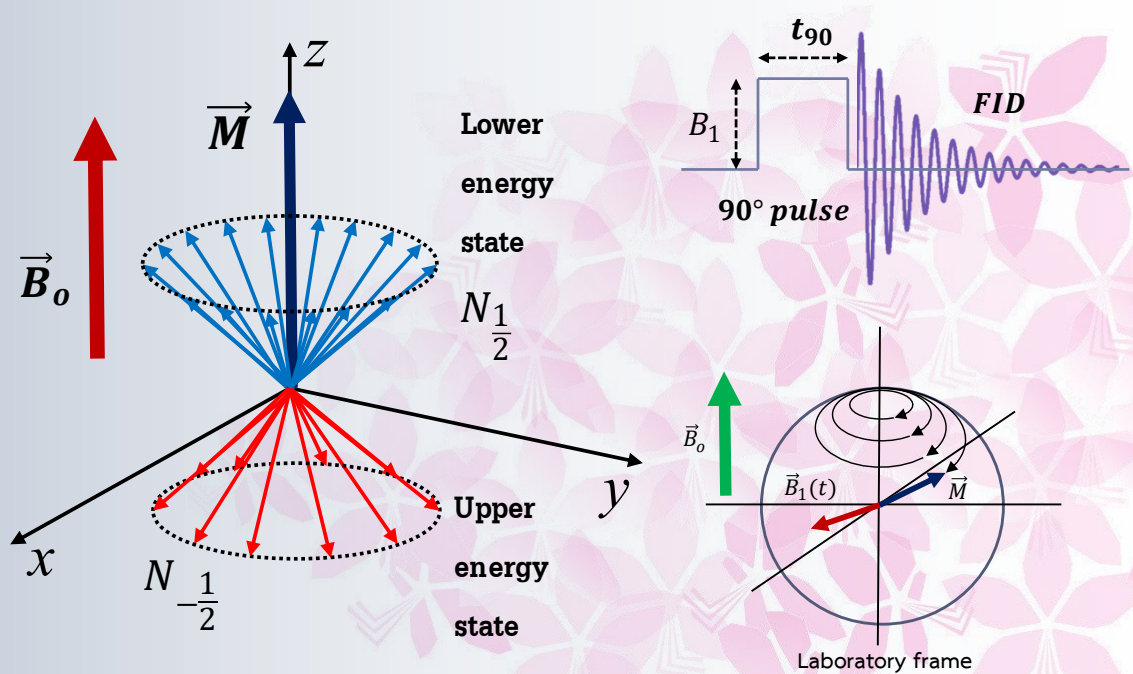


เรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์ เบื้องต้น



พื้นฐานทางฟิสิกส์และการประยุกต์ใช้งานด้านสเปกโทรสโกปีในโดเมนเวลา



มหาวิทยาลัยขอนแก่น
KHON KAEN UNIVERSITY

ผศ.ดร.นาท เสาวดี

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ผศ.ดร.นาท เสาวดี

เรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์เบื้องต้น

(Introduction to nuclear magnetic resonance)

หนังสือประกอบการสอนวิชา 315323 และ SC513219 เรโซแนนซ์
แม่เหล็กนิวเคลียร์เบื้องต้น สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น



คำนำ

ตำราเล่มนี้เรียบเรียงขึ้นมาเพื่อใช้สำหรับประกอบการเรียนการสอนในรายวิชา SC513219 เรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์เบื้องต้น (Introduction to nuclear magnetic resonance, NMR) ของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งเป็นวิชาเลือกสำหรับนักศึกษาสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ชั้นปีที่ 3 และ ชั้นปีที่ 4 เนื้อหาในตำราเล่มนี้จะเน้นสร้างความเข้าใจพื้นฐานด้านฟิสิกส์ของเรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์เบื้องต้น รวมไปถึงการประยุกต์ใช้งานด้านการวิเคราะห์สเปกตรัมบางส่วนโดยเนื้อหาประกอบด้วย 8 บทดังนี้ บทที่ 1 บทนำ บทที่ 2 สมบัติทางแม่เหล็กของนิวเคลียส บทที่ 3 ฟิสิกส์ของ NMR บทที่ 4 การวัดค่าเวลาการผ่อนคลาย บทที่ 5 ส่วนประกอบของเครื่อง NMR บทที่ 6 กลไกการผ่อนคลายทาง NMR บทที่ 7 การประยุกต์ใช้การผ่อนคลาย NMR และ บทที่ 8 เคมีคัลชิฟต์ (Chemical shift) โดยบทที่ 2-4 เป็นเนื้อหาทางฟิสิกส์ที่เข้มข้นเพื่อสร้างความเข้าใจพื้นฐานของ NMR บทที่ 5 จะอธิบายถึงการทำงานของส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่อง NMR อย่างคร่าวๆ ในบทที่ 6 จะอธิบายถึงทฤษฎีความเชื่อมโยงระหว่างสิ่งที่วัดได้จากสัญญาณ NMR และสมบัติทางฟิสิกส์ของสารตัวอย่าง ในบทที่ 7 จะเป็นการประยุกต์ใช้งาน NMR ในโดเมนของเวลา และในบทสุดท้ายบทที่ 8 จะอธิบายถึงพื้นฐานการวิเคราะห์ข้อมูลในโดเมนของความถี่อย่างคร่าวๆ นอกจากใช้ประกอบการเรียนการสอนแล้ว ผู้เขียนหวังว่าตำรานี้จะเป็นประโยชน์กับบุคคลทั่วไปที่สนใจอยากเรียนรู้พื้นฐานทางฟิสิกส์ของ NMR

นาท เสาวดี
มีนาคม 2566

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณบิดามารดาและครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยดูแลข้าพเจ้ามาจนเติบโตใหญ่และเป็นกำลังใจให้เสมอมาเมื่อข้าพเจ้าพบอุปสรรคต่างๆ ในชีวิต ครอบครัวเป็นผู้อยู่เบื้องหลังความสำเร็จทุกอย่างเสมอมา ข้าพเจ้าขออุทิศคุณความดีบุญกุศลที่จะเกิดจากตำราเล่มนี้ให้บิดามารดาและสมาชิกในครอบครัวของข้าพเจ้าทุกคน ข้าพเจ้าขอบูชาพระคุณของครูบาอาจารย์ของข้าพเจ้าทุกท่านตั้งแต่ระดับอนุบาลจนจบปริญญาเอกที่ได้อบรมสั่งสอนข้าพเจ้าจนมีวิชาความรู้จนได้เข้ามาทำงานที่มหาวิทยาลัยขอนแก่นและได้มีโอกาสได้ถ่ายทอดความรู้แก่นักเรียนนักศึกษาจนถึงทุกวันนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานทุกท่านที่ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งให้คำปรึกษาให้กำลังใจและให้ความช่วยเหลือในหลายๆ โอกาสที่ผ่านมาจนทำให้ภารกิจหน้าที่การงานต่างๆ ผ่านลุล่วงไปได้ด้วยดี

นาท เสาวดี

มีนาคม 2566

สารบัญ

คำนำ	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทที่ 1. บทนำ (Introduction)	1
1.1. ความเป็นมา (History)	1
1.2. การประยุกต์ใช้ (Applications)	3
1.2.1. NMR แบบการแปลงฟูริเยร์ (Fourier transform NMR)	4
1.2.2. NMR ในโดเมนเวลา (Time domain NMR or TD-NMR)	6
1.3. คำถามท้ายบทที่ 1	8
บทที่ 2. สมบัติทางแม่เหล็กของนิวเคลียส (Magnetic Properties of the Nucleus)	9
2.1. โมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลและสปิน (Orbital and Spin Angular Momentums)	9
2.2. โมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment)	11
2.3. อันตรกิริยาของนิวเคลียสกับสนามแม่เหล็กภายนอก (Nuclear Interaction with An External Magnetic Field)	15
2.4. นิวเคลียสแมกนีไทเซชัน (Nuclear Magnetization)	20
2.5. คำถามท้ายบทที่ 2	27
บทที่ 3. ฟิสิกส์ของ NMR (NMR Physics)	28
3.1. พัลส์ความถี่วิทยุ (Radio Frequency Pulse)	28
3.2. การกระตุ้นด้วยความถี่วิทยุ (Radio Frequency Excitation)	32
3.3. สัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Signal)	37
3.4. สมการการเคลื่อนที่ในกรอบอ้างอิงหมุน (Equation of Motion in the Rotating Frame)	39

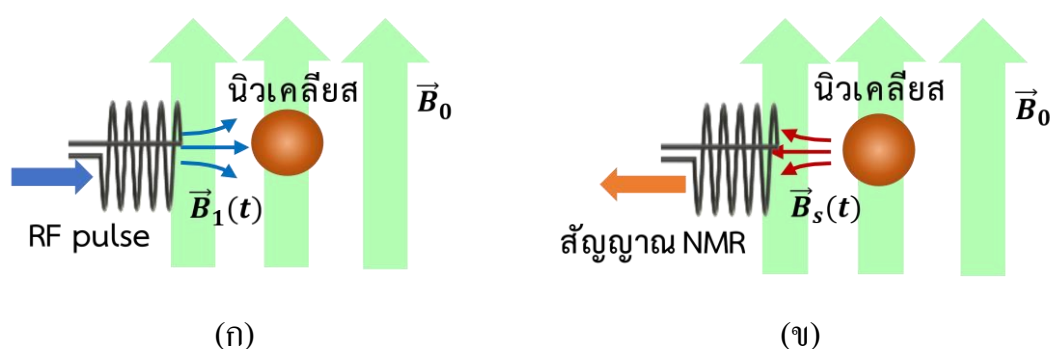
3.5. การผ่อนคลาย NMR (NMR Relaxations).....	42
3.6. สมการบล็อก (The Bloch Equations)	45
3.7. คำถามท้ายบทที่ 3	48
บทที่ 4. การวัดค่าที่เวลาการผ่อนคลาย (Measurement Of Relaxation Times)..	49
4.1. การสลายเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Decay).....	49
4.2. การวัดค่าเวลาการผ่อนคลาย T_1 (Measurement of T_1 Relaxation Time)	51
4.3. การก้องสปินของฮาน์ (The Hahn Spin-Echo)	54
4.4. เทคนิคคาร์-เพอร์เซลล์ (The Carr-Purcell Technique)	58
4.5. เทคนิคคาร์-เพอร์เซลล์-ไมบูม-กิลล์ (The Carr-Purcell-Meiboom-Gill Technique).....	61
4.6. คำถามท้ายบทที่ 4	64
บทที่ 5. ส่วนประกอบของเครื่อง NMR (NMR Instruments)	65
5.1. ภาพรวม (Overview).....	65
5.2. แม่เหล็กหลัก (Main Magnet).....	67
5.2.1. แม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทาน (Resistive magnets).....	68
5.2.2. แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวด (Superconducting magnets)	69
5.2.3. แม่เหล็กถาวร (Permanent magnets).....	72
5.3. การเพิ่มความสม่ำเสมอสนามแม่เหล็ก (Magnetic Shimming).....	74
5.4. สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (Magnetic Field Gradients)	75
5.4.1. ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ (Maxwell's pair coils)	77
5.4.2. ชุดขดลวดกอลเลย์ (Golay set coils).....	78
5.5. ขดลวดความถี่วิทยุ (Radio Frequency Coil).....	80
5.6. สวิตช์ T/R (T/R Switch)	84
5.7. การป้องกันสนามรบกวน (Shielding)	87
5.8. คำถามท้ายบทที่ 5	89
บทที่ 6. กลไกการผ่อนคลายทาง NMR (NMR Relaxation Mechanism).....	90
6.1. NMR ของของแข็ง ของเหลว และแก๊ส (NMR Of Solid Liquid and Gas).....	90

6.1.1. ของแข็ง (Solid)	90
6.1.2. ของเหลว (Liquid)	91
6.1.3. แก๊ส (Gas)	92
6.2. สนามแม่เหล็กกระเพื่อม (Fluctuating Magnetic Field)	92
6.3. ทอร์กของสนามแม่เหล็กกระเพื่อม (Torque of the Fluctuating Magnetic Field)	94
6.4. การกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่โมเลกุล (Frequency Distribution of Molecular Motions)	96
6.5. อันตรกิริยาแม่เหล็กของนิวเคลียสสปิน (Nuclear Spin Magnetic Interactions)	101
6.5.1. อันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ (Magnetic dipole – dipole interaction)	101
6.5.2. อันตรกิริยาไฟฟ้าสี่ขั้ว (Electric quadrupole interaction)	103
6.5.3. อันตรกิริยาเคมีคัลชิฟต์แอนไอโซทรอปี (Chemical shift anisotropy interaction)	104
6.5.4. อันตรกิริยาคู่ควบแบบสเกลาร์ (Scalar coupling interaction)	105
6.5.5. อันตรกิริยาจากการหมุน (Spin rotation interaction)	106
6.6. คำถามท้ายบทที่ 6	107
บทที่ 7. การประยุกต์ใช้งานการผ่อนคลาย NMR (Applications of NMR Relaxation)	108
7.1. ความสัมพันธ์ของการผ่อนคลาย NMR และสมบัติทางกายภาพ (NMR Relaxation and Physical Properties Relation)	108
7.2. การผ่อนคลายทาง NMR ที่ขึ้นอยู่กับลักษณะเนื้อสาร (Texture Dependent of NMR Relaxation)	110
7.3. การผ่อนคลายพหุคูณ (Multiple Relaxations)	114
7.4. การวัดการไหลและการแพร่ (Flow And Diffusion Measurements)	122
7.4.1. การวัดการไหล (Flow measurement)	122

7.4.2. ผลของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (Effect of the magnetic gradient fields)	124
7.4.3. การก้องเกรเดียนต์ (Gradient echo)	126
7.4.4. การวัดการแพร่ (Diffusion measurement)	131
7.5. คำถามท้ายบทที่ 7	132
บทที่ 8. พื้นฐานของเคมีคัลชิฟต์ (Basic of Chemical Shift)	134
8.1. การค้นพบเคมีคัลชิฟต์ (Discovery of Chemical Shift)	134
8.2. เคมีคัลชิฟต์ (The Chemical Shift)	135
8.3. การคู่ควบสปิน-สปินทางอ้อม (Indirect Spin-Spin Coupling)	140
8.4. คำถามท้ายบทที่ 8	144
บรรณานุกรม	145
ดัชนี	149
ประวัติผู้เขียน	158

บทที่ 1. บทนำ (Introduction)

1.1. ความเป็นมา (History)



รูปที่ 1.1 (ก) การกระตุ้นนิวเคลียสที่อยู่ในสนามแม่เหล็กคงที่ $\vec{B}_0$ (ข) การวัดสัญญาณ NMR จากนิวเคลียสหลังจากถูกกระตุ้น

เรโซแนนซ์แม่เหล็คนิวเคลียร์ (Nuclear Magnetic Resonance หรือ NMR)

คือ ปรากฏการณ์การดูดกลืนพลังงาน (Energy absorption) และการปล่อยพลังงาน (Energy emission) ของนิวเคลียสในรูปของ **อันตรกิริยาแม่เหล็ก (Magnetic interaction)** เมื่อนิวเคลียสนั้นอยู่ในสนามแม่เหล็กคงที่ ($\vec{B}_0$) อันหนึ่ง สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_0$ นี้ เรียกว่า **สนามแม่เหล็กหลัก (Main magnetic field)** การวัดสัญญาณ NMR ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ 1) การกระตุ้นนิวเคลียส และ 2) การวัดสัญญาณ NMR ในขณะที่นิวเคลียส ปล่อยพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะสมดุล (รูปที่ 1.1) จากรูปที่ 1.1(ก) เมื่อให้กระแสไฟฟ้าที่ เปลี่ยนกับเวลาด้วยความถี่ค่าหนึ่งกับขดลวดจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลา ($\vec{B}_1(t)$) ถ้าความถี่ของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ นี้เท่ากับหรือใกล้เคียงกับความถี่ที่นิวเคลียส สามารถดูดกลืนได้ นิวเคลียสนี้จะถูกกระตุ้น (Excite) ด้วยสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ ให้อยู่ใน สถานะพลังงานสูงขึ้น ในรูปที่ 1.1(ข) หลังจากการกระตุ้นนิวเคลียสจะปลดปล่อยพลังงาน ออกมาเพื่อกลับสู่สมดุล พลังงานที่ปล่อยออกมาจะอยู่ในรูปของสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับ เวลา ($\vec{B}_s(t)$) ด้วยความถี่ธรรมชาติของนิวเคลียสนั้น ความถี่ธรรมชาตินี้เรียกว่า **ความถี่กำ**

ทอน หรือ ความถี่สั่นพ้อง (Resonant frequency) หรือ ความถี่ลามอร์ (Larmor frequency, ω_L) เพื่อเป็นเกียรติแด่นักวิทยาศาสตร์ชาวไอริช โจเซฟ ลาร์มอร์ (Joseph Larmor) (รูปที่ 1.2(ก)) ผู้คิดค้นทฤษฎีเรโซแนนซ์แม่เหล็กของอนุภาค (Larmor, 1897) ซึ่งต่อมาถูกนำมาใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ NMR ได้เป็นอย่างดี



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 1.2 (ก) โจเซฟ ลาร์มอร์ (Uhistadmin, 2015) ผู้คิดค้นทฤษฎีเรโซแนนซ์แม่เหล็กของอนุภาค (ข) อิชิดอร์ ไอแซก ราบี (Wikipedia contributors, 2024) ผู้ค้นพบปรากฏการณ์ NMR ในลำโมเลกุล (ค) เฟลิกซ์ บล็อก และ (ง) เอ็ดเวิร์ด มิลส์ เพอร์เซลล์ (“Discovery of NMR,” n.d.) ผู้ค้นพบปรากฏการณ์ NMR ในของเหลวและของแข็ง

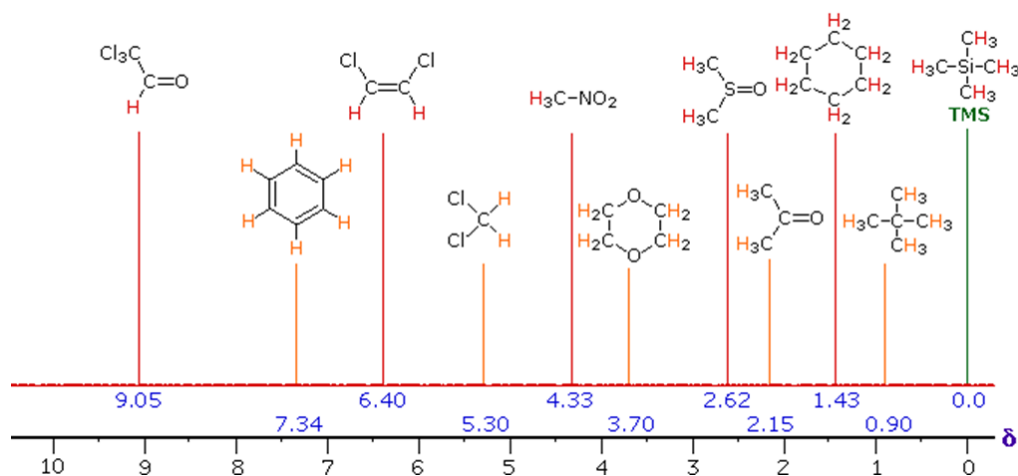
ลามอร์ไม่ใช่ผู้ค้นพบปรากฏการณ์ NMR แต่ปรากฏการณ์ NMR ถูกค้นพบภายหลังโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันเชื้อสายโปแลนด์ชื่อ อิชิดอร์ ไอแซก ราบี (Isidor Isaac Rabi) (รูปที่ 1.2(ข)) เขาค้นพบปรากฏการณ์ NMR ในลำโมเลกุล (molecular beam) ของไฮโดรเจน ดิวทีเรียม และ ลิเทียม (Rabi, 1938) และได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ (Nobel Prize in Physics) ในปี ค.ศ. 1944. การค้นพบของราบินั้นยังไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้เนื่องจากลำอนุภาคต้องสร้างและทดลองในสุญญากาศ จนกระทั่งการค้นพบปรากฏการณ์ NMR ในของเหลวและของแข็งโดย เฟลิกซ์ บล็อก (Felix Bloch) (รูปที่ 1.2(ค)) (Bloch, 1946) และ เอ็ดเวิร์ด มิลส์ เพอร์เซลล์ (Edward Mills Purcell) (รูปที่ 1.2(ง)) (Purcell, 1946) จึงเป็นการเปิดประตูเพื่อนำปรากฏการณ์ NMR มาใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมายในปัจจุบัน ทั้งสองคนทำการวิจัยอยู่คนละที่และไม่เกี่ยวข้องกันโดยที่ บล็อก ทำวิจัยอยู่ที่

Stanford ส่วน *เพอร์เซลล์* ทำการวิจัยอยู่ที่ Massachusetts Institute of Technology ทั้งคู่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ร่วมกันในปี ค.ศ. 1952 ทั้ง *บ্লอค* และ *เพอร์เซลล์* ค้นพบปรากฏการณ์ NMR ของโปรตอน (นิวเคลียสของไฮโดรเจน) โดย *บ্লอค* พบปรากฏการณ์ NMR ในน้ำที่สนามแม่เหล็ก 0.18 T (ความถี่ 8 MHz) ส่วน *เพอร์เซลล์* พบในพาราฟฟิน (Paraffin) ที่สนามแม่เหล็ก 0.7 T (ความถี่ 30 MHz) การอธิบายปรากฏการณ์ NMR ของทั้งคู่ก็ต่างกัน *บ্লอค* อธิบายปรากฏการณ์ NMR โดยใช้ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าแบบดั้งเดิม (Classical electrodynamics) ในรูปของการหมุนควงของโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ของนิวเคลียสและทอร์ก (Torque) ของสนามแม่เหล็กภายนอกที่เกิดกับโมเมนต์แม่เหล็ก ส่วน *เพอร์เซลล์* อธิบายโดยใช้ทฤษฎีควอนตัมของการดูดกลืนและปล่อยพลังงานของระบบสปิน (Spin system) ของนิวเคลียส การอธิบายทั้งสองแบบช่วยเสริมกันทำให้ภาพของปรากฏการณ์ NMR นั้นชัดเจนมากขึ้นและมีประโยชน์อย่างมากในการพัฒนาเทคโนโลยี NMR ในปัจจุบัน

1.2. การประยุกต์ใช้ (Applications)

ปัจจุบัน NMR มีการประยุกต์ใช้งานอย่างมากในด้านการแพทย์ (medicine) และเคมีวิเคราะห์ (Chemical analysis) เทคโนโลยีที่มี NMR เป็นพื้นฐานอาจจะแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลักๆ คือ 1) การวิเคราะห์สเปกตรัม NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy หรือ NMRS) และ 2) การถ่ายภาพเรโซแนนซ์แม่เหล็ก (Magnetic Resonance Imaging หรือ MRI) นอกจากการประยุกต์ใช้งานทั้งสองประเภทนี้ยังมีการประยุกต์ใช้งานอย่างอื่นอีกหลายด้าน (Rinck, 2017) โดยในตำราเล่มนี้จะกล่าวถึงเฉพาะการประยุกต์ใช้งานการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ซึ่งสามารถแบ่งย่อยได้อีกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ 1) NMRS แบบการแปลงฟูริเยร์ (Fourier Transform NMR, FT-NMR) หรือ เคมีคัลชิฟต์ (chemical shift) และ 2) NMRS ในโดเมนเวลา (Time Domain NMR, TD-NMR) หรือ NMR การผ่อนคลาย (NMR relaxation) ดังรายละเอียดพอสังเขปต่อไปนี้

1.2.1. NMR แบบการแปลงฟูริเยร์ (Fourier transform NMR)



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน (ดัดแปลงจาก Reusch, 2013)

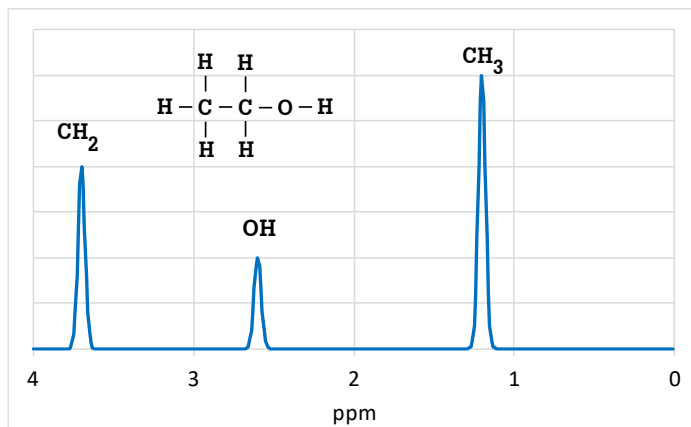
เคมีคัลซิฟต์ คือ การเลื่อนของความถี่กัมมันตภาพรังสีของนิวเคลียสเมื่อนิวเคลียสนั้นอยู่ในโมเลกุลต่างชนิดกันและ/หรือในโมเลกุลเดียวกันแต่ต่างตำแหน่งกัน โดยนิวเคลียสเหล่านี้จะมีความถี่กัมมันตภาพรังสีที่ต่างกันเล็กน้อย โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึง การวิเคราะห์สเปกตรัม NMR จะหมายถึงเคมีคัลซิฟต์นี้เอง สเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์นั้นได้มาจากการแปลงฟูริเยร์ของสัญญาณ NMR (แปลงจากโดเมนเวลาเป็นโดเมนความถี่) เคมีคัลซิฟต์ใช้สัญลักษณ์เป็น δ มีหน่วยเป็น **part per million (ppm)** (รายละเอียดในบทที่ 8) เคมีคัลซิฟต์เป็นเครื่องมือที่ทรงพลังในการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่และซับซ้อนของสารอินทรีย์ (organic substance) โดยเฉพาะโมเลกุลประเภทไฮโดรคาร์บอนดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 1.3 นิวเคลียสหลักที่ใช้ในการวิเคราะห์เคมีคัลซิฟต์คือนิวเคลียสของไฮโดรเจน (^1H) หรือโปรตอนซึ่งพบมากที่สุดที่สุดในธรรมชาติในโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน นิวเคลียสอื่นที่พบว่ามีการใช้ในการวิเคราะห์เคมีคัลซิฟต์ได้แก่ คาร์บอน-13 (^{13}C) ฟลูออไรด์-15 (^{15}F) และฟอสฟอรัส-31 (^{31}P) เป็นต้น การเลื่อนของความถี่กัมมันตภาพรังสีในสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์นั้นน้อยมาก การที่จะแยกความถี่เหล่านี้ออกจากกันเพื่อให้ได้สเปกตรัมดังตัวอย่างในรูปที่ 1.3 นั้นจะต้องใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงมากและมีความสม่ำเสมอ (Homogeneity) สูงมาก โดยทั่วไปสนามแม่เหล็กที่ใช้ในการวัดสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์จะมีความเข้มสนามแม่เหล็ก

ตั้งแต่ 5 – 40 T ซึ่งเกือบทั้งหมดจะเป็นแม่เหล็กแบบสารตัวนำยิ่งยวด (Superconducting magnet) ดังตัวอย่างในรูปที่ 1.4 เคมีคัลชิฟต์ยังแบ่งย่อยได้อีกเป็น 2 ประเภทคือ **เคมีคัลชิฟต์ความละเอียดต่ำ (Low resolution chemical shift)** และ **เคมีคัลชิฟต์ความละเอียดสูง (High resolution chemical shift)**

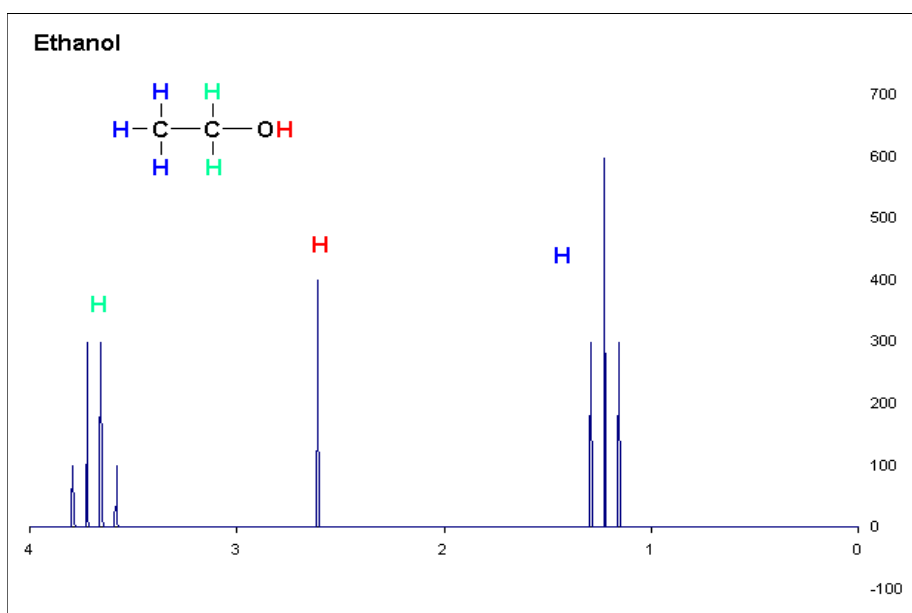


รูปที่ 1.4 เครื่อง NMR spectrometer แบบแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวดตัวอย่าง (Jeol, 2019)

เครื่อง NMRS ที่ใช้วัดเคมีคัลชิฟต์ความละเอียดต่ำจะใช้สนามแม่เหล็กความเข้มข้นน้อยกว่า 7 T รูปที่ 1.5 คือตัวอย่างของสเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ความละเอียดต่ำของโมเลกุลเอทานอล (Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ในโมเลกุลเอทานอลสามารถแบ่งไฮโดรเจนออกเป็น 3 กลุ่มคือ 1) ไฮโดรเจน 3 อะตอมที่เกาะกับคาร์บอนตัวนอก 2) ไฮโดรเจน 2 อะตอมที่เกาะกับคาร์บอนตัวกลาง และ 3) ไฮโดรเจน 1 อะตอมที่เกาะกับออกซิเจน ในสเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ (รูปที่ 1.5) จะพบว่า มีพีค (Peaks) อยู่ 3 พีคซึ่งเป็นของไฮโดรเจนทั้ง 3 กลุ่ม ดังนั้นจำนวนพีคจึงบอกถึงจำนวนแบบของพันธะไฮโดรเจนซึ่งในที่นี้มี 3 แบบ อัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคจะบอกถึงอัตราส่วนจำนวนไฮโดรเจนในแต่ละกลุ่ม จากสเปกตรัมในรูปที่ 1.5 จะพบว่าแต่ละพีคมีความกว้าง (Boarding) ไม่เท่ากัน เมื่อนำโมเลกุลเอทานอลไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง NMRS แบบความละเอียดสูงซึ่งใช้สนามแม่เหล็กความเข้มมากกว่า 7 T จะพบว่าพีคที่กว้างแต่ละพีคนั้นแท้จริงประกอบด้วยพีคย่อยจำนวนหนึ่งเมื่อแยกออกมาแล้วจะได้ดังรูปที่ 1.6 ซึ่งพีคย่อยเหล่านี้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลและชนิดของพันธะเคมีได้ละเอียดยิ่งขึ้น (รายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 8)



รูปที่ 1.5 ตัวอย่างของสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำของโมเลกุลเอทานอล (Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

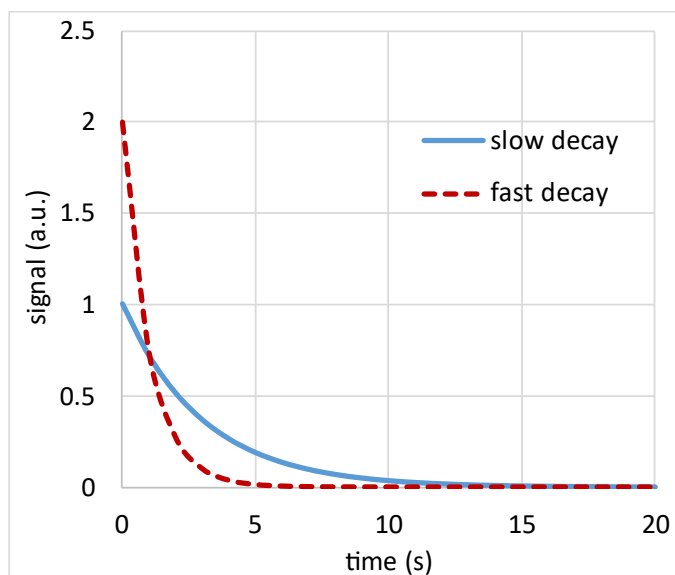


รูปที่ 1.6 ตัวอย่างของสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูงของโมเลกุลเอทานอล (Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

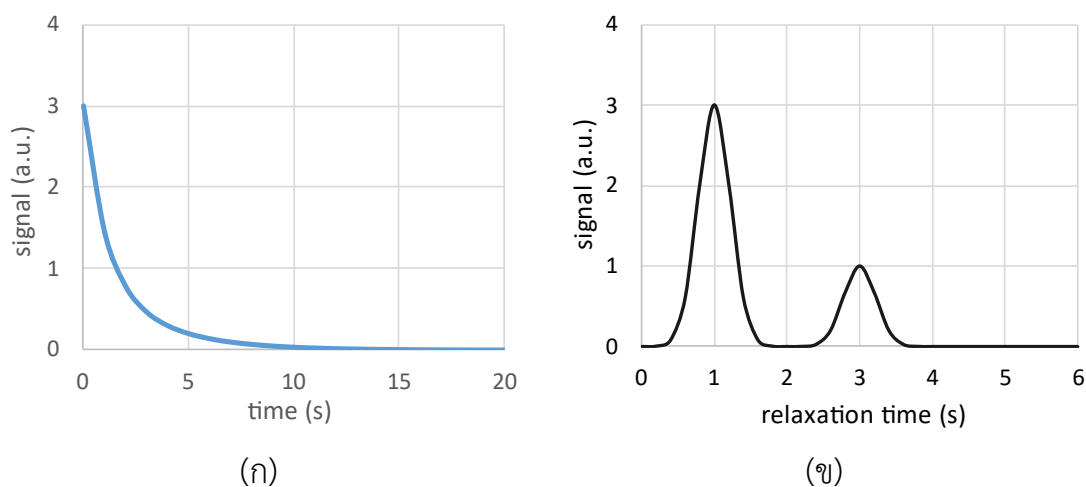
1.2.2. NMR ในโดเมนเวลา (Time domain NMR or TD-NMR)

การผ่อนคลายทาง NMR คือ กระบวนการกลับเข้าสู่สมดุลของระบบสปินของนิวเคลียสหลังจากถูกกระตุ้นด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ในกระบวนการการผ่อนคลาย นิวเคลียสปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา

สนามแม่เหล็กนี้จะเหนี่ยวนำขดลวดของหัววัดทำให้เกิดสัญญาณ NMR ขนาดของสนามแม่เหล็กที่นิวเคลียสปล่อยออกมาจะลดลงแบบเลขชี้กำลัง (Exponential decay) ในขณะที่ระบบกำลังกลับสู่สมดุลทำให้สัญญาณที่วัดได้ลดลงแบบเลขชี้กำลังเช่นกันดังตัวอย่างสัญญาณในรูปที่ 1.7 เส้นประคือสัญญาณการผ่อนคลายของสารตัวอย่างที่กลับเข้าสู่สมดุลได้เร็วและเส้นทึบคือสัญญาณการผ่อนคลายของสารตัวอย่างที่กลับเข้าสู่สมดุลได้ช้า ในธรรมชาติเช่นในเซลล์เนื้อเยื่อพืชหรือสัตว์จะประกอบไปด้วยสารหลายอย่างซึ่งมีความเร็วในการกลับสู่สมดุลที่ต่างกัน เมื่อวัดสัญญาณการผ่อนคลาย NMR ของสารตัวอย่างสิ่งที่ได้จะเป็นสัญญาณรวมของทุกๆ ส่วนซึ่งจะได้สัญญาณเป็นเส้นเดี่ยวดังรูปที่ 1.8(ก) เมื่อนำสัญญาณ NMR มาหาผลการแปลงผกผันลาปลาซ (Inverse Laplace transform) จะได้สเปกตรัมในโดเมนเวลาการผ่อนคลาย (Relaxation time domain) สเปกตรัมนี้เรียกว่าสเปกตรัมการผ่อนคลาย NMR (NMR relaxation spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 1.8(ข) ซึ่งพีคที่ปรากฏอยู่ในสเปกตรัมการผ่อนคลายจะสามารถใช้ในการระบุว่ามีน้ำหรือน้ำมันอยู่ในบริเวณไหนของสารตัวอย่างบ้างและมีปริมาณเท่าใด การประยุกต์ใช้งานสเปกตรัมการผ่อนคลายจะได้อธิบายเพิ่มเติมต่อไปในบทที่ 7



รูปที่ 1.7 ตัวอย่างสัญญาณการผ่อนคลายทาง NMR เส้นประคือสัญญาณการผ่อนคลายของสารที่กลับเข้าสู่สมดุลได้เร็วและเส้นทึบคือสัญญาณการผ่อนคลายของสารที่กลับเข้าสู่สมดุลได้ช้า



รูปที่ 1.8 (ก) สัญญาณรวมของสัญญาณทั้งสองในรูปที่ 1.7 (ข) สัญญาณที่ได้จากผลการแปลงผกผันลาพลาซของสัญญาณในรูป (ก)

1.3. คำถามท้ายบทที่ 1

- 1.1. เรโซแนนซ์แม่เหล็กของนิวเคลียสคืออะไร?
- 1.2. ความถี่ลามอร์คืออะไร?
- 1.3. ใครมีส่วนในการค้นพบปรากฏการณ์ NMR บ้างและมีส่วนอย่างไร?
- 1.4. NMR มีการประยุกต์ใช้งานในด้านใดบ้างอธิบายคร่าวๆ?
- 1.5. จงอธิบายการเกิดเคมีคัลชิฟต์อย่างคร่าวๆ
- 1.6. เคมีคัลชิฟต์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านใดได้บ้าง?
- 1.7. การผ่อนคลายทาง NMR คืออะไร?

บทที่ 2. สมบัติทางแม่เหล็กของนิวเคลียส (Magnetic Properties of the Nucleus)

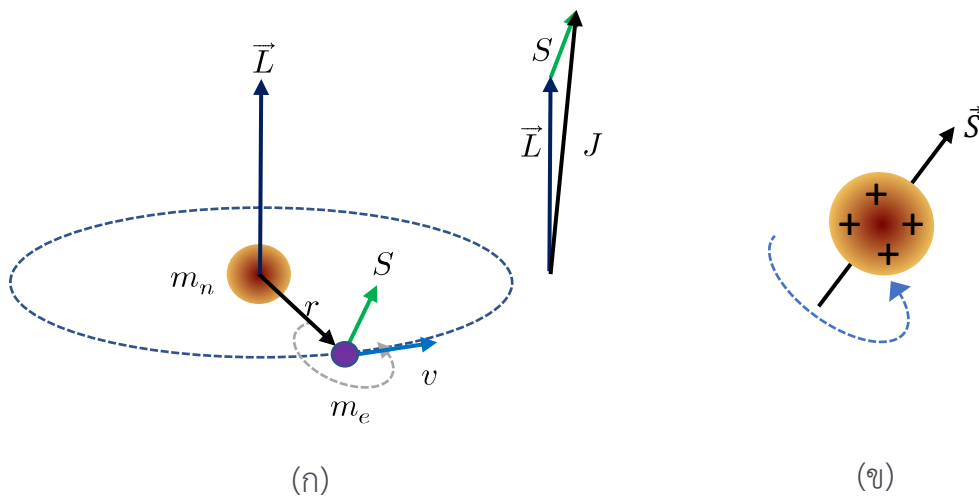
2.1. โมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลและสปิน (Orbital and Spin Angular Momentums)

ถึงแม้สัญญาณ NMR จะวัดจากสปินของนิวเคลียสแต่เพื่อให้เห็นภาพรวมของระบบอะตอมที่ชัดเจนในหัวข้อนี้จึงจะกล่าวถึงโมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum) ของทั้งอิเล็กตรอนและนิวเคลียส จริงๆ แล้วเรโซแนนซ์แม่เหล็กของสปินอิเล็กตรอน (Electron Spin Resonance, ESR) นั้นก็สามารถวัดได้เช่นเดียวกันกับสัญญาณ NMR ของนิวเคลียส โดยอิเล็กตรอนที่จะวัดสัญญาณ ESR ได้จะต้องเป็นอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่ (Unpair electron) ซึ่งอะตอมหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่อยู่เรียกว่า อนุมูลอิสระ (Free radical) สมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาขนาดเล็กจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอนุภาคนั้นๆ เมื่อมองภาพแบบฟิสิกส์ดั้งเดิมการเคลื่อนที่สัมพัทธ์ของอนุภาคที่ประกอบกันอยู่ในอะตอมอาจแบ่งเป็น 2 แบบคือการโคจรและการสปินดังตัวอย่างของอิเล็กตรอนในรูปที่ 2.1(ก) การเคลื่อนที่เหล่านี้ทำให้อนุภาคมีสมบัติพื้นฐานทางฟิสิกส์อย่างหนึ่งคือโมเมนตัมเชิงมุม เมื่อพิจารณาแบบฟิสิกส์ดั้งเดิม สำหรับอนุภาคมวล m ที่มีเวกเตอร์บอกตำแหน่ง $\vec{r}$ และมีความเร็วเป็น $\vec{v}$ จะมีโมเมนตัมเชิงมุมของการโคจร (Orbital angular momentum, $\vec{L}$) เท่ากับผลคูณเวกเตอร์ (cross product) ของโมเมนตัมเชิงเส้น ($m\vec{v}$) กับเวกเตอร์บอกตำแหน่ง

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} \quad 2.1$$

หรือถ้าให้อนุภาคนั้นมีโมเมนต์ความเฉื่อย (Moment of inertia) รอบจุดศูนย์กลางมวล เป็น I_{cm} และความเร็วเชิงมุมของการสปินเป็น ω อนุภาคนั้นจะมีโมเมนต์เชิงมุมของการสปิน (Spin angular momentum, $\vec{S}$) เป็น

$$\vec{S} = I_{cm}\vec{\omega} \quad 2.2$$



รูปที่ 2.1 โมเมนต์เชิงมุมของ (ก) อิเล็กตรอนและ (ข) นิวเคลียส

แต่ในทางควอนตัมจะไม่สามารถคำนวณหาโมเมนต์เชิงมุมแบบฟิสิกส์ดั้งเดิมได้ จากหลักความไม่แน่นอน (Uncertainty principle) ทำให้ไม่สามารถระบุตำแหน่งและโมเมนต์ของอนุภาค ณ เวลาใดๆ ได้พร้อมกัน ในมุมมองแบบควอนตัมโมเมนต์เชิงมุมทั้งของการโคจรและของสปินในระบบอะตอมนั้นจะมีค่าได้เพียงบางค่าหรือเป็นปริมาณที่ไม่ต่อเนื่อง (Quantized) นั่นเอง ในกรณีของอิเล็กตรอนที่ประกอบอยู่ในอะตอมขนาดของโมเมนต์เชิงมุมของการโคจร L และของสปิน S จะถูกระบุได้จากเลขควอนตัมโมเมนต์เชิงมุม (Angular momentum quantum number, l) และ เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number, s) รวมทั้งค่าคงตัวของพลังค์แบบลดค่า (Reduced Planck constant, $\hbar$) ดังสมการที่ 2.3 และ 2.4

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad 2.3$$

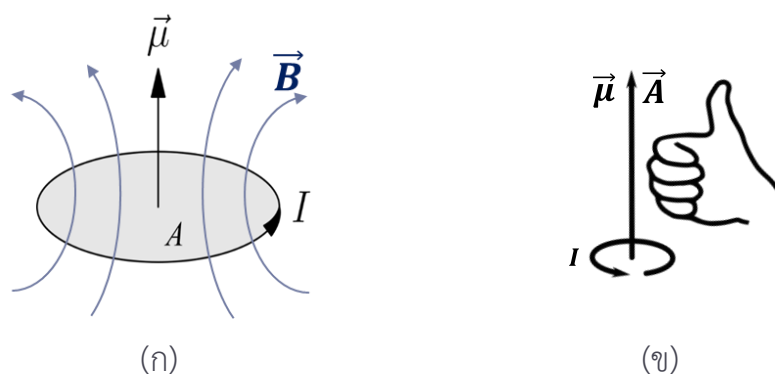
$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} \quad 2.4$$

ข้อสังเกตอย่างหนึ่งจะเห็นว่าในกลศาสตร์ควอนตัมนั้นเราจะหาได้เฉพาะขนาดของโมเมนตัมเชิงมุม เนื่องจากโมเมนตัมเชิงมุมทั้ง 2 แบบเป็นปริมาณชนิดเดียวกันจึงสามารถรวมกันได้ และโมเมนตัมเชิงมุมรวมของอิเล็กตรอน J นั้นสามารถระบุได้โดยใช้เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total angular momentum quantum number, $j = |l + s|$) ดังสมการที่ 2.5

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)} \quad 2.5$$

สำหรับนิวเคลียสซึ่งเป็นศูนย์กลางของอะตอมนั้นอาจถือได้ว่ามีเฉพาะการสปิน ดังนั้นโมเมนตัมเชิงมุมจึงมีเฉพาะโมเมนตัมเชิงมุมสปินซึ่งหาได้โดยการระบุเลขสปิน s ของนิวเคลียส ในสมการที่ 2.4

2.2. โมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment)



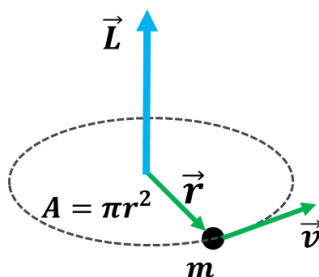
รูปที่ 2.2 โมเมนต์แม่เหล็กขั้วคู่

โมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) $\vec{\mu}$ นั้นไม่ใช่สนามแม่เหล็กแต่ถือเป็นแหล่งกำเนิดสนามแม่เหล็กซึ่งอาจจะมองสถานะเทียบได้กับประจุไฟฟ้าที่เป็นแหล่งกำเนิดของสนามไฟฟ้านั่นเอง โมเมนต์แม่เหล็กสามารถมีได้หลายรูปแบบเช่น โมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) โมเมนต์สี่ขั้ว (Quadrupole moment) เป็นต้น โดยโมเมนต์แม่เหล็กแบบขั้วคู่ (ขั้วเหนือ-ขั้วใต้) นั้นจะสามารถพบได้ในธรรมชาติมากกว่ารูปแบบอื่น โมเมนต์แม่เหล็กจะบอกถึงลักษณะของแหล่งกำเนิดสนามแม่เหล็กดังตัวอย่างในรูปที่ 2.2(ก) เมื่อมีกระแสไฟฟ้า I วนรอบพื้นที่ A จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ นิยามของโมเมนต์แม่เหล็กขั้วคู่ $\vec{\mu}$ ของระบบนี้คือ

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad 2.6$$

เมื่อ $\vec{A}$ คือเวกเตอร์ที่มีขนาดเท่ากับพื้นที่ A และมีทิศทางตั้งฉากกับพื้นที่โดยใช้กฎมือขวาวนตามทิศของกระแสดังรูปที่ 2.2(ข) เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กเกี่ยวข้องกับกระแสดังนั้น อนุภาคที่จะมีโมเมนต์แม่เหล็กในตัว (Intrinsic magnetic moment) จะต้องเป็นอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าเท่านั้น ในกรณีของนิวตรอน (Neutron) ซึ่งประจุไฟฟ้าสุทธิเป็นศูนย์แต่อนุภาคมูลฐาน (Elementary particles) ที่เป็นส่วนประกอบของนิวตรอนคือควาร์ก (Quarks) นั้นเป็นอนุภาคที่มีประจุและมีโมเมนต์แม่เหล็ก และผลรวมโมเมนต์แม่เหล็กของควาร์กในนิวตรอนไม่เป็นศูนย์ดังนั้น นิวตรอนจึงเป็นอนุภาคที่มีโมเมนต์แม่เหล็กทั้งที่ประจุไฟฟ้าเป็นศูนย์ (Perkins and Donald, 1982) สำหรับอนุภาคที่มีประจุการเคลื่อนที่ของประจุเนื่องจากการโคจรหรือการสปีนรอบตัวเองจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าวนและเกิดโมเมนต์แม่เหล็ก เพื่อความสะดวกในการอธิบายขอพิจารณาการโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสดังรูปที่ 2.3 โมเมนต์แม่เหล็ก μ ของอิเล็กตรอนซึ่งมีประจุ q คือ

$$\mu = IA = \frac{dq}{dt}(\pi r^2) \quad 2.7$$



รูปที่ 2.3 โมเมนต์แม่เหล็กขั้วคู่

เทอมกระแสไฟฟ้าอาจเขียนได้ใหม่ได้เป็น $I = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dl} \frac{dl}{dt}$ (l คือระยะทางตามแนวเส้นรอบวง) โดยเทอมแรกนั้นอาจมองแบบเฉลี่ยได้ว่าเป็นการกระจายประจุรอบเส้นรอบวง นั่นคือ $\frac{dq}{dl} = \frac{q}{2\pi r}$ และเทอมที่สองคือความเร็วเชิงเส้น $\frac{dl}{dt} = v$ ของอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียส เมื่อแทนค่าในสมการ 2.7 จะได้

$$\mu = \frac{q}{2\pi r} v (\pi r^2) = \frac{q}{2} vr \quad 2.8$$

จากสมการ 2.1 จะได้ว่า $r = \frac{L}{mv}$ แทนค่าในสมการ 2.8 จะได้

$$\mu = \frac{q}{2} v \left(\frac{L}{mv} \right) = \frac{q}{2m} L \quad 2.9$$

สมการที่ 2.9 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กขั้วคู่ μ และโมเมนต์เชิงมุม L ซึ่งใช้ได้กับอนุภาคที่มีประจุทั่วไปรวมถึงนิวเคลียสด้วย เมื่อเขียนสมการ 2.9 ในรูปของค่าสัดส่วนไจโรแม่เหล็ก (Gyromagnetic ratio) $\gamma = g \frac{q}{2m}$ จะได้เป็น

$$\mu = \gamma L \quad \text{หรือ} \quad \mu = \gamma S \quad 2.10$$

ค่าคงตัว g (G-factor) เป็นค่าคงตัวที่คูณเพิ่มเข้ามาเพื่อความถูกต้องเนื่องจากการกระจายประจุของอนุภาคนั้นไม่ได้เป็นแบบเชิงเส้นตามเส้นรอบวงซึ่งเป็นที่มาของสมการ 2.9 และความถูกต้องของการเพิ่มค่า g เข้ามานั้นสามารถยืนยันได้จากความสอดคล้องกับผลการทดลอง ค่าสัดส่วนไจโรแม่เหล็กของโปรตอน คือ $\gamma_p = 2.67 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ และค่าสัดส่วนไจโรแม่เหล็กอิเล็กตรอน คือ $\gamma_e = 1.76 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ และโมเมนต์แม่เหล็กนี้เองที่เป็น

สมบัติของนิวเคลียสที่ทำให้นิวเคลียสมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กภายนอกจึงทำให้เราสามารถวัดสัญญาณเรโซแนนซ์แม่เหล็กของนิวเคลียสได้ จากสมการ 2.10 จะพบว่านิวเคลียสที่มีสปินรวมไม่เป็นศูนย์เท่านั้นที่จะมีโมเมนต์แม่เหล็กและสามารถที่จะให้สัญญาณ NMR ได้ ตารางที่ 2.1 เป็นตัวอย่างค่าสปินรวมของนิวเคลียสของไอโซโทปธาตุเบาบางธาตุ ไฮโดรเจนซึ่งเป็นธาตุที่มีปริมาณ (โดยจำนวนอะตอม) มากที่สุดในธรรมชาติคือธาตุที่มีการวัดสัญญาณ NMR เพื่อการใช้งานมากที่สุด ส่วนธาตุอื่นที่มีการวัดสัญญาณ NMR เพื่อนำมาใช้ประโยชน์บ้างได้แก่ คาร์บอน (^{13}C) ฟลูออรีน (^{19}F) เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างค่าสปินรวมของนิวเคลียสของไอโซโทปธาตุเบาบางธาตุ (Hennel and Klinovski, 1993)

Isotopes	ปริมาณที่พบบนโลก (mass %)	Isotopes (%)	จำนวน Protons	จำนวน Neutrons	Spin (s)
^1H	2.3 %	99.985	1	0	1/2
^2H		0.015	1	1	1
^3H		0.0	1	2	1/2
^3He	10^{-6} %	0.000138	2	1	1/2
^4He		99.999863	2	2	0
^6Li	10^{-3} %	7.59	3	3	1
^7Li		92.41	3	4	3/2
^9Be	10^{-4} %	100.0	4	5	3/2
^{10}B	10^{-4} %	19.9	5	5	3
^{11}B		80.1	5	6	3/2
^{12}C	0.18 %	98.93	6	6	0
^{13}C		1.07	6	7	1/2
^{14}N	10^{-3} %	99.632	7	7	1
^{15}N		0.368	7	8	1/2
^{16}O	46 %	99.757	8	8	0
^{17}O		0.038	8	9	1/2
^{18}O		0.205	8	10	0
^{19}F	0.054 %	100.0	9	10	1/2

