่งจะเรียกชื่อเป็น $\vec{H}_1$ ส่วนอีกอันหนึ่งนั้น จะมีผลต่อระบบน้อยมากจนสามารถตัดการคำนวณทิ้งไปได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อพิจารณาผลของทั้งสนามแม่เหล็กสถิตและสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุที่มีต่อสปินแล้ว จากสมการ (2.2) สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \vec{\mu} x \gamma [\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)] \qquad \text{.....(2.4)}$$

ซึ่งเมื่อพิจารณาในกรอบอ้างอิงหมุนแล้วจะเขียนได้เป็น

$$\frac{\delta}{\delta t}\vec{\mu} = \vec{\mu} x \gamma [(\vec{\Omega} + \vec{H}_0) + \vec{H}_1(t)] \; ; \quad \vec{\Omega} = \omega \hat{k} \qquad \text{.....(2.5)}$$

(Slichter, 1963)

เมื่อ $\hat{k}$ เป็นเวคเตอร์หนึ่งหน่วยในแนวแกน Z ในกรอบอ้างอิงหมุน

และเมื่อพิจารณาในกรอบอ้างอิงหมุนที่มีความถี่เชิงมุม ω แล้วจะได้ว่า

$$\vec{H}_1(t) = H_1 \hat{i}$$

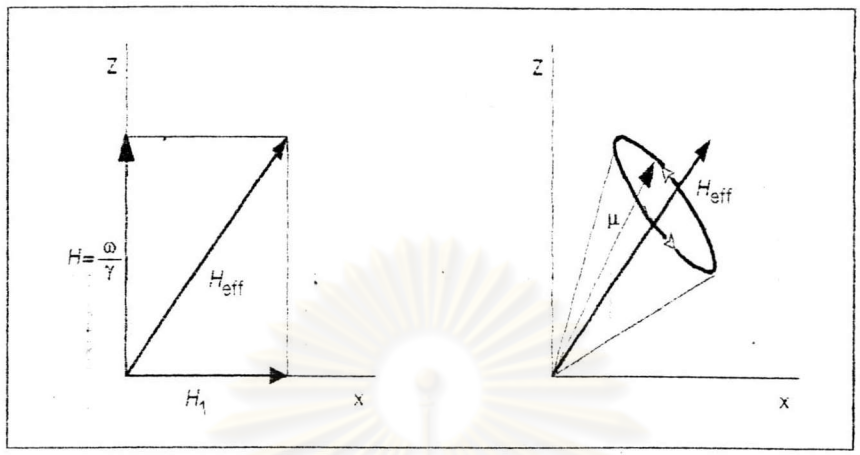
เมื่อ $\hat{i}$ เป็นเวคเตอร์หนึ่งหน่วยในแนวแกน x ในกรอบอ้างอิงหมุน

สนามแม่เหล็กยังผล $\vec{H}_{eff}$ ที่เกิดขึ้นคงที่ทั้งขนาดและทิศในกรอบอ้างอิงหมุน โดย

$$\vec{H}_{eff} = \hat{k}\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right) + H_1 \hat{i} \qquad \text{.....(2.6)}$$

ถ้าสังเกตุการณ์จากกรอบอ้างอิงหมุนพบว่า โมเมนต์แม่เหล็กจะแกว่งกวัดไปรอบๆสนามแม่เหล็กยังผลนี้ด้วยมุมที่คงที่ ดังแสดงในรูปที่ 2.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 แสดงการแกว่งกวัดของโมเมนต์แม่เหล็กไปรอบกรอบอ้างอิงหมุน

ในกรณีทั่วไป เมื่อวางวัตถุในสนามแม่เหล็กสถิต โมเมนต์แม่เหล็กจะแกว่งกวัดไปรอบๆ สนามแม่เหล็กสถิตด้วยมุมคงที่ชั่วระยะเวลาหนึ่ง ในขณะเดียวกัน ด้วยผลของโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ใกล้เคียงและจากสิ่งแวดล้อมอื่นๆ จะทำให้โมเมนต์แม่เหล็กนั้นแกว่งกวัดพร้อมกับการสูญเสียพลังงานไปเรื่อยๆทำให้มุมของการแกว่งกวัดลดลงจนขนานไปกับสนามแม่เหล็กสถิตจากภายนอกในที่สุด

ถ้าเราวางสารตัวอย่างในสนามแม่เหล็กสถิต แล้วรอจนกระทั่งโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ในเนื้อสารนั้นวางตัวขนานกับสนามแม่เหล็กสถิตจากภายนอก จากนั้นป้อนสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุเข้าไปเป็นช่วงระยะเวลา T โดยใช้ความถี่เท่ากับความถี่ของลาร์มอร์

$$\omega = -\gamma H \qquad \text{.....(2.7)}$$

จะพบว่า จากสมการ (2.6) สนามแม่เหล็กยังผลมีค่าเป็น

$$\vec{H}_{eff} = H_1 \hat{i} \qquad \text{.....(2.8)}$$

ซึ่งทำให้โมเมนต์แม่เหล็กกวาดลงมาจากแนวที่ขนานกับแกน Z ในกรอบอ้างอิงหมุนมาตามระนาบ Z-Y ในกรอบอ้างอิงหมุน ทำมุม θ กับแกน Z โดยที่

$$\theta = \gamma H_1 T \qquad \text{.....(2.9)}$$

จากสมการ (2.9) หากเลือกช่วงเวลา T ที่เหมาะสมแล้ว จะบังคับให้มุม θ กวาดลงมาเท่าใดก็ได้ ในกรณี $\theta = \pi/2$ เรียกสัญญาณสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุที่ป้อนเข้าไปว่า พัลส์ 90° (90° pulse) หรือกรณี $\theta = \pi$ เรียกว่า พัลส์ 180° (180° pulse)

2.4 <u>จำนวนสถานะของสปิน</u>

การทดลองเอ็นเอ็มอาร์ เรากำลังตรวจวัดพฤติกรรมของระบบที่ประกอบขึ้นจากนิวเคลียสจำนวนมากที่คล้ายกัน เมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ การกระจายของระดับพลังงานของสปินจะเป็นไปตามกฎของโบลซ์มาน (Boltzman Law) ดังนั้นสำหรับนิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 ซึ่งมีระดับพลังงานสองระดับที่เป็นไปได้ จะมีอัตราส่วนของจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับล่าง (n_l) ต่อจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับบน (n_u) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสมบูรณ์(T) คือ

$$\frac{n_l}{n_u} = \exp\left(\frac{2\mu H_0}{kT}\right) \approx 1 + \left(\frac{2\mu H_0}{kT}\right) \qquad \text{.....(2.10)}$$

(Shaw, 1984)

k คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มาน(Boltzman Constant)

ค่าประมาณในสมการ (2.10) ใช้ได้ที่อุณหภูมิปกติ และสนามแม่เหล็กปกติ ตัวอย่างเช่น โปรตอนที่ 2.3 เทสลาจะมีจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในสถานะพลังงานระดับล่างมากกว่านิวเคลียสที่อยู่ในสถานะพลังงานระดับบนเพียง 1 ใน 10^5 การดูดกลืนพลังงานของระบบจึงมีได้น้อยมาก เป็นผลให้เทคนิคการวัดแบบเอ็นเอ็มอาร์มีความไวต่ำ

ในสภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ แมกนีไทเซชัน(Magnetization:$\vec{M}_0$) ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของจำนวนนิวเคลียสในสถานะทั้งสองมีค่าเป็น

$$\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0 = \frac{N\mu^2 \vec{H}_0}{kT} \qquad \text{.....(2.11)}$$

(Shaw, 1984)

χ คือ สภาพยอมรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic Susceptibility) และ

N คือ จำนวนนิวเคลียสทั้งหมด

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT} = \frac{N\gamma^2\hbar^2}{4kT} \qquad \text{.....(2.12)}$$

ในกรณีทั่วไป χ ของนิวเคลียส N ตัวที่มีสปิน I จะมีค่าเป็น

$$\chi = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT} \qquad \text{.....(2.13)}$$

2.5 <u>ผลทางการผ่อนคลาย</u> (Relaxation Effects)

นิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก จำนวนนิวเคลียสในแต่ละระดับพลังงานจะไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงจำนวนของนิวเคลียสในแต่ละระดับพลังงานเพื่อไปสู่สภาวะสมดุลย์อันใหม่จะเป็นกระบวนการแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล ค่าเวลาคงที่สำหรับกระบวนการนี้เรียกว่า ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซ(Spin-Lattice Relaxation time : T_1) ค่าคงที่อันนี้สะท้อนให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการคัปปลิง (Coupling) ระหว่างสปินและสิ่งแวดล้อมหรือแลททิซ (Lattice) ค่าเวลายิ่งสั้นการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์ก็จะเร็วขึ้นการคัปปลิงก็จะมีมาก โดยทั่วไปแล้วค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซจะอยู่ระหว่าง 10^{-3} ถึง 10^2 วินาทีสำหรับของเหลว (Shaw, 1984)

เมื่อนิวเคลียสตัวหนึ่งมีการเปลี่ยนระดับพลังงานไปอีกระดับหนึ่งจะมีผลเหนี่ยวนำต่อตัวอื่นในการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานลักษณะนี้ถ้านิวเคลียสทั้งสองเปลี่ยนสถานะพลังงานสลับกันจะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกันเกิดขึ้น กระบวนการนี้ไม่ทำให้พลังงานของระบบเปลี่ยนแปลงดังกระบวนการสปิน-แลททิซ สำหรับการทดลองแบบพัลส์ การลดลงของสัญญาณเอฟไอดี(Free Induction Decay : FID)

จะขึ้นกับผลอันนี้มาก ค่าเวลาคงที่เนื่องจากผลอันนี้เรียกว่า ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-สปิน (Spin-Spin Relaxation time : T_2) (Shaw, 1984)

2.6 <u>สมการของบลอค</u> (Bloch Equations)

บลอค(Bloch) ได้เสนอสมการขึ้นชุดหนึ่งเพื่ออธิบายปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์เชิงมหภาคในรูปของแมกนีไทเซชัน(Magnetization : $\vec{M}$) เรียกว่า สมการของบลอค(Bloch Equation) ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ได้ดีสำหรับของเหลวและก๊าซ สมการของบลอคสามารถเขียนแยกตามแกนพิกัดฉาก ได้ดังนี้

$$\frac{d}{dt}\vec{M}_z = \left(\frac{\vec{M}_0 - \vec{M}_z}{T_1} \right) + \gamma \left(\vec{M} \times \vec{H} \right)_z \qquad \text{.....(2.14)}$$

$$\frac{d}{dt}\vec{M}_x = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{H} \right)_x - \frac{\vec{M}_x}{T_2} \qquad \text{.....(2.15)}$$

$$\frac{d}{dt}\vec{M}_y = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{H} \right)_y - \frac{\vec{M}_y}{T_2} \qquad \text{.....(2.16)}$$

(Slichter, 1963)

ชุดของสมการของบลอค แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงต่อเวลาของแมกนีไทเซชันในแกนต่างๆ ($\vec{M}_x$, $\vec{M}_y$, $\vec{M}_z$) โดยถือเอาแกน z เป็นแกนที่ขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็กสถิต $\vec{M}_0$ คือ แมกนีไทเซชันที่สภาวะสมดุลย์ เทอม $\gamma \left(\vec{M} \times \vec{H} \right)$ เกิดจากทอร์กของสนามแม่เหล็กที่มีต่อ $\vec{M}$

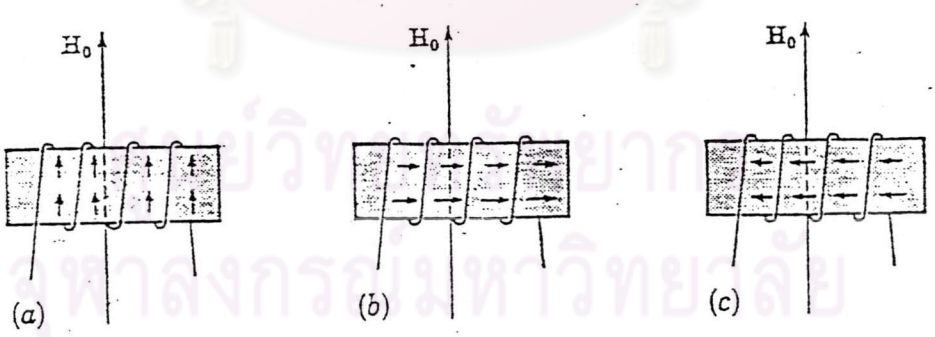
T_1 คือ ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซ เป็นค่าคงที่ที่กำหนดอัตราในการลดลงของแมกนีไทเซชันตามแกน z เนื่องจากการสูญเสียพลังงานให้กับสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุที่มีผลเฉพาะแกน z บางครั้งจึงเรียกค่าคงที่นี้ว่า ค่าเวลาผ่อนคลายตามยาว (Longitudinal Relaxation Time)

T_2 คือ ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-สปิน เป็นค่าคงที่ที่กำหนดอัตราการลดลงของแมกนีไทเซชันในระนาบ xy เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างกันของนิวเคลียสเป็นลักษณะของการแลกเปลี่ยนพลังงานกันโดยไม่มีการสูญเสียพลังงานของระบบ แต่ผลทำให้มีการกระจายของเฟส(Phase)ของ

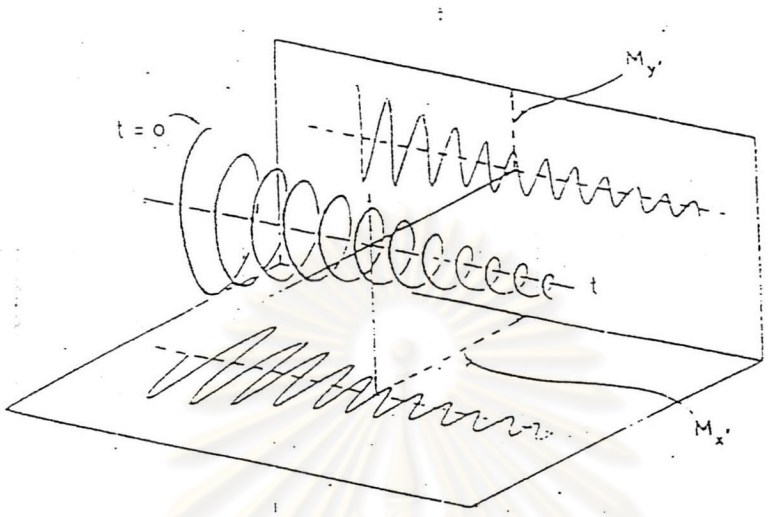
โมเมนต์แม่เหล็กในระบบ บางครั้งเรียกค่าคงที่นี้ว่า ค่าเวลาผ่อนคลายตามขวาง(Transverse Relaxation Time)

2.7 <u>เอ็นเอ็มอาร์แบบพัลส์</u> (Pulsed NMR)

การทดลองแบบพัลส์ สารที่จะทำการทดลองจะถูกบรรจุอยู่ในคอยล์(Coil)ซึ่งอยู่ในตำแหน่งขวางกับสนามแม่เหล็กสถิต ดังรูปที่ 2.3 ที่สภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ แมกนิไทเซชันของสารจะชี้ตามสนามแม่เหล็กสถิต โดยการใส่กระแสไฟฟ้าที่ความถี่กำธรเข้าไปในคอยล์ สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจากสัญญาณไฟฟ้า จะทำให้แมกนิไทเซชันเบนออกจาก $\vec{H}_0$ และหมุนควงด้วยความถี่เชิงมุม γH_0 มุมที่เบนออกจะเป็นไปตามสมการที่ 2.4 เทคนิคคือให้เป็นพัลส์ 90° ในทันทีที่สิ้นสุดพัลส์ผลของการหมุนควงของแมกนิไทเซชัน จะเหนี่ยวนำสัญญาณไฟฟ้าขึ้นในขดลวด ดังแสดงในรูปที่ 2.4 สัญญาณที่วัดได้เรียกว่า สัญญาณเอฟไอดี(FID : Free Induction Decay)

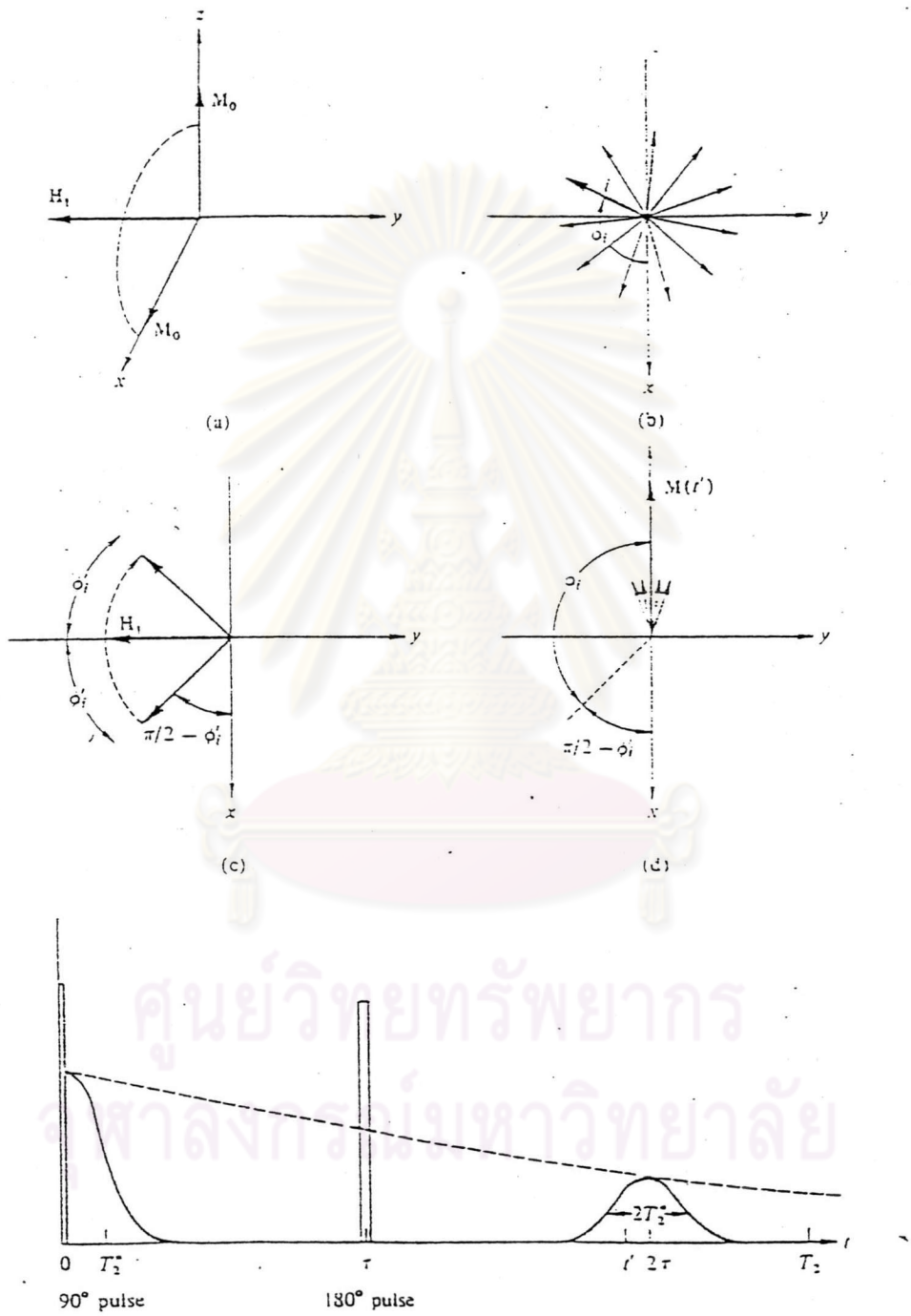


รูปที่ 2.3 (a) แสดงโมเมนต์แม่เหล็กของสารในคอยล์ที่สภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ
(b) และ (c) แสดงโมเมนต์แม่เหล็กเมื่อใส่พัลส์ 90° (Slichter, 1963)



รูปที่ 2.4 แสดงการหมุนควงและการลดลงของแมกนิไทเซชันหลังจากสิ้นสุดพัลส์ (Shaw, 1984)

เทคนิคอีกอันหนึ่งที่นิยมทดลองกันคือ เทคนิคสปินเอกโคแบบฮาม์น(Hahn Spin–echo technique) โดยการกระตุ้นด้วยพัลส์ 90° เพื่อทำให้โมเมนต์แม่เหล็กรวมพลิกจากแนวขนานกับสนามแม่เหล็กสถิตมาตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กสถิต โมเมนต์แม่เหล็กจะเริ่มแยกเฟส(dephase)ออกจากกัน ทำให้สัญญาณเอฟไอดีอ่อนลง เมื่อเวลาผ่านไป T กระตุ้นด้วยพัลส์ 180° เพื่อทำให้โมเมนต์แม่เหล็กพลิกกลับด้านไป 180° หลังจากนั้นโมเมนต์แม่เหล็กจะรวมเฟส(rephase)กันเกิดสัญญาณเอฟไอดีอีกครั้งที่เวลาเท่ากับ $2T$ สัญญาณที่เกิดขึ้น นี้เรียกว่า สปินเอกโค (Spin Echo) ดังรูที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการเกิดสปินเอคโค (Schumarker, 1970)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย