บทที่ 2

ทฤษฎีพื้นฐาน

2.1 ทฤษฎีแม็กเนติครีโซแนนซ์เบื้องต้น

คุณสมบัติ 2 อย่างนอกเหนือจากอย่างอื่น ๆ ของนิวเคลียสคือ มีโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment) $\vec{\mu}$ และโมเมนตัมเชิงมุม (Angular Momentum) $\vec{J}$ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันตามสมการ

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{J} \tag{2.1}$$

เมื่อ γ คืออัตราส่วนแม็กนีโตไจริค (Magnetogyric Ratio)

จากทฤษฎีควันตัม J เป็นตัวดำเนินการ (Operator) โดยที่

$$\vec{J} = \hbar\vec{I} \tag{2.2}$$

เมื่อ $\hbar = h/2\pi$ และ h คือค่าคงที่แพลงค์ (Planck constant) และ $\vec{I}$ คือตัวดำเนินการโมเมนตัมเชิงมุมที่ไม่มีหน่วย (Dimensionless Angular Momentum Operator)

ถ้านิวเคลียสนี้อยู่ในสนามแม่เหล็กคงที่ $\vec{H}$ นิวเคลียสจะมีพลังงานเป็น $-\vec{\mu}.\vec{H}$ นั่นคือ แฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) เท่ากับ

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}.\vec{H} \tag{2.3}$$

ถ้าให้สนามแม่เหล็กนั้นมีขนาด H_o อยู่ในทิศ z และจากสมการ (2.1) (2.2) และ (2.3) จะได้

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_o I_z$$

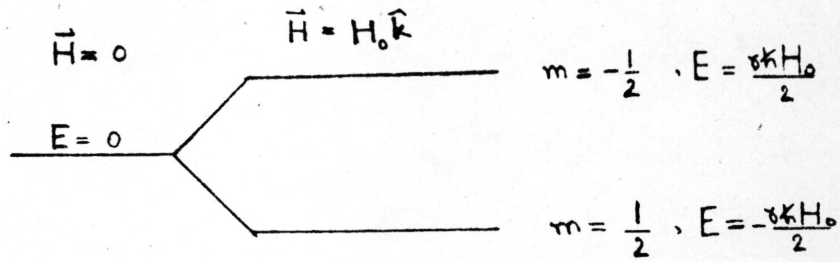
ซึ่งมีค่าไอเกน (Eigenvalues) เป็นพลังงาน

$$E = -\gamma\hbar H_o m \; ; \; m = I, I-1, \ldots, -I \qquad (2.4)$$

เมื่อ m คือเลขควันตัมแม่เหล็ก (Magnetic Quantum Number)

I คือเลขควันตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular Momentum Quantum Number)

เช่นถ้า $I = \frac{1}{2}$ นิวเคลียสจะมีระดับพลังงานได้ 2 ระดับแยกจากกันตามรูป 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงระดับพลังงานของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็ก

จากรูป 2.1 แสดงว่าความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ $\gamma\hbar H_o$ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของนิวเคลียสนี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยการดูดกลืนหรือคายคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงาน $\hbar\omega$ ที่มีค่าเท่ากับ $\gamma\hbar H_o$

$$\hbar\omega = \gamma\hbar H_o \quad (2.5)$$

นั่นคือโดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความเร็วเชิงมุมเท่ากับ

$$\omega = \gamma H_o \quad (2.6)$$

แสดงว่าระบบนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กมีความถี่ธรรมชาติในตัวเองค่าหนึ่งและระบบสามารถดูดกลืนพลังงานจากนอกระบบได้ เมื่อแหล่งพลังงานนั้นสามารถให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เท่ากับความถี่ธรรมชาติของระบบซึ่งเป็นเงื่อนไขทั่ว ๆ ไปของรีโซแนนซ์ ในที่นี้เป็นรีโซแนนซ์ของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กจึงเรียกว่านิวเคลียร์แม็กเนติครีโซแนนซ์

2.2 สปินแล็ททิซรีแล็คเซชันของนิวเคลียส [14]

โดยปกตินิวเคลียสจะไม่อยู่ในสภาพอิสระแต่จะอยู่ในอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ ดังนั้นระบบสปินจึงสามารถถ่ายเทพลังงานกับระบบแล็ททิซได้ เมื่อสารอยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีค่าคงที่ ระดับพลังงานของนิวเคลียสจะแยกออกตามรูปที่ 2.1 ถ้าให้จำนวนสปินทั้งหมดเท่ากับ N และจำนวนสปินที่มี $m = \frac{1}{2}$ มีค่าเท่ากับ N_+ และจำนวนสปินที่มี $m = -\frac{1}{2}$ มีค่าเท่ากับ N_- แล้ว อัตราการเปลี่ยนแปลงของ N_+ จะมีค่าเท่ากับ