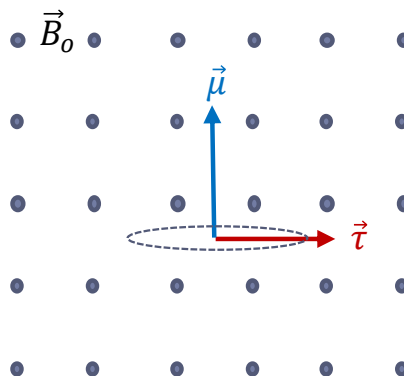
2.3. อันตรกิริยาของนิวเคลียสกับสนามแม่เหล็กภายนอก (Nuclear Interaction with An External Magnetic Field)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วโมเมนต์แม่เหล็กคือสิ่งที่ทำให้นิวเคลียสมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กภายนอก ในหัวข้อนี้จะแยกพิจารณาพฤติกรรมของโมเมนต์แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็กคงที่อันหนึ่งออกเป็น 2 แนวทางคือ การพิจารณาโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัมและการใช้ความรู้แม่เหล็กไฟฟ้าแบบดั้งเดิม ก่อนที่จะวิเคราะห์ระบบทั้งสองแนวทาง จากความรู้พื้นฐานด้านฟิสิกส์เราพบว่าเมื่อนำโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}$ ไปไว้ในสนามแม่เหล็กคงที่และสม่ำเสมออันหนึ่งซึ่งมีความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (Magnetic flux density, หน่วย T) เป็น $\vec{B}_0$ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 จะเกิดทอร์กแม่เหล็ก (Magnetic torque, $\vec{\tau}$) กับโมเมนต์แม่เหล็ก โดยทอร์กแม่เหล็กหาได้จากผลคูณเวกเตอร์ของโมเมนต์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กนั้นดังสมการ 2.11

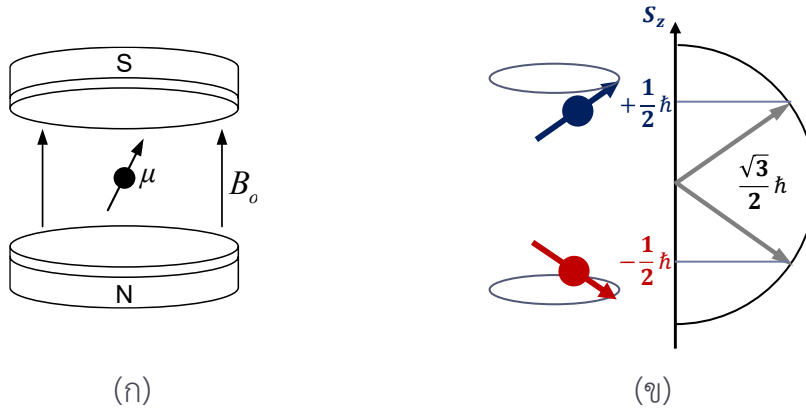
$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad 2.11$$

นอกจากนั้นโมเมนต์แม่เหล็กนี้จะมีพลังงานศักย์แม่เหล็ก E_p ซึ่งหาได้จากผลคูณสเกลาร์ของโมเมนต์แม่เหล็กและสนามแม่เหล็กดังสมการ 2.12

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad 2.12$$



รูปที่ 2.4 โมเมนต์แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็กคงที่อันหนึ่ง



รูปที่ 2.5 (ก) เมื่อนำโมเมนต์แม่เหล็กไปไว้ในสนามแม่เหล็ก (ข) การเกิดระดับพลังงานของโมเมนต์แม่เหล็ก

การพิจารณาระบบแบบกลศาสตร์ควอนตัมจะมองระบบในรูปแบบของระดับพลังงานและการเปลี่ยนระดับพลังงานหรือสถานะของอนุภาคซึ่งเกิดจากการดูดกลืนและการปลดปล่อยพลังงาน ในที่นี้จะพิจารณานิเวศของไฮโดรเจนหรือโปรตอนซึ่งเป็นนิวเคลียสที่มีการวัดสัญญาณ NMR มากที่สุดเป็นหลัก โปรตอนมีสปินเป็น $s = \frac{1}{2}$ ขนาดโมเมนต์เชิงมุมการสปินของโปรตอนหาได้จากสมการ 2.4 คือ

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad 2.13$$

เมื่อนำโปรตอนไปไว้ในสนามแม่เหล็กคงที่อันหนึ่งดังรูปที่ 2.5(ก) ในทางควอนตัมโปรตอนจะถูกบีบให้เลือกอยู่ในสถานะพลังงานที่เป็นไปได้แค่ 2 สถานะคือ $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ (m_s คือ Magnetic quantum number) ดังรูปที่ 2.5(ข) ให้ทิศของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_0$ ชี้ไปในทิศ $+z$ โปรเจกชันบนแกน z ของโมเมนต์เชิงมุมของทั้ง 2 สถานะ คือ

$$S_{z,-1/2} = m_s\hbar = -\frac{1}{2}\hbar \quad 2.14$$

$$S_{z,+1/2} = m_s\hbar = +\frac{1}{2}\hbar \quad 2.15$$

จากสมการ 2.10 จะได้โปรเจกชันบนแกน z ของโมเมนต์แม่เหล็กของทั้ง 2 สถานะ คือ

$$\mu_{z,-1/2} = \gamma S_{z,-1/2} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar \quad 2.16$$

$$\mu_{z,+1/2} = \gamma S_{z,+1/2} = +\frac{1}{2}\gamma\hbar \quad 2.17$$

พลังงานศักย์ของโมเมนต์แม่เหล็กหาได้จากสมการ 2.12

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o = -(\mu_x \hat{e}_x + \mu_y \hat{e}_y + \mu_z \hat{e}_z) \cdot (B_o \hat{e}_z)$$

นั่นคือ

$$E_p = -\mu_z B_o \quad 2.18$$

จะเห็นว่า พลังงานศักย์ของโมเมนต์แม่เหล็กจะขึ้นอยู่กับ μ_z และสนามแม่เหล็กภายนอก $\vec{B}_o$ เท่านั้นไม่ขึ้นกับ μ_x และ μ_y ดังนั้นจะได้พลังงานศักย์แม่เหล็กของทั้ง 2 สถานะเป็น

$$E_{p,-1/2} = -\mu_{z,-1/2} \cdot B_o = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_o \quad 2.19$$

$$E_{p,+1/2} = -\mu_{z,+1/2} \cdot B_o = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_o \quad 2.20$$

จากสมการ 2.19 และ 2.20 จะพบว่าสถานะ $m_s = -\frac{1}{2}$ จะมีพลังงานศักย์เป็นบวก ($E_{p,-1/2} > 0$) จึงเป็นสถานะพลังงานสูง (Upper energy state) ส่วนสถานะ $m_s = \frac{1}{2}$ จะมีพลังงานศักย์เป็นลบ ($E_{p,+1/2} < 0$) จึงเป็นสถานะพลังงานต่ำ (Lower energy state) สิ่งที่เราวัดได้จากการทดลองคือการดูดและปล่อยพลังงานเมื่อมีการเปลี่ยนสถานะ ดังนั้น สิ่งที่เราสนใจจึงเป็นผลต่างพลังงานของทั้ง 2 สถานะ ผลต่างของพลังงานของทั้ง 2 สถานะ ΔE หาได้จาก

$$\Delta E = -\Delta\mu_z B_o$$

$$\Delta E = -\gamma(\Delta m_s \hbar) B_o$$

$$\Delta E = -(\gamma \Delta m_s B_o) \hbar$$

เทอมในวงเล็บมีหน่วยเป็นความถี่เชิงมุมซึ่งก็คือ ความถี่ลามอร์ (ω_L) นั่นเองซึ่งเขียนเป็นแบบเวกเตอร์ได้ว่า

$$\vec{\omega}_L = -\gamma\Delta m_s \vec{B}_o \quad 2.21$$

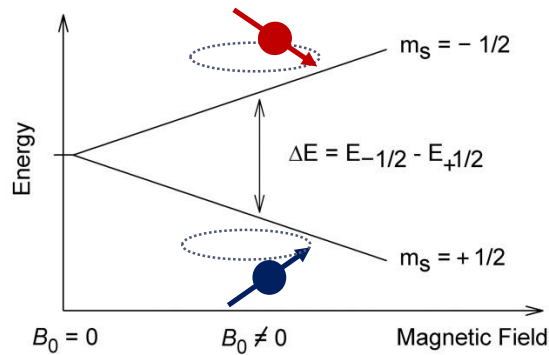
ดังนั้นผลต่างพลังงานของทั้ง 2 สถานะจึงเป็น

$$\Delta E = \omega_L \hbar \quad 2.22$$

สมการ 2.21 ใช้ได้กับเรโซแนนซ์แม่เหล็กของอนุภาคทั่วไป ในกรณีของโปรตอนจะได้ว่า $\Delta m_s = \frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$ แทนค่าในสมการ 2.21 จะได้ความถี่ลามอร์ของโปรตอนซึ่งเป็นสัดส่วนกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังสมการ 2.23

$$\vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}_o \quad 2.23$$

ในมุมมองแบบควอนตัม ความถี่ลามอร์ คือ ความถี่ของพลังงานแม่เหล็กที่ระบบดูดกลืนเข้าไปหรือปล่อยออกมาเมื่อมีการเปลี่ยนสถานะหรือก็คือความถี่กำทอนของระบบนั่นเอง สัญญาณ NMR เป็นสัญญาณที่ได้มาจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของระบบภายใต้สนามแม่เหล็ก จากสมการที่ 2.22 และ 2.23 จะพบว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก $\vec{B}_o$ จะทำให้ผลต่างของระดับพลังงาน ΔE ห่างมากขึ้นแบบเชิงเส้นดังแสดงในรูปที่ 2.6 การที่ระดับพลังงานทั้งสองมีการเปลี่ยนแปลงจะส่งผลถึงจำนวนประชากรสปินที่อยู่ในสถานะพลังงานนั้นๆ ด้วยและจะส่งผลต่อความแรงของสัญญาณ NMR ที่จะวัดได้ซึ่งจะได้อธิบายโดยละเอียดในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานศักย์แม่เหล็กห่างกันมากขึ้นตามความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก $\vec{B}_0$

ในมุมมองแบบที่ 2 คือแบบแม่เหล็กไฟฟ้าดั้งเดิมจะเริ่มพิจารณาที่ทอร์กของสนามแม่เหล็กภายนอก $\vec{B}_0$ ที่กระทำกับโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}$ ของนิวเคลียสตามสมการ 2.11 (ดูรูปที่ 2.7 ประกอบ) โดยนิยามแล้ว ทอร์กคืออัตราการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมเชิงมุมของสปิน $\vec{S}$ ($\vec{\tau} = \frac{d\vec{S}}{dt}$) เมื่อแทนค่าจะได้

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

และจากความสัมพันธ์ $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ จะได้

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

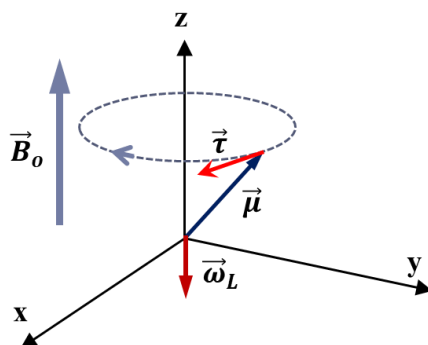
$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0$$

จากความถี่ลามอร์ของโปรตอน $\vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}_0$ จะได้ว่า

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{\mu} \quad 2.24$$

ทิศของทอร์กแม่เหล็ก $\vec{\tau}$ คือทิศของการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{\tau} = \frac{d\vec{S}}{dt}$ ซึ่งก็คือทิศของการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt}$ นั่นเอง ผลคูณเวกเตอร์ของโมเมนต์แม่เหล็กและสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีทิศทางดังแสดงในรูปที่ 2.7 นั้นหมายความว่าทอร์กแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจึงทำให้โมเมนต์แม่เหล็กเกิดการหมุนควง (Precession) รอบสนามแม่เหล็กภายนอกด้วยความถี่ลามอร์นั่นเอง เพื่อความง่ายในการมองภาพอาจจะมอง

เทียบได้กับการหมุนควงหรือสายของลูกข่างรอบสนามแรงโน้มถ่วงโลกซึ่งเกิดจากทอร์กของแรงโน้มถ่วงที่กระทำกับลูกข่างที่กำลังหมุน สิ่งที่ควรระวังคือความถี่ลามอร์ไม่ใช่ความถี่ของสปินแต่เป็นความถี่ของโมเมนต์แม่เหล็กหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กภายนอก



รูปที่ 2.7 การหมุนควงของโมเมนต์แม่เหล็กรอบสนามแม่เหล็ก B_0 ในมุมมองแบบฟิสิกส์ดั้งเดิม

2.4. นิวเคลียร์แมกนีไทเซชัน (Nuclear Magnetization)

สำหรับเทคโนโลยีในปัจจุบันการวัดสัญญาณ NMR ของอนุภาคตัวเดียวนั้นเป็นเรื่องที่ยากหรือแทบจะเป็นไปไม่ได้ การวัดสัญญาณ NMR ของสารตัวอย่างในหลอดทดลองนั้นเป็นการวัดสัญญาณของนิวเคลียสจำนวนมากซึ่งอยู่ในหลอดทดลอง ตัวอย่างเช่น ในน้ำ 1 cm^3 ในหลอดทดลองจะมีโปรตอนอยู่ประมาณ 6.69×10^{22} ตัว เป็นต้น ดังนั้นฟิสิกส์ที่จะใช้ในการอธิบายระบบจึงต้องเป็นฟิสิกส์ของระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากซึ่งก็คืออุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical thermodynamics) สมมุติอนุภาคหรือนิวเคลียสที่เรากำลังพิจารณามีสปินรวมเป็น S ในสมดุลเชิงความร้อน (Thermodynamic equilibrium) จำนวนอนุภาค N_{m_s} ที่อยู่ในสถานะ m_s ซึ่งมีพลังงานศักย์แม่เหล็กเป็น E_{m_s} จะเป็นไปตามกฎการกระจายของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's law) ดังสมการ 2.25

$$N_{m_s} = C e^{-\frac{E_{m_s}}{kT}} \quad 2.25$$

โดยที่ C เป็นค่าคงตัว, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ คือ ค่าคงตัวโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ในหน่วยเคลวิน ให้ N คือจำนวนอนุภาคหรือนิวเคลียสทั้งหมดในระบบที่เรากำลังพิจารณา ดังนั้น N จะเท่ากับผลรวมของจำนวนอนุภาคของทุกสถานะ m_s

$$N = \sum_{m_s=-S}^S N_{m_s} \quad 2.26$$

และเนื่องจากค่าสถานะทางแม่เหล็กจะอยู่ในช่วง $m_s = -S, \dots, S$ จะได้ว่า m_s จะมีสมบัติทางคณิตศาสตร์ที่ จะเป็นประโยชน์ในการคำนวณ 3 อย่างคือ

$$\sum_{m_s=-S}^S 1 = 2S + 1 \quad 2.27$$

$$\sum_{m_s=-S}^S m_s = 0 \quad 2.28$$

$$\sum_{m_s=-S}^S m_s^2 = \frac{1}{3}S(S+1)(2S+1) \quad 2.29$$

จากสมการ 2.25 เมื่อเทียบเทอมพลังงานศักย์แม่เหล็ก $E_{m_s} = \gamma m_s \hbar B_o$ กับเทอม kT เช่นสถานะ $m_s = \frac{1}{2}$ ภายใต้สนามแม่เหล็ก $B_o = 1 \text{ T}$ และที่อุณหภูมิ 293K จะได้ว่า $E_{1/2} = 1.420 \times 10^{-26} \text{ J}$ และ $kT = 4.045 \times 10^{-21} \text{ J}$ จะเห็นว่าเทอมกำลังของสมการที่ 2.25 จะมีค่า $E_{m_s}/kT \sim 10^{-6}$ ซึ่งมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการ 2.25 จึงสามารถประมาณค่าโดยใช้อนุกรมกำลัง (Power series) ได้เป็น

$$N_{m_s} = C e^{-\frac{E_{m_s}}{kT}} \approx C \left(1 + \frac{E_{m_s}}{kT} \right) = C \left(1 + \frac{\gamma m_s \hbar B_o}{kT} \right) \quad 2.30$$

การประมาณค่านี้เรียกว่า **การประมาณค่าแบบอุณหภูมิสูง (High temperature approximation)** เมื่อแทนค่าสมการ 2.30 ลงในสมการ 2.26 จะได้

$$N = \sum_{m_s=-S}^S C \left(1 + \frac{\gamma m_s \hbar B_o}{kT} \right) = C \sum_{m_s=-S}^S 1 + C \frac{\gamma \hbar B_o}{kT} \sum_{m_s=-S}^S m_s$$

เทอมขวามือทั้ง 2 ก็คือสมบัติทางคณิตศาสตร์สมการ 2.27 และ 2.28 เมื่อแทนค่าจะได้

$$N = C(2S + 1)$$

$$C = \frac{N}{2S + 1}$$

แทนค่าในสมการ 2.30 จะได้จำนวนนิวเคลียสในสถานะ m_s คือ

$$N_{m_s} = \frac{N}{2S + 1} \left(1 + \frac{\gamma m_s \hbar B_o}{kT} \right) \quad 2.31$$

ในกรณีของโปรตอน สถานะพลังงานมีได้แค่ 2 สถานะ คือ สถานะพลังงานต่ำ ($m_s = \frac{1}{2}$) และสถานะพลังงานสูง ($m_s = -\frac{1}{2}$) ดังแสดงในรูปที่ 2.8(ก) โดยสถานะพลังงานต่ำโมเมนต์แม่เหล็กจะชี้เอียงขึ้นส่วนสถานะพลังงานสูงโมเมนต์แม่เหล็กจะชี้เอียงลง สมมติให้โปรตอนตัวที่ i มีโมเมนต์แม่เหล็กเป็น $\vec{\mu}_i$ เมื่อเรามองภาพรวมทั้งระบบ ผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}_i$ ของสปินทั้งหมดต่อปริมาตร V จะนำไปสู่ปริมาณ มหภาคที่เรียกว่า แมกนิไทเซชัน (Magnetization, $\vec{M}$) ดังนิยามในสมการที่ 2.32

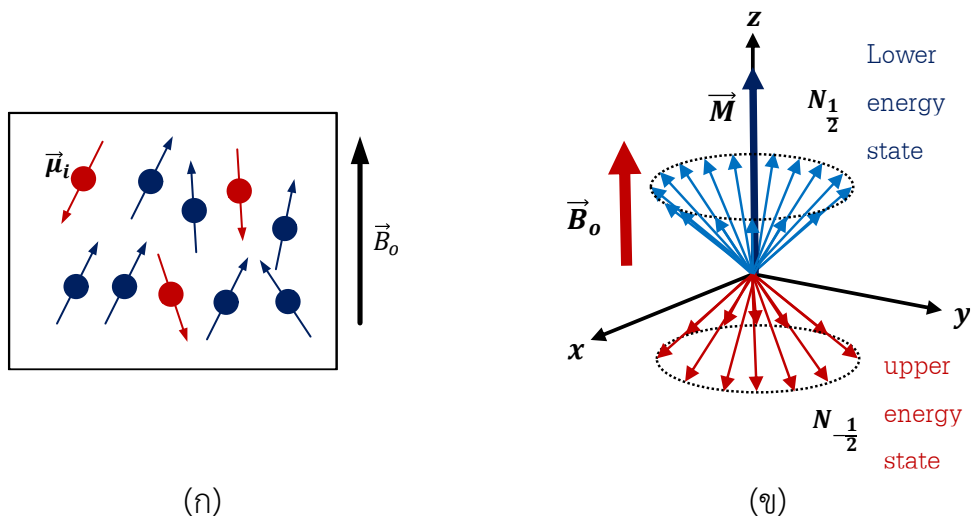
$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad 2.32$$

จินตนาการว่า ถ้าเรารวบหางของเวกเตอร์โมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}_i$ ทั้งหมดในระบบเข้าไว้ด้วยกัน เวกเตอร์โมเมนต์แม่เหล็กจะรวมตัวกันเป็นกรวยดังแสดงในรูปที่ 2.8(ข) โดยจำนวนกรวยทั้งหมดก็คือจำนวนสถานะพลังงานศักย์แม่เหล็กทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบนั้น เช่น โปรตอนมี 2 ระดับพลังงานก็จะมี 2 กรวย เมื่อมองการกระจายของโมเมนต์แม่เหล็กในรูปที่ 2.8(ข) จะพบว่ามีสมมาตรในแนวรัศมี (Radial symmetry) รอบแกน z และเมื่อเราแยกพิจารณาแมกนิไทเซชันในแต่ละแกนจะได้ว่า

$$M_x = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_{x,i} = 0 \quad 2.33$$

$$M_y = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_{y,i} = 0 \quad 2.34$$

$$M_z = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_{z,i} \neq 0 \quad 2.35$$



รูปที่ 2.8 (ก) การกระจายของเวกเตอร์โมเมนต์แม่เหล็กของโปรตรอนภายใต้สนามแม่เหล็ก
(ข) กรวยกลมของสถานะพลังงานต่ำ(หาง) และ สถานะพลังงานสูง(คว่ำ)

ซึ่งจะเหลือเฉพาะ M_z เท่านั้นที่ไม่เป็นศูนย์ ตามกฎของโบลต์ซมันน์ กรวยหางของสถานะพลังงานต่ำจะมีจำนวนประชากรมากกว่ากรวยคว่ำของสถานะพลังงานสูง ดังนั้น ที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อนเวกเตอร์แมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ ของระบบจึงมีทิศชี้ไปตามทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก $\vec{B}_0$ ดังรูปที่ 2.8(ข) เนื่องจากอนุภาคในระบบมีสถานะพลังงานแม่เหล็กที่ซ้ำๆ กันจากสมการ 2.35 เมื่อเปลี่ยนดัชนีของการรวม (Summation index) จากอนุภาคที่ i^{th} เป็นสถานะที่ m_s จะสามารถเขียนแมกนีไทเซชันของระบบใหม่ได้เป็น

$$\vec{M} = M_z \hat{e}_z = \frac{1}{V} \sum_{m_s=-S}^S N_{m_s} \mu_{z,m_s} \hat{e}_z \quad 2.36$$

แทนค่า N_{m_s} จากสมการ 2.31 และแทนค่า $\mu_{z,m_s} = \gamma m_s \hbar$ ในสมการ 2.33 จะได้

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \frac{1}{V} \sum_{m_s=-S}^S \frac{N}{2S+1} \left(1 + \frac{\gamma m_s \hbar B_0}{kT} \right) (\gamma m_s \hbar) \hat{e}_z \\ \vec{M} &= \frac{N}{2S+1} \frac{\gamma \hbar}{V} \left[\sum_{m_s=-S}^S m_s + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \sum_{m_s=-S}^S m_s^2 \right] \hat{e}_z \end{aligned}$$

และใช้สมบัติคณิตศาสตร์ในสมการ 2.28 และ 2.29 จะได้

$$\vec{M} = \frac{N}{2S+1} \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{3VkT} S(S+1)(2S+1) \hat{e}_z$$

ดังนั้นค่าแมกนีไทเซชันของระบบจึงเป็น

$$\vec{M} = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 B_0}{3VkT} S(S+1) \hat{e}_z \quad 2.37$$

หรือ

$$\vec{M} = \frac{\rho \gamma^2 \hbar^2 B_0}{3kT} S(S+1) \hat{e}_z \quad 2.38$$

เมื่อ $\rho = \frac{N}{V}$ คือ ความหนาแน่นของโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment density) หรือ ความหนาแน่นโปรตอน (Proton density) ในกรณีของอะตอมไฮโดรเจน เวกเตอร์แมกนีไทเซชันนี้เองจะเป็นตัวแทนของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งระบบที่จะให้สัญญาณ NMR สมการ 2.38 นี้มีชื่อเรียกว่า **Langevin-Curie formula** ซึ่งความแรงของสัญญาณ NMR จะเป็นสัดส่วนกับขนาดของแมกนีไทเซชันนี้ เมื่อพิจารณาสมการ 2.38 จะพบว่าตัวแปรที่มีผลต่อขนาดของแมกนีไทเซชันมีดังนี้

1. ความหนาแน่นของนิวเคลียส (ρ) สารที่มีความหนาแน่นโปรตอนมากสัญญาณ NMR จะแรง

2. **ค่าสัดส่วนใจโรแม่เหล็ก (γ)** ค่าสัดส่วนใจโรแม่เหล็กของอิเล็กตรอนมากกว่าของโปรตอนประมาณ 10^3 เท่า จากสมการ 2.38 $M \propto \gamma^2$ หมายความว่าแมกนีไทเซชันของอิเล็กตรอนแรงกว่าของโปรตอน 10^6 เท่า แต่อย่างไรก็ตามเมื่อรวมผลของตัวแปรอื่นๆ แล้วสัญญาณ ESR ของอิเล็กตรอนจะมี sensitivity มากกว่าสัญญาณ NMR ของโปรตอนประมาณ 10^3 เท่าเท่านั้น (Kloprogge, 2016)
3. **ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก $\vec{B}_0$** สนามแม่เหล็กความหนาแน่นฟลักซ์สูงจะให้สัญญาณที่แรงกว่าสนามแม่เหล็กความหนาแน่นฟลักซ์ต่ำ
4. **อุณหภูมิ T** อุณหภูมิต่ำกว่าจะให้สัญญาณ NMR ที่แรงกว่า
5. **เลขสปิน** นิวเคลียสที่มีเลขสปินสูงกว่าจะให้สัญญาณ NMR แรงกว่า

จากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก $\vec{B}$ กับความเข้มสนามแม่เหล็ก (Magnetic field intensity, หน่วย A/m) $\vec{H}$ ในตัวกลางที่มีค่าสภาพให้ซึมได้สัมพัทธ์ (Relative permeability) μ_r คือ $\vec{B} = \mu_r \vec{H}$ สมการ 2.38 เขียนใหม่ได้เป็น

$$\vec{M} = \frac{\rho \gamma^2 \hbar^2 (\mu_r H)}{3kT} S(S+1) \hat{e}_z$$

$$\vec{M} = \left[\frac{\rho \gamma^2 \hbar^2 \mu_r}{3kT} S(S+1) \right] H \hat{e}_z$$

จากความสัมพันธ์ของแมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ และความเข้มสนามแม่เหล็ก $\vec{H}$ คือ

$$\vec{M} = \chi H \hat{e}_z \quad 2.39$$

โดยที่ χ คือ **ค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility)** ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่มีหน่วย จะได้ว่าเทอมในวงเล็บก้ามปูก็คือ

$$\chi = \frac{\rho \gamma^2 \hbar^2 \mu_r}{3kT} S(S+1) \quad 2.40$$

ค่า χ เป็นสมบัติทางแม่เหล็กของสารแต่ละอย่างซึ่งมีค่าแตกต่างกันไป นั้นหมายความว่า เมื่อเราให้สนามแม่เหล็กความเข้มเท่ากันกับสารตัวอย่างที่มีค่า χ ต่างกันแมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ ของระบบก็จะไม่เท่ากัน สมการ 2.24 เป็นสมการที่อธิบายการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์แม่เหล็ก 1 ตัวเนื่องจากสนามแม่เหล็กภายนอก เราสามารถนำมาประยุกต์เพื่ออธิบายการ

เปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ เนื่องจากสนามแม่เหล็กภายนอกได้โดยใส่เครื่องหมายรวมยอด (Summation sign) ในสมการ 2.24 จะได้

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N \frac{d\vec{\mu}_i}{dt} &= \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \times \gamma \vec{B}_o \\ \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i &= \left(\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \right) \times \gamma \vec{B}_o \\ \frac{d\vec{M}}{dt} &= \vec{M} \times \gamma \vec{B}_o = \omega_L \times \vec{M}\end{aligned}\tag{2.41}$$

สมการ 2.41 คือสมการการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชัน (Equation of motion of the magnetization) ภายใต้สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_o$ ซึ่งมีความสำคัญในการออกแบบและพัฒนาเทคนิคของการวัดสัญญาณ NMR และนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานที่มีความก้าวหน้าและสลับซับซ้อนขึ้น เช่น การถ่ายภาพ MRI การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคสเปกตรัม NMR เป็นต้น

2.5. คำถามท้ายบทที่ 2

- 2.1. การคำนวณหาโมเมนต์เชิงมุมในทางฟิสิกส์ดั้งเดิมและในทางควอนตัมแตกต่างกันอย่างไร?
- 2.2. โมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์เชิงมุมของอนุภาคมีความเชื่อมโยงกันอย่างไร?
- 2.3. อะไรคือสิ่งที่ทำให้นิวเคลียสหรืออิเล็กตรอนมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กภายนอก?
- 2.4. นิวเคลียสที่จะวัดสัญญาณ NMR จะต้องมีความสัมพันธ์อย่างไร?
- 2.5. จงยกตัวอย่างของนิวเคลียสที่สามารถวัดสัญญาณ NMR ได้มา 10 นิวเคลียส
- 2.6. ในมุมมองทางฟิสิกส์ดั้งเดิมเมื่อนำนิวเคลียสไปไว้ในสนามแม่เหล็กจะเกิดอะไรขึ้นกับนิวเคลียสนั้น?
- 2.7. ในมุมมองทางควอนตัมเมื่อนำนิวเคลียสไปไว้ในสนามแม่เหล็กจะเกิดอะไรขึ้นกับนิวเคลียสนั้น?
- 2.8. จงอธิบายความถี่กำทอนในแบบฟิสิกส์ดั้งเดิมและในแบบควอนตัม
- 2.9. ที่สภาวะสมดุลระบบสปินของโปรตอนมีการจัดเรียงตัวกันอย่างไรแล้วทำให้เกิดแมกนีไทเซชันได้อย่างไร?
- 2.10. ขนาดของแมกนีไทเซชันของระบบสปินจะขึ้นอยู่กับปริมาณอะไรบ้างอย่างไร?
- 2.11. ขนาดของแมกนีไทเซชันเกี่ยวข้องกับค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กอย่างไร?

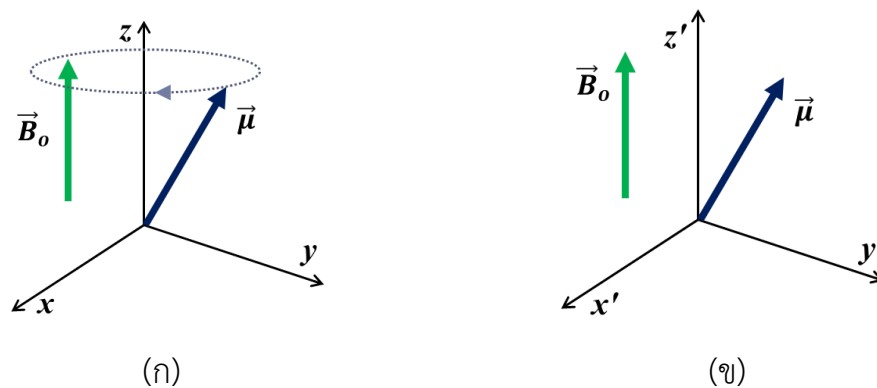
บทที่ 3. ฟิสิกส์ของ NMR (NMR Physics)

3.1. พัลส์ความถี่วิทยุ (Radio Frequency Pulse)

การวัดสัญญาณ NMR ของนิวเคลียสหรือวัดสัญญาณ ESR ของอิเล็กตรอนนั้นสามารถทำได้ 2 วิธีคือ 1) วิธีพัลส์ และ 2) วิธีคลื่นต่อเนื่อง (Continuous Wave หรือ CW) วิธีพัลส์ NMR เป็นวิธีที่เป็นที่นิยมแพร่หลายในปัจจุบันเนื่องจากเป็นวิธีที่วัดสัญญาณ NMR ได้รวดเร็วอีกทั้งยังเป็นวิธีที่เปิดกว้างให้สามารถพัฒนาต่อยอดเทคนิคการวัดสัญญาณที่มีความสลับซับซ้อนมากขึ้นจนนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานเทคนิค NMR ที่มีความก้าวหน้ามากขึ้น เช่น นำไปสู่การถ่ายภาพ MRI หรือเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลโดยใช้สเปกตรัม NMR เป็นต้น แต่วิธีพัลส์ก็มีจุดบอดในการวัดสัญญาณ NMR ที่มีสัญญาณที่สั้นมากๆ โดยเฉพาะสัญญาณ NMR ของของแข็งซึ่งวิธีพัลส์อาจจะวัดสัญญาณไม่ทัน ในทางตรงข้ามวิธี CW-NMR ซึ่งเป็นวิธีการกวาดความถี่ให้ไปชนกับความถี่กำทอนของสปินจะไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการวัดสัญญาณที่สั้นนี้ อีกทั้งสัญญาณที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค CW-NMR ยังเป็นสัญญาณในโดเมนความถี่ซึ่งก็คือสเปกตรัม NMR โดยตรงเลยโดยไม่จำเป็นต้องทำการแปลงฟูริเยร์ของสัญญาณที่วัดได้เหมือนวิธีพัลส์ NMR แต่วิธี CW-NMR ก็เป็นวิธีที่ใช้เวลาในการวัดนานกว่าและช่องทางในการพัฒนาเทคนิคนี้ก็ค่อนข้างตันจึงทำให้ไม่เป็นที่นิยม และในบทนี้จะอธิบายการวัดสัญญาณ NMR ด้วยวิธีพัลส์เป็นเท่านั้น

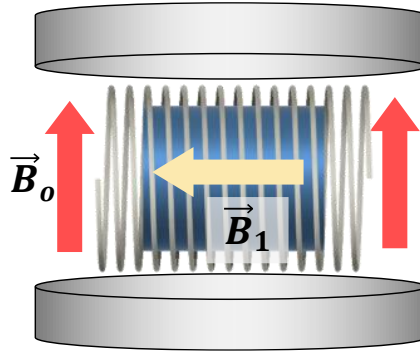
จากบทที่ 2 เราทราบว่าเมื่อโมเมนต์แม่เหล็กอยู่ในสนามแม่เหล็กอันหนึ่งจะเกิดทอร์กแม่เหล็กทำให้โมเมนต์แม่เหล็กนั้นเกิดการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็ก ดังนั้นในการอธิบายพฤติกรรมหลายอย่างของสปินจะเห็นภาพที่ง่ายและชัดเจนกว่าถ้าเราสังเกตโมเมนต์แม่เหล็กในกรอบอ้างอิงหมุน (Rotating frame) ซึ่งในหนังสือเล่มนี้จะใช้สัญลักษณ์เป็น (x', y', z') แทนกรอบอ้างอิงหมุนดังรูปที่ 3.1(ข) โดยให้ความถี่เชิงมุมของการหมุนของกรอบอ้างอิงหมุนรอบแกน z (ซึ่งชี้ในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_0$) เป็น ω_e ส่วนกรอบอ้างอิงที่

หยุดนิ่งกับผู้สังเกตจะเรียกว่า **กรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ (Laboratory frame)** ในหนังสือเล่มนี้จะใช้สัญลักษณ์เป็น (x, y, z) แทนกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการดังรูปที่ 3.1(ก) ถ้าเราเลือกความถี่ของกรอบอ้างอิงหมุนให้เท่ากับความถี่ธรรมชาติของการหมุนควงของสปิน ($\omega_e = \omega_L$) จะพบว่าโมเมนต์แม่เหล็กของสปินจะหยุดนิ่งเมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุน

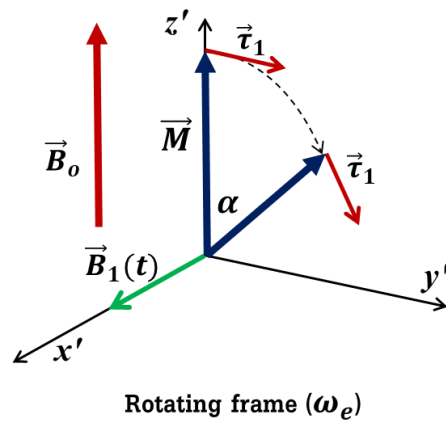


รูปที่ 3.1 (ก) กรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ และ (ข) กรอบอ้างอิงหมุน

ในการกระตุ้นสปินของนิวเคลียสหรือกระตุ้นแมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ ของระบบสามารถทำได้ด้วยการให้สนามแม่เหล็กอีกอันหนึ่งที่เปลี่ยนกับเวลา $\vec{B}_1(t)$ โดยจะให้ในทิศตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ ดังตัวอย่างแผนภาพรูปที่ 3.2 วัตถุประสงค์ของตัวอย่างที่ต้องการวัดสัญญาณ NMR จะอยู่ภายในขดลวดที่ใช้ในการสร้างสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ และสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ นี้จะต้องหมุนรอบสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_0$ (รอบแกน z) ด้วยความถี่เชิงมุมค่าหนึ่งเพื่อความสะดวกในที่จะให้เท่ากับความถี่ของกรอบอ้างอิงหมุนคือ ω_e ดังนั้นในกรอบอ้างอิงหมุนสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ จึงหยุดนิ่งและให้ทิศของสนามชี้ไปในทิศ $+x'$ ดังรูปที่ 3.3 สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ นี้ถูกเรียกว่า **พัลส์ความถี่วิทยุ (RF pulse)** เนื่องจากในทางปฏิบัติความถี่ ω_e นี้อยู่ในย่านความถี่คลื่นวิทยุนั่นเองและขดลวดที่ใช้สร้างสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ เรียกว่า **ขดลวดความถี่วิทยุ (RF coil)**



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการให้สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ ในทิศเพื่อกกระตุ้นสปินในระบบ



รูปที่ 3.3 สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลาในกรอบอ้างอิงหมุน

เช่นเดียวกับสนามแม่เหล็กหลัก เมื่อพิจารณาแบบฟิสิกส์ดั้งเดิมในกรอบอ้างอิงหมุน สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ จะทำให้เกิดทอร์ก $\vec{\tau}_1$ กับแมกนีไทเซชันดังสมการที่ 3.1

$$\vec{\tau}_1 = \vec{M} \times \vec{B}_1(t) \quad 3.1$$

พิจารณาตามกฎมือขวาของการคูณแบบเวกเตอร์จะได้ว่าทิศของทอร์กจะชี้ไปในทิศ $+y'$ จากทิศของทอร์กพบว่า จะเกิดแรงแม่เหล็กดึงเวกเตอร์แมกนีไทเซชันให้พลิก (Flip) ออกมาจากสมดุลที่แกน z' และหมุนตามเข็มนาฬิกาการอบสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ โดยทิศของทอร์กจะเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ ตามทิศทางของแมกนีไทเซชันที่เปลี่ยนไปดังแสดงรูปที่ 3.3 ให้ความเร็ว

เชิงมุมของแมกนีไทเซชันที่หมุนรอบสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ คือ ω_1 เช่นเดียวกับกรณีสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ ในสมการ 2.21 จะได้ว่า

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad 3.2$$

ถ้าเวลาผ่านไป t_p มุมที่แมกนีไทเซชันพลิกออกจากสมดุล คือ α จะได้ว่า

$$\omega_1 = \frac{d\alpha}{dt} = \gamma B_1$$

$$d\alpha = \gamma B_1 dt$$

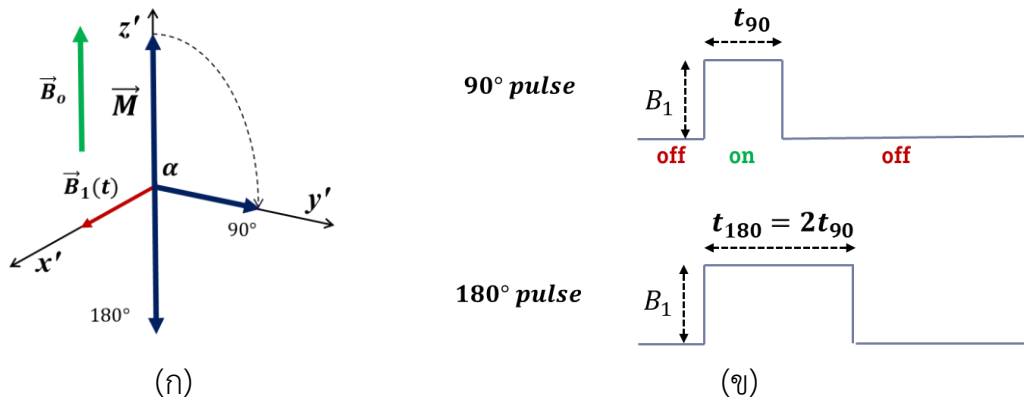
$$\int_0^\alpha d\alpha = \gamma B_1 \int_0^{t_p} dt$$

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad 3.3$$

จากสมการ 3.3 จะเห็นว่าขนาดของมุมพลิก (Flip angle) α จะขึ้นกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก B_1 และเวลา t_p ที่เปิดสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ เพื่อกระตุ้นสปิน สำหรับพัลส์ความถี่วิทยุที่มีการใช้งานมากในการวัดสัญญาณ NMR มี 2 พัลส์ คือ (ดูรูปที่ 3.4 ประกอบ)

1. พัลส์ 90° (90° pulse) คือ พัลส์ความถี่วิทยุที่ทำให้แมกนีไทเซชันพลิกออกจากสมดุลไป 90°
2. พัลส์ 180° (180° pulse) คือ พัลส์ความถี่วิทยุที่ทำให้แมกนีไทเซชันพลิกออกจากสมดุลไป 180°

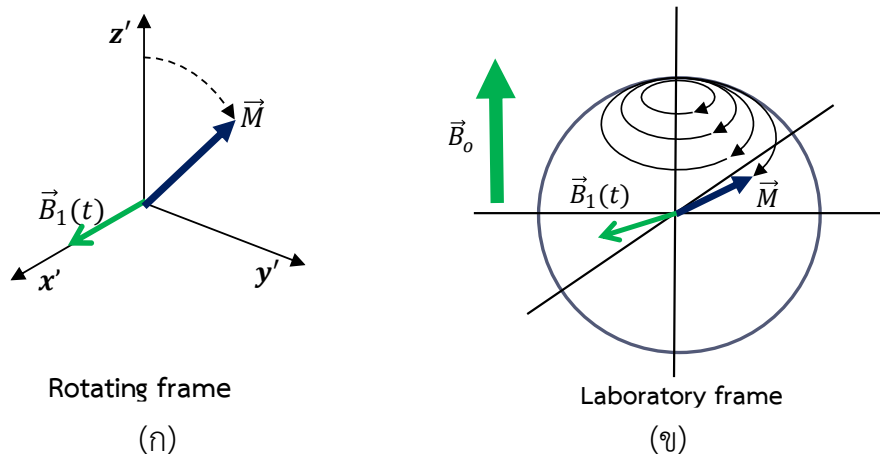
และไดอะแกรมเวลาในการเปิดปิดพัลส์ดังรูปที่ 3.4(ข) เรียกว่า ลำดับพัลส์ (Pulse sequences) เวลา t_{90} และ t_{180} คือเวลาในการเปิด-ปิดพัลส์ 90° และพัลส์ 180° ตามลำดับ โดยปกติแล้วเวลา t_{180} จะเป็นสองเท่าของ t_{90}



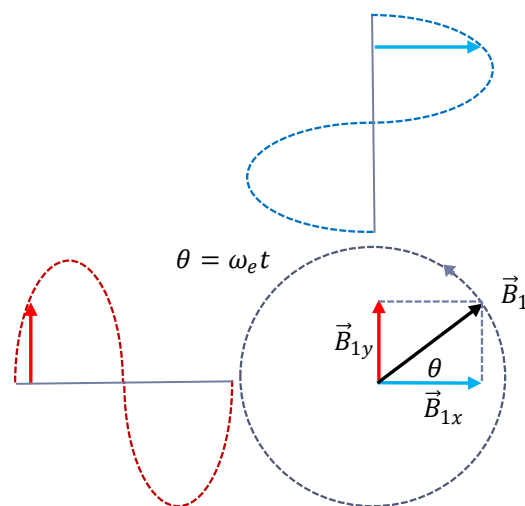
รูปที่ 3.4 (ก) มุมพลิกของแมกนีไทเซชันผลเนื่องจากพัลส์ 90° และพัลส์ 180° และ (ข) ไตอะแกรมเวลาของพัลส์ 90° และพัลส์ 180°

3.2. การกระตุ้นด้วยความถี่วิทยุ (Radio Frequency Excitation)

จากหัวข้อที่ผ่านมา การกระตุ้นแมกนีไทเซชันของระบบจะทำได้โดยการใช้พัลส์ความถี่วิทยุซึ่งมีความถี่เป็น ω_e เมื่อเราปรับจูน (tune) ความถี่ของการกระตุ้น (excitation frequency) ω_e นี้ให้ตรงกับความถี่ธรรมชาติของสปินที่หมุนควงรอบสนามแม่เหล็กหลัก หรือความถี่ลามอร์ ω_L ของสปิน ($\omega_e = \omega_L$) การกระตุ้นจะเกิดประสิทธิภาพสูงสุดซึ่งเรียกเงื่อนไขนี้ว่า **เรโซแนนซ์ หรือ การสั่นพ้อง (Resonance)** เมื่อเราสังเกตการเปลี่ยนแปลงในกรอบอ้างอิงหมุนจะพบว่าปลายของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันจะกวาดลงมาเป็นวงกลมบนระนาบ $y'z'$ ซึ่งเป็นระนาบที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ ดังรูปที่ 3.5(ก) แต่ถ้าเราสังเกตบนกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการจะพบว่าปลายของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันจะกวาดลงมาพร้อมกับการหมุนควงในลักษณะคล้ายกันหอยหรือเกลียวด้วยความถี่ ω_L ดังรูปที่ 3.5(ข) และสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ ที่เราต้องการเพื่อใช้กระตุ้นสปินของระบบก็จะต้องหมุนรอบแกน z ด้วยความถี่เชิงมุม ω_L ด้วย



รูปที่ 3.5 (ก) การเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันเมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุน และ (ข) เมื่อสังเกตจากกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 3.6 เงามของเวกเตอร์ขนาดคงที่ที่กำลังกวาดเป็นวงกลมบนแกน x และ y จะเป็นคลื่นรูปไซน์

ในความเป็นจริงเราไม่สามารถจับขดลวดความถี่วิทยุซึ่งมีวัตถุตัวอย่างอยู่ข้างในดังรูปที่ 3.2 หมุนด้วยความถี่วิทยุได้ แต่การสร้างสนามแม่เหล็กให้หมุนรอบแกน z สามารถทำได้โดยการรวมสนามแม่เหล็ก 2 สนามที่ตั้งฉากกันดังในรูปที่ 3.6 ซึ่งจะต้องใช้ขดลวดความถี่วิทยุสองอันโดยให้สนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1x}$ มีทิศทางกับแกน x และสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1y}$ มีทิศทางกับแกน y และให้สนามแม่เหล็กทั้งสองมีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาด้วยฟังก์ชันโคไซน์

(Cosine function) และฟังก์ชันไซน์ (Sine function) ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการดังสมการที่ 3.4 และสมการที่ 3.5

$$\vec{B}_{1x}(t) = B_1 \cos(\omega_e t) \hat{e}_x \quad 3.4$$

$$\vec{B}_{1y}(t) = B_1 \sin(\omega_e t) \hat{e}_y \quad 3.5$$

$$\vec{B}_1(t) = \vec{B}_{1x}(t) + \vec{B}_{1y}(t) \quad 3.6$$

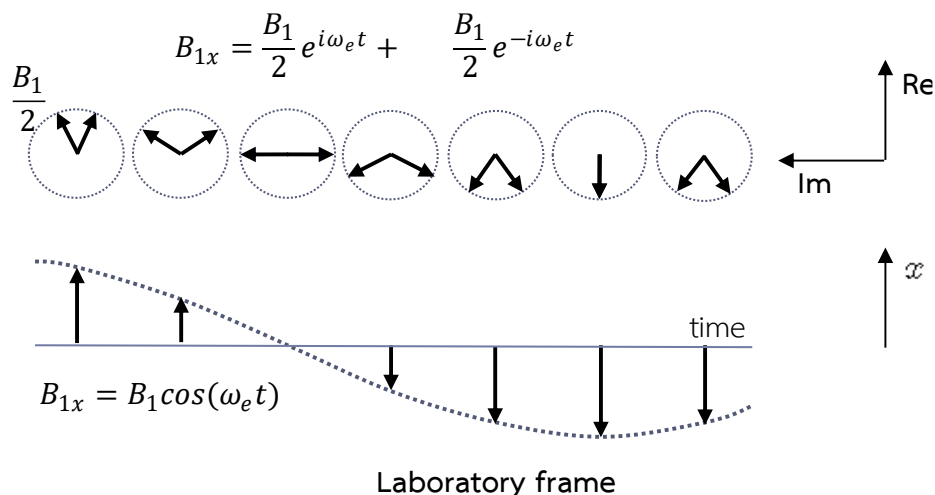
ซึ่งจะได้สนามแม่เหล็กที่มีขนาดคงที่และหมุนรอบแกน z ตามที่ต้องการ แต่การสร้างขดลวดความถี่วิทยุสองอันให้ตั้งฉากกันและมีวัตถุตัวอย่างอยู่ข้างในก็เป็นสิ่งที่ยุ่งยาก ในทางปฏิบัติจึงให้สนามแม่เหล็กแค่แกนเดียวและใช้ขดลวดความถี่วิทยุแค่อันเดียวดังรูปที่ 3.2 และการให้สนามแม่เหล็กความถี่วิทยุแกนเดียวนี้นี้ก็สามารถให้ผลลัพธ์สมมูลกับการให้สนามแม่เหล็กสองทิศทาง สมมุติว่าเราให้สนามแม่เหล็กแค่ในแกน x ตามสมการ 3.4 ซึ่งเทอมโคไซน์สามารถเขียนให้อยู่ในรูปปริมาณเชิงซ้อนได้ดังนั้นสมการ 3.4 จึงสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\vec{B}_{1x}(t) = B_1 \left(\frac{e^{i\omega_e t} + e^{-i\omega_e t}}{2} \right) \hat{e}_x$$

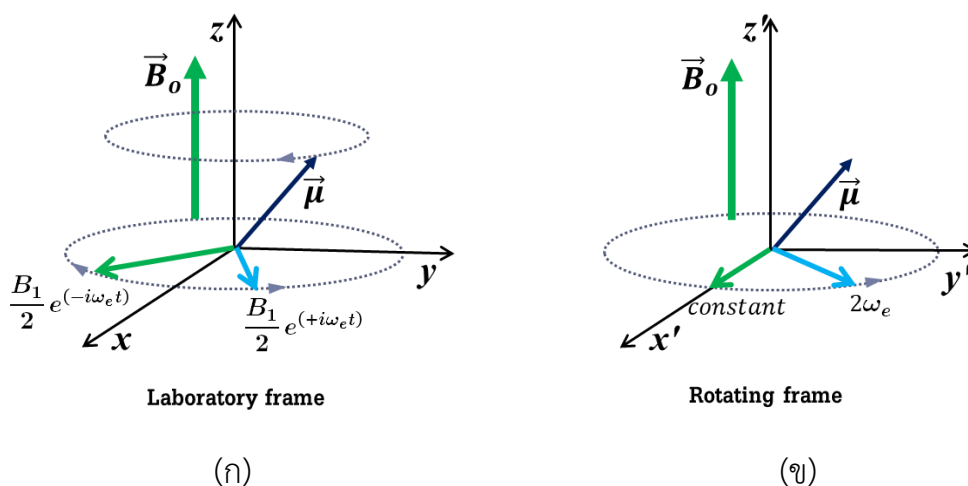
หรือ
$$\vec{B}_{1x}(t) = \left(\frac{B_1}{2} e^{i\omega_e t} + \frac{B_1}{2} e^{-i\omega_e t} \right) \hat{e}_x \quad 3.7$$

เมื่อ $i = \sqrt{-1}$ ให้แกน x และแกนของส่วนจริง (Real part) เป็นแกนเดียวกันดังรูปที่ 3.7 เมื่อมองในโดเมนของปริมาณเชิงซ้อน (Complex domain) เทอมแรกของสมการ 3.7 มีลักษณะเป็นเวกเตอร์ขนาดคงที่เท่ากับ $\frac{B_1}{2}$ กำลังหมุนวนขึ้นด้วยอัตราเร็วเชิงมุม ω_e ส่วนเทอมที่ 2 เป็นเวกเตอร์ขนาดคงที่เท่ากับ $\frac{B_1}{2}$ กำลังหมุนวนตามเข็มด้วยอัตราเร็วเชิงมุม ω_e ดังแสดงในรูปที่ 3.7 แถวบน ผลรวมของทั้งสองเวกเตอร์นี้จะเท่ากับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1$ ที่เปลี่ยนแปลงแบบฟังก์ชันโคไซน์ (รูปที่ 3.7 แถวล่าง) ในสมการ 3.4 พอดี นั่นหมายความว่า การให้สนามแม่เหล็กแอมพลิจูด B_1 แกว่งกลับไปมาบนแกน x เปรียบเสมือนมีสนามแม่เหล็กแอมพลิจูด $\frac{B_1}{2}$ สองสนามกำลังหมุนวนโดยสนามหนึ่งหมุนวนขึ้นนาฬิกา

และอีกสนามหมุนตามเข็มนาฬิกา คำถามต่อมาคือสนามแม่เหล็กที่เป็นส่วนประกอบทั้งสองสนามมีผลต่อสปินของระบบอย่างไร



รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1x}(t)$ และสนามแม่เหล็ก 2 สนามที่สมมูลกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1x}(t)$



รูปที่ 3.8 (ก) การหมุนของโมเมนต์แม่เหล็กและสนามแม่เหล็ก 2 สนามที่เป็นองค์ประกอบของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1x}(t)$ เมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ (ข) การหมุนของสนามแม่เหล็ก 2 สนามที่เป็นองค์ประกอบของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_{1x}(t)$ เมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงที่หมุนไปพร้อมกับโมเมนต์แม่เหล็ก

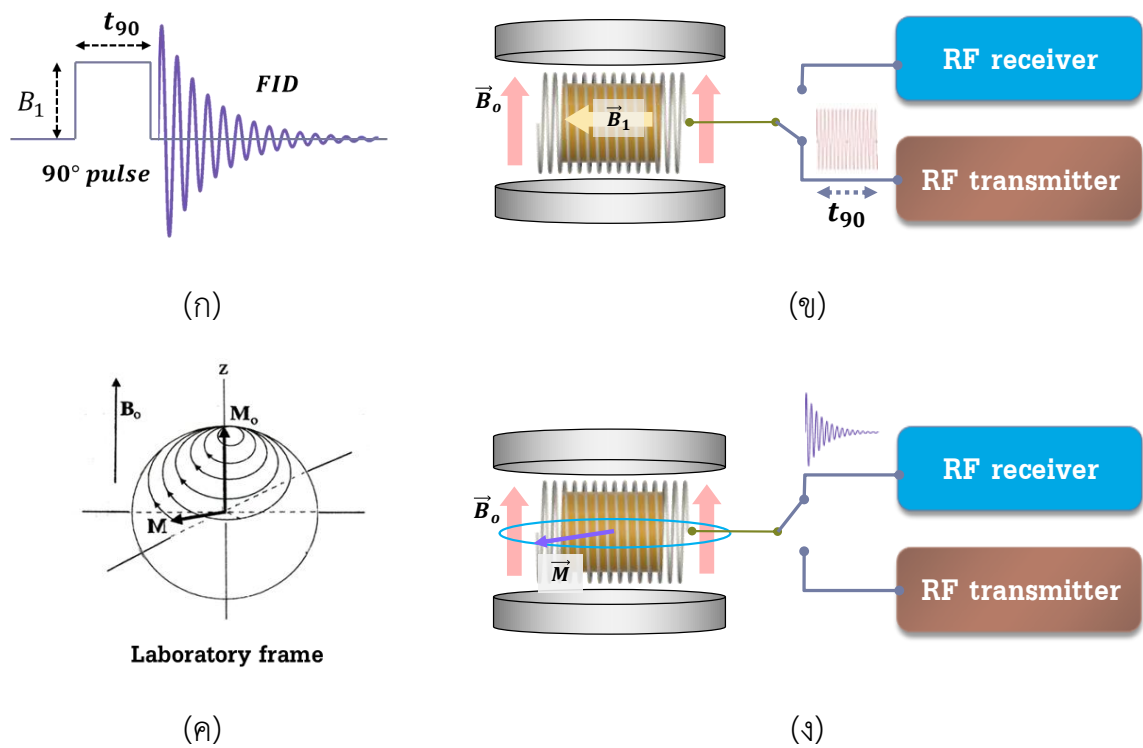
ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ สมมติให้โมเมนต์แม่เหล็ก μ ของสปินหมุนควงตาม เชนาฬิกาการอบสนามแม่เหล็กหลัก B_0 และองค์ประกอบทั้งสองของสนามแม่เหล็ก $B_{1x}(t)$ หมุนทวนเข็มและตามเข็มนาฬิกาดังรูปที่ 3.8(ก) เมื่อเราเปลี่ยนไปสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุน ที่หมุนไปพร้อมกับโมเมนต์แม่เหล็กของสปินด้วยความถี่เชิงมุม ω_e จะพบว่าองค์ประกอบ สนามแม่เหล็กที่หมุนตามเข็มนาฬิกาจะหยุดนิ่งแต่องค์ประกอบที่หมุนทวนเข็มนาฬิกาจะ หมุนทวนเข็มด้วยอัตราเร็วเชิงมุม $2\omega_e$ เทาดังรูปที่ 3.8(ข) ผลของสนามแม่เหล็กทั้ง 2 ต่อ โมเมนต์แม่เหล็กของสปินเมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุนจะเป็นดังนี้

1. สนามแม่เหล็กที่หมุนตามเข็มนาฬิกาจะทำให้เกิดทอร์กแม่เหล็กอย่างต่อเนื่อง ดังนั้น สนามแม่เหล็กนี้จึงเป็นสนามแม่เหล็กความถี่วิทยุที่เราต้องการเพื่อใช้ในการกระตุ้น สปินของระบบ
2. สนามแม่เหล็กที่หมุนทวนเข็มนาฬิกาอัตราเร็วเชิงมุม $2\omega_e$ ในบางจังหวะจะสร้าง ทอร์กแม่เหล็กดึงโมเมนต์แม่เหล็กลงมาและบางจังหวะจะเกิดทอร์กดึงกลับขึ้นไป เมื่อพิจารณาครบ 1 รอบของการหมุนจะพบว่าทอร์กแม่เหล็กรวมที่เกิดขึ้นกับ โมเมนต์แม่เหล็กจะเป็นศูนย์

ดังนั้นการให้สนามแม่เหล็กความถี่วิทยุในแกนเดียวจึงสามารถใช้ในการกระตุ้นสปินของ ระบบได้โดยไม่จำเป็นต้องทำให้สนามแม่เหล็กนั้นหมุนรอบแกน z จริงๆ แต่ทอร์กแม่เหล็กที่ เกิดขึ้นจะเป็นครึ่งหนึ่งของสนามแม่เหล็กที่หมุนจริงๆ ดังนั้นมุมพลิกของ แมกนีไทเซชันจึง เป็นครึ่งหนึ่งของสมการ 3.3

$$\alpha = \frac{\gamma B_1 t_p}{2} \quad 3.8$$

3.3. สัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Signal)

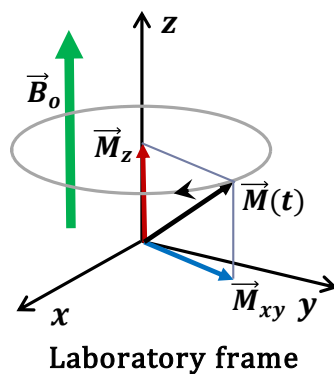


รูปที่ 3.9 (ก) ลำดับพัลส์ 90° และสัญญาณ FID (ข) แผนภาพเครื่อง NMR ขณะส่งพัลส์ความถี่วิทยุเพื่อไปกระตุ้นสปิน (ค) การหมุนควงของแมกนีไทเซชันขณะกลับสู่สมดุล และ (ง) เครื่อง NMR ขณะรับสัญญาณ NMR จากขดลวดความถี่วิทยุ

การวัดสัญญาณ NMR ด้วยวิธีพัลส์อาจแบ่งคร่าวๆ ได้เป็น 2 ขั้นตอนดังไดอะแกรมในรูปที่ 3.9 คือ 1) การกระตุ้นสปินของระบบด้วยพัลส์ความถี่วิทยุ (รูปที่ 3.9(ข)) และ 2) การวัดสัญญาณ NMR ที่เกิดขึ้นขณะที่ระบบสปินกำลังกลับสู่สมดุล ด้วยวิธีการนี้ขดลวดความถี่วิทยุจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ

1. เป็นตัวส่งสัญญาณ (Transmitter) ในขณะกระตุ้นสปินของระบบด้วยพัลส์ 90° ดังในรูปที่ 3.9(ก) ขดลวดความถี่วิทยุจะทำหน้าที่สร้างสนามแม่เหล็ก $\vec{B}_1(t)$ เพื่อไปกระตุ้นสปินในระบบ ในช่วงเวลานี้ขดลวดความถี่วิทยุจะต่อกับภาคส่งสัญญาณคลื่นความถี่วิทยุดังในรูปที่ 3.9(ข)

2. เป็นตัวรับสัญญาณ (Receiver) หลังจากระบบสปินถูกกระตุ้นด้วยพัลส์ 90° แมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ ของระบบจะออกจากสมดุลในแกน z ลงมาอยู่บนระนาบ xy เมื่อหยุดกระตุ้นแมกนีไทเซชันจะเริ่มเคลื่อนตัวกลับเข้าสู่สมดุลที่แกน z โดยแมกนีไทเซชันจะหมุนวนรอบแกน z ด้วยความถี่เชิงมุม ω_L พร้อมกับยกตัวขึ้นดังรูปที่ 3.9(ค) การหมุนวนของแมกนีไทเซชันตัดกับขดลวดความถี่วิทยุจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขนาดเล็กขึ้นมา กระแสไฟฟ้านี้ก็คือสัญญาณ NMR นั่นเอง ในช่วงนี้ขดลวดความถี่วิทยุจะถูกเปลี่ยนไปต่อกับภาครับสัญญาณความถี่วิทยุเพื่อขยายสัญญาณและนำไปใช้งานต่อไปดังรูปที่ 3.9(ง)



รูปที่ 3.10 องค์ประกอบของแมกนีไทเซชันบนแกน z และบนระนาบ xy ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ

เนื่องจากสัญญาณ NMR ที่วัดได้นี้เกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กของแมกนีไทเซชันที่กำลังหมุนควงอย่างอิสระเพื่อกลับเข้าสู่สมดุลจึงเรียกสัญญาณนี้ว่า **สัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Signal, FIS)** การหมุนวนของแมกนีไทเซชันรอบแกน z ด้วยความถี่ ω_L ทำให้สัญญาณไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นคลื่นรูปไซน์ที่มีความถี่เชิงมุมเป็น ω_L ด้วย เราอาจแยกองค์ประกอบของแมกนีไทเซชันขณะเข้าสู่สมดุลเป็น 2 องค์ประกอบคือ องค์ประกอบในแนวแกน z ($\vec{M}_z$) และองค์ประกอบบนระนาบ xy ($\vec{M}_{xy}$) ดังรูปที่ 3.10 เนื่องจากขดลวดความถี่วิทยุวางตัวอยู่บนระนาบ xy ทำให้ความแรงของ

การเหนี่ยวนำเปลี่ยนไปตามขนาดของ $\vec{M}_{xy}$ เท่านั้น (ไม่ขึ้นกับ $\vec{M}_z$) เมื่อแมกนีไทเซชันยกตัวขึ้น $\vec{M}_z$ จะเพิ่มขึ้นแบบเลขชี้กำลังและจะมีขนาดมากที่สุดเมื่อระบบกลับสู่สมดุลโดยสมบูรณ์ ส่วน $\vec{M}_{xy}$ จะลดลงเรื่อยๆ แบบเลขชี้กำลังจนกระทั่งเป็นศูนย์เมื่อแมกนีไทเซชันกลับเข้าสู่สมดุลโดยสมบูรณ์ ดังนั้นแอมพลิจูดของสัญญาณ NMR จึงลดลงเรื่อยๆ แบบเลขชี้กำลังตามขนาดของ $\vec{M}_{xy}$ ดังในรูปที่ 3.9(ก) ด้วยลักษณะดังกล่าวสัญญาณ NMR ที่วัดได้นี้จึงมีชื่อเรียกว่า การสลายเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Decay, FID) ในหนังสือเล่มนี้ขอเรียกสัญญาณนี้ว่า FID ดังที่ได้กล่าวมาแล้วขนาดของ FID จะเป็นสัดส่วนกับขนาดของ $\vec{M}_{xy}$

$$FID \propto M_{xy} \quad 3.9$$

3.4. สมการการเคลื่อนที่ในกรอบอ้างอิงหมุน (Equation of Motion in the Rotating Frame)

ในหัวข้อนี้เราจะมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงหรือการเคลื่อนที่ของแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงหมุนโดยใช้คณิตศาสตร์ ให้ตำแหน่งในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการเป็น (x, y, z) และเวกเตอร์หน่วยเป็น $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ ส่วนในกรอบอ้างอิงหมุนให้ตำแหน่งเป็น (x', y', z') และเวกเตอร์หน่วยเป็น $(\hat{e}_{x'}, \hat{e}_{y'}, \hat{e}_{z'})$ โดยกรอบอ้างอิงหมุนรอบแกน z ด้วยความถี่เชิงมุม ω_e ดังรูปที่ 3.11 เมื่อเขียนเวกเตอร์แมกนีไทเซชันในรูปแบบของกรอบอ้างอิงหมุนจะได้

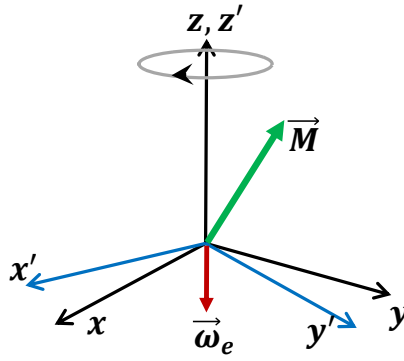
$$\vec{M} = M_{x'}\hat{e}_{x'} + M_{y'}\hat{e}_{y'} + M_{z'}\hat{e}_{z'} \quad 3.10$$

เมื่อเราสังเกตการเปลี่ยนแปลงของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันนี้ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ

$\left[\frac{d\vec{M}}{dt}\right]_{Lab}$ จะได้

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt}\right]_{Lab} = \frac{d}{dt}(M_{x'}\hat{e}_{x'} + M_{y'}\hat{e}_{y'} + M_{z'}\hat{e}_{z'})$$

เมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการจะพบว่าทั้งแมกนีไทเซชันและเวกเตอร์หน่วยของกรอบอ้างอิงหมุนมีการเปลี่ยนแปลงกับเวลาดังนั้น



รูปที่ 3.11 กรอบอ้างอิงหมุนจะหมุนรอบแกน z ด้วยความถี่เชิงมุม ω_e

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} &= \left(M_{x'} \frac{d\hat{e}_{x'}}{dt} + \frac{dM_{x'}}{dt} \hat{e}_{x'} \right) + \left(M_{y'} \frac{d\hat{e}_{y'}}{dt} + \frac{dM_{y'}}{dt} \hat{e}_{y'} \right) + \left(M_{z'} \frac{d\hat{e}_{z'}}{dt} + \frac{dM_{z'}}{dt} \hat{e}_{z'} \right) \\ &= \left(\frac{dM_{x'}}{dt} \hat{e}_{x'} + \frac{dM_{y'}}{dt} \hat{e}_{y'} + \frac{dM_{z'}}{dt} \hat{e}_{z'} \right) + \left(M_{x'} \frac{d\hat{e}_{x'}}{dt} + M_{y'} \frac{d\hat{e}_{y'}}{dt} + M_{z'} \frac{d\hat{e}_{z'}}{dt} \right) \end{aligned}$$

เทอมแรกด้านขวามือคืออัตราการเปลี่ยนแปลงของแมกนิไทเซชันเมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิง

หมุน $\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot}$

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} + \left(M_{x'} \frac{d\hat{e}_{x'}}{dt} + M_{y'} \frac{d\hat{e}_{y'}}{dt} + M_{z'} \frac{d\hat{e}_{z'}}{dt} \right)$$

สำหรับเวกเตอร์หนึ่งหน่วย $(\hat{e}_{x'}, \hat{e}_{y'}, \hat{e}_{z'})$ ที่กำลังหมุนด้วยความถี่เชิงมุม ω_e จะได้ว่า

$$\frac{d\hat{e}_{x'}}{dt} = \vec{\omega}_e \times \hat{e}_{x'}, \quad \frac{d\hat{e}_{y'}}{dt} = \vec{\omega}_e \times \hat{e}_{y'}, \quad \frac{d\hat{e}_{z'}}{dt} = \vec{\omega}_e \times \hat{e}_{z'}$$

ทิศทางของเวกเตอร์ความถี่เชิงมุมสามารถหาได้โดยใช้กฎมือขวาเห็นวนตามทิศของการหมุนของกรอบอ้างอิงการแสดงในรูปที่ 10 เมื่อแทนค่าจะได้

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} &= \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} + \left(M_{x'} (\vec{\omega}_e \times \hat{e}_{x'}) + M_{y'} (\vec{\omega}_e \times \hat{e}_{y'}) + M_{z'} (\vec{\omega}_e \times \hat{e}_{z'}) \right) \\ &= \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} + \left((\vec{\omega}_e \times M_{x'} \hat{e}_{x'}) + (\vec{\omega}_e \times M_{y'} \hat{e}_{y'}) + (\vec{\omega}_e \times M_{z'} \hat{e}_{z'}) \right) \end{aligned}$$

หรือ

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} + \vec{\omega}_e \times (M_{x'}\hat{e}_{x'} + M_{y'}\hat{e}_{y'} + M_{z'}\hat{e}_{z'})$$

จะได้ว่า

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} + \vec{\omega}_e \times \vec{M}$$

หรือ

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} = \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} - \vec{\omega}_e \times \vec{M} \quad 3.11$$

นั่นคืออัตราการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันเมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุนจะเท่ากับอัตราการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการลบด้วย $\vec{\omega}_e \times \vec{M}$

จากสมการ 2.41 $\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \vec{\omega}_L \times \vec{M}$ จะได้ว่า

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{rot} = (\vec{\omega}_L \times \vec{M}) - \vec{\omega}_e \times \vec{M}$$

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{rot} = (\vec{\omega}_L - \vec{\omega}_e) \times \vec{M} \quad 3.12$$

หรือ

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{rot} = -\gamma \left(\vec{B}_o + \frac{\vec{\omega}_e}{\gamma} \right) \times \vec{M} \quad 3.13$$

เทอมในวงเล็บด้านขวามือของสมการที่ 3.12 มีมิติ (dimension) เป็นสนามแม่เหล็กซึ่งเรียกว่า สนามแม่เหล็กยังผล (Effective magnetic field, $\vec{B}_{eff}$)

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_o + \frac{\vec{\omega}_e}{\gamma} \quad 3.14$$

จะได้

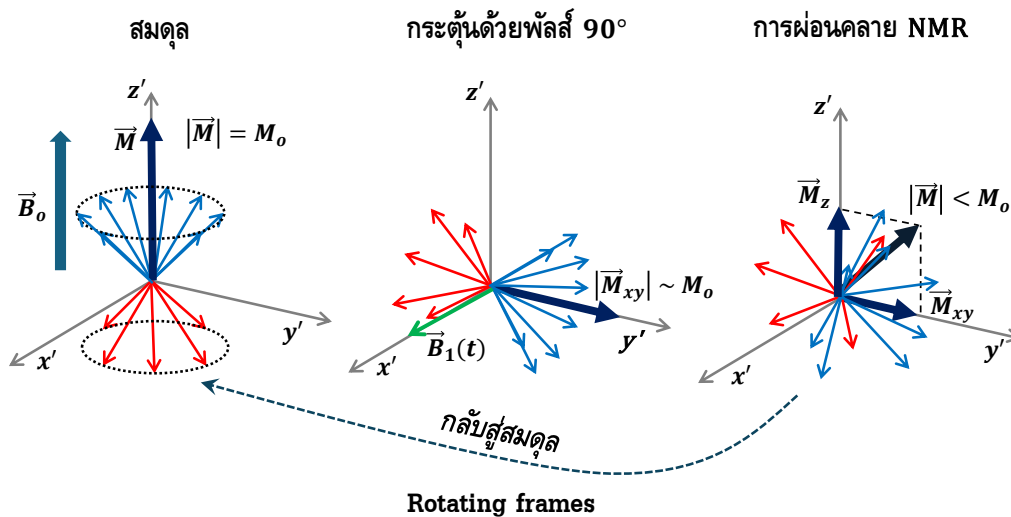
$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{rot} = -\gamma \vec{B}_{eff} \times \vec{M} \quad 3.15$$

ความหมายในทางฟิสิกส์ของสนามแม่เหล็กยังผลคือ สนามแม่เหล็กที่สังเกตได้จากการเคลื่อนที่ของแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงหมุน เมื่อเราปรับความถี่ของกรอบอ้างอิงหมุนให้เท่ากับความถี่ธรรมชาติของสปิน ($\omega_e = \omega_L$) หรือปรับให้เกิดเรโซแนนซ์นั่นเอง จะพบว่า

$\vec{B}_{eff} = \vec{0}$ แมกนีไทเซชันหรือโมเมนต์แม่เหล็กของสปินจะหยุดนิ่งเสมือนไม่มีสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ อยู่เมื่อสังเกตในกรอบอ้างอิงหมุนนี้

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Rot} = \vec{0} \quad 3.16$$

3.5. การผ่อนคลาย NMR (NMR Relaxations)

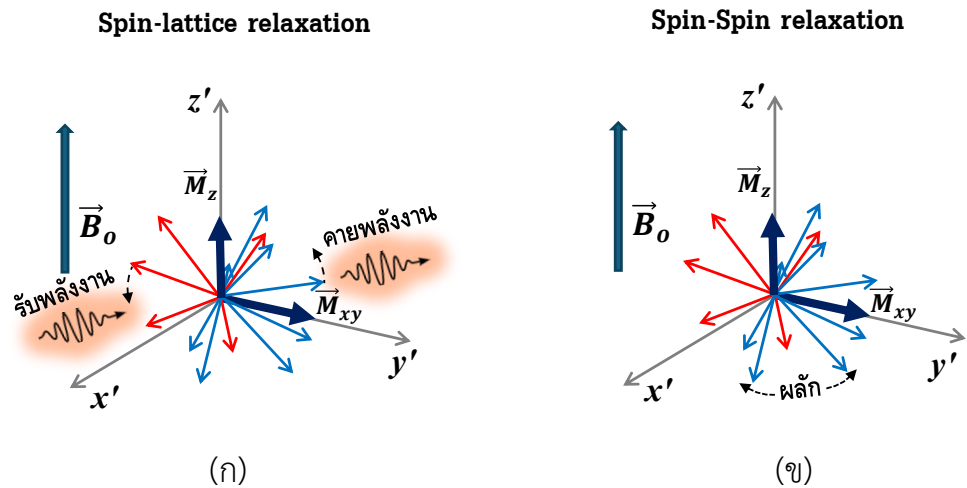


รูปที่ 3.12 การเปลี่ยนแปลงของระบบสปินเพื่อกลับเข้าสู่สมดุลหลังจากถูกกระตุ้น

ในการวัดสัญญาณ NMR หลังจากสปินในระบบถูกกระตุ้นด้วยพัลส์ความถี่วิทยุระบบจะปรับตัวกลับเข้าสู่สภาวะสมดุลอีกครั้งกระบวนการเปลี่ยนแปลงเพื่อกลับเข้าสู่สมดุลของสปินนี้เรียกว่า **การผ่อนคลาย (Relaxation)** ดังแสดงในรูปที่ 3.12 เมื่อระบบถูกกระตุ้นด้วยพัลส์ 90° ($\vec{B}_1(t)$) กรวยโมเมนต์แม่เหล็กซึ่งเป็นแหล่งที่มาของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันจะเกิดการพลิก กรวยหงายซึ่งเป็นของโมเมนต์แม่เหล็กพลังงานต่ำจะพลิกลงมา 90° ส่วนกรวยคว่ำซึ่งเป็นของโมเมนต์แม่เหล็กพลังงานสูงจะพลิกขึ้นไปอีกด้านเป็นมุม 90° ทำให้เวกเตอร์แมกนีไทเซชันพลิกลงไปยังบนระนาบ xy ดังรูปที่ 12(กลาง) เมื่อหยุดกระตุ้นสปินทุกตัวในระบบจะพยายามปรับเรียงตัวใหม่เพื่อกลับเข้าสู่สมดุล ในขณะที่สปินกำลังมี

การปรับเรียงตัวใหม่แมกนีไทเซชันในแนวแกน z จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่วนแมกนีไทเซชันบนระนาบ xy จะลดลงเรื่อยๆ ดังรูปที่ 3.12(ขวา) และสุดท้ายในสภาวะสมดุลสปินทั้งหมดจะเรียงตัวกันเป็นกรวยคว่ำและกรวยหงายดังรูปที่ 3.12(ซ้าย) ในขณะที่สปินกำลังจัดเรียงตัวใหม่ดังรูปที่ 3.12(ขวา) จะมีกระบวนการทางฟิสิกส์ 2 กระบวนการเกิดขึ้นดังนี้

1. การถ่ายเทพลังงานระหว่างสปินกับสิ่งแวดล้อม กระบวนการนี้เรียกว่า **การผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ (Spin-lattice relaxation)** คำว่า แลตทิซ ในที่นี้หมายถึงสิ่งแวดล้อมของสปิน เมื่อสปินมีการถ่ายเทพลังงานกับสิ่งแวดล้อมพลังงานศักย์แม่เหล็กของสปินจะมีการเปลี่ยนแปลง และตามสมการ 2.12 มุมเอียงของสปินที่ทำกับสนามแม่เหล็กหลัก B_0 หรือมุมเอียงเทียบกับแกน z จึงเปลี่ยนแปลงด้วยการเปลี่ยนแปลงมุมเอียงนี้จะส่งผลโดยตรงกับขนาดของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันในแนวแกน z ($\vec{M}_z$) ดังรูปที่ 3.13(ก)
2. การพลิกกันของสปินในระบบ กระบวนการนี้เรียกว่า **การผ่อนคลายสปิน-สปิน (Spin-spin relaxation)** ดังรูปที่ 3.13(ข) โมเมนต์แม่เหล็กของสปินที่อยู่ชิดกันและชี้ไปในทิศเดียวกันจะเกิดแรงผลักกันเหมือนแท่งแม่เหล็กสองอันผลักกันเมื่อหันหัวเหนือไปทางเดียวกัน การผลักกันนี้จะทำให้เกิดการกระจายตัวของสปินในระบบทำให้เกิดความสมมาตรรอบแกน z หรือรอบสนามแม่เหล็กหลักทำให้เกิดเป็นกรวยกลมในสภาวะสมดุล กระบวนการนี้จะไม่มีการถ่ายเทพลังงานกับสิ่งแวดล้อมแต่จะเป็นการถ่ายเทพลังงานระหว่างสปินด้วยกันเองในระบบ การกระจายตัวของสปินนี้จะส่งผลโดยตรงกับขนาดของเวกเตอร์แมกนีไทเซชันในระนาบ xy ($\vec{M}_{xy}$)



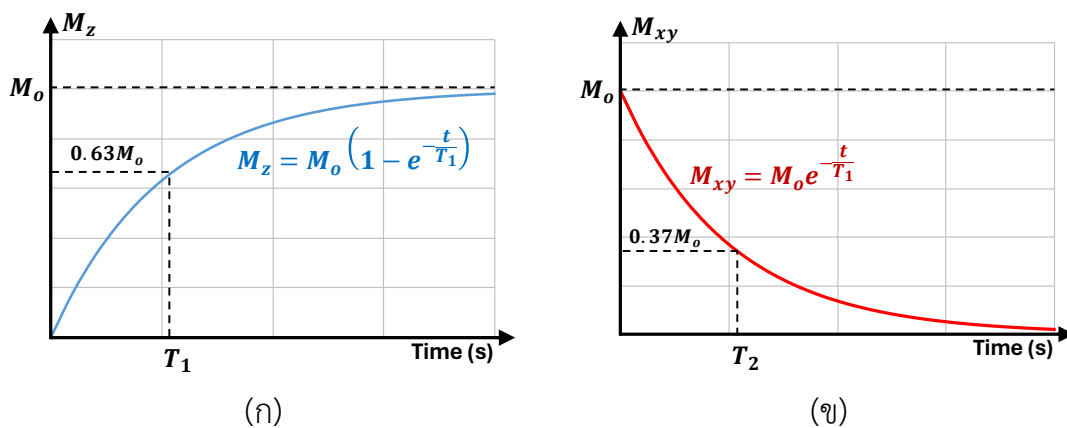
รูปที่ 3.13 การดูดกลืนและปล่อยพลังงานของระบบสปินในขณะกลับสู่สภาวะสมดุล

ให้ M_0 คือขนาดของแมกนีไทเซชันที่สภาวะสมดุล ($|\vec{M}| = M_0$) ดังรูปที่ 3.12(ซ้าย) ทันทีหลังจากการกระตุ้นด้วยพัลส์ 90° $\vec{M}_{xy}$ จะมีขนาดประมาณ M_0 ดังรูปที่ 3.12(กลาง) ในขณะกลับเข้าสู่สมดุล $\vec{M}_z$ จะมีขนาดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ แบบเลขชี้กำลังจาก 0 ไปสู่ M_0 ส่วน $\vec{M}_{xy}$ จะมีขนาดลดลงเรื่อยๆ แบบเลขชี้กำลังเช่นกันจาก M_0 ไปสู่ 0 ดังในรูปที่ 3.14 เนื่องจากทั้ง 2 กระบวนการนั้นแตกต่างกันและไม่มีความเกี่ยวข้องกันดังนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงของ $\vec{M}_z$ และ $\vec{M}_{xy}$ จึงไม่เท่ากัน ความเร็วของการเปลี่ยนแปลงแบบเลขชี้กำลังนั้นสามารถบอกได้ด้วยค่าคงตัวของเวลา (time constant) เราเรียกค่าคงตัวของเวลาของการเปลี่ยนแปลง $\vec{M}_z$ ว่า **ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 (T_1 relaxation Time)** ส่วนค่าคงตัวของเวลาของการเปลี่ยนแปลงของ $\vec{M}_{xy}$ นั้นเรียกว่า **ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 (T_2 relaxation Time)** การเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันทั้งสององค์ประกอบขณะกลับสู่สมดุล (ดังรูปที่ 3.14) สามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 3.17 และสมการ 3.18

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad 3.17$$

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad 3.18$$

ที่เวลา $t = T_1$ ในสมการที่ 3.17 แมกนีไทเซชัน $\vec{M}_z$ จะเพิ่มจากศูนย์ไปเป็น 63% ของ M_o และที่เวลา $t = T_2$ ในสมการที่ 3.18 $\vec{M}_{xy}$ จะลดลงจาก M_o เหลือ 37% ของ M_o ดังในรูป 3.14(ก) และ (ข) ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้ว T_2 จะมีค่าน้อยกว่า T_1 เสมอดังนั้น $\vec{M}_{xy}$ จึงลดลงในอัตราที่เร็วกว่าการเพิ่มขึ้นของ $\vec{M}_z$ ส่งผลให้ผลรวมของเวกเตอร์ $\vec{M}_z$ และ $\vec{M}_{xy}$ มีขนาดน้อยกว่า M_o เสมอในขณะกลับเข้าสู่สมดุลดังรูปที่ 3.12 รายละเอียดในส่วนนี้จะได้อธิบายเพิ่มเติมอีกครั้งในบทที่ 4



รูปที่ 3.14 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในขณะกลับสู่สมดุล

3.6. สมการบลอค (The Bloch Equations)

จากสมการการเปลี่ยนแปลงของ $M_z(t)$ ในสมการ 3.17 เมื่อหาอนุพันธ์เทียบกับเวลาจะได้

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_o e^{-\frac{t}{T_1}}}{T_1}$$

นำ M_o มาบวกเข้าและลบออกที่เทอมเศษด้านขวาสมการจะได้

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_o e^{-\frac{t}{T_1}} + M_o - M_o}{T_1}$$

จัดรูปใหม่จะได้

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_o - M_o(1 - e^{-\frac{t}{T_1}})}{T_1}$$

หรือ

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_o - M_z(t)}{T_1} \quad 3.19$$

เช่นเดียวกันเมื่อหาอนุพันธ์เทียบกับเวลาของสมการ 2.18 จะได้

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_o e^{-\frac{t}{T_2}}}{T_2}$$

หรือ

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2} \quad 3.20$$

สมการ 3.19 และสมการ 3.20 นี้เป็นสมการอนุพันธ์ที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงของ $M_z(t)$ และ $M_{xy}(t)$ ในขณะที่เกิดการผ่อนคลายเพื่อกลับเข้าสู่สมดุล ส่วนสมการที่ 3.17 และ 3.18 เป็นเพียงคำตอบหนึ่งของสมการ 3.19 และสมการ 3.20 เฉพาะกรณีการผ่อนคลายหลังการให้พัลส์ 90° เท่านั้นแต่สมการ 3.19 และสมการ 3.20 นั้นสามารถใช้อธิบายการผ่อนคลายของระบบสปินได้ทุกระบบ

ในลำดับพัลส์ที่ใช้วัดสัญญาณ NMR ไม่ว่าจะสลับซับซ้อนแค่ไหนเราสามารถแบ่งเหตุการณ์ทั้งหมดในลำดับพัลส์นั้นออกได้เป็น 2 ประเภทคือ 1) การกระตุ้นระบบด้วยพัลส์ความถี่วิทยุ และ 2) การผ่อนคลายของระบบ ในมุมมองแบบฟิสิกส์ดั้งเดิมการกระตุ้นระบบด้วยสนามแม่เหล็กจะทำให้เกิดทอร์กแม่เหล็กกับระบบสปินหรือกับแมกนีไทเซชันของระบบจากสมการที่ 2.41 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสนามแม่เหล็กทั่วไปได้เป็น

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad 3.21$$

ในขณะที่การผ่อนคลายของระบบสปินนั้นอธิบายได้ด้วยสมการอนุพันธ์สมการ 3.19 และสมการ 3.20 ในปี ค.ศ.1946 *เฟลิกซ์ บล็อก* นักฟิสิกส์เชื้อสายสวิส-อเมริกัน (Swiss-American) ได้รวมสมการ 3.19 – 3.21 เข้าด้วยกันและตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสาร Physical

Review (Bloch, 1946) สมการชุดนี้จึงมีชื่อเรียกว่า **สมการบล็อค** (The Bloch Equations) ซึ่งแยกเขียนเป็นองค์ประกอบแต่ละแกนของเวกเตอร์ใน 3 มิติได้ดังนี้

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}(t))_x - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad 3.22$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}(t))_y - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad 3.23$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}(t))_z - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad 3.24$$

สมการชุดนี้สามารถอธิบายการเคลื่อนที่หรือการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันของเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นในลำดับพัลส์แบบฟิสิกส์ดั้งเดิมได้อย่างสมบูรณ์ สมการบล็อกเป็นเครื่องมือที่สำคัญที่สุดที่ทำให้เกิดการพัฒนาลำดับพัลส์ที่สลับซับซ้อนที่มีการใช้งานกันอยู่ในปัจจุบัน โดยการจำลองแบบคอมพิวเตอร์ (Computer simulation) หรือแก้สมการคณิตศาสตร์โดยตรงทำให้ผู้พัฒนาลำดับพัลส์รู้ว่าสัญญาณ NMR ที่จะได้จากแมกนีไทเซชันของระบบจะมีรูปร่างเป็นอย่างไร เทอมแรกด้านขวามือของสมการ 3.22 – 3.24 คือเทอมของการกระตุ้นระบบ ส่วนเทอมที่สองด้านขวาคือเทอมของการผ่อนคลาย สนามแม่เหล็ก $\vec{B}(t)$ คือสนามแม่เหล็กรวมทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบดังเช่นตัวอย่างในตารางที่ 3.1 และเมื่อเราสังเกตแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงหมุนเราจะไม่พบผลของสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$

ตารางที่ 3.1 ตัวอย่างของสนามแม่เหล็กรวม $\vec{B}(t)$ ในระบบขณะกระตุ้นสปินและขณะผ่อนคลายกลับสู่สมดุล

	ขณะกระตุ้น	ขณะผ่อนคลาย
กรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ	$\vec{B}(t) = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$	$\vec{B}(t) = \vec{B}_0$
กรอบอ้างอิงหมุน	$\vec{B}(t) = \vec{B}_1(t)$	$\vec{B}(t) = \vec{0}$

3.7. คำถามท้ายบทที่ 3

- 3.1. การวัดสัญญาณ NMR มีกี่วิธีอะไรบ้างอธิบายคร่าวๆ ?
- 3.2. ในกรอบอ้างอิงหมุนที่หมุนด้วยความถี่กำหนดเราจะสังเกตเห็นโมเมนต์แม่เหล็กของนิวเคลียสเป็นอย่างไร?
- 3.3. การกระตุ้นระบบสปินหรือแมกนีไทเซชันให้ออกจากสถานะสมดุลทำได้อย่างไร?
- 3.4. พัลส์ความถี่วิทยุต้องมีทิศทางอย่างไรเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็กหลัก?
- 3.5. พัลส์ 90° และ พัลส์ 180° คืออะไร?
- 3.6. มุมพลิกของพัลส์ความถี่วิทยุขึ้นอยู่กับอะไรบ้าง?
- 3.7. ลำดับพัลส์คืออะไร?
- 3.8. การให้พัลส์ความถี่วิทยุในแนวแกนเดียวสามารถกระตุ้นระบบสปินได้อย่างไร?
- 3.9. สัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระเกิดขึ้นได้อย่างไร?
- 3.10. ทำไมขนาดของสัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระจึงขึ้นอยู่กับแมกนีไทเซชันบนระนาบ xy เท่านั้น?
- 3.11. สนามแม่เหล็กยังผลคืออะไร?
- 3.12. สนามแม่เหล็กหลักเมื่อสังเกตจากกรอบอ้างอิงหมุนซึ่งหมุนด้วยความถี่กำหนดจะเป็นอย่างไร?
- 3.13. การผ่อนคลายทาง NMR มีกี่แบบอะไรบ้าง? จงอธิบายอย่างคร่าวๆ
- 3.14. การผ่อนคลายทาง NMR แต่ละแบบเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันอย่างไร?
- 3.15. สมการบลอคคืออะไรและสามารถใช้ประโยชน์อะไรได้บ้าง?

บทที่ 4. การวัดค่าเวลาการผ่อนคลาย (Measurement Of Relaxation Times)

4.1. การสลายเหนี่ยวนำอิสระ (Free Induction Decay)

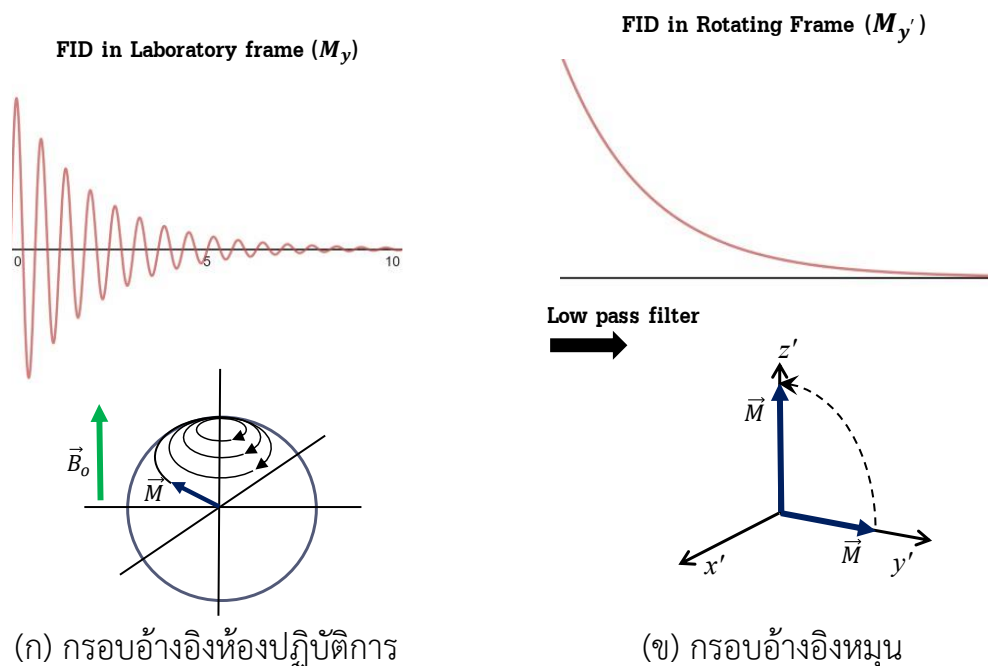
ก่อนที่จะเข้าสู่เนื้อหาของหัวข้อนี้จะขออธิบายความหมายของคำ 4 คำที่เกี่ยวข้องกับการผ่อนคลายทาง NMR ก่อนดังต่อไปนี้

- อัตราการผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ (Spin-lattice relaxation rate) คือ อัตราการผ่อนคลายที่เกิดจากอันตรกิริยาทางแม่เหล็กระหว่างสปิน-แลตทิซเท่านั้นและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในแนวแกน z หรือ M_z
- อัตราการผ่อนคลายสปิน-สปิน (Spin-spin relaxation rate) คือ อัตราการผ่อนคลายที่เกิดจากอันตรกิริยาทางแม่เหล็กระหว่างสปิน-สปินเท่านั้นและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในแนว xy หรือ M_{xy}
- อัตราการผ่อนคลายตามยาว (Longitudinal relaxation rate) คือ อัตราการผ่อนคลายที่เกิดขึ้นกับแมกนีไทเซชันในแนวแกน z หรือ M_z ทั้งหมด อาจมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราการผ่อนคลายตามยาว ซึ่งอัตราการผ่อนคลายสปิน-แลตทิซก็เป็นหนึ่งอันตรกิริยาที่รวมอยู่ในนี้ด้วย
- อัตราการผ่อนคลายตามขวาง (Transverse relaxation rate) คือ อัตราการผ่อนคลายที่เกิดขึ้นกับแมกนีไทเซชันในแนวแกน xy หรือ M_{xy} ทั้งหมด อาจมีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราการผ่อนคลายตามขวาง ซึ่งอัตราการผ่อนคลายสปิน-สปินก็เป็นหนึ่งอันตรกิริยาที่รวมอยู่ในนี้ด้วย

ในที่นี้ เราจะยังไม่พิจารณาปัจจัยอย่างอื่นที่ส่งผลต่อการผ่อนคลายนอกจาก การผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ และ การผ่อนคลายสปิน-สปิน ดังนั้นเมื่อกล่าวถึง T_1 จะหมายถึงค่าคงตัวของ

เวลาการผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ และ T_2 จะหมายถึงค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายสปิน-สปิน

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 กระบวนการการผ่อนคลายเพื่อกลับสู่สภาวะสมดุล ประกอบด้วย 2 กระบวนการคือ การผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ และ การผ่อนคลายสปิน-สปิน ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการนั้นเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในแนวแกน z และ ในระนาบ xy ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงทั้ง 2 แบบนั้นเป็นแบบเลขชี้กำลังซึ่งมีค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายคือ T_1 และ T_2 ตามลำดับ เมื่อเราพิจารณาสัญญาณ FID ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงของ แมกนีไทเซชันบนระนาบ xy โดยหลักการแล้วการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถนำไปหาค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 ได้ รูปที่ 4.1(ก) เป็นสัญญาณ FID ที่เราวัดได้ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการส่วนรูป 4.1(ข) เป็นสัญญาณ FID เมื่อสังเกตจากกรอบอ้างอิงหมุน และสัญญาณในกรอบอ้างอิงหมุนนี้เองที่โดยหลักการแล้วสามารถนำไปพิตกับสมการ 3.18 เพื่อหาค่าคงตัวของเวลาได้ ในทางปฏิบัติสัญญาณที่เราวัดได้คือสัญญาณในรูปที่ 4.1(ก) ส่วนสัญญาณในรูปที่ 4.1(ข) สามารถหาได้โดยทำการกรองความถี่ต่ำ (Low pass filter) ของสัญญาณในรูปที่ 4.1(ก) แต่ในความเป็นจริงการสลายของสัญญาณหรือรูปที่ 4.1(ข) จะเร็วกว่าที่ควรจะเป็นมากอันเนื่องมาจากปัจจัยอื่นหลายอย่าง เช่น สนามแม่เหล็กหลักไม่สม่ำเสมอ การเกิดการแพร่ในสารตัวอย่าง เป็นต้น ทำให้การนำสัญญาณ FID นี้ไปคำนวณหาค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 นั้นจะทำให้ได้ค่าที่ผิดพลาด ส่วนการวัดค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในแนวแกน z นั้นไม่สามารถวัดโดยตรงได้เลยจากสัญญาณ FID เนื่องจากเป็นสัญญาณที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันบนระนาบ xy เท่านั้น ดังนั้น การวัดค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 จึงต้องมีเทคนิคพิเศษดังจะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.1 (ก) สัญญาณ FID ที่เรารวบรวมได้ในกรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ (ข) สัญญาณ FID เมื่อสังเกตจากกรอบอ้างอิงหมุน

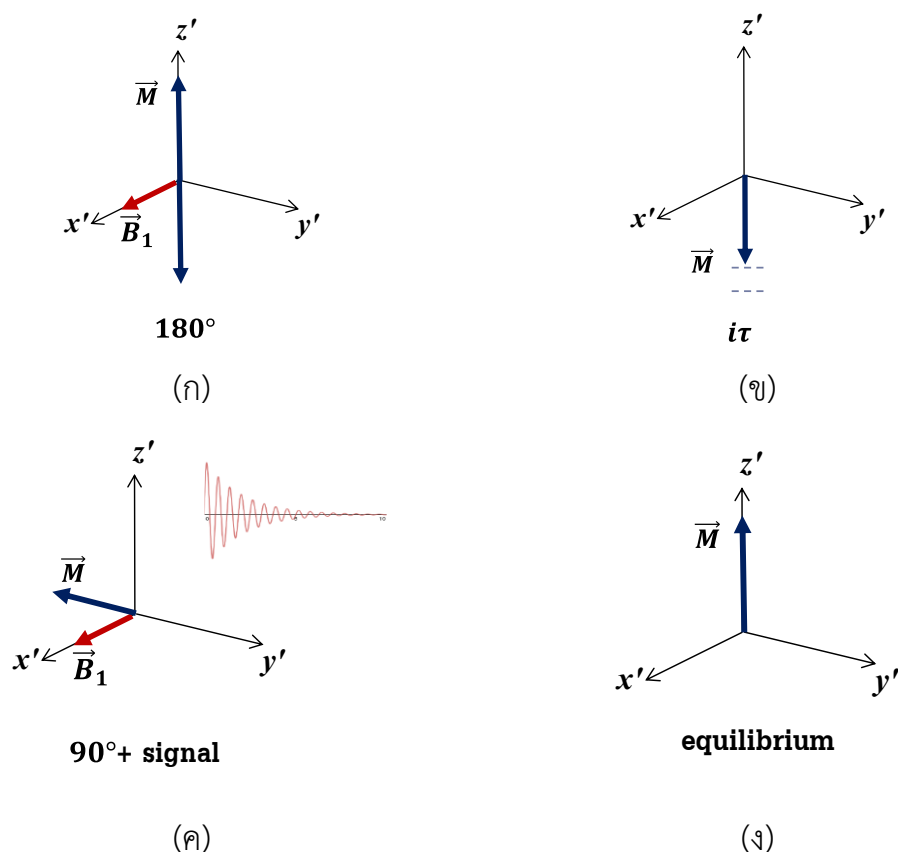
4.2. การวัดค่าเวลาการผ่อนคลาย T_1 (Measurement of T_1 Relaxation Time)

การวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงของแมกนิไทเซชันในแนวแกน z นั้นสามารถทำได้โดยการใช้ลำดับพัลส์ดังสมการที่ 4.1

$$[180^\circ - i\tau - 90^\circ - \text{FID signal} - \text{equilibrium}]_{n+1 \text{ times}} \quad 4.1$$

ลำดับพัลส์มีชื่อเรียกว่า **Inversion Recovery (IR)** ซึ่งเป็นลำดับพัลส์มาตรฐานในการวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 ที่ใช้กันอยู่จนถึงปัจจุบันนี้ ลำดับพัลส์ IR เริ่มต้นด้วยการให้พัลส์ 180° จากนั้นจะปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นระยะเวลา $i\tau$ ซึ่ง τ เป็นค่าคงตัวเวลาที่เราสามารถกำหนดได้และ i เป็นจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ $0 - n$ จากนั้นก็จะให้พัลส์ 90° ตามด้วยการวัดสัญญาณ FID และสุดท้ายก็จะปล่อยให้ระบบกลับเข้าสู่สมดุล ในการวัด

ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 จะต้องทำหรือดำเนินงาน (run) ลำดับพัลส์ IR นี้จำนวน $n + 1$ รอบ แต่ละรอบค่า i จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และแต่ละรอบจะได้ข้อมูลมา 1 จุดซึ่งวัดจากแอมพลิจูดของสัญญาณ FID นั้นเอง



รูปที่ 4.2 (ก) พัลส์ 180° ทำให้แมกนีไทเซชันหมุนไป 180° (ข) แมกนีไทเซชันเกิดการผ่อนคลาย ตามแนวแกน z' เป็นระยะเวลา $i\tau$ (ค) สัญญาณ FID เกิดขึ้นเมื่อแมกนีไทเซชันขึ้นมายู่บนระนาบ $x'y'$ หลังการให้พัลส์ 90° (ง) แมกนีไทเซชันกลับเข้าสู่สภาวะสมดุลที่แกนบวก z'

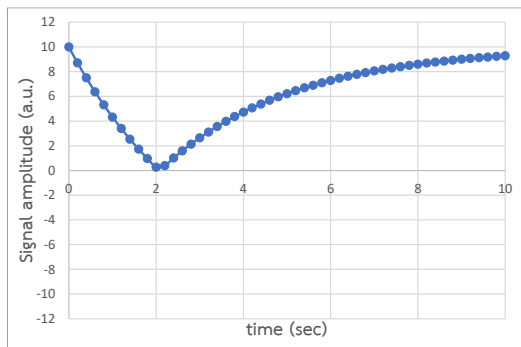
รูปที่ 4.2 อธิบายการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันในแต่ละเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นในลำดับพัลส์ IR เริ่มต้นที่รูป 4.2(ก) การให้พัลส์ 180° จะทำให้แมกนีไทเซชันซึ่งอยู่ที่สมดุลในแกนบวก z' หมุนไป 180° ไปอยู่ทางลบ z' ซึ่งเป็นการกลับหัวแมกนีไทเซชัน (inversion) จากนั้นก็ปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลง ระบบจะพยายามกลับเข้าสู่สมดุลทำให้เกิด

การเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันแนวแกน z' ดังรูปที่ 4.2(ข) การเปลี่ยนแปลงนี้จะมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อช่วงเวลา $i\tau$ มากขึ้น จากนั้นจึงให้พัลส์ 90° เพื่อทำให้แมกนีไทเซชันหมุนไปอีก 90° ขึ้นไปอยู่ทางแกนลบ y' ทันทีที่แมกนีไทเซชันขึ้นมายู่แกนลบ y' ก็จะเกิดสัญญาณ FID ขึ้นดังรูปที่ 4.2(ค) สิ่งที่เราจะวัดเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไปก็คือแอมพลิจูดของสัญญาณ FID นี้เอง จากนั้นก็จะปล่อยระบบให้กลับเข้าสู่สมดุลซึ่งแมกนีไทเซชันก็จะกลับไปสู่แกน $+z'$ อีกครั้งหนึ่ง จากนั้นจึงเริ่มดำเนินการลำดับพัลส์ IR รอบต่อไป ในแต่ละรอบค่าช่วงเวลา $i\tau$ ก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามค่า i เมื่อช่วงเวลา $i\tau$ มีค่ามากพอแมกนีไทเซชันที่อยู่ทางแกนลบ z' ก็จะสามารถโผล่ขึ้นมาทางแกนบวก z' ได้ และเมื่อให้พัลส์ 90° แมกนีไทเซชันก็จะหมุนจากแกนบวก z' ลงไปที่แกนบวก y' แทน

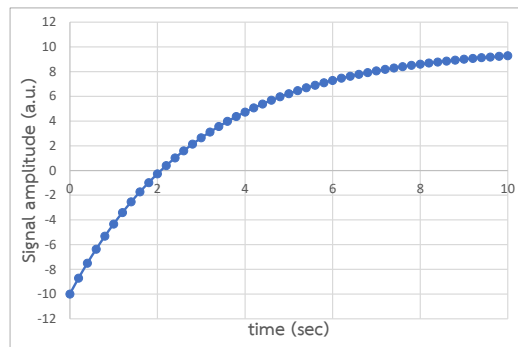
ในการวิเคราะห์ข้อมูลเรา sẽนำข้อมูลแอมพลิจูดของสัญญาณ FID ไปเขียนกราฟกับค่าเวลา $i\tau$ ซึ่งจะได้กราฟดังรูปที่ 4.3(ก) ในกราฟข้อมูลจะแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกที่มีค่า $i\tau$ มีค่าน้อยแอมพลิจูดของสัญญาณ FID จะลดลงจนเข้าใกล้ 0 ช่วงนี้สัญญาณ FID ได้มาจากแมกนีไทเซชันที่อยู่ทางแกนลบ y' ข้อมูลส่วนนี้ควรมีค่าติดลบแต่เนื่องจากการวัดแอมพลิจูดมีเฉพาะค่าบวกจึงทำให้ข้อมูลส่วนนี้มีค่าเป็นบวก ส่วนช่วงที่ 2 เป็นช่วงที่ $i\tau$ มีค่ามากแอมพลิจูดของสัญญาณ FID ที่ได้จะมาจากแมกนีไทเซชันที่อยู่ทางบวก y' ก่อนการวิเคราะห์ต่อไปเราต้องแปลงข้อมูลส่วนแรกให้เป็นค่าลบตามที่ควรจะเป็นก่อนซึ่งจะได้กราฟใหม่ดังรูปที่ 4.3(ข) จากผลเฉลยของสมการบล็อกที่สอดคล้องกับข้อมูลชุดนี้คือสมการที่ 4.2

$$M(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad 4.2$$

ดังนั้นเมื่อนำสมการที่ 4.2 ไปฟิต (fit) กับข้อมูลในกราฟรูป 4.3(ข) ก็จะได้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 ที่ต้องการ



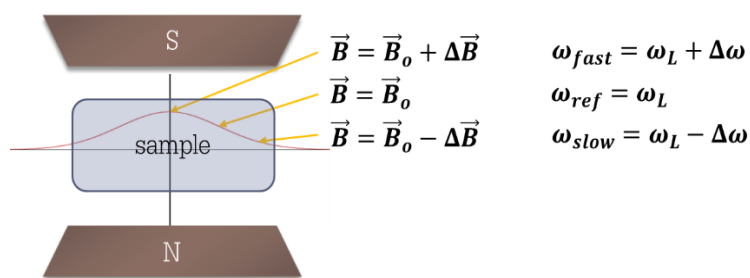
(ก)



(ข)

รูปที่ 4.3 (ก) ข้อมูลแอมพลิจูดของสัญญาณ FID จากการวัดโดยใช้ลำดับพัลส์ IR (ข) ข้อมูลแอมพลิจูดของสัญญาณ FID ที่แปลงแล้วเพื่อใช้หาค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1

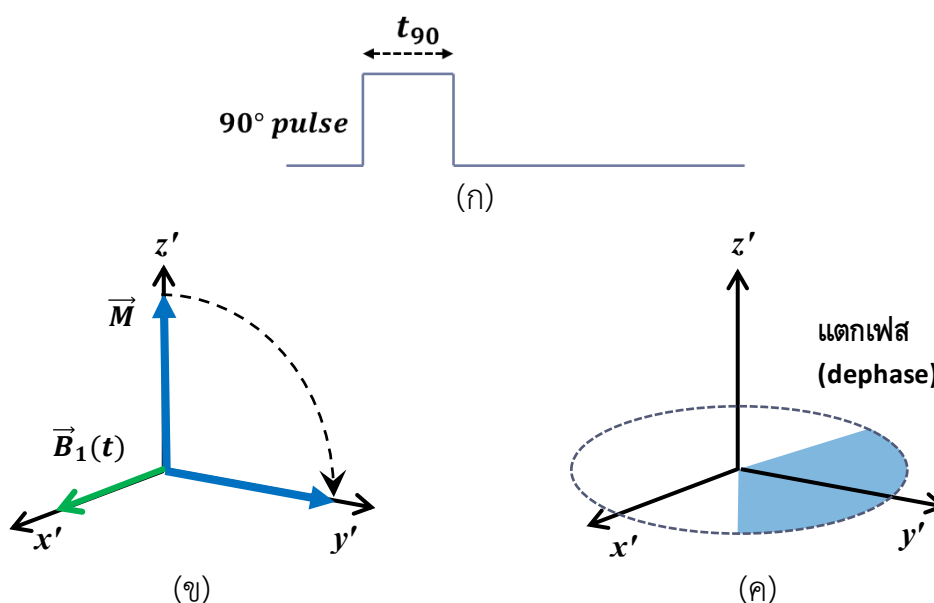
4.3. การก้องสปินของฮาน์ (The Hahn Spin-Echo)



รูปที่ 4.4 รูปแสดงความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลักทำให้เกิดความแตกต่างของความถี่ลามอร์ในแต่ละบริเวณ

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1 ถึงแม้สัญญาณ FID จะเป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากแมกนิไทเซชันบนระนาบ xy โดยตรงแต่ไม่สามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ได้ทั้งนี้เนื่องจากมีตัวแปรอย่างอื่นที่ส่งผลกับสัญญาณ FID นี้ด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลักดังแสดงในรูปที่ 4.4 จากรูปทิศของสนามแม่เหล็กหลักจะอยู่ในแนวตั้งเมื่อเราวัดความเข้มของสนามแม่เหล็กตามแนวนอนผ่านจุดกึ่งกลางระหว่างขั้วแม่เหล็กทั้ง 2 ขั้วโดยปกติแล้วสนามแม่เหล็กตรงกลางจะมีความเข้มสูงที่สุดในที่นี้ให้เป็น $\vec{B} = \vec{B}_0 + \Delta\vec{B}$ และจะลดลงเมื่อห่างออกไปจากแนวกลางไปหาขอบ ($\vec{B} = \vec{B}_0 - \Delta\vec{B}$) สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มเท่ากับค่าเฉลี่ย $\vec{B} = \vec{B}_0$ จะเป็นส่วนที่อยู่

ระหว่างตรงกลางและขอบดังรูปที่ 4.4 เราทราบว่าความถี่ลามอร์แปรผันตรงกับความเข้มของสนามแม่เหล็กหลัก ดังนั้นส่วนของสารตัวอย่างที่อยู่ตรงกลางของสนามแม่เหล็กจึงมีความถี่ลามอร์สูงที่สุด $\omega_{fast} = \omega_L + \Delta\omega$ แล้วตรงขอบจะมีความถี่ลามอร์ต่ำที่สุด $\omega_{slow} = \omega_L - \Delta\omega$ ส่วนที่อยู่ระหว่างขอบและตรงกลางก็จะมีความถี่ปานกลาง $\omega_{ref} = \omega_L$ ซึ่งเราจะใช้ความถี่ตรงนี้เป็นความถี่ลามอร์อ้างอิง นั่นหมายความว่าในแต่ละส่วนของสารตัวอย่างมีความถี่ลามอร์ที่ไม่เท่ากัน

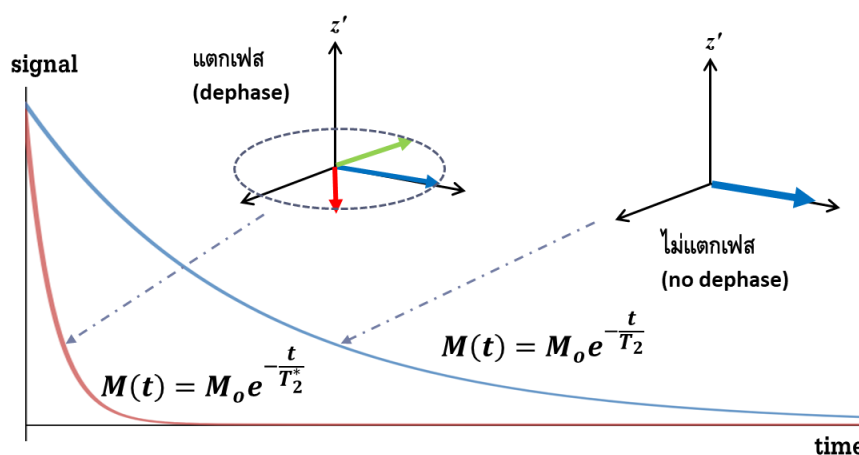


รูปที่ 4.5 (ก) ลำดับพัลส์ 90° ใช้ในการกระตุ้นระบบ (ข) แมกนีไทเซชันหมุนลงมา 90°

จากการกระตุ้นด้วยพัลส์ความถี่วิทยุ(ค) การแตกเฟสของแมกนีไทเซชันเนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลัก

เมื่อเรากระตุ้นระบบด้วยพัลส์ 90° ดังไดอะแกรมในรูปที่ 4.5(ก) จะทำให้แมกนีไทเซชันที่อยู่ในแนวแกน z' หมุนลงมาอยู่บนระนาบ $x'y'$ ดังรูปที่ 4.5(ข) เนื่องจากความถี่ลามอร์ในแต่ละบริเวณของสารตัวอย่างไม่เท่ากันจึงทำให้แมกนีไทเซชันเกิดการแตกเฟส (dephase) ดังแสดงในรูปที่ 4.5(ค) จึงทำให้การสลายของสัญญาณ FID เร็วกว่าที่ควรจะเป็นอันเนื่องมาจากความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลัก รูปที่ 4.6 แสดงตัวอย่าง

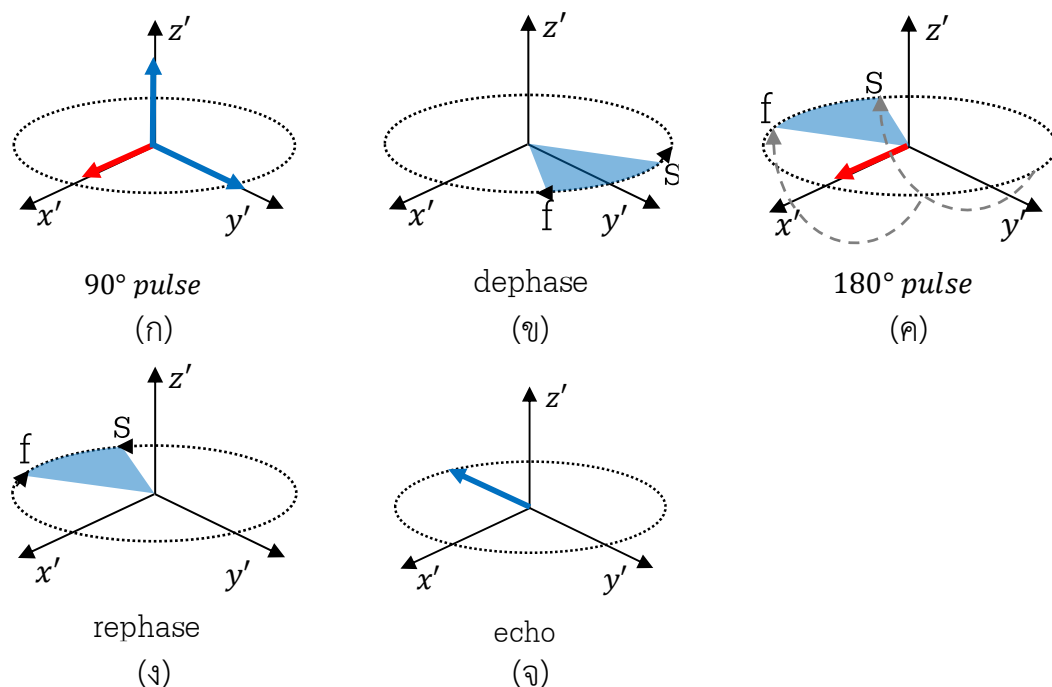
เปรียบเทียบสัญญาณ FID ของกรณีที่มีการแตกเฟสของแมกนีไทเซชันซึ่งจะลดลงอย่างรวดเร็วกว่ากรณีที่ไม่มีการแตกเฟสของแมกนีไทเซชัน สัญญาณ FID ของกรณีที่มีการแตกเฟสมีการสลายแบบเลขชี้กำลังเช่นเดียวกันจึงมีค่าคงตัวของเวลาเช่นเดียวกันแต่ค่าคงตัวของเวลาในกรณีนี้เราจะเรียกว่า T_2^* ซึ่งค่าคงตัว T_2^* นี้จะรวมผลของตัวแปรทุกอย่างที่ส่งผลกับการลดลงของสัญญาณไว้ทั้งหมด เช่น การผ่อนคลายสปิน-สปิน ความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลัก การแพร่ เป็นต้น ดังนั้นเราจึงไม่สามารถหาค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 จากสัญญาณ FID ที่มีการแตกเฟสนี้ได้



รูปที่ 4.6 สัญญาณ FID ของแมกนีไทเซชันที่ไม่มีการแตกเฟสเทียบกับสัญญาณ FID ของแมกนีไทเซชันที่มีการแตกเฟสซึ่งสัญญาณจะลดลงอย่างรวดเร็วกว่าที่ควรเป็น

ในปี ค.ศ. 1950 เออร์วิน หลุยส์ ฮาห์น (Erwin Louis Hahn) นักฟิสิกส์ชาวอเมริกันได้ค้นพบปรากฏการณ์ การก้องสปิน (Spin echo) (Hahn, 1950) ในการทดลอง NMR โดยเขาได้ใช้ลำดับพัลส์ที่มีชื่อว่า การก้องสปินฮาห์น (Hahn spin echo) ดังแสดงในสมการที่ 4.3 ซึ่งการทำงานของลำดับพัลส์นี้อธิบายได้ดังไดอะแกรมที่แสดงในรูปที่ 4.7

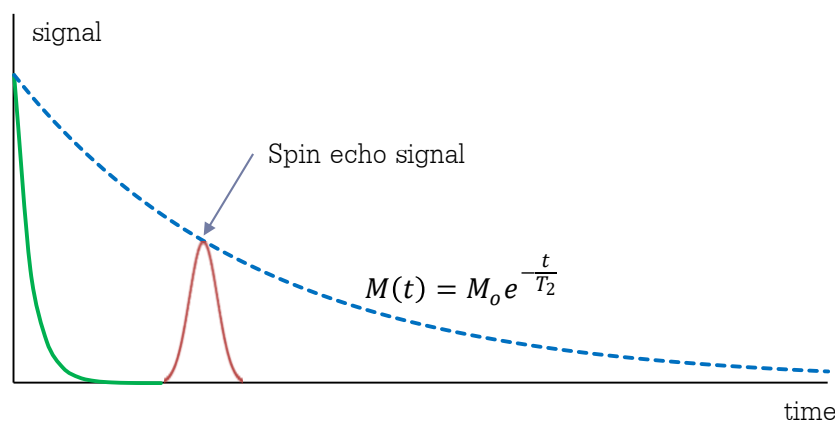
$$90^\circ - \frac{TE}{2} - 180^\circ - \frac{TE}{2} - echo \quad 4.3$$



รูปที่ 4.7 รูปแสดงการเปลี่ยนแปลงของแมกนิไทเซชันเนื่องจากลำดับพัลส์การก้องสปินฮาร์ทน์

รูปที่ 4.7 แสดงการทำงานของลำดับพัลส์การก้องสปินฮาร์ทน์ เริ่มด้วยการให้พัลส์ 90° ซึ่งจะทำให้แมกนิไทเซชันเคลื่อนตัวออกจากสมดุหมุนลงไปยังบนระนาบ xy ดังรูปที่ 4.7(ก) จากนั้นจะปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเวลา $TE/2$ เวลา TE นี้เรียกว่า **เวลาก้อง (Echo time)** ในช่วงเวลานี้ระบบสปินจะเกิดการแตกเฟสเนื่องจากสาเหตุต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลัก ลักษณะการแตกเฟสของสปินจะเหมือน**การคลี่พัด (Fan out)** ดังรูปที่ 4.7(ข) การแตกเฟสทำให้สัญญาณ NMR สลายไปอย่างรวดเร็ว สปินที่มีความถี่สูง (F) จะหมุนเร็วกว่าและเคลื่อนที่ห่างออกไปข้างหน้า ส่วนสปินที่มีความถี่ต่ำ (S) จะหมุนช้ากว่าและเคลื่อนที่ห่างออกไปข้างหลัง หลังจากปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเวลา $TE/2$ จึงให้พัลส์ 180° ซึ่งจะทำให้สปินทั้งหมดหมุนรอบแกนที่ให้พัลส์ (แกน $+x'$) ไปอีก 180° ดังรูปที่ 4.7(ค) สปินที่อยู่ฝั่ง $+y'$ จะพลิกกลับไปอยู่ทางฝั่ง $-y'$ ทำให้สปินที่หมุนเร็วกว่ากลับไปเป็นเฟสตามส่วนสปินที่หมุนช้ากว่า

กลับไปเป็นเฟสนำ จากนั้นก็ปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงอีกครั้งเป็นเวลา $TE/2$ สปินที่หมุนเร็วกว่าก็จะหุบกลับเข้ามาเช่นเดียวกับสปินที่หมุนช้ากว่าก็จะหุบกลับเข้ามาเช่นกันดังรูปที่ 4.7(ง) หลังจากเวลาผ่านไป $TE/2$ สปินที่แตกเฟสก็จะกลับมารวมเฟสกันอีกครั้งดังรูปที่ 4.7(จ) การกลับมารวมเฟสอีกครั้งทำให้สัญญาณ NMR ที่สลายไปกลับโผล่ขึ้นมาอีกครั้งเราเรียกสัญญาณนี้ว่า **สัญญาณการก้องสปิน (Spin echo signal)** เมื่อเขียนกราฟแสดงสัญญาณ FID และสัญญาณการก้องสปินที่เกิดจากลำดับพัลส์การก้องสปินฮาร์ทน์จะได้ดังรูปที่ 4.8 เส้นประคือแนวเส้นสมมุติของสัญญาณ FID ที่เกิดจากการผ่อนคลาย T_2 อย่างเดียวโดยไม่มีผลจากการแตกเฟสเนื่องจากสาเหตุอื่น จะเห็นว่ายอดของสัญญาณการก้องสปินจะไปแตะที่เส้นประพอดี ดังนั้นจึงเริ่มมีความเป็นไปได้ที่เราจะสามารถวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ได้จากสัญญาณการก้องสปินนี้ อย่างไรก็ตามลำดับพัลส์การก้องสปินฮาร์ทน์ ยังไม่สามารถใช้สำหรับการวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ได้จึงมีผู้นำลำดับพัลส์นี้ไปพัฒนาต่อไปดังจะได้อธิบายในหัวข้อที่ 4.4



รูปที่ 4.8 รูปแสดงสัญญาณ FID และสัญญาณสะท้อนของลำดับพัลส์การก้องสปินฮาร์ทน์

4.4. เทคนิคคาร์-เพอร์เซลล์ (The Carr-Purcell Technique)

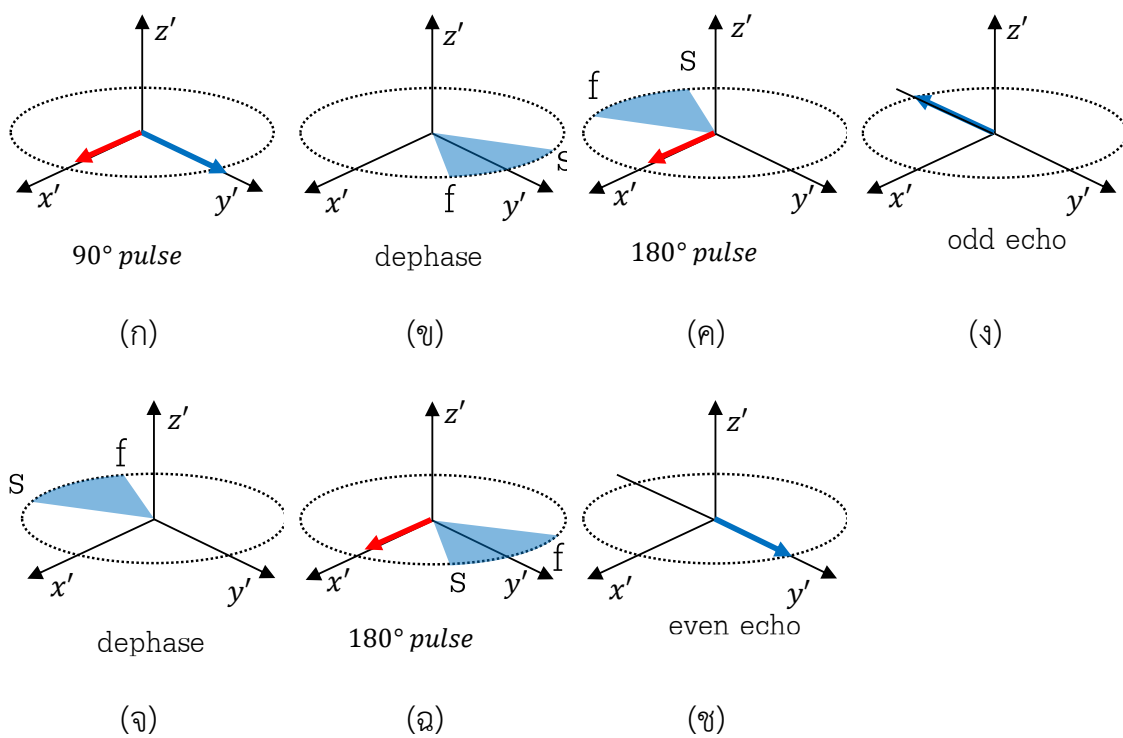
ในปี ค.ศ. 1954 *เฮอร์แมน วาย คาร์* (Herman Y. Carr) และ *เอ็ดเวิร์ด มิลล์ เพอร์เซลล์* (Edward Mills Purcell) ได้พัฒนาลำดับพัลส์อันหนึ่งขึ้นมาคือ การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ (Carr-Purcell spin echo) (Carr and Purcell, 1954) ดังแสดงในสมการที่ 4.4

ซึ่งเป็นลำดับพัลส์ที่พัฒนาต่อมาจากลำดับพัลส์ การก้องสปินฮัทนโดยทำให้เกิดสัญญาณการก้องสปินหลายครั้งแทนที่จะเป็นครั้งเดียว

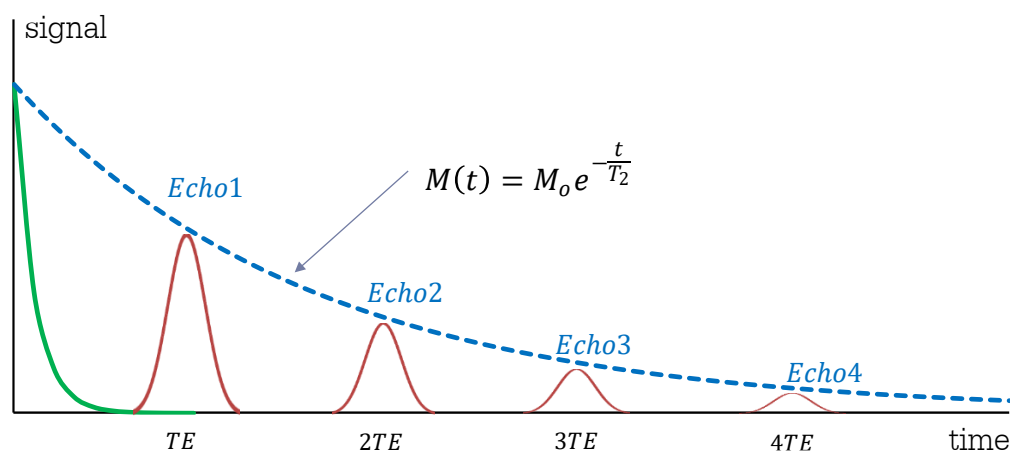
$$90^\circ_x - \left[\frac{TE}{2} - 180^\circ_x - \frac{TE}{2} - Echo \right]_n \quad 4.4$$

รูปที่ 4.9 แสดงแผนภาพการทำงานของลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ การทำงานในรอบแรกนั้น (ตั้งแต่รูปที่ 4.9(ก) - (ง)) จะเหมือนกับลำดับพัลส์การก้องสปินฮัทนทุกประการ โดยสัญญาณการก้องสปินครั้งแรกนี้ให้เป็นการก้องเลขคี่ (Odd echo) ในการทำซ้ำรอบที่สองจะเริ่มโดยการปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงอีกเป็นเวลา $TE/2$ ทำให้เกิดการแตกเฟสอีกครั้งอยู่ทางด้านแกน $-y'$ ดังรูปที่ 4.9(จ) แล้วจึงให้พัลส์ 180° ในแกน x' อีกครั้งซึ่งจะทำให้สปินทั้งหมดหมุนไปอีก 180° กลับไปอยู่ที่แกน $+y'$ และทำให้สปินที่หมุนเร็วกว่ากลับเฟสไปอยู่ข้างหลังส่วนสปริงที่หมุนช้ากว่ากลับเฟสไปอยู่ข้างหน้าดังแสดงในรูปที่ 4.9(ฉ) จากนั้นปล่อยให้ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงอีกเป็นเวลา $TE/2$ ก็จะทำให้เกิดการกลับมารวมเฟสกันอีกครั้งของสปินบนแกน $+y'$ ดังรูปที่ 4.9(ซ) ทำให้เกิดสัญญาณการก้องสปินขึ้นเป็นครั้งที่สองโดยให้เป็นการก้องคู่ (Even echo) ซึ่งครั้งนี้จะเกิดขึ้นที่แกน $+y'$ จากนั้นก็ทำซ้ำให้ครบ n รอบตามลำดับพัลส์สมการที่ 4.4 ซึ่งจะได้สัญญาณการก้องสปินทั้งหมด n สัญญาณ เมื่อนำสัญญาณการก้องสปินของลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ มาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 4.10 ยอดของสัญญาณการก้องสปินทุกอันจะเกือบแตะกับเส้นแนวของการผ่อนคลาย T_2 (เส้นประ) ดังแสดงรูปที่ 4.10 เมื่อนำยอดของสัญญาณการก้องสปินมาพิตกับสมการที่ 4.5 ก็จะสามารถหาค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ได้ อย่างไรก็ตามลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ นี้ยังมีจุดบกพร่องที่เกิดจากความไม่สมบูรณ์ของพัลส์ความถี่วิทยุซึ่งทำให้การวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ยังเกิดความคลาดเคลื่อนอยู่จึงมีผู้นำลำดับพัลส์นี้มาพัฒนาต่อดังรายละเอียดในหัวข้อ 4.5

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad 4.5$$



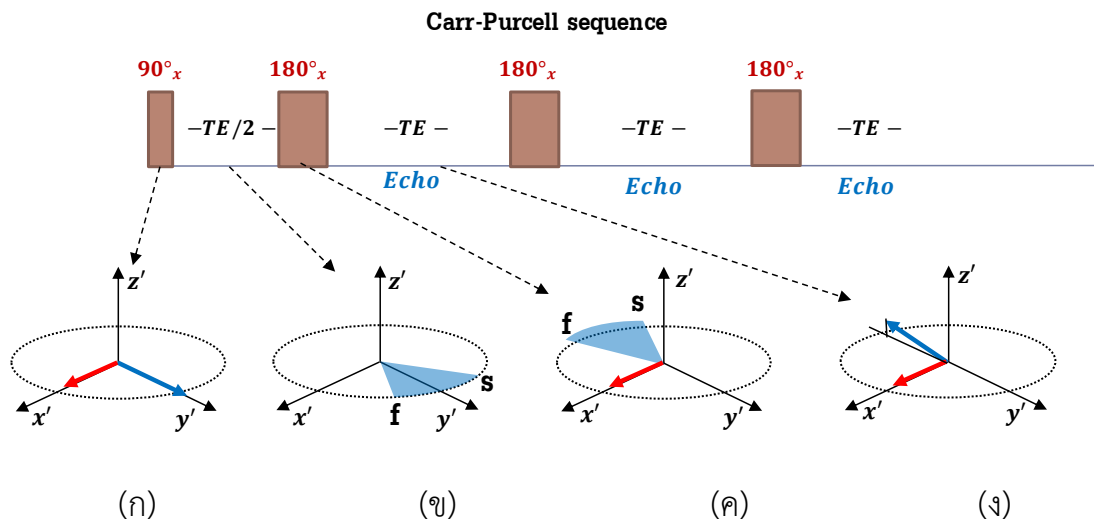
รูปที่ 4.9 แผนภาพแสดงการทำงานของลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์



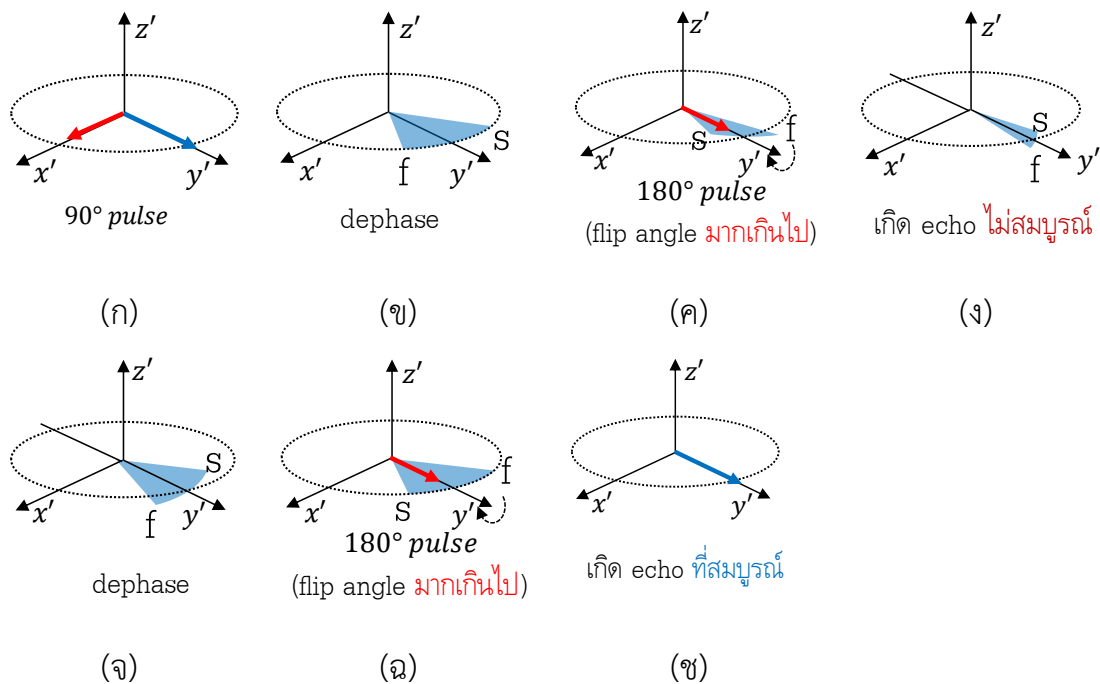
รูปที่ 4.10 รูปแสดงสัญญาณการก้องสปินของลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์

4.5. เทคนิคคาร์-เพอร์เซลล์-ไมบูม-กิลล์ (The Carr-Purcell-Meiboom-Gill Technique)

ในปี ค.ศ. 1985 ซอล ไมบูม (Saul Meiboom) และ ริชาร์ด ดี กิล (Richard D. Gill) (Meiboom and Gill, 1985) ได้นำลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ มาพัฒนาต่อเพื่อแก้ไขจุดบกพร่องจากความไม่สมบูรณ์ของพัลส์ความถี่วิทยุ และได้ลำดับพัลส์ใหม่ที่มีชื่อว่า Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) ซึ่งเป็นลำดับพัลส์ที่ดีที่สุด (state of the art) ที่ใช้ในการวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 มาถึงปัจจุบันนี้ รูปที่ 4.11 แสดงผลของความไม่สมบูรณ์ของพัลส์ความถี่วิทยุซึ่งทำให้การวัดค่าคงตัวการผ่อนคลาย T_2 โดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ ยังไม่ถูกต้อง สมมติว่าพัลส์ 180° ที่เราใช้นั้นมีความไม่สมบูรณ์ นั่นคือ แทนที่จะทำให้แมกนีไทเซชันหมุนไป 180° แต่อาจจะได้มุมหมุนที่เกิน 180° หรือน้อยกว่า 180° กรณีที่แสดงในรูปที่ 4.11 เป็นกรณีที่แมกนีไทเซชันหมุนไปเกิน 180° เริ่มต้นเมื่อให้พัลส์ 90° ดังรูปที่ 4.11(ก) ทำให้แมกนีไทเซชันหมุนจากแกน z' ลงมาอยู่ที่แกน $+y'$ เมื่อปล่อยระบบให้เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา $TE/2$ จะเกิดการแตกเฟสดังรูปที่ 4.11(ข) จากนั้นก็ให้พัลส์ 180° ทำให้แมกนีไทเซชันหมุนไปอีก 180° แต่เนื่องจากมุมที่หมุนเกิน 180° จึงทำให้ระนาบของสปินทั้งหมดอยู่เหนือแกน $-y'$ ดังแสดงในรูปที่ 4.11(ค) หลังจากปล่อยระบบให้เปลี่ยนแปลงอีกเป็นเวลา $TE/2$ ก็เกิดสัญญาณการก้องสปินอยู่เหนือแกน $-y'$ แต่สัญญาณที่เราวัดได้นั้นจะเป็นแค่การฉายของแมกนีไทเซชันบนระนาบ xy ดังนั้นสัญญาณที่ได้จึงน้อยกว่าที่ควรจะเป็น ยิ่งเราให้พัลส์ 180° ซ้ำหลายๆ ครั้งและทุกครั้งมุมที่หมุนก็เกิน 180° จึงทำให้แมกนีไทเซชันห่างออกไปจากระนาบ xy เรื่อย ๆ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 ด้วยลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์นั้นยังไม่ถูกต้อง



รูปที่ 4.11 ผลของความไม่สมบูรณ์ของพัลส์ความถี่วิทยุทำให้การวัดค่าคงตัวการผ่อนคลาย T_2 โดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์ ยังไม่ถูกต้อง



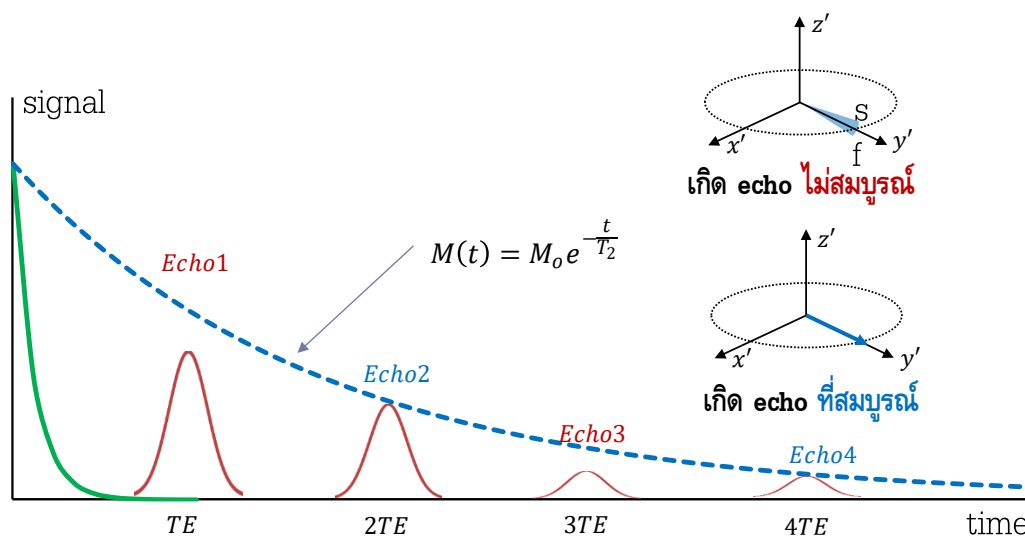
รูปที่ 4.12. ไดอะแกรมแสดงลำดับพัลส์ CPMG และแผนภาพแสดงการทำงานของลำดับพัลส์ CPMG

ในกรอบอ้างอิงหมุนปกติแล้วเราจะถือเอาทิศทางที่ให้พัลส์ 90° เป็นแกน $+x'$ ของกรอบอ้างอิงหมุน ในลำดับพัลส์ CPMG นั้นการให้พัลส์ 180° จะเปลี่ยนไปให้ที่แกน $+y'$ แทนที่จะเป็นแกน $+x'$ เหมือนเดิมดังในลำดับพัลส์สมการที่ 4.6 รูปที่ 4.12 คือไดอะแกรมแสดงลำดับพัลส์ CPMG และแผนภาพแสดงการทำงานของลำดับพัลส์ CPMG

$$90^\circ_x - \left[\frac{TE}{2} - 180^\circ_y - \frac{TE}{2} - Echo_{odd} - \frac{TE}{2} - 180^\circ_y - \frac{TE}{2} - Echo_{even} \right]_n \quad 4.6$$

การทำงานของลำดับพัลส์ CPMG เริ่มต้นด้วยการให้พัลส์ 90° เพื่อหมุนแมกนีไทเซชันออกจากสมดุลมาที่แกน $+y'$ ดังรูปที่ 4.12(ก) จากนั้นปล่อยเวลาไป $TE/2$ ระบบสปินจะเกิดการแตกเฟสดังรูปที่ 4.12(ข) หลังจากนั้นจึงให้พัลส์ 180° (ซึ่งให้มุมหมุนมากเกินไป 180°) ในแกน $+y'$ ผลก็คือสปินที่หมุนเร็วจะพลิกกลับไปอยู่ข้างหลังส่วนสปินที่หมุนช้าจะพลิกกลับมาอยู่ข้างหน้าดังรูปที่ 4.12(ค) เนื่องจากความไม่สมบูรณ์พัลส์ทำให้มุมหมุนมากเกินไป 180° จึงทำให้ระนาบของสปินเอียงเพิ่มออกไปจากระนาบ $x'y'$ ดังรูปที่ 4.12(ค) เมื่อปล่อยเวลาไปอีก $TE/2$ ก็เกิดสัญญาณการก้องสปินขึ้นที่แกน $+y'$ แต่จะมีสปินส่วนหนึ่งที่อยู่เหนือระนาบ $x'y'$ และสปินอีกส่วนหนึ่งอยู่ใต้ราบ $x'y'$ ดังรูปที่ 4.12(ง) ซึ่งสัญญาณการก้องสปินนี้เป็นสัญญาณการก้องสปินที่ไม่สมบูรณ์ จากนั้นปล่อยให้เวลาผ่านไปอีก $TE/2$ ก็เกิดการแตกเฟสซึ่งระนาบของสปินที่แตกเฟสออกไปจะเอียงในทิศทางตรงข้ามกับครั้งแรก ดังรูปที่ 4.12(จ) มุมเอียงที่เกิดมาจะมีค่าเท่ากับมุมเอียงที่เกิดขึ้นในครั้งแรก ดังนั้นเมื่อให้พัลส์ 180° ครั้งต่อไปจึงทำให้ระนาบของสปินกลับมาอยู่บนระนาบ $x'y'$ อย่างสมบูรณ์เหมือนเดิมดังรูปที่ 4.12(ฉ) และเมื่อปล่อยเวลาไปอีก $TE/2$ ก็เกิดสัญญาณการก้องสปินที่สมบูรณ์ดังรูปที่ 4.12(ช) เมื่อให้พัลส์ 180° ซ้ำต่อไปหลาย ๆ ครั้งก็จะเกิดสัญญาณการก้องสปินที่ไม่สมบูรณ์สลับกับสัญญาณการก้องสปินที่สมบูรณ์ไปเรื่อย ๆ นั่นคือ สัญญาณการก้องสปินเลขคี่จะเป็นสัญญาณการก้องสปินที่ไม่สมบูรณ์ส่วนสัญญาณการก้องสปินเลขคู่จะเป็นสัญญาณการก้องสปินที่สมบูรณ์ เมื่อนำสัญญาณการก้องสปินทั้งหมดที่เกิดจากลำดับพัลส์ CPMG มาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 4.13 ยอดของสัญญาณการก้องสปินเลขคู่จะขึ้นไปแตะกับแนวเส้นการผ่อนคลาย T_2 พอดีในขณะที่ยอดของสัญญาณสะท้อนเลขคี่นั้นจะต่ำกว่าแนว

เส้นการผ่อนคลาย T_2 ดังนั้นการหาค่าคงที่เวลาการผ่อนคลาย T_2 จึงใช้เฉพาะสัญญาณการก้องสปินเลขคู่เท่านั้นเพื่อนำไปพิตกับสมการที่ 4.5



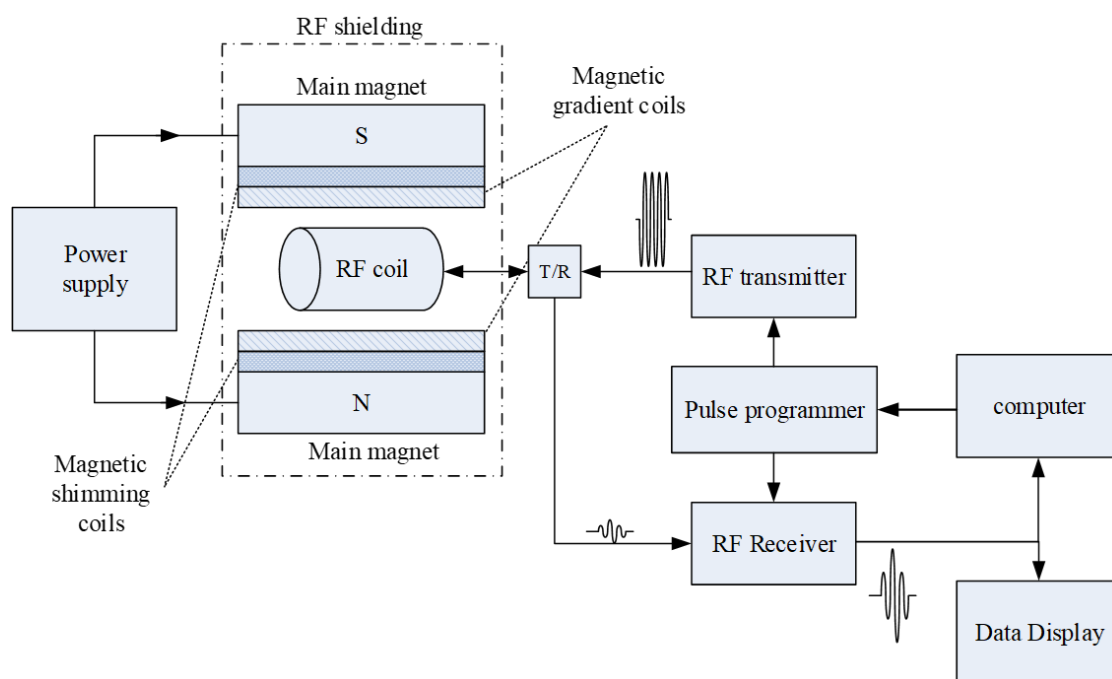
รูปที่ 4.13. รูปแสดงสัญญาณ FID และสัญญาณสะท้อนของลำดับพัลส์ CPMG

4.6. คำถามท้ายบทที่ 4

- 4.1. ทำไมจึงไม่สามารถวัดค่าคงที่เวลาการผ่อนคลายได้จากสัญญาณ FID ได้?
- 4.2. จงอธิบายการวัดค่าเวลาการผ่อนคลาย T_1
- 4.3. ความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลักมีผลกับสัญญาณที่วัดได้จากลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาร์นอย่างไร?
- 4.4. เทคนิคของคาร์-เพอร์เซลล์ สามารถแก้ไขผลของความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลักได้อย่างไร?
- 4.5. เทคนิค CPMG สามารถแก้ไขผลของความไม่สมบูรณ์ของพัลส์ความถี่วิทยุได้อย่างไร?

บทที่ 5. ส่วนประกอบของเครื่อง NMR (NMR Instruments)

5.1. ภาพรวม (Overview)



รูปที่ 5.1 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง NMR

รูปที่ 5.1 แสดงส่วนประกอบหลักๆ ของเครื่อง NMR ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. แม่เหล็กหลัก (Main magnet)

แม่เหล็กหลักพร้อมแหล่งจ่ายไฟจะทำหน้าที่สร้างสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$

2. ชุดขดลวดเพิ่มความสม่ำเสมอ (Shimming coils)

ชุดขดลวดเพิ่มความสม่ำเสมอพร้อมด้วยแหล่งจ่ายไฟจะทำหน้าที่เพิ่มความสม่ำเสมอให้สนามแม่เหล็กหลัก B_0 ทั้งนี้เนื่องจากการทดลอง NMR นั้นต้องการสนามแม่เหล็กหลักที่มีความสม่ำเสมอสูงมาก

3. ชุดขดลวดเกรเดียนต์ (Gradient coils)

ชุดขดลวดเกรเดียนต์พร้อมด้วยแหล่งจ่ายไฟจะทำหน้าที่สร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ ส่วนนี้จะไม่จำเป็นสำหรับการวัดสัญญาณ NMR ทัวไปแต่จะใช้ในการถ่ายภาพ MRI และการวัดการแพร่ (diffusion) ด้วยเทคนิค NMR เป็นต้น

4. ขดลวด RF (RF coil)

ขดลวดความถี่วิทยุทำหน้าที่ 2 อย่างคือ 1) ให้สนามแม่เหล็ก $B_1(t)$ เพื่อกระตุ้นระบบสปินและ 2) ทำหน้าที่วัดสัญญาณ NMR ในขณะที่ระบบสปินกลับเข้าสู่สภาวะสมดุล

5. สวิตช์รับ/ส่ง (Transmit/Receive switch หรือ สวิตช์ T/R)

สวิตช์รับ/ส่งจะต่อกับขดลวดความถี่วิทยุเนื่องจากขดลวดความถี่วิทยุทำหน้าที่ 2 อย่างทั้งการสร้างสนามแม่เหล็ก $B_1(t)$ เพื่อกระตุ้นระบบสปินและเป็นตัววัดสัญญาณ NMR สวิตช์รับ/ส่งจะทำหน้าที่สลับการเชื่อมต่อของขดลวดความถี่วิทยุไปที่ตัวส่ง (Transmitter) ในขณะที่ต้องการกระตุ้นระบบสปินและเปลี่ยนการเชื่อมต่อไปที่ภาครับ (Receiver) ในขณะวัดสัญญาณ NMR

6. ตัวควบคุมพัลส์ (Pulse programming)

ตัวควบคุมพัลส์ทำหน้าที่ควบคุมจังหวะเวลา (timing) ของการทำงานของภาครับและภาคส่งให้เป็นไปตามลำดับพัลส์ที่เราต้องการ

7. ภาคส่งความถี่วิทยุ (RF transmitter)

ภาคส่งสัญญาณความถี่วิทยุจะเป็นตัวส่งพัลส์ความถี่วิทยุไปที่ขดลวดความถี่วิทยุเพื่อกระตุ้นสปิน สัญญาณคลื่นความถี่วิทยุที่จะส่งไปที่ขดลวดความถี่วิทยุนั้นจะเป็นสัญญาณที่มีกำลังสูงในระดับวัตต์ถึงกิโลวัตต์ขึ้นอยู่กับขนาดของขดลวดความถี่วิทยุ ขดลวดที่ใหญ่จะต้องการกำลังของคลื่นสูงขึ้น

8. ภาครับความถี่วิทยุ (RF receiver)

ภาครับสัญญาณความถี่วิทยุเป็นส่วนที่จะรับสัญญาณ NMR ซึ่งเป็นสัญญาณที่เล็กมากในระดับไมโครโวลต์เพื่อนำมาขยาย นอกจากนั้นยังทำหน้าที่กรองสัญญาณรบกวนที่ไม่ต้องการออกไปเพื่อส่งสัญญาณต่อไปที่คอมพิวเตอร์หรือไปที่หน่วยแสดงผล

9. หน่วยแสดงผล (Display)

สัญญาณ NMR ที่ผ่านการขยายสัญญาณแล้วจากภาครับสัญญาณความถี่วิทยุสามารถนำไปแสดงผลได้ทันทีที่หน่วยแสดงผลซึ่งอาจจะเป็น oscilloscope เป็นต้น

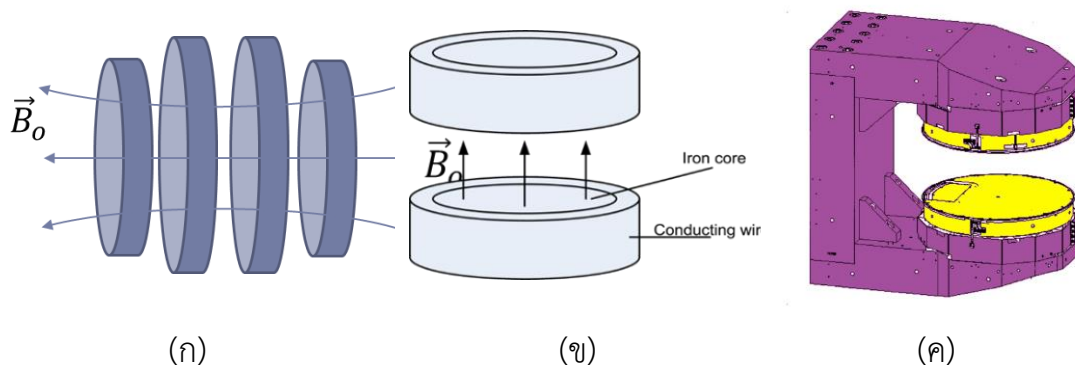
10. คอมพิวเตอร์ (Computer)

คอมพิวเตอร์เป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อให้ผู้ใช้งานสามารถควบคุมการทำงานของเครื่อง NMR ได้ คอมพิวเตอร์จะควบคุมการทำงานผ่านทางตัวควบคุมพัลส์ ขณะเดียวกันก็รับสัญญาณ NMR มาจากภาครับสัญญาณความถี่วิทยุเพื่อนำมาแสดงผลและประมวลผลข้อมูลต่อไป รายละเอียดและการทำงานของส่วนต่าง ๆ แต่ละส่วนจะได้อธิบายดังหัวข้อต่อไปนี้

5.2. แม่เหล็กหลัก (Main Magnet)

แม่เหล็กหลักทำหน้าที่สร้างสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ สมบัติที่พึงประสงค์ของสนามแม่เหล็กหลักมีอยู่ 2 ประการก็คือ 1) ต้องมีความสม่ำเสมอสูง (High homogeneity) และ 2) มีเสถียรภาพสูง (High stability) ความสม่ำเสมอสูงหมายความว่าสนามแม่เหล็กแต่ละตำแหน่งในปริมาตรที่สนใจ (Volume of interest หรือ VOI) มีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมากที่สุด ส่วนเสถียรภาพสูงหมายความว่าสนามแม่เหล็กมีค่าคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงกับเวลา แม่เหล็กสำหรับการทดลองวัดสัญญาณ NMR นั้นอาจแบ่งได้เป็น 3 แบบหลัก ๆ คือ แม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทาน (Resistive magnet) แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวด (Superconductor magnet) แม่เหล็กถาวร (Permanent magnet) ซึ่งแต่ละประเภทมีข้อดีข้อเสียและมีรายละเอียดที่ต่างกันดังต่อไปนี้

5.2.1. แม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทาน (Resistive magnets)



รูปที่ 5.2 รูปแบบของขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทาน (ก) แบบแกนอากาศ 4 ขดสร้างจากแผ่นอลูมิเนียม (ข) แบบแกนเหล็ก (ค) แม่เหล็กแบบแกนเหล็กรูปตัวซี (ดัดแปลงจาก Elster, 2020)

เป็นแม่เหล็กที่สร้างจากขดลวดทองแดงหรือขดลวดอลูมิเนียมแล้วจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไป การที่เรียกว่าแม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทานนั้นเนื่องจากเมื่อเทียบกับแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดแล้วทองแดงและอลูมิเนียมยังถือว่ามีความต้านทานค่อนข้างสูงและทำให้เกิดความร้อนสูงเมื่อจ่ายกระแสเข้าไปในขดลวดเป็นปริมาณมาก ๆ รูปแบบของแม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทานอาจจะแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบดังแสดงในรูป 5.2 รูปแบบที่ 1 เรียกว่าแม่เหล็กแกนอากาศ (Air core magnet) ดังในรูป 5.2(ก) และรูปแบบที่ 2 เรียกว่าแม่เหล็กแกนเหล็ก (Iron core magnet) ดังในรูป 5.2(ข) ข้อดีของแม่เหล็กแกนอากาศคือมีน้ำหนักเบาและสร้างได้ง่ายต้นทุนต่ำที่สุด แต่มีข้อเสียคือเส้นสนามของสนามแม่เหล็กส่วนเกิน (Fringe Field) นั้นจะพุ่งออกไปไกลซึ่งอาจจะทำให้เกิดอันตรายกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ คอมพิวเตอร์หรืออุปกรณ์อื่น ๆ ได้ ส่วนแม่เหล็กแกนเหล็กนั้นมีข้อดีคือสนามแม่เหล็กส่วนเกินที่พุ่ง

ออกไปข้างนอกจะมีน้อยมาก จะมีสนามเฉพาะบริเวณเปิดเพื่อใช้งานสนามแม่เหล็กเท่านั้น แม่เหล็กแบบนี้จะมีแกนเหล็กและโครงเหล็กตันเพื่อให้เส้นสนามแม่เหล็กวิ่งครบวงจรอยู่ในเนื้อเหล็ก ซึ่งเรียกว่า **วงจรแม่เหล็ก (Magnetic circuit)** ลักษณะของแม่เหล็กแบบนี้ส่วนมากจะเป็นรูปตัวซี (C-shaped) ดