หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

หลักการของเอ็นเอ็มอาร์

2.1 สมบัติของนิวเคลียส [1]

นิวเคลียสของอะตอมซึ่งประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน จะประพฤติตัวคล้ายกับก้อนมวลที่มีประจุไฟฟ้าหมุนรอบตัวเอง คือ มีโมเมนต้มเชิงมุมและสปิน และมีโมเมนต์แม่เหล็ก สมบัติเหล่านี้จะขึ้นกับจำนวนของโปรตอนและนิวตรอนที่ประกอบเป็นนิวเคลียสสำหรับธาตุและไอโซโทปของธาตุต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

เลขอะตอม	เลขมวลอะตอม	เลขสปินควันต้ม	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

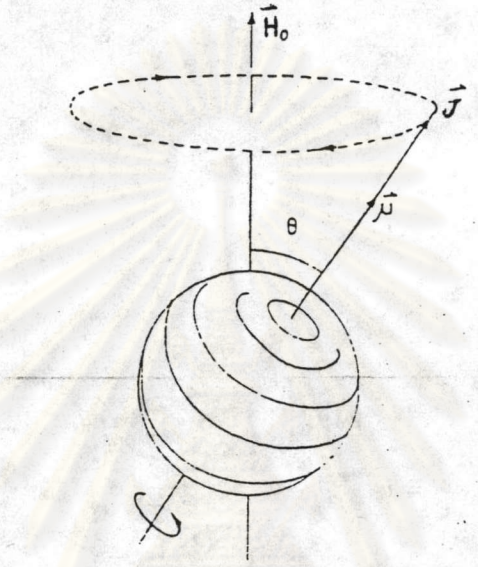
ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของนิวเคลียสที่ขึ้นกับจำนวนโปรตอนและนิวตรอน

นิวเคลียสที่มีเลขสปินควันต้มเป็นศูนย์จะไม่ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ทางเอ็นเอ็มอาร์ขึ้นมาได้ สมบัติทางเอ็นเอ็มอาร์ของนิวเคลียสของธาตุต่างๆแสดงในภาคผนวก ก.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 นิวเคลียสในสนามแม่เหล็กสถิต [1]

พิจารณานิวเคลียสที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก($\vec{\mu}$) วางอยู่ในสนามแม่เหล็กสถิตที่มีขนาดสม่ำเสมอ($\vec{H}_o$) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงการหมุนควงของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กสถิต

จะเกิดแรงบิดให้ $\vec{\mu}$ ชี้ขนานกับ $\vec{H}_o$ แต่เนื่องจากนิวเคลียสมีโมเมนตัมเชิงมุม การตอบสนองจึงเหมือนกับไจโรสโคปที่อยู่ในสนามโน้มถ่วง เกิดทอร์ก(Torque)ในทิศทางตั้งฉากกับ $\vec{\mu}$ และ $\vec{H}_o$ ทำให้แกนหมุนของนิวเคลียสหมุนควง(precress)รอบแกนที่ขนานกับ $\vec{H}_o$ ทอร์ก($\vec{T}$) ที่เกิดขึ้นหาได้จาก

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H}_o \qquad \text{.....(2.1)}$$

ทอร์ก คือ อัตราการเปลี่ยนของโมเมนตัมเชิงมุม(J)

$$\vec{T} = d\vec{J}/dt \qquad \text{.....(2.2)}$$

สำหรับการหมุนควงที่มีความเร็วเชิงมุม $\vec{w}_o$ อัตราการเปลี่ยนโมเมนตัมเชิงมุมจะมีค่าเป็น

$$d\vec{J}/dt = \vec{\mu} \times \vec{H}_o \qquad \text{.....(2.3)}$$

และ $$\vec{J} = \vec{\mu} / \gamma \qquad \text{.....(2.4)}$$

เมื่อ γ คืออัตราส่วนไจโรแมกเนติก(Gyromagnetic Ratio)ของนิวเคลียส ซึ่งเป็นอัตราส่วนของโมเมนต์แม่เหล็กต่อโมเมนตัมเชิงมุม จากสมการที่(2.3) และ (2.4) [2] ได้

$$\vec{w}_o = - \gamma \vec{H}_o \qquad \text{.....(2.5)}$$

สมการที่(2.5) เรียกว่า สมการของลาร์มัว (Larmor Equation) ซึ่งเป็นพื้นฐานที่อธิบายปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์ ความถี่เชิงมุมจะแปรตรงกับสนามแม่เหล็กและอัตราส่วนไจโรแมกเนติก การเกิดเรโซแนนซ์ทำได้โดยใส่สนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัดความถี่ w_o ในทิศตั้งฉากกับ $\vec{H}_o$ การดูดกลืนพลังงานของนิวเคลียสก็จะเกิดขึ้น โดยทำให้มุมระหว่าง $\vec{\mu}$ กับ $\vec{H}_o$ เพิ่มขึ้น

หากพิจารณาปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์ในทางควันตัม นิวเคลียสที่มีเลขสปินควันตัม(I) ถูกวางในสนามแม่เหล็ก(H_o) ระดับพลังงานของนิวเคลียสที่เป็นไปได้คือ ระดับพลังงานของซีมาน(Zeeman Energy)

$$E = -\gamma \hbar H_o m_I \qquad \text{.....(2.6)}$$

เมื่อ $m_I = I , (I-1) , (I-2) ,...,-I$

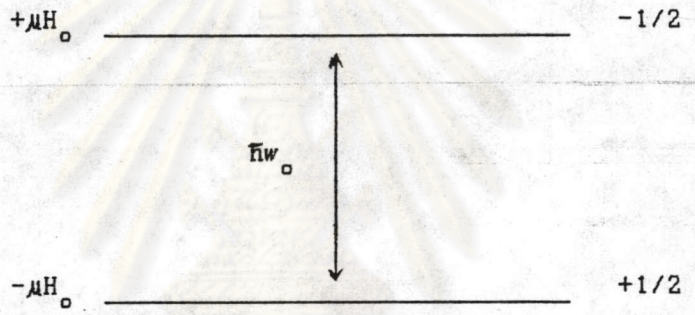
สำหรับนิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 ซึ่ง $m_I = \pm 1/2$ ผลต่างระดับพลังงานแสดงดัง

รูปที่ 2.2

$$\Delta E = \gamma\hbar H_o = \hbar w_o \qquad \text{.....(2.7)}$$

$$w_o = \gamma H_o \qquad \text{.....(2.8)}$$

เงื่อนไขการดูดกลืนพลังงานของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็ก จะคล้องจองกับการอธิบายโดยใช้กลศาสตร์แบบฉบับ



รูปที่ 2.2 แสดงระดับพลังงานของสปิน 1/2 เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

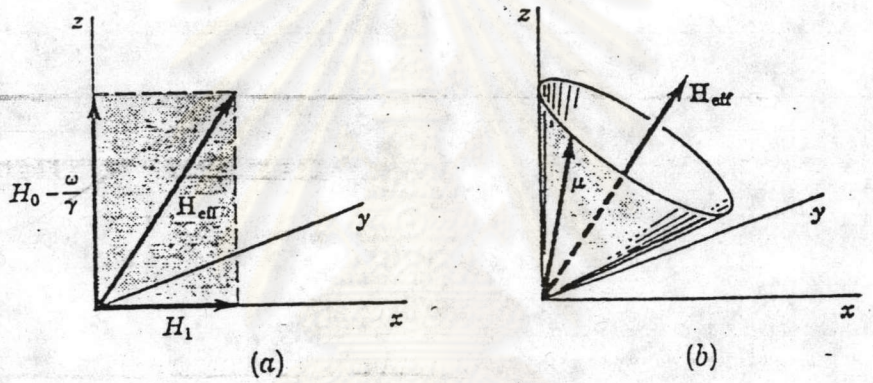
2.3 <u>ผลจากสนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัด [2]</u>

ในการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ เราต้องวางวัตถุที่ประกอบด้วยนิวเคลียสที่ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ในสนามแม่เหล็กสถิต($H_o\vec{k}$) แล้วใส่สนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัดซึ่งมีแอมปลิจูด H_1 และมีทิศตั้งฉากกับทิศของสนามแม่เหล็กสถิต ผลที่เกิดกับนิวเคลียสแสดงด้วยสมการการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์แม่เหล็กกับเวลาในแกนอ้างอิงหมุนด้วยความถี่เชิงมุมเท่ากับความถี่ของ $H_1\vec{i}$ ซึ่งให้เท่ากับ $w\vec{k}$

$$d\vec{\mu}/dt = \vec{\mu} \times \gamma\vec{H}_{eff} \qquad \text{.....(2.9)}$$