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_\downarrow - N_+ W_\uparrow \quad (2.7)$$

เมื่อ $W_\downarrow$ = ความน่าจะเป็นต่อเวลาของการที่สปินที่อยู่ในสถานะที่มี $m = -\frac{1}{2}$ จะเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะที่มี $m = \frac{1}{2}$ โดยการคายพลังงานและ $W_\uparrow$ = ความน่าจะเป็นต่อเวลาของการที่สปินที่อยู่ในสถานะที่มี $m = \frac{1}{2}$ จะเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะที่มี $m = -\frac{1}{2}$

โดยการดูดกลืนพลังงาน

$W_{\downarrow}$ มีค่าไม่เท่ากับ $W_{\uparrow}$ เนื่องจากโดยปกติโมเมนต์แม่เหล็กจะพยายามวางตัวให้อยู่ในทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็ก แสดงว่าสปินจะพยายามลดพลังงานลงด้วยการถ่ายเทพลังงาน จากระบบนิวเคลียร์สปิน ให้แก่ระบบแล็ททิซจนกว่าระบบทั้งสองเข้าสู่สภาวะสมดุลย์กันนั่นคือเมื่ออัตราส่วนระหว่าง N_- ต่อ N_+ มีค่าเท่ากับ $\exp(-\gamma\hbar H_o/kT)$ เมื่อ T คืออุณหภูมิของแล็ททิซ ซึ่งในการนี้จะต้องใช้ระยะเวลาที่มีค่าเฉพาะตัวของแต่ละระบบ

ถ้าให้ $N = N_+ + N_-$

และ $n = N_+ - N_-$

สมการ (2.7) จะกลายเป็น

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow})$$

หรือ
$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \qquad (2.8)$$

เมื่อ $n_o = N\left(\frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}}\right)$; $\frac{1}{T_1} = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow})$

สมการ (2.8) มีคำตอบเป็น

$$n = n_o + Ae^{-t/T_1} \qquad (2.9)$$

เมื่อ A คือค่าคงที่จากการแก้สมการ

แสดงว่า n_o แทนผลต่างระหว่าง N_+ กับ N_- ที่สภาวะสมดุลย์ โดยมี T_1 เป็นระยะเวลาเฉพาะซึ่งสัมพันธ์กับการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์นั้น ถ้ามีเงื่อนไขเริ่มต้นว่า $n = 0$ ที่ $t = 0$ จะได้สมการ (2.9) เป็น

$$n = n_o(1 - e^{-t/T_1})$$

ซึ่งเป็นสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงของระบบสปินในการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์กับระบบแล็ททิซหลังจากวางระบบนี้ไว้ในสนามแม่เหล็กคงที่ T_1 เรียกว่า เวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชัน

2.3 การเคลื่อนที่ของสปินในสนามแม่เหล็ก

นิวเคลียสที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}$ อยู่ในสนามแม่เหล็ก $\vec{H}$ จะมีแรงบิด (Torque) เกิดขึ้นกับโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับ $\vec{\tau}$

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \tag{2.10}$$

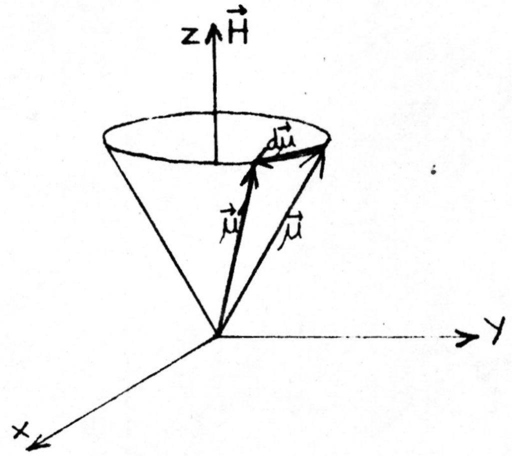
เนื่องจากแรงบิดเท่ากับอัตราการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมเชิงมุม ดังนั้น

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \tag{2.11}$$

จาก (2.1) และ (2.11) กำจัด $\vec{J}$ ออกได้

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H}) \tag{2.12}$$

สมการ (2.12) เป็นสมการการเคลื่อนที่ของโมเมนต์แม่เหล็ก โดยมีเวคเตอร์ $\frac{d\vec{\mu}}{dt}$ ตั้งฉากกับทั้ง $\vec{\mu}$ และ $\vec{H}$ ดังในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ ตามเวลา

ถ้าพิจารณาว่ามีแกนพิกัดฉากใหม่ x'y'z' ซึ่งหมุนด้วยความเร็วเชิงมุมเท่ากับ $\vec{\omega}$ เทียบกับแกนพิกัดฉาก xyz โดยมี z' ทับกับ z จะได้

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \tag{2.13}$$

เมื่อ $\frac{d\vec{\mu}}{dt}$ เป็นอัตราการเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ เทียบกับ xyz และ $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t}$ เป็นอัตราเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ เทียบกับ x'y'z'

สมการ (2.12) และ (2.13) รวมกันแล้วได้

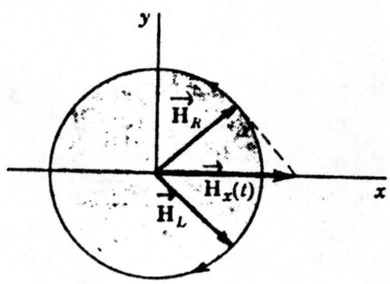
$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H} + \vec{\omega}) \tag{2.14}$$

สมการ (2.14) เป็นสมการการเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ ในระบบ x'y'z' ซึ่ง

มีรูปสมการเหมือนกับสมการการเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ ในระบบ x y z โดยแทน $\vec{H}$ ด้วย $\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ ถ้าเลือก $\vec{\omega} = -\gamma H_o\hat{k}$ (เลือก $\vec{H}_{eff} = 0$) จะได้ $\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = 0$ หมายความว่าถ้าสังเกต $\vec{\mu}$ ในระบบ x'y'z' จะพบว่า $\vec{\mu}$ อยู่นิ่ง ซึ่งก็หมายความว่าขณะนั้น $\vec{\mu}$ กำลังหมุนรอบ $\vec{H}$ ด้วยความเร็วเชิงมุม $\vec{\omega} = -\gamma H_o\hat{k}$ ในระบบ xyz นั่นคือ มีความถี่ตรงกับความถี่ธรรมชาติที่ได้พิจารณาไปแล้วจากทฤษฎีควันตัมพื้นฐานในหัวข้อที่ 2.1

2.4 ผลจากสนามแม่เหล็กสลับ

นอกเหนือจากสนามแม่เหล็ก $H_o\hat{k}$ ที่มีอยู่แล้ว ถ้าเพิ่มสนามแม่เหล็ก $H_x(t) = H_{xo} \cos \omega t$ ซึ่งสามารถแยกเป็นสองส่วนได้ตามรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การแยกองค์ประกอบของ $\vec{H}_x(t)$ ออกเป็นสองส่วนหมุนตรงข้ามกัน

จากรูปที่ 2.3 ; $\vec{H}_R(t) = H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t)$

$$\vec{H}_L(t) = H_1(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \sin \omega t)$$

สองสมการข้างบนสามารถรวมกันเป็นสมการเดียวได้คือ

$$\vec{H}_1(t) = H_1(\hat{i}\cos\omega_z t + \hat{j}\sin\omega_z t)$$

โดยที่ ω_z อาจเป็นบวกหรือลบก็ได้ เมื่อรวม $\vec{H}_1$ เข้ากับ $\vec{H}$ แล้วสมการ (2.12) จะกลายเป็น

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma(\vec{H} + \vec{H}_1(t)) \qquad (2.15)$$

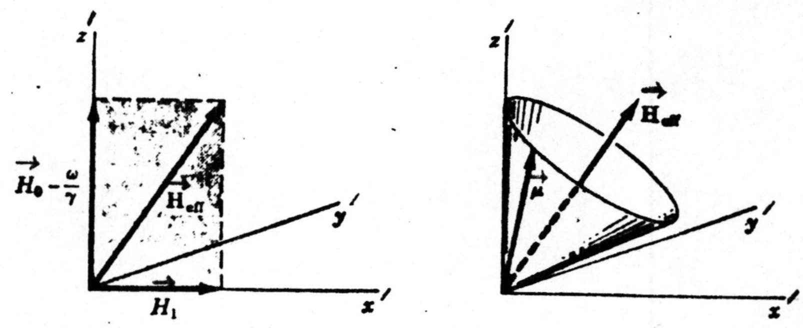
ในระบบ x'y'z' ที่หมุนด้วยความเร็วเชิงมุมเท่ากับ ω_z และเลือกให้ $\vec{H}_1(t) = \hat{i}'H_1$ จะสังเกตการเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ ได้เป็น

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \left[\hat{k}'(\omega_z + \gamma H_o) + \hat{i}'\gamma H_1\right]$$

ที่ใกล้ ๆ รีโซแนนซ์ $\omega_z + \gamma H_o \cong 0$ ดังนั้น ω_z ต้องอยู่ในทิศทางตรงข้ามกับ $\vec{H}$ ถ้าเลือกให้ $\omega_z = -\omega$ โดย ω เป็นบวก จะได้ว่า

$$\left.\begin{aligned}\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} &= \vec{\mu} \times \gamma\left[\hat{k}'(H_o - \frac{\omega}{\gamma}) + \hat{i}'H_1\right] \\ &= \vec{\mu} \times \gamma\vec{H}_{eff}\end{aligned}\right\} \qquad (2.16)$$

หมายความว่าในระบบ x'y'z' นั้น $\vec{\mu}$ จะมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับว่า $\vec{\mu}$ อยู่ในสนามแม่เหล็ก $\vec{H}_{eff}$ จึงหมุนรอบ $\vec{H}_{eff}$ เป็นรูปกรวยดังรูปที่ 2.4 ด้วยความเร็วเชิงมุมเท่ากับ γH_{eff}



(ก)　　　　(ข)

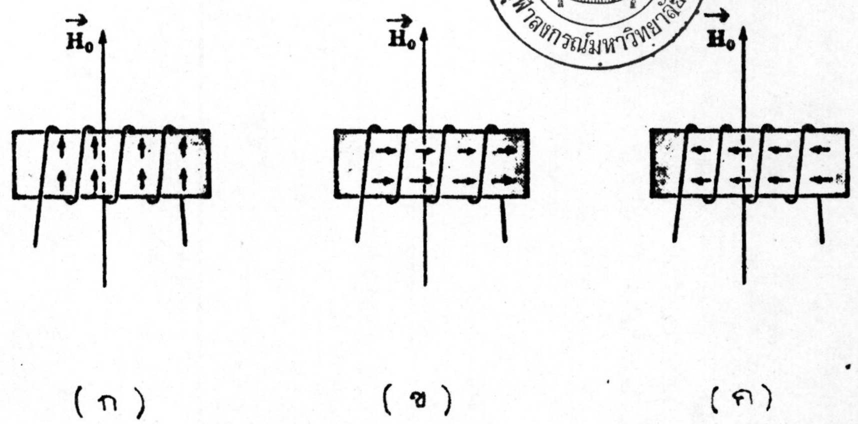
รูปที่ 2.4 (ก) สนามแม่เหล็ก $\vec{H}_{eff}$ (ข) การเคลื่อนที่ของ $\vec{\mu}$ ใน x'y'z'

ที่รีโซแนนซ์ ($\omega = \gamma H_o$) จะได้ $\vec{H}_{eff}$ ในสมการ (2.16) เท่ากับ $\hat{i}'H_1$ ดังนั้น $\vec{\mu}$ จะหมุนรอบ $\vec{H}_1$ ด้วยความเร็วเชิงมุม γH_1 ซึ่ง $\vec{\mu}$ จะหมุนอยู่ในระนาบ y'z' จึงทำให้สามารถบิด $\vec{\mu}$ ให้เอียงทำมุมกับแกน z เป็นมุมต่าง ๆ ได้

$$\text{จาก} \quad \omega' = \gamma H_1 = \frac{\theta}{t}$$

$$\text{หรือ} \quad \theta = \gamma H_1 t$$

ถ้าเลือกระยะเวลาในการให้สนามแม่เหล็ก $\vec{H}_1(t)$ เช่น t_ω สั้น ๆ ที่ทำให้ $\theta = \gamma H_1 t_\omega = \pi$ จะทำให้ $\vec{\mu}$ บิดมาอยู่ในทิศลบ z เรียกว่าให้พัลส์ 180 องศาแก่ระบบสปิน หรือถ้าให้ $\theta = \gamma H_1 t_\omega = \pi/2$ จะทำให้ $\vec{\mu}$ บิดมาอยู่ในแกน Y' เรียกว่าให้พัลส์ 90 องศาแก่ระบบสปิน ดังนั้นในระบบ x'y'z' จะสังเกตได้ว่า $\vec{\mu}$ อยู่นิ่งแต่ในระบบ xyz นั้น $\vec{\mu}$ จะหมุนอยู่ในระนาบ xy ด้วยความเร็วเชิงมุม γH_o ซึ่งทำให้สามารถสังเกตแม็กเนติครีโซแนนซ์ได้ง่าย ๆ ดังในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 (ก) ขดลวดทดลองรอบสารทดลองขณะมีสมดุลย์ความร้อนโมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวขนานกับ $\vec{H}_o$ (ข) และ (ค) หลังจากให้พัลส์ 90 องศา โมเมนต์แม่เหล็กหมุนตั้งฉากกับ $\vec{H}_o$

ถ้าวางสารทดลองในขดลวดที่มีแกนตั้งฉากกับ $\vec{H}_o$ เมื่อเกิดสมดุลย์ความร้อนแล้ว โมเมนต์แม่เหล็กจะชี้ในทิศขนานกับ $\vec{H}_o$ หลังจากให้พัลส์ 90 องศา โมเมนต์แม่เหล็กจะบิดมาอยู่ในทิศตั้งฉากกับ $\vec{H}_o$ และหมุนรอบ $\vec{H}_o$ ด้วยความเร็วเชิงมุม γH_o ซึ่งจะก่อให้เกิดฟลักซ์แม่เหล็กที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าในขดลวดซึ่งสามารถวัดได้และนำไปใช้ในการหาค่าเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันได้ (รายละเอียดการทดลองอยู่ในบทที่ 3)

2.5 ทฤษฎีนิวเคลียร์สปินแล็ททิซรีแล็คเซชันในของเหลว[15]

สปินของนิวเคลียสของสารที่อยู่ในสถานะของเหลวจะมีแรงกระทำต่อกัน และเนื่องจากโมเลกุลของของเหลวมีการเคลื่อนที่และเคลื่อนไหวแบบไม่เป็นระเบียบจึงทำให้แรงกระทำต่อกันของสปินเป็นแบบไม่เป็นระเบียบด้วย ถ้าแรงกระทำนั้นมีองค์ประกอบที่มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ธรรมชาติของระบบสปินที่อยู่ในสนามแม่เหล็กอยู่มากแล้ว แรงกระทำ

นั้นจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของสปินได้มาก ซึ่งก็จะทำให้เกิดสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันได้ดี

2.5.1 <u>ความหนาแน่นสเปคตรัมของฟังค์ชันสุ่ม</u>

ถ้าให้ $y(t)$ เป็นฟังค์ชันสุ่ม (Random Function) ของเวลา t กล่าวคือ y จะมีค่าเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับความน่าจะเป็น $p(y,t)$ เป็นตัวกำหนด ดังนั้นค่าเฉลี่ยของ $y(t)$ จะมีค่าเท่ากับ

$$\overline{y(t)} = \int y\, p(y,t)\, dy. \tag{2.17}$$

และถ้า $f(y)$ เป็นฟังค์ชันของ y แล้ว f จะเป็นฟังค์ชันสุ่มด้วย และ

$$\overline{f(t)} = \int p(y,t) f(y)\, dy. \tag{2.18}$$

ค่าของ $y(t)$ ที่ t ต่าง ๆ กันโดยปกติจะไม่เป็นอิสระต่อกัน แต่จะมีความสัมพันธ์ต่อกัน ในที่นี้จะใช้ความสัมพันธ์ที่เวลา t_1 และ t_2. โดยจะนิยาม $p(y_1, t_1 ; y_2, t_2)$ ว่าเป็นความน่าจะเป็นที่ฟังค์ชัน y จะมีค่า y_1 ที่เวลา t_1 และ y_2 ที่เวลา t_2. ดังนั้นถ้าหาค่าเฉลี่ยของ $f(y_1)f^*(y_2)$ ก็จะได้เท่ากับ

$$\begin{aligned}\overline{f(t_1)f^*(t_2)} &= \iint p(y_1, t_1; y_2, t_2) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2 \\ &= G(t_1, t_2)\end{aligned} \tag{2.19}$$

$G(t_1, t_2)$ เรียกว่าฟังค์ชันอัตสหสัมพันธ์ (Auto - Correlation Function) ของฟังค์ชันสุ่ม $f(y)$ เทียบกับเวลา t_1 และ t_2. ถ้า $f(y)$ เป็นฟังค์ชันสุ่มแบบไม่ขึ้นกับเวลา (Stationary Random Function) แล้วค่าของ G จะไม่ขึ้นกับ t_1 และ t_2 แต่จะขึ้นกับผลต่างระหว่าง t_1 และ t_2 เท่านั้น ดังนั้นค่าของ G จะเท่ากับ

$$G(\tau) = \iint p(y_1, y_2, \tau) f(y_1) f^*(y_2)\, dy_1\, dy_2 \qquad (2.20)$$

เมื่อ τ คือผลต่างระหว่าง t_1 และ t_2 $G(\tau)$. เป็นฟังค์ชันที่แสดงคุณสมบัติของฟังค์ชันสุ่มแบบไม่ขึ้นกับเวลา $f(y)$ ว่ามีความสัมพันธ์ต่อกันมากหรือน้อยที่ระยะเวลาต่างกัน τ ถ้า τ มีค่ามาก $f(y)$ ย่อมมีความสัมพันธ์ต่อกันน้อยทำให้ $G(\tau)$ มีค่าลดลงเมื่อ τ. มีค่ามากขึ้น และสามารถนิยามเวลาสหสัมพันธ์ (Correlation Time) τ_c ได้อย่างหยาบ ๆ ว่า $G(\tau)$ จะมีค่าน้อยมากถ้า $|\tau| \gg \tau_c$.

ถ้าทำการแปลงฟูเรียร์ (Fourier Transform) กับ $G(\tau)$ แล้วจะได้ $J(\omega)$ คือ

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau}\, d\tau, \qquad (2.21)$$

$J(\omega)$ เรียกว่าความหนาแน่นสเปคตรัม (Spectral Density) ของ $f(t)$ $J(\omega)$ เป็นฟังค์ชันที่แสดงถึงการกระจายฟังค์ชันสุ่มออกเป็นฟังค์ชันของความเร็วเชิงมุม ω เช่นถ้าฟังค์ชันสุ่มเป็นแรงกระทำจากสปินที่อยู่ใกล้เคียงกันภายในสนามแม่เหล็ก $J(\omega)$ จะเป็นองค์ประกอบของแรงกระทำนั้นที่ความเร็วเชิงมุม ω และถ้า $J(\omega)$ มีค่ามากที่ความถี่ที่ตรงกับความถี่ธรรมชาติของระบบสปินแล้วแรงกระทำนั้นจะสามารถก่อให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของระบบสปินได้มาก

2.5.2 <u>สมการการเคลื่อนที่ของแมทริกซ์ความหนาแน่น</u>

สมการการเคลื่อนที่ของแมทริกซ์ความหนาแน่น (Density Matrix) σ ของระบบสปิน S คือ

$$\frac{1}{i}\frac{d\sigma}{dt} = -[\mathscr{H}_0+\mathscr{H}_1(t),\sigma] \qquad (2.22)$$

เมื่อ $\hbar\mathscr{H}_1(t)$ เป็นแฮมิลโทเนียนเพอร์เทิร์บ (Perturbing Hamiltonian) ซึ่งเป็นตัวดำเนินการสุ่มที่ไม่ขึ้นกับเวลา (Stationary Random Operator) การที่เริ่มต้นที่แมทริกซ์ความหนาแน่นก็เพราะว่าต่อไปถ้าต้องการหาสมการการเคลื่อนที่ของค่าเฉลี่ย (Expectation Value) ของตัวดำเนินการ Q ใด ๆ ก็สามารถหาได้จาก

$$\frac{d\langle Q\rangle}{dt} = \mathrm{Tr}\,\frac{d(Q\sigma)}{dt}$$

แปลงสมการ (2.22) ไปอยู่ในอินเทอแร็คชันพิคเจอร์ Interaction Picture) โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$\sigma^* = e^{i\mathscr{H}_0 t}\sigma e^{-i\mathscr{H}_0 t}$$

$$\mathscr{H}_1^*(t) = e^{i\mathscr{H}_0 t}\mathscr{H}_1(t)e^{-i\mathscr{H}_0 t}$$

จะได้สมการใหม่เป็น

$$\frac{1}{i}\frac{d\sigma^*}{dt} = -[\mathscr{H}_1^*(t),\sigma^*]. \qquad (2.23)$$

สมการ (2.23) อินติเกรตโดยวิธีเฉลี่ยซ้ำต่อเนื่อง (Succoessive Approximation) แล้วหาอนุพันธ์และคิดค่าเฉลี่ยทั้งสองข้างจะได้สมการใหม่เป็น

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\int_0^\infty d\tau\overline{[\mathscr{H}_1^*(t),[\mathscr{H}_1^*(t-\tau),\sigma^*(t)]]}. \qquad (2.24)$$

แฮมิลโทเนียนสุ่ม $\hbar\mathcal{H}_1(t)$ สามารถกระจายออกได้เป็น

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_q F^{(q)}(t)A^{(q)}, \tag{2.25}$$

เมื่อ $F^{(q)}$ เป็นฟังค์ชันสุ่มและ $A^{(q)}$ เป็นตัวดำเนินการที่กระทำต่อตัวแปรของระบบสปิน S

นิยามฟังค์ชันสหสัมพันธ์

$$g_{qq'}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t)F^{(q')*}(t+\tau)}$$

และความหนาแน่นสเปคตรัม

$$J_{qq'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g_{qq'}(\tau)e^{-i\omega\tau}\, d\tau,$$

แปลงสมการ (2.25) ให้ไปอยู่ในอินเทอแร็คชันพิคเจอร์ โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{H}_0 t}A^{(q)}e^{-i\mathcal{H}_0 t} &= A^{(q)}(t) = \sum_p A_p^{(q)}e^{i\omega_p^{(q)}t} \\ e^{i\mathcal{H}_0 t}A^{(-q)}e^{-i\mathcal{H}_0 t} &= A^{(-q)}(t) = \sum_p A_p^{(-q)}e^{i\omega_p^{(-q)}t} \end{aligned} \tag{2.26}$$

$$\omega_p^{(-q)} = -\omega_p^{(q)}$$

ดังนั้น

$$\mathcal{H}_1^*(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t}\mathcal{H}_1(t)e^{-i\mathcal{H}_0 t}$$

$$= \sum_{p,q} F^{(q)}A_p^{(q)}e^{i\omega_p^{(q)}t}, \tag{2.27}$$

แทน (2.27) ลงใน (2.24) จะได้

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)})[A_p^{(-q)},[A_p^{(q)},\sigma^*]]. \tag{2.28}$$

ถ้าแทน $\sigma^*(t)$ ด้วย $\sigma^*(t) - \sigma_0^*$ ในสมการ (2.28) จะได้สมการการเคลื่อนที่ของ $\sigma^*(t)$ ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์คือ

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)})\left[A_p^{(-q)},\left[A_p^{(q)},\sigma^* - \sigma_0^*\right]\right] \qquad (2.29)$$

เมื่อ $\sigma_0^* = \sigma_0 = \exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)/\mathrm{tr}\{\exp(-\hbar\mathscr{H}_0/kT)\}$.

เป็นแมทริกซ์ความหนาแน่นที่สภาวะสมดุลย์

2.5.3 <u>สมการการเคลื่อนที่ของปริมาณทางฟิสิกส์</u>

สมการ (2.29) สามารถใช้หาสมการการเคลื่อนที่ของปริมาณทางฟิสิกส์ของตัวดำเนินการ Q ได้โดยการคูณสมการ (2.29) ด้วย Q แล้วคิดเทรซ (Trace) ทั้งสองข้างของสมการจะได้

$$\frac{dq^*}{dt} = -\{a^* - a_0\}, \qquad (2.30)$$

เมื่อ

$$q^*(t) = \langle Q\rangle^* = \mathrm{tr}\{\sigma^*(t)Q\}$$

$$a^* = \langle\mathscr{A}\rangle^* = \mathrm{tr}\{\mathscr{A}\sigma^*\},$$

$$a_0 = \mathrm{tr}\{\mathscr{A}\sigma_0\},$$

และ

$$\mathscr{A} = \frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)})[A_p^{(q)},[A_p^{(-q)},Q]]. \qquad (2.31)$$

สมการ (2.30) และ (2.31) สามารถใช้คำนวณหาค่าเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันได้ถ้ารู้แฮมิลโทเนียนสุ่ม $\hbar\mathscr{H}_1(t)$

2.5.4 รีแล็คเซชันที่เกิดขึ้นเนื่องจากแม็คเนติคไดโพล

แฮมิลโทเนียนของอันตรกิริยาไดโพล-ไดโพล (Dipole-Dipole Interaction) ระหว่างสปิน I กับสปิน S สามารถเขียนได้เป็น

$$\hbar\mathscr{H}_1 = \sum_q F^{(q)}A^{(q)}, \tag{2.32}$$

เมื่อ $F^{(q)}$ คือฟังค์ชันสุ่มของตำแหน่งสัมพัทธ์ระหว่างสองสปินนั้น และ $A^{(q)}$ เป็นตัวดำเนินการที่กระทำต่อตัวแปรของระบบสปิน โดยที่ $F^{(q)} = F^{(-q)*}$ $A^{(q)} = A^{(-q)\dagger}$ และ

$$F^{(1)} = \frac{\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}}{r^3}, \qquad F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}}{r^3}, \qquad F^{(0)} = \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3}, \tag{2.33}$$

$$\left.\begin{aligned} A^{(0)} &= \alpha\{-\tfrac{2}{3}I_zS_z+\tfrac{1}{6}(I_+S_-+I_-S_+)\}, \\ A^{(1)} &= \alpha\{I_zS_++I_+S_z\}, \\ A^{(2)} &= \tfrac{1}{2}\alpha I_+S_+, \qquad \alpha = -\tfrac{3}{2}\gamma_I\gamma_S\hbar. \end{aligned}\right\} \tag{2.34}$$

$$\overline{F^{(q)}(t)F^{(q')*}(t+\tau)} = \delta_{qq'}G^{(q)}(\tau),$$

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau.$$

แฮมิลโทเนียน $\hbar\mathscr{H}_0$ กำหนดโดย

$$\mathscr{H}_0 = \omega_I I_z+\omega_S S_z. \tag{2.36}$$

จะใช้สมการ (2.30) หาค่าเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันโดยให้ Q คือ I_z+S_z ซึ่งมีค่าเฉลี่ยเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าแม็กนีไทเซชัน (Magnetization) M_z ดังนั้น

$$\frac{d}{dt}\langle I_z+S_z\rangle = -(a_z-a_0), \qquad (2.37)$$

เมื่อ $a_z = \mathrm{tr}\{\mathscr{A}_z\sigma^*\}$ $= \langle\mathscr{A}_z\rangle^*$ และ $\mathscr{A}_z$ นิยามด้วยสมการ (2.31)

สำหรับสปินชนิดเดียวกันแล้ว $\mathscr{H}_0 = \omega_I(I_z+S_z)$,

$$e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(0)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = A^{(0)}, \qquad e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(1)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = A^{(1)}e^{i\omega_I t}, \qquad e^{i\mathscr{H}_0 t}A^{(2)}e^{-i\mathscr{H}_0 t} = A^{(2)}e^{2i\omega_I t}.$$

แทนค่า $A^{(0)}$, $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, $I_z+I'_z$ ลงในสมการ (2.31) แล้วหาค่าเฉลี่ยจะได้ว่า

$$\langle\mathscr{A}_z\rangle \cong \frac{2\alpha^2}{3}I(I+1)\langle I_z+I'_z\rangle\{J^{(1)}(\omega_I)+J^{(2)}(2\omega_I)\}. \qquad (2.38)$$

และ

$$\langle\mathscr{A}_z\rangle_0 \cong \frac{2\alpha^2}{3}I(I+1)\langle I_z+I'_z\rangle_0\{J^{(1)}(\omega_I)+J^{(2)}(2\omega_I)\}. \qquad (2.39)$$

แทนค่า (2.38) และ (2.39) ลงใน (2.37) จะได้

$$\frac{d}{dt}\langle I_z+I'_z\rangle = -\frac{1}{T_1}\{\langle I_z+I'_z\rangle-\langle I_z+I'_z\rangle_0\}, \qquad (2.40)$$

โดยที่

$$\frac{1}{T_1} = \tfrac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\{J^{(1)}(\omega_I)+J^{(2)}(2\omega_I)\}. \qquad (2.41)$$

สมการ (2.41) เป็นสมการแสดงเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันของสปินที่มีเลขควันตัมสปิน (spin Quantum number) เท่ากับ I และนำไปใช้โดยการตั้งสมมุติฐานว่าโมเลกุลมีการเคลื่อนที่แบบใดซึ่งจะแทนด้วยฟังค์ชันสุ่ม แล้วหาฟังค์ชันอัตสหสัมพันธ์ของฟังค์ชันสุ่มนั้น แล้วหาความหนาแน่นสเปคตรัมของฟังค์ชันสุ่ม และแทนค่าลงในสมการ (2.41)