



## บทที่ 2

### หลักการของเอ็นเอ็มอาร์

สำหรับทฤษฎีพื้นฐานต่างๆ ไปที่จำเป็นเพื่อนำไปสู่ความเข้าใจในหลักการเอ็นเอ็มอาร์ นั้น มีรายละเอียดดังที่จะกล่าวในหัวข้อต่อไปนี้

#### การหมุนของนิวเคลียส

เพื่อให้ง่ายแก่การเข้าใจ เราสมมุติว่านิวเคลียสมีขนาดและมีการหมุนรอบตัวเอง เราสามารถพิจารณาการเคลื่อนที่ของประจุรอบจุดศูนย์กลางของนิวเคลียสได้เช่นเดียวกับการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้ารอบวงปิด คือมีโมเมนต์เชิงมุม ( $\vec{L}$ ) และมีโมเมนต์แม่เหล็ก ( $\vec{\mu}$ ) โดยโมเมนต์แม่เหล็ก สามารถพิจารณาในเทอมของกระแสไฟฟ้า  $I$  และพื้นที่วงปิดที่มีกระแสไหล ( $A$ ) ได้ดังนี้ (Shaw, 1984)

$$\mu = I A = qA/T = q\omega \pi r^2 / 2\pi \quad (1)$$

และโมเมนต์เชิงมุม  $\vec{L}$  ที่เกิดจากการหมุนของนิวเคลียส เป็นไปตามสมการ

$$|\vec{L}| = m \omega r^2 \quad (2)$$

โดยที่  $m$  เป็นส่วนของมวลของนิวเคลียส;  $r$  เป็นรัศมีวงโคจร และ  $\omega$  เป็นอัตราเร็วเชิงมุม

จากสมการที่ 1 และสมการที่ 2 โมเมนต์แม่เหล็กมีความสัมพันธ์กับโมเมนต์เชิงมุม ดังนี้

$$\vec{\mu} = q\vec{L}/2m \quad (3)$$

อย่างไรก็ตามแบบจำลองนี้เป็นเพียงเพื่อให้เห็นภาพอย่างง่ายว่าถ้านิวเคลียสมีขนาดและการหมุนรอบตัวเอง จะมีโมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์เชิงมุมเกิดขึ้นและสัมพันธ์กันอย่างไร

ในนิวเคลียสจริง พบว่านิวเคลียสมีสปิน ( Spin Angular Momentum )  $\vec{I}$  และมีโมเมนต์แม่เหล็ก  $\vec{\mu}$  และสัมพันธ์กันโดยสมการ ( ไม่สามารถคิดได้ง่ายๆ ว่านิวเคลียสหมุนรอบตัวเอง )

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (4)$$

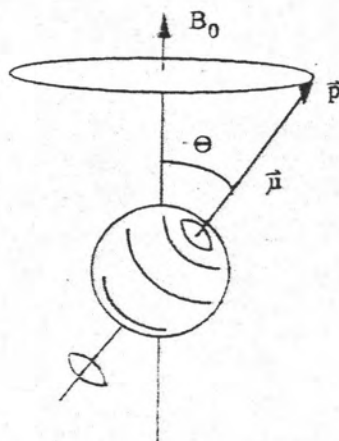
$\gamma$  เรียกว่า อัตราส่วนแมกนีโตไจริก (Magnetogyric Ratio or Gyromagnetic Ratio) ซึ่งมีค่าเฉพาะสำหรับแต่ละนิวเคลียส

#### นิวเคลียสในสนามแม่เหล็กสถิต

นิวเคลียสมีสมบัติเป็นไดโพล (dipole) เมื่อวางอยู่ในสนามแม่เหล็กสถิตสม่ำเสมอ  $\vec{B}_0$  จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสกับสนามแม่เหล็กโดยมีพลังงานเกิดขึ้นตามสมการ

$$E = (-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0) \quad (5)$$

พิจารณานิวเคลียสเสมือนแท่งแม่เหล็กอย่างง่ายที่มีโมเมนต์เชิงมุม นิวเคลียสจะไม่อยู่ในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  แต่จะหมุนควงรอบ  $\vec{B}_0$  ด้วยมุม  $\theta$  การหมุนควงนี้เรียกว่า การหมุนควงลาร์มอร์ (Larmor Precession) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งสอดคล้องกับการหมุนควงของใจโรสโคปในสนามโน้มถ่วงของโลก



รูปที่ 2.1 การหมุนควงของนิวเคลียสภายใต้อิทธิพลของสนามภายนอก

เนื่องจากมีทอร์ก  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$  กระทำและจากหลักฟิสิกส์เบื้องต้น

$$\vec{\tau} = d\vec{L}/dt \quad (6.1)$$

$$\therefore d\vec{L}/dt = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (6.2)$$

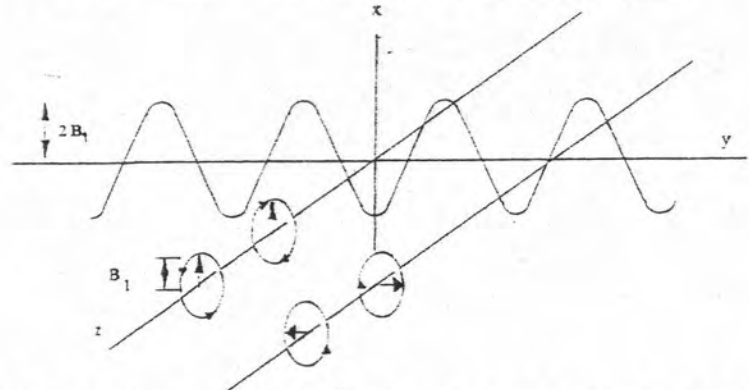
$$d\vec{\mu}/dt = (\vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0) \quad (6.3)$$

ดังนั้นการหมุนควง (precession) มีความถี่เชิงมุม (Angular Frequency) เป็น

$$\omega = \gamma B_0 \quad (7)$$

สมการที่ (7) เป็นสมการพื้นฐานที่บรรยายปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์ เรียกสมการนี้ว่า สมการของลามอร์ (Lamor equation) ซึ่งจากสมการความถี่ในการหมุนควงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับอัตราส่วนไจโรแมกเนติก และสนามไฟฟ้าสถิต

ขณะที่นิวคลีไอกำลังหมุนรอบสนามแม่เหล็กสถิต  $\vec{B}_0$  ด้วยความถี่ลาร์มอร์ การกระตุ้นให้เกิดเรโซแนนซ์ทำได้โดยการให้สนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_1$  หมุนรอบสนาม  $\vec{B}_0$  ที่อยู่ในแนวแกน z เมื่อความถี่ในการหมุนของ  $\vec{B}_1$  เท่ากับ  $\gamma B_0$  ตามสมการที่ 7 เรโซแนนซ์จะเกิดขึ้นโดยนิวเคลียสจะดูดกลืนพลังงานจากสนาม  $\vec{B}_1$  และจะหมุนควงรอบ  $\vec{B}_0$  ด้วยมุม  $\theta$  ที่โตขึ้น การให้สนาม  $\vec{B}_1$  ทำได้โดยให้สนามที่ กำลังออสซิลเลตในทิศทางที่ต้องการเช่นในแนวแกน x ในระนาบ x y แสดงในรูปที่ 2.2 สนามโพลารไรซ์ตามเส้นสามารถแยกออกได้เป็นสององค์ประกอบหมุนในทิศตรงข้ามกัน โดยองค์ประกอบที่กำลังหมุนในทิศตรงข้ามกับการหมุนควงของนิวเคลียสจะไม่มีผลต่อนิวเคลียส



รูปที่ 2.2 แสดงการแยกของสนามที่กำลังออสซิลเลตตามเส้นเป็น 2 องค์ประกอบ

พิจารณาเอ็นเอ็มอาร์ในเชิงกลศาสตร์ควอนตัม

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เป็นการพิจารณาเอ็นเอ็มอาร์โดยไม่ได้กล่าวถึงพลังงานที่ต้องใช้ในการกระตุ้นหรือความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนสถานะจากการดูดกลืน เพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้นจึงกล่าวเพิ่มเติมโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม ได้ดังนี้

เนื่องจากโมเมนต์เชิงมุมมีค่าเป็นควอนตัมและโมเมนต์เชิงมุมในเทอมของ  $\hbar = h / 2\pi$  มีค่าเท่ากับ

$$|\vec{I}| = [I(I+1)]^{1/2} \hbar \tag{8}$$

โดย  $I$  คือเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Spin Angular Momentum Quantum Number) ของนิวเคลียส

พิจารณารนาขนาดของโมเมนต์แม่เหล็กในแนวแกน  $z$  จะได้ว่า

$$I_z = m_z \hbar \quad (9)$$

โดย  $m$  คือเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic Quantum Number) มี  $(2I+1)$  ค่า คือ  $I, \dots, -I$  และการเปลี่ยนของ  $I_z$  เป็นไปตามค่า  $m$  สำหรับโปรตอน  $m$  จะมี 2 ค่าคือ  $1/2$  กับ  $-1/2$  และเมื่อ  $I=0$ ,  $m$  จะเป็นศูนย์ด้วย นิวเคลียสเหล่านี้จะไม่มีอันตรกิริยาแม่เหล็ก ดังนั้นจะไม่เกิดปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์กับนิวเคลียสเหล่านี้ เมื่อนิวเคลียสอยู่ในสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  ฮามิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์ (Hamiltonian Operator) สำหรับอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเขียนได้ดังนี้

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (10)$$

โดยสมมุติให้  $\vec{B}_0$  อยู่ในแนวแกน  $z$  และจากสมการที่ 4 ดังนั้นฮามิลโทเนียนจะมีค่าเป็น

$$H = -\gamma \hbar m_z B_z \quad (11)$$

ทำให้ค่าไอเกน (Eigen Value) มีค่าเป็น

$$E = \gamma \hbar m B_0 \quad (12)$$

เนื่องจาก  $m$  มี  $2I+1$  ค่า นิวเคลียสที่มีสปิน  $1/2$  เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กจึงแยกออกเป็นสองระดับพลังงาน ผลต่างของระดับพลังงานทั้งสองมีค่าเป็น

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (13)$$

รูปที่ 2.3 แสดงระดับพลังงานทั้งสอง ซึ่งเราสามารถพิจารณาในเทอมของโมเมนต์แม่เหล็กที่วางตัวขนานกับสนามแม่เหล็กและด้านสนามแม่เหล็ก โดยพวกที่วางตัวขนานกับสนามแม่เหล็กอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ กว่าแต่มีจำนวนมากกว่า

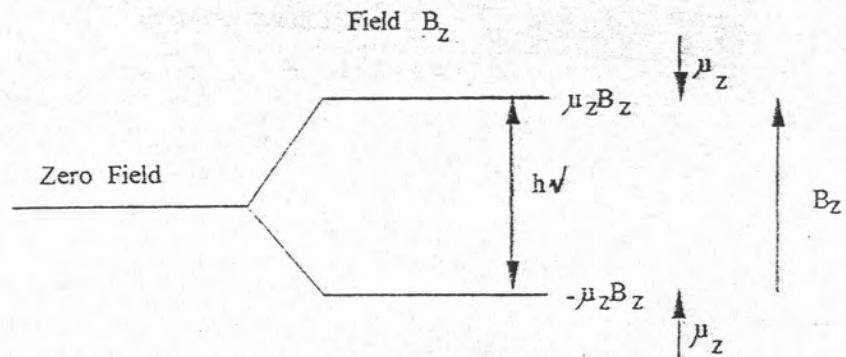
ถ้าให้พลังงานที่มีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานทั้งสอง พลังงานจะถูกดูดกลืนโดยพวกที่วางตัวตามสนามแม่เหล็ก (บางส่วน) รับพลังงานกลายเป็นพวกที่ด้านสนามแม่เหล็กและพวกที่ด้านสนามแม่เหล็ก (บางส่วน) ปลดปล่อยพลังงานกลายเป็นพวกที่ขนานสนามแม่เหล็กและสมการสำหรับการดูดกลืนพลังงานของนิวเคลียสจะมีค่าเป็น

$$\Delta E = \hbar \omega \quad (14)$$

หรือ

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (15)$$

ซึ่งก็คือเงื่อนไขการเรโซแนนซ์ของนิวเคลียส เราจะเห็นว่าสอดคล้องกับการอธิบายโดยใช้กลศาสตร์แบบฉบับคือ ความถี่เรโซแนนซ์ตรงกับ ความถี่ลาร์มอร์



รูปที่ 2.3 แสดงการแยกออกเป็นสองระดับพลังงานของนิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 ในสนามแม่เหล็ก

#### จำนวนสถานะของสปิน

จากหัวข้อที่ผ่านมา เราพิจารณาเฉพาะเพียงนิวเคลียสเดียว แต่ในทางปฏิบัติขณะทำการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ เรากำลังตรวจวัดพฤติกรรมของระบบที่มีหลายนิวเคลียส เมื่อระบบอยู่ในภาวะสมดุลทางอุณหภูมิจการกระจายระดับพลังงานของสปินจะเป็นไปตามกฎของโบลซ์มาน (Boltzman's Law) ดังนั้นสำหรับนิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 จะมีอัตราส่วนจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับล่าง ( $n_1$ ) ต่อจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับบน ( $n_2$ ) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิตามสมการ (T) ดังนี้

$$n_1/n_2 = \exp(2B_0 \mu / kT) \approx 1 + 2B_0 \mu / kT \quad (16)$$

โดย  $k$  คือค่าคงที่ของโบลซ์มาน

จากสมการที่ (16) การกระจายอนุกรมเอ็กโปเนนเชียลจะใช้ถูกต้องกรณีที่อุณหภูมิปกติและ  $B_0$  มีค่าน้อย

### ผลของการผ่อนคลาย (Relaxation Effects)

นิวเคลียสที่มีสปิน  $1/2$  เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กจะมีพลังงานและจำนวนนิวเคลียสในแต่ละระดับพลังงานไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงจำนวนนิวเคลียสเพื่อไปสู่สมดุลใหม่เป็นกระบวนการแบบเอ็กโปเนนเชียล ซึ่งค่าคงที่ของการเข้าสู่สมดุลใหม่นี้เรียกว่า ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ ( Spin - Lattice Relaxation Time :  $T_1$ ) โดยค่าคงที่นี้แสดงถึงประสิทธิภาพของการคับปลิง ( coupling ) ระหว่างสปินกับสิ่งแวดล้อม

ถ้า  $w_1$  และ  $w_2$  เป็นความน่าจะเป็นของการดูดกลืนหรือการปลดปล่อยพลังงานของระดับพลังงานทั้งสอง โดย  $N$  เป็นจำนวนสปินทั้งหมด การเข้าสู่สมดุลสามารถเขียนได้เป็น

$$d n_1 / dt = n_2 W_2 - n_1 W_1 \quad (17)$$

$$d n_2 / dt = n_1 W_1 - n_2 W_2 \quad (18)$$

ที่ภาวะสมดุล

$$d n_1 / dt = d n_2 / dt = 0 \quad (19)$$

ถ้าให้  $n$  เป็นผลต่างของจำนวนนิวเคลียสระหว่างระดับพลังงานทั้งสอง ดังนั้นจะเขียนสมการได้ใหม่เป็น

$$d n / dt = N(W_2 - W_1) - n(W_1 + W_2) \quad (20)$$

หรือ

$$d n / dt = (n_0 - n) / T_1 \quad (21)$$



โดยที่

$$n_0 = N [(W_2 - W_1) / (W_1 + W_2)] \quad (22)$$

และ  $1 / T_1 = W_1 + W_2 \quad (23)$

สมการที่ 21 มีความสำคัญมากในการอธิบายถึงการกลับสู่สมดุล ขององค์ประกอบของแมกนีไทเซชันในแนวแกน z หลังจากที่ถูกรบกวนอาจจะโดยการให้พัลส์แก่ระบบนิวเคลียส

การผ่อนคลายสปิน - สปิน ( Spin-Spin Relaxation ) เกิดจากสนามแม่เหล็กภายใน ( Local Magnetic ) โดยถ้านิวเคลียสหนึ่งมีการเปลี่ยนระดับพลังงานจะเหนี่ยวนำให้อีกนิวเคลียสหนึ่งเปลี่ยนระดับพลังงานด้วย หากในขณะนั้นนิวเคลียสทั้งสองเป็นชนิดเดียวกันและมีระดับพลังงานต่างกันโดยอยู่ใกล้กัน นิวเคลียสทั้งสองสามารถแลกเปลี่ยนพลังงานกันได้โดยไม่ทำให้พลังงานของระบบเกิดการ เปลี่ยนแปลง ความสัมพันธ์ระหว่าง  $T_1$  กับ  $T_2$  อธิบายได้โดยใช้รูปที่ 2.4 ได้ดังนี้ ขณะที่ มีเพียงสนามแม่เหล็กสถิตในแนวแกน z ( $\vec{B}_z$ ) สปินจะหมุนควงรอบ  $\vec{B}_z$  ด้วยเฟสที่ต่างกัน (รูปที่ 2.4a) ดังนั้นค่าเฉลี่ยของ แมกนีไทเซชันบนระนาบ x y มีค่าเป็นศูนย์คือ  $\vec{M}_x$  และ  $\vec{M}_y = 0$  ถ้าให้สนามกระตุ้น  $\vec{B}_1$  ที่ความถี่ลาร์มอร์ของนิวเคลียส การเวโรแนซจะเกิดขึ้นโดยนิวเคลียสจะเริ่มมีเฟสตรงกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.4b ทำให้  $\vec{M}_x$  และ  $\vec{M}_y$  มีค่าเพิ่มขึ้นแต่  $\vec{M}_z$  มีค่าลดลง

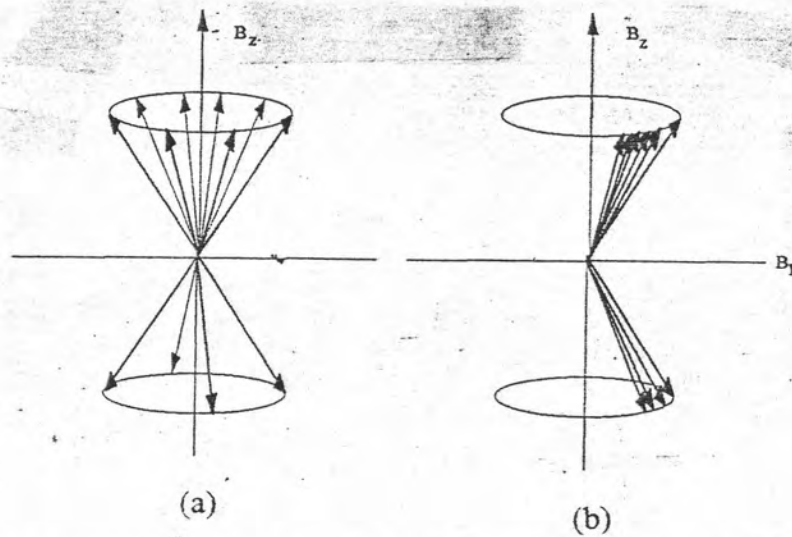
เมื่อหยุดให้สนามกระตุ้น  $\vec{M}_z$  จะกลับสู่ค่าเดิมโดยกระบวนการผ่อนคลายสปิน-แลททิซ การลดลงของแมกนีไทเซชันในระนาบ xy เป็นแบบเอ็กโปเนนเชียลด้วยค่าเวลาคงที่  $T_2$  ซึ่งสอดคล้องกับแต่ละกระบวนการ โดยไม่มีผลกระทบกับพลังงานทั้งหมด ค่าคงที่  $T_2$  สามารถนิยามได้ดังนี้

$$dM_x / dt = -M_x / T_2 \quad (24)$$

และ

$$dM_y / dt = -M_y / T_2 \quad (25)$$

จากสมการที่ 21, สมการที่ 24 และสมการที่ 25  $T_1$  และ  $T_2$  บางที่เรียกว่า ค่าเวลาผ่อนคลายตามยาวและค่าเวลาผ่อนคลายตามขวาง ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 (a) การหมุนของสปินด้วยเฟสที่ต่างกันภายใต้อิทธิพลของสนาม  $\vec{B}_z$

(b) การหมุนของสปินด้วยเฟสที่ตรงกันภายใต้อิทธิพลของสนาม  $\vec{B}_z$  และสนาม  $\vec{B}_1$

### ลักษณะเชิงเส้นของสัญญาณ NMR (The NMR Line Shape)

ลักษณะเชิงเส้นของสัญญาณ NMR จะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่แตกต่างกันออกไป เช่น ขึ้นอยู่กับเครื่องมือที่ใช้วัด หรือเกิดจากผลของการผ่อนคลาย โดยทั่วไปสัญญาณเรโซแนนซ์จะนิยามในเทอมของฟังก์ชัน  $g(\nu)$  ซึ่งมักมีเพียงสองรูปร่างที่พบในการตรวจวัด โดยรูปร่างทั้งสองแสดงในรูปที่ 2.5 ลักษณะสัญญาณแบบแรกเป็นแบบลอเรนซ์เซียน (Lorentzian) ซึ่งฟังก์ชัน  $g(\nu)$  นิยามได้ดังนี้คือ

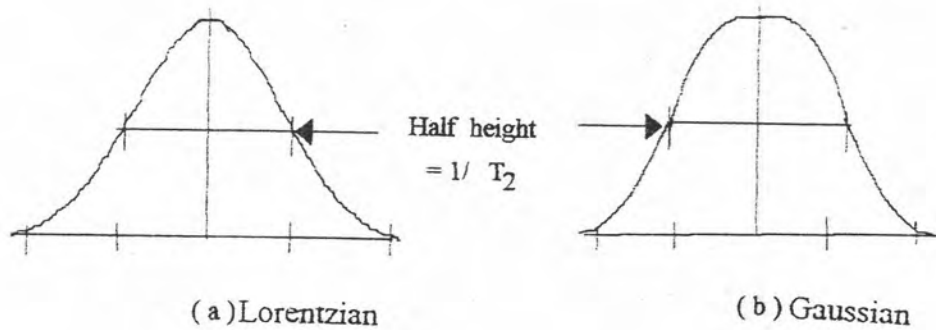
$$g(\nu)_{\text{Lorentzian}} = 1/a [1/(1+(2\pi\Delta\nu/a)^2)] \quad (26)$$

และลักษณะสัญญาณแบบเกาส์เซียน (Gaussian) โดยมีนิยามของฟังก์ชันเป็น

$$g(\nu)_{\text{Gaussian}} = \exp [ -(2\pi\Delta\nu)^2 / a^2 ] \tag{27}$$

ซึ่ง  $\Delta\nu$  คือช่วงกว้างของความถี่โดยมีความถี่เรโซแนนซ์อยู่ตรงกลาง และ  $a$  คือระยะครึ่งความกว้างตรงตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง โดยลักษณะสัญญาณแบบลอเรนซ์เขียนและแบบเกาส์เขียนส่วนใหญ่จะพบในสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวและของแข็งตามลำดับ และจากลักษณะสัญญาณ NMR ระยะครึ่งความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง จะมีความสัมพันธ์กับเวลาผ่อนคลาย สปิน-สปิน ( $T_2$ ) ดังสมการข้างล่างนี้

$$a \cong 1/ T_2 \quad \text{Hz} \tag{28}$$



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะสัญญาณ NMR

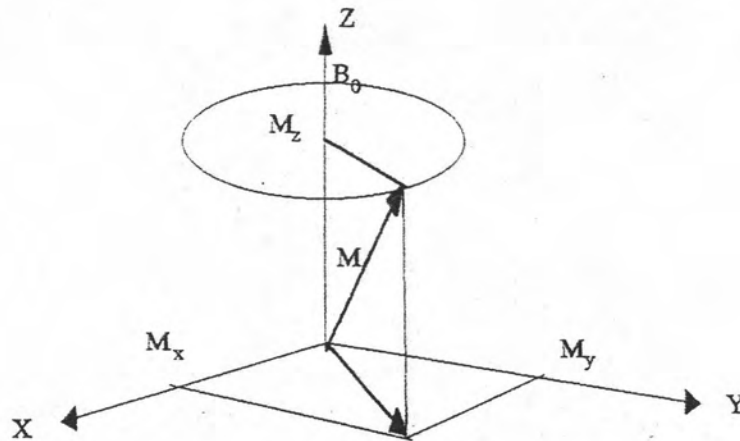
**สมการบลอค (Bloch Equation)**

บลอคได้ใช้ปริมาณเวกเตอร์กับผลรวมสปินของนิวเคลียส ในเชิงมหภาคเพื่ออธิบาย เอนเอ็่มอาร์ โดยเมื่อระบบนิวเคลียสวางอยู่ในสนามแม่เหล็ก ผลรวมโมเมนต์แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร  $M_0$  มีค่าเป็น

$$|\vec{M}_0| = \gamma \hbar (n_2 - n_1) \quad (29)$$

โดยแมกนีไทเซชัน  $\vec{M}_0$  สัมพันธ์กับสภาพรับไว้ได้ของความเป็นแม่เหล็กของวัตถุ ( $\chi_0$ ) และสนามแม่เหล็กสถิต  $\vec{B}_0$  ดังนี้  $\chi_0 = M_0 / B_0$  พิจารณาสถิตแม่เหล็กสถิตตามแนวแกน z แมกนีไทเซชัน  $\vec{M}_0$  สามารถแยกออกเป็นองค์ประกอบดัง แสดงในรูปที่ 2.6 โดยที่ภาวะสมดุลองค์ประกอบในแนวแกน z ของ  $\vec{M}_0$  มีค่าคงที่ดังนี้

$$d M_z / dt = 0 \quad (30)$$



รูปที่ 2.6 แสดงการแยกของแมกนีไทเซชันออกเป็นองค์ประกอบย่อยในสนามแม่เหล็ก  $B_0$

$\vec{M}_{xy}$  จะแปรผันตรงกับ  $\vec{M}_0$  ที่หมุนควงรอบสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  ด้วยความถี่ลาร์มอร์ โดยมีค่าเฉลี่ยเป็นศูนย์ อัตราการเปลี่ยนแปลงของ  $\vec{M}_x, \vec{M}_y$  สามารถเขียนได้เป็น

$$d M_x / dt = \gamma M_y B_0 \quad (31)$$

$$d M_y / dt = -\gamma M_x B_0 \quad (32)$$

พิจารณาสนามแม่เหล็กที่มากกระตุ้น  $\vec{B}_1$  องค์ประกอบในระนาบ x y ขณะที่หมุนควงรอบแกน z เป็นไปตามสมการ

$$(\vec{B}_1)_x = B_1 \cos(\omega t) \quad (33)$$

$$(\vec{B}_1)_y = -B_1 \sin(\omega t) \quad (34)$$

ในขณะที่มีทั้งสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  และ  $\vec{B}_1$  อัตราการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในระนาบ x y จะเป็นดังสมการข้างล่างนี้ (Shumacher, 1970)

$$d M_x / dt = \gamma [M_y B_0 - M_z (B_1)_y] \quad (35)$$

$$d M_y / dt = -\gamma [M_x B_0 + M_z (B_1)_x] \quad (36)$$

$$d M_z / dt = -\gamma [M_x (B_1)_y - M_y (B_1)_x] \quad (37)$$

สำหรับการเข้าสู่สมดุลเดิมขององค์ประกอบของแมกนีไทเซชันมีค่าดังนี้

$$d M_x / dt = -M_x / T_2 \quad (38)$$

$$d M_y / dt = -M_y / T_2 \quad (39)$$

$$d M_z / dt = -(M_z - M_0) / T_1 \quad (40)$$

จากสมการที่ 34 ถึงสมการที่ 40 สมการของบลอคเขียนได้เป็น

$$d M_x / dt = \gamma [ M_y B_z - M_z B_1 \sin \omega t ] - M_x / T_2 \quad (41)$$

$$d M_y / dt = -\gamma [ M_x B_z - M_z B_1 \cos \omega t ] - M_y / T_2 \quad (42)$$

$$d M_z / dt = -\gamma [ M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t - (M_z - M_0) / T_1 \quad (43)$$

พิจารณา NMR ในกรอบอ้างอิงหมุน (NMR In The Rotating Frame)

พิจารณานิเวศลียสที่หมุนควงรอบสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ในแนวแกน  $z$  ด้วยความถี่ลาาร์มอร์ในกรอบอ้างอิงหมุน  $(x', y', z')$  โดยที่

$$x' = x \cos \omega t + y \sin \omega t \quad (44)$$

$$y' = -x \sin \omega t + y \cos \omega t \quad (45)$$

$$z' = z \quad (46)$$

ซึ่งแมกนีไทเซชันสามารถแยกออกเป็นองค์ประกอบได้ดังนี้

$$\vec{M}_0 = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k} \quad (47)$$

โดยการให้สนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_1$  ในแนวแกน x ดังนั้น  $\vec{B}_1 = B_1 \vec{i}$  อนุพันธ์ของ  $\vec{M}$  เทียบกับเวลาสามารถ  
ได้เป็น

$$d\vec{M}/dt_{\text{fix}} = d\vec{M}/dt_{\text{rot}} + \vec{\omega} \times \vec{M} \quad (48)$$

สมการที่ 48 บรรยายถึงพฤติกรรมของแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงหมุนและในกรอบอ้างอิงนิ่งใน  
กรอบอ้างอิงนิ่ง อัตราการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันจะมีค่าเป็น  $\gamma \vec{M} \times \vec{B}_0$  ดังนั้น (Slichter, 1963)

$$d\vec{M}/dt_{\text{rot}} = (\gamma \vec{M} \times \vec{B}_0) - (\vec{\omega} \times \vec{M}) \quad (49)$$

หรือ

$$d\vec{M}/dt_{\text{rot}} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{\text{fic}} \quad (50)$$

โดยการให้การหมุนควงในทิศทาง  $-\omega$  ซึ่งคือ

$$\vec{B}_{\text{fic}} = \vec{B}_0 - (\vec{\omega} / \gamma) \quad (51)$$

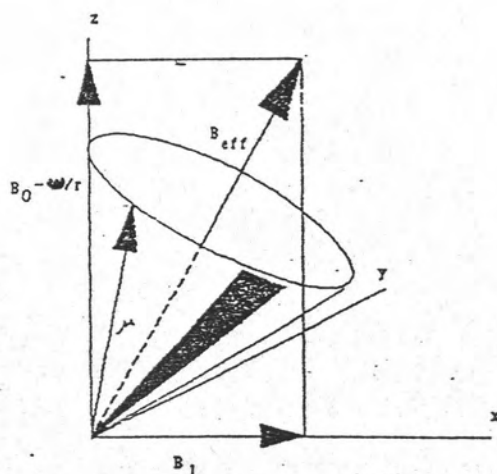
เทอม  $\vec{\omega} / \gamma$  เป็นสนามแม่เหล็กที่เป็นผลมาจากการหมุนของกรอบอ้างอิง โดยถ้ากรอบอ้างอิงหมุนด้วย  
ความเร็วเชิงมุมที่ทำให้  $|\vec{\omega} / \gamma|$  มีค่าเท่ากับ  $B_0$  แล้วสนาม  $\vec{B}_{\text{fic}}$  จะไม่ปรากฏในกรอบอ้างอิงนี้ ดังนั้น  
แมกนีไทเซชันจะไม่หมุนควง โดยจะชี้ตามแนวแกน ซึ่งถ้าให้ผลรวมทางเวกเตอร์ของสนามที่มา  
กระตุ้น ( $\vec{B}_1$ ) กับผลต่างระหว่างสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  มีค่าเป็น  $\vec{B}_{\text{eff}}$

$$|\vec{B}_{\text{eff}}| = [ [B_0 - (\omega/\gamma)]^2 + B_1^2 ]^{1/2} \quad (52)$$

ความหมายของสมการที่ 52 คือในกรอบอ้างอิงหมุน โมเมนต์แม่เหล็กจะหมุนควงรอบสนาม  $\vec{B}_{eff}$  ด้วยความถี่เชิงมุม  $\gamma \vec{B}_{eff}$  โดยรูปที่ 2.7 แสดงสนามยังผลและการเคลื่อนที่ของโมเมนต์แม่เหล็กในกรอบอ้างอิงหมุน

ที่เงื่อนไขของการเรโซแนนซ์ ( $\omega = \gamma B_0$ ) สนามยังผลจะมีค่าเท่ากับ  $B_1 i$  โมเมนต์แม่เหล็กจะหมุนควงและตั้งฉากกับแกน  $B_1 i$  ด้วยความถี่เชิงมุม  $\gamma B_1$  มุมที่เปลี่ยนไปขณะหมุนควง  $\theta$  เขียนได้เป็น

$$\theta = \gamma B_1 t \quad (53)$$



รูปที่ 2.7 แสดงสนามยังผลและการเคลื่อนที่ของโมเมนต์แม่เหล็กในกรอบอ้างอิงหมุน



ผลเฉลยของสมการบลอค (Solution of Bloch Equation)

ในการหาผลเฉลยของสมการบลอคนั้นปกติแล้วจะหาได้ยากมาก แต่ถ้า กำหนด  
เงื่อนไขบางประการเข้าไปจะช่วยให้การหาผลเฉลยทำได้ง่ายขึ้น เงื่อนไขที่ใช้คือค่าความแรงของสนาม  
แม่เหล็กสลับความถี่วิทยุจะต้องมีค่าน้อยมากจนไม่สามารถทำให้เนื้อสารเกิดการอิมตัวขึ้นมาได้นั้นคือ  
 $\vec{B}_1$  ต้องน้อยกว่า  $\vec{B}_0$  มากๆ จะทำให้ได้ผลเฉลยของสมการของบลอคในกรอบอ้างอิงหมุนเป็น

$$M_x = \chi_0(\omega_0 T_2) B_1 (\omega_0 - \omega) T_2 / (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) \quad (54)$$

$$M_y = \chi_0(\omega_0 T_2) B_1 / (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) \quad (55)$$

$$M_z = \chi_0 B_0 (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) / (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2) \quad (56)$$

เมื่อ  $\chi_0$  เป็นสภาพรับไว้ได้ของความเป็นแม่เหล็กของวัตถุ

$\omega_0$  เป็นความถี่ของลาร์มอร์

$\omega$  เป็นความถี่ของกรอบอ้างอิง

ซึ่งจากผลเฉลยในกรอบอ้างอิงหมุนนี้สามารถแปลงไปบนกรอบอ้างอิงนิ่งได้เป็น

$$M'_x = M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t) \quad (57.1)$$

แต่จาก

$$M'_x = \chi B'_x \quad (57.2)$$

จะได้ว่า

$$M'_x = (\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) B'_x \quad (58)$$

จากสมการที่ 54 ถึง 58 จะได้ว่า

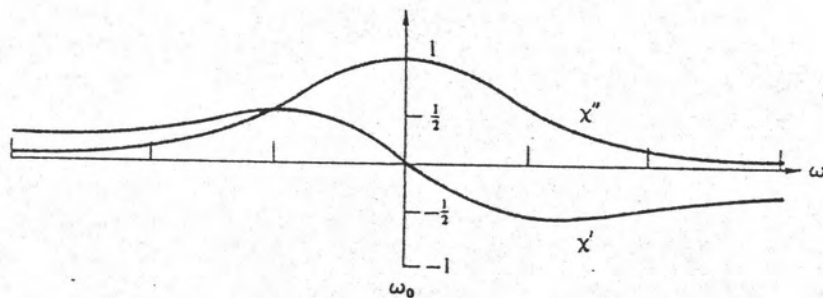
$$\chi' = (\chi_0 / 2) (\omega_0 T_2) B_1 (\omega_0 - \omega) T_2 / (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) \quad (59)$$

$$\chi'' = \chi_0 / 2 (\omega_0 T_2) B_1 / (1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2) \quad (60)$$

จะนิยามสภาพรับไว้ได้ของความเป็นแม่เหล็กเชิงซ้อนได้ว่า

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (61)$$

ซึ่งกราฟของ  $\chi'$  และ  $\chi''$  สามารถเขียนได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กราฟความสัมพันธ์ของสภาพรับไว้ได้ของความเป็นแม่เหล็กกับความถี่ของสนามแม่เหล็กสลับที่ป้อนเข้าไปโดยแกนตั้งอยู่ในหน่วยของ  $\chi_0 \omega_0 T_2 / 2$ , แกนนอนอยู่ในหน่วย  $1/T_2$

ค่า  $\chi''$  นี้จะแสดงถึงการดูดกลืนพลังงานเมื่อป้อนสนามแม่เหล็กสลับความถี่วิทยุเข้าไปผ่านขดลวดที่วนรอบวัตถุ ส่วน  $\chi'$  จะแสดงถึงค่าที่เปลี่ยนไปของความเหนียวนำของขดลวดนั้น

### เอ็นเอ็มอาร์แบบคลื่นต่อเนื่อง

ในการตรวจวัดสัญญาณเอ็นเอ็มอาร์ด้วยเทคนิค cw สารทดลองวางอยู่ระหว่างขั้วแม่เหล็กที่ให้สนามสม่ำเสมอ  $\vec{B}_0$  โดยสารทดลองจะถูกล้อมรอบด้วยขดลวดโดยที่แกนของขดลวดตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก ขดลวดล้อมรอบสารทดลองนี้จะให้สนามอาร์เอฟ  $\vec{B}_1$  อย่างต่อเนื่อง

เมื่อภาวะเรโซแนนซ์เกิดขึ้นนิวเคลียสในสารทดลองจะดูดกลืนพลังงานจากสนามอาร์เอฟ ทำให้ แรงแค้นอาร์เอฟคร่อมขดลวดลดลง แรงแค้นอาร์เอฟนี้จะได้รับการขยายเพื่อแสดงสัญญาณ NMR จากการดูดกลืนอย่างชัดเจน

ในทางปฏิบัติโดยทั่วไปใช้การโมดูเลต (Modulation) สนามแม่เหล็ก  $\vec{B}_0$  ด้วยสนามเอเอฟ (A.F. Field) ความถี่ต่ำโดยผ่านกระแสเอเอฟเข้าไปในขดลวดคู่ที่อยู่รอบขั้วแม่เหล็กผลจากการโมดูเลตสนามเอเอฟนี้จะกวาดผ่านภาวะเรโซแนนซ์อย่างเป็นคาบและเกิดออดิโอ - แอมพลิจูด โมดูเลชัน (Audio Amplitude Modulation ) ของพาหะสัญญาณอาร์เอฟซึ่งภายหลังจะได้รับการขยายสัญญาณออดิโอ และแสดงให้เห็นบนจอออสซิลโลสโคป

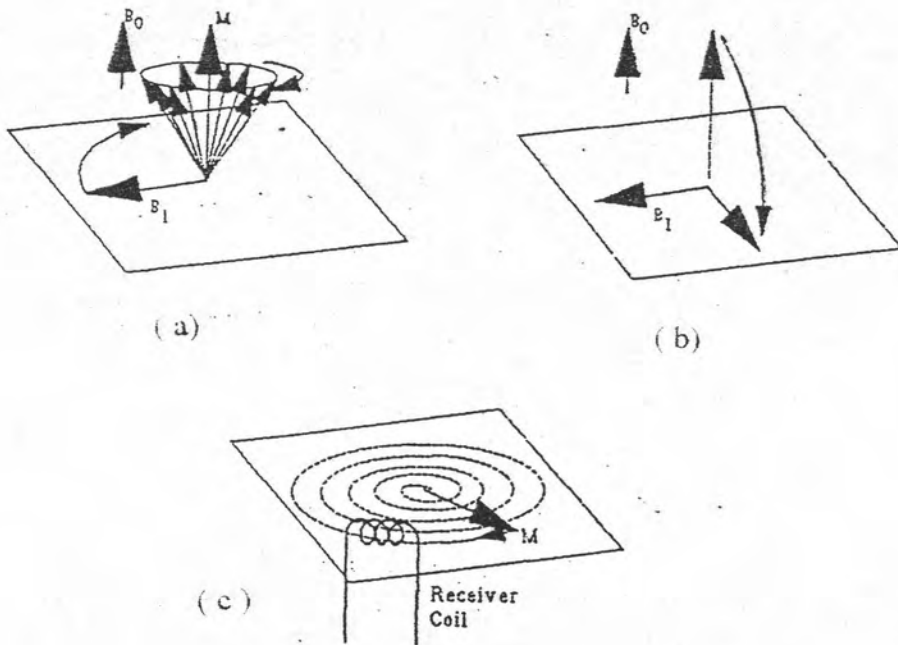
### พัลส์เอ็นเอ็มอาร์

เช่นเดียวกับการทดลองแบบ cw สารที่จะทำการทดลองจะบรรจุอยู่ในคอยล์ (Coil) ซึ่งอยู่ในสนามแม่เหล็กสถิต  $\vec{B}_0$  ในภาวะสมดุลทางอุณหภูมิมักมีไทเซชันของสารจะชี้ตามสนามแม่เหล็กสถิต โดยการให้กระแสไฟฟ้าที่ความถี่เรโซแนนซ์เข้าไปในคอยล์สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะทำให้แมกนีไทเซชัน

เบนออกจาก  $\vec{B}_0$  และหมุนควงด้วยความถี่เชิงมุม  $\gamma\vec{B}_0$  โดยมุมที่เบนไปมีค่าตามสมการที่ 53 เทคนิคพื้นฐาน จะให้กระแสไฟฟ้าเพื่อทำให้แมกนีไทเซชันเบนไป 90 องศาเรียกว่า 90 องศาพัลส์

ในทันทีที่สิ้นสุดการให้พัลส์ องค์ประกอบของแมกนีไทเซชันในระนาบ xy ( $\vec{M}_{xy}$ ) จะเหนี่ยวนำสัญญาณไฟฟ้าขึ้นในคอยล์รับ (Receiver Coil) ซึ่งเป็นสัญญาณอาร์เอฟที่มีความถี่ลาร์มอร์ โดยสัญญาณอาร์เอฟนี้จะได้รับการขยายและตรวจวัดเรียกสัญญาณที่วัดได้ว่า สัญญาณเอฟไอดี

(Free Induction Decay : FID)

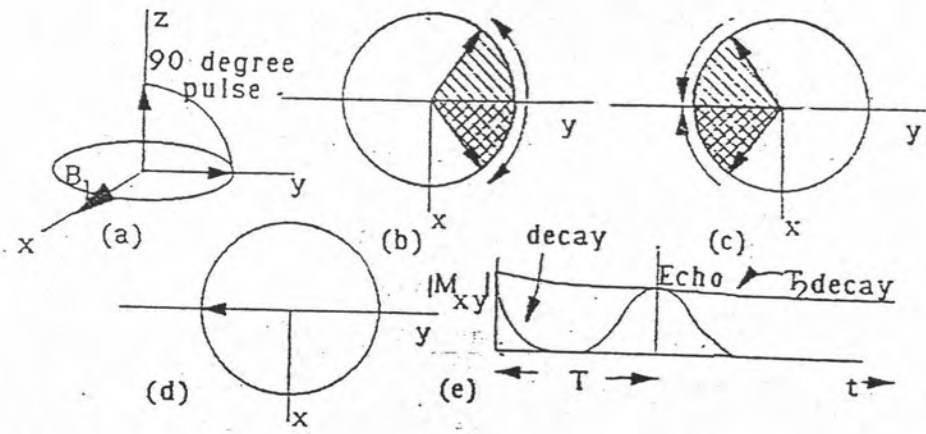


รูปที่ 2.9 แสดงการเกิดสัญญาณ FID

**สปินเอกโค**

พิจารณาแมกนีไทเซชันที่ภาวะสมดุล ในแนวแกน z ในสนามสม่ำเสมอ  $\vec{B}_0$  โดยการให้ 90 องศาพัลส์ แมกนีไทเซชันจะถูกเบนมาอยู่ในแนวแกน y ในกรอบอ้างอิงหมุน หลังจากสิ้นสุดการให้ 90 องศาพัลส์แก่ระบบ แมกนีไทเซชันจะกลับคืนสู่แนวแกน z ดังเดิม องค์ประกอบของแมกนีไทเซชันใน

ระนาบ xy ลดลงโดยมีค่าคงที่ของเวลาเป็น  $T_2$  หากพิจารณาโดยละเอียดจะพบว่า เนื่องจากมีความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กและเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างกันของนิวเคลียส ดังนั้นหลังจากการให้ 90 องศาพัลส์เป็นเวลา T นิวเคลียสเริ่มมีเฟสไม่ตรงกันโดยแต่ละตัวหมุนควงด้วยความถี่ลาร์มอร์ของตัวเอง ทำให้บางตัวช้า บางตัวเร็ว ดังนั้นจะทำให้  $M_{xy}$  ลดลงด้วยค่าเวลาเร็วกว่า  $T_2$  ซึ่งให้เป็น  $T_2^*$  และหากในเวลา  $180^\circ$  องศาพัลส์ถูกให้แก่ระบบ นิวเคลียสตามที่แสดงในรูปที่ 2.10 จะเป็นการเปลี่ยนทิศทางการของเวกเตอร์สปินจาก + ไป - ทำให้นิวเคลียสที่หมุนควงเร็วกว่ากลับมาอยู่หลังนิวเคลียสที่ช้ากว่า ดังนั้นภายในเวลา T วินาทีต่อมา นิวเคลียสเหล่านั้นจะกลับมามีเฟสตรงกันอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า เกิดสปินเอคโค ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (NMR A Perspective on Imaging, 1983) และโดยการให้ 180 องศาพัลส์ทุก ๆ 2 T วินาที จะทำให้สามารถหาค่าของ  $T_2$  ได้ถูกต้องขึ้น



รูปที่ 2.10 แสดงการเกิดสปินเอคโค