เมื่อ $$\vec{H}_{eff} = (H_o - w/\gamma)\vec{k} + H_1\vec{i} \quad \text{.....(2.10)}$$

ความหมายของสมการที่ 2.9 คือ ในแกนอ้างอิงหมุน โมเมนต์แม่เหล็กจะหมุนควงรอบแกน $\vec{H}_{eff}$ ด้วยความถี่เชิงมุม γH_{eff} พฤติกรรมที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 (a) แสดงสนามยังผล(Effective field : H_{eff})
(b) แสดงพฤติกรรมของโมเมนต์แม่เหล็ก

ที่เงื่อนไขของการเรโซแนนซ์($w = \gamma H_o$) สนามยังผลจะมีค่าเท่ากับ $H_1\vec{i}$ โมเมนต์แม่เหล็กจะควงรอบและตั้งฉากกับแกน $H_1\vec{i}$ ด้วยความถี่เชิงมุม γH_1 มุมที่เปลี่ยนไปขณะหมุนควง(θ) เขียนได้เป็น

$$\theta = \gamma H_1 t \quad \text{.....(2.11)}$$

หากใส่สนามแม่เหล็กแบบแกว่งกวัดเป็นพัลส์โดยเลือกช่วงเวลา(t)ให้ $\theta = \pi$ จะทำให้โมเมนต์แม่เหล็กกลับทิศ เรียกว่า พัลส์ 180 องศา ถ้า $\theta = \pi/2$ จะทำให้โมเมนต์แม่เหล็กหมุนจากแกน z ไปบนแกน y เรียกว่า พัลส์ 90 องศา

2.4 จำนวนสถานะของสปิน [1]

ในหัวข้อที่ผ่านมา เราพิจารณาเฉพาะนิวเคลียสตัวเดียว แต่ในทางปฏิบัติขณะที่เราทำการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ เรากำลังตรวจวัดพฤติกรรมของระบบที่ประกอบขึ้นจากนิวเคลียสจำนวนมากที่คล้ายกัน เมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ การกระจายของระดับพลังงานของสปินจะเป็นไปตามกฎของโบลซ์มาน (Boltzman Law) ดังนั้นสำหรับนิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 ซึ่งมีระดับพลังงานสองระดับที่เป็นไปได้ จะมีอัตราส่วนของจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับล่าง (n_l) ต่อจำนวนนิวเคลียสในสถานะพลังงานระดับบน (n_u) จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสมบูรณ์(T) คือ

$$n_l/n_u = \exp(2\mu H_o/kT) \simeq 1 + (2\mu H_o/kT) \quad \ldots\ldots(2.12)$$

k คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มาน(Boltzman Constant)

ค่าประมาณในสมการ (2.12) ใช้ได้ที่อุณหภูมิปรกติ และสนามแม่เหล็กปรกติ ตัวอย่างเช่นโปรตอนที่ 2.3 เทสลา จะมีจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในสถานะพลังงานระดับล่างมากกว่านิวเคลียสที่อยู่ในสถานะพลังงานระดับบนเพียง 1 ใน 10^5 การดูดกลืนพลังงานของระบบจึงมีได้น้อยมาก เป็นผลให้เทคนิคการวัดแบบเอ็นเอ็มอาร์มีความไวต่ำ

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

$$\vec{M}_o = X\vec{H}_o = N\mu^2\vec{H}_o/kT \quad \ldots\ldots(2.13)$$

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

X คือ สภาพยอมรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic Susceptibility) และ N คือจำนวนนิวเคลียสทั้งหมด

$$X = N\mu^2 / kT = N\gamma^2\hbar^2 / 4kT \qquad .....(2.14)$$

ในกรณีทั่วไป X และ $\vec{M}_o$ ของนิวเคลียส N ตัวที่มีสปิน I จะมีค่าเป็น

$$X = N\gamma^2\hbar^2 I(I+1) / 3kT \qquad .....(2.15)$$

$$\vec{M}_o = N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)H_o / 3kT \qquad .....(2.16)$$

สมการ (2.16) แสดงให้เห็นว่าเราสามารถเพิ่มขนาดของสัญญาณเอ็นเอ็มอาร์ได้สามทางคือ

- โดยการเพิ่มขนาดของสนามแม่เหล็กสถิต (H_o)
- โดยการลดอุณหภูมิของสาร (T)
- โดยการเพิ่มปริมาณของสาร (N)

2.5 ผลทางการผ่อนคลาย (Relaxation Effects) [1]

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า นิวเคลียสที่มีสปิน 1/2 เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก จำนวนนิวเคลียสในแต่ละระดับพลังงานจะไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงจำนวนของนิวเคลียสในแต่ละระดับพลังงานเพื่อไปสู่สภาวะสมดุลย์อันใหม่จะเป็นกระบวนการแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล ค่าเวลาคงที่ (Time Constant) สำหรับกระบวนการนี้เรียกว่า ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซ (Spin-Lattice Relaxation time : T_1) ค่าคงที่อันนี้สะท้อนให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการคัปปลิง (Coupling) ระหว่างสปินและสิ่งแวดล้อมหรือแลททิซ (Lattice) ค่าเวลายิ่งสั้นการเข้าสู่

สภาวะสมดุลย์ก็จะเร็วขึ้น การคัปปลิงก็จะมีมาก โดยทั่วไปแล้วค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซจะอยู่ระหว่าง 10^{-3} ถึง 10^{2} วินาทีสำหรับสารที่เป็นของเหลว

พิจารณานิวเคลียสตัวหนึ่งมีการเปลี่ยนระดับพลังงานไปอีกระดับหนึ่ง จะมีผลเหนี่ยวนำต่อตัวอื่นในการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ลักษณะนี้ถ้านิวเคลียสทั้งสองเปลี่ยนสถานะพลังงานสลับกัน ก็จะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกันเกิดขึ้น กระบวนการนี้ไม่ทำให้พลังงานของระบบเปลี่ยนแปลงดังกระบวนการสปิน-แลททิซ สำหรับการทดลองแบบพัลส์ การลดลงของสัญญาณเอฟไอดี (Free Induction Decay : FID)จะขึ้นกับผลอันนี้มาก ค่าเวลาคงที่เนื่องจากผลอันนี้เรียกว่าค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-สปิน (Spin-Spin Relaxation time : T_2)

ผลของการผ่อนคลายแบบอื่นๆ อาจเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กสถิตและความไม่สมบูรณ์ของเครื่องมือ ในการทดลองผลกระทบจะเกิดจากค่าเวลาผ่อนคลายหลายๆ แบบรวมกัน

2.6 สมการของบลอค(Bloch Equations) [2]

บลอคได้เสนอสมการที่อธิบายปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์เชิงมหภาคในรูปของแมกนีไทเซชัน(Magnetization : $\vec{M}$) ซึ่งสามารถอธิบายผลการทดลองเอ็นเอ็มอาร์ได้ดีสำหรับของเหลวและก๊าซ

$$d\vec{M}_z/dt = (\vec{M}_0 - \vec{M}_z)/T_1 + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z \qquad .....(2.17)$$

$$d\vec{M}_x/dt = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \vec{M}_x/T_2 \qquad .....(2.18)$$

$$d\vec{M}_y/dt = \gamma(\vec{M} \times H)_y - \vec{M}_y/T_2 \qquad .....(2.19)$$

ชุดของสมการของบลอคแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงต่อเวลาของแมกนีไทเซชันในแกนต่างๆ ($\vec{M}_z, \vec{M}_x, \vec{M}_y$) โดยถือเอาแกน z เป็นแกนที่ขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็กสถิต $\vec{M}_o$ คือ แมกนีไทเซชันที่สภาวะสมดุลย์ เทอม $\gamma(\vec{M} \times \vec{H})$ เกิดจากทอร์กของสนามแม่เหล็กที่มีต่อ $\vec{M}$

T_1 คือ ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-แลททิซ เป็นค่าคงที่ที่กำหนดอัตราในการลดลงของแมกนีไทเซชันตามแกน z ซึ่งเป็นผลมาจากการเสียพลังงานให้กับสิ่งแวดล้อมนั่นเอง เนื่องจากมีผลเฉพาะแกน z บางครั้งจึงเรียกค่าคงที่นี้ว่า ค่าเวลาผ่อนคลายตามยาว (Longitudinal Relaxation Time)

T_2 คือ ค่าเวลาผ่อนคลายสปิน-สปิน เป็นค่าคงที่ที่กำหนดอัตราการลดลงของแมกนีไทเซชันในระนาบ x,y ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกริยาระหว่างกันของนิวเคลียส เป็นลักษณะของการแลกเปลี่ยนพลังงานกันโดยไม่มีการสูญเสียพลังงานของระบบ แต่ผลทำให้มีการกระจายของเฟส(Phase)ของโมเมนต์แม่เหล็กในระบบ บางครั้งเรียกค่าคงที่นี้ว่า ค่าเวลาผ่อนคลายตามขวาง(Transverse Relaxation Time)

2.7 สัญญาณที่ได้จากเอ็นเอ็มอาร์

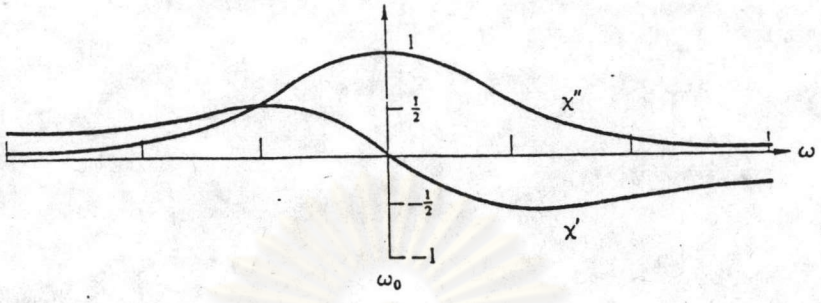
ทฤษฎีของบลอค (Bloch Theory) ได้ทำนายลักษณะสัญญาณที่ได้จากเอ็นเอ็มอาร์ในรูปของสภาพซึมซาบทางแม่เหล็กเชิงซ้อน ดังรูปที่ 2.4 และสมการดังต่อไปนี้ [3]

$$X = X' + iX'' \qquad \text{.....(2.20)}$$

$$X' = (X_o w_o T_2/2)(w_o - w) / (1 + (w-w_o)^2 T_2^2) \qquad \text{.....(2.21)}$$

$$X'' = (X_o w_o T_2/2) / (1 + (w-w_o)^2 T_2^2) \qquad \text{.....(2.22)}$$

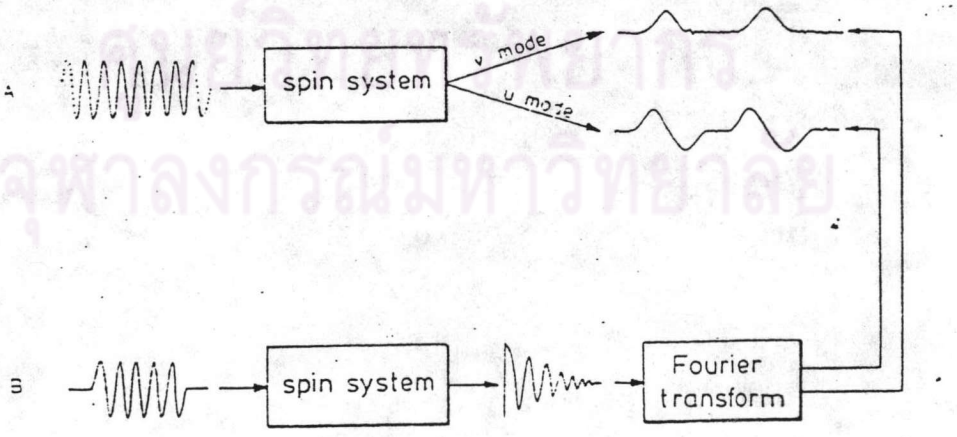
X_o คือ สภาพซึมซาบทางแม่เหล็กที่สภาวะสมดุลย์



รูปที่ 2.4 แสดงกราฟของฟังก์ชั่น X' และ X'' ที่ขึ้นกับ w

ในทางปฏิบัติ สัญญาณที่วัดได้เรียกว่า แบบ u (u mode) และ แบบ v (v mode) ซึ่งมีเฟสต่างกัน 90 องศา องค์ประกอบแบบ u จะมีเฟสตรงกับสัญญาณกระตุ้น ในขณะที่องค์ประกอบแบบ v จะต่างออกไป 90 องศา

พิจารณาการทดลองทั่วไปในทางเอ็นเอ็มอาร์ ดังรูปที่ 2.5 [1] จะเห็นว่า การทดลองทั้งแบบคลื่นต่อเนื่องและแบบพัลส์สามารถให้ผลสัญญาณที่เหมือนกันคือ มีทั้งแบบ u และ แบบ v

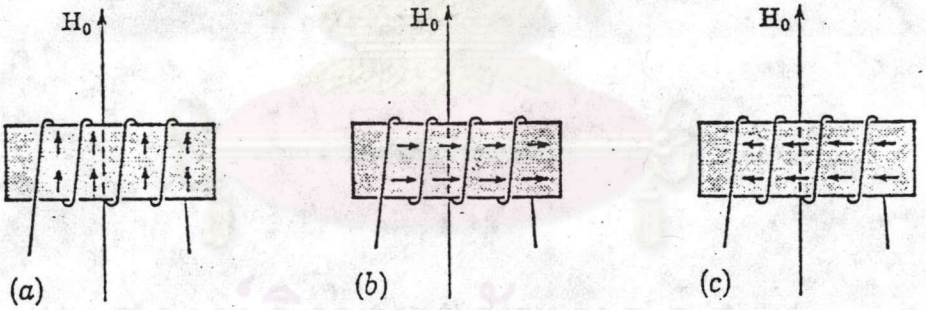


รูปที่ 2.5 A. การทดลองโดยวิธีกระตุ้นด้วยคลื่นต่อเนื่อง

B. การทดลองโดยวิธีกระตุ้นด้วยพัลส์

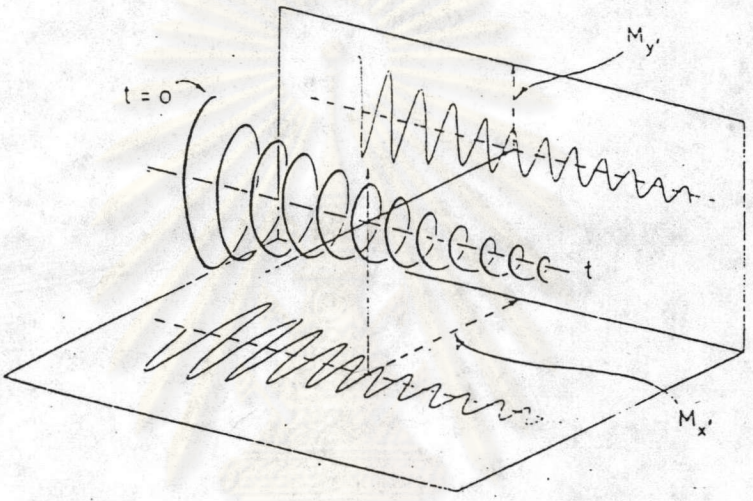
2.8 เอ็นเอ็มอาร์แบบพัลส์ (Pulsed NMR)

ในการทำการทดลองแบบพัลส์ สารที่จะทำการทดลองจะถูกบรรจุอยู่ในคอยล์(Coil) ซึ่งอยู่ในตำแหน่งขวางกับสนามแม่เหล็กสถิตดังรูปที่ 2.6 [2] ในสภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิแมกนิไทเซชั่นของสารจะชี้ตามสนามแม่เหล็กสถิต โดยการใส่กระแสไฟฟ้าที่ความถี่เรโซแนนซ์เข้าไปในคอยล์ สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นก็จะทำให้แมกนีไทเซชั่นเบนออกจาก H_0 และหมุนควงด้วยความถี่เชิงมุม γH_0 มุมที่เบนออกจะเป็นไปตามสมการที่ 2.11 เทคนิคโดยพื้นฐานก็จะใส่เป็นพัลส์ 90 องศา ในทันทีที่สิ้นสุดพัลส์ผลของการหมุนควงของแมกนีไทเซชั่นก็จะเหนี่ยวนำสัญญาณไฟฟ้าขึ้นในขดลวดดังรูปที่ 2.7 [1] สัญญาณที่วัดได้เรียกว่า สัญญาณเอฟไอดี (FID : Free Induction Decay)



รูปที่ 2.6 (a) แสดงโมเมนต์แม่เหล็กของสารในคอยล์ที่สภาวะสมดุลย์ทางอุณหภูมิ
(b) และ (c) แสดงโมเมนต์แม่เหล็กเมื่อใส่พัลส์ 90 องศา

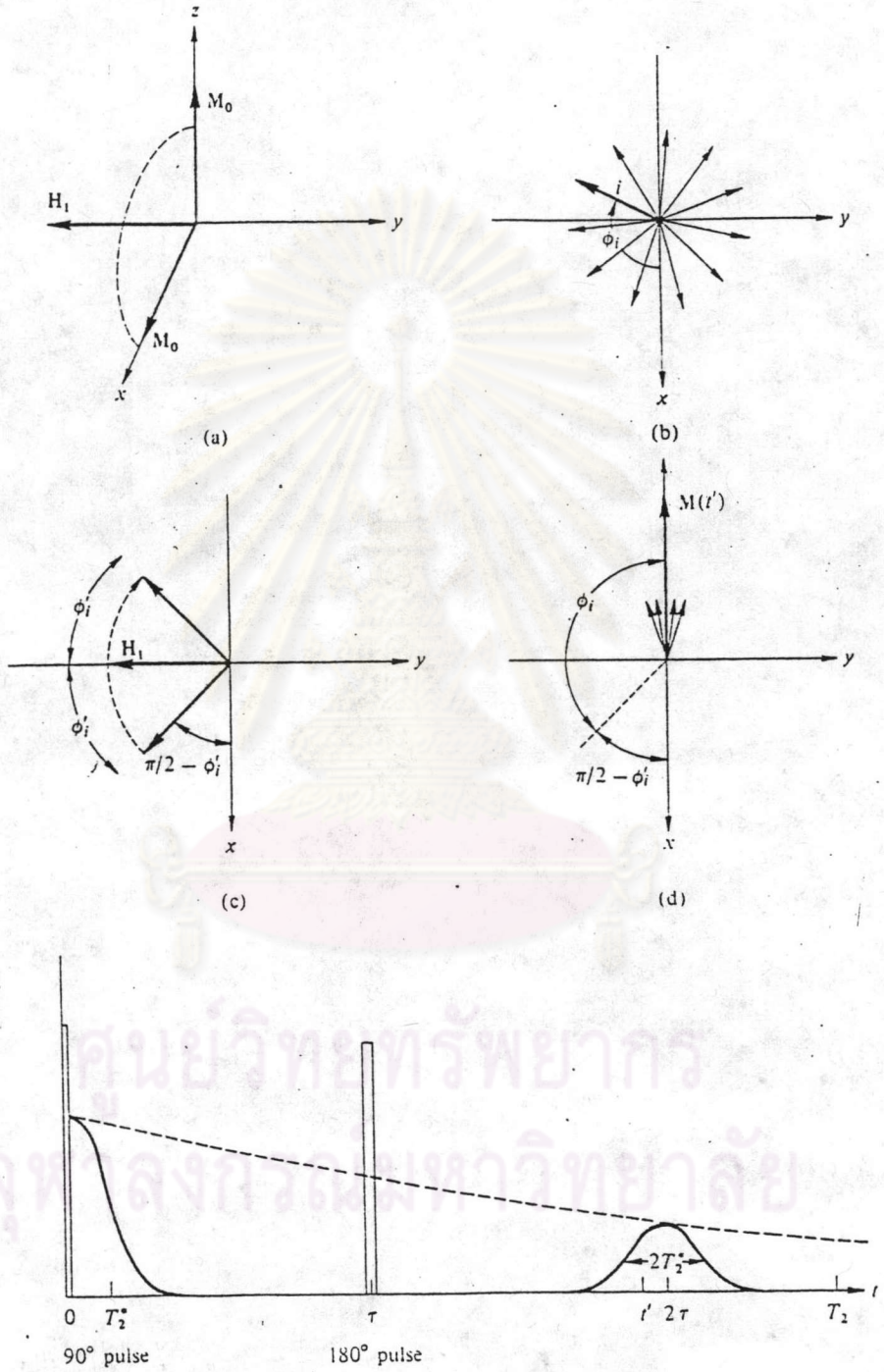
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.7 แสดงการหมุนควงและการดีเคย์ (Decay) ของแมกนีไทเซชั่นหลังจากสิ้นสุดพัลส์

เทคนิคอีกอันหนึ่งที่นิยมทดลองกันคือ กระตุ้นด้วยพัลส์ 90 องศา แล้วตามด้วยพัลส์ 180 องศาโดยมีระยะเวลาห่างกัน T เราจะได้สัญญาณที่เป็นผลมาจากการย้อนกลับของเฟสที่เวลา 2T เรียกว่า สปินเอกโค (Spin Echo) ดังรูที่ 2.8 [3]

016435



รูปที่ 2.8 แสดงกระบวนการเกิดสปินเอคโค

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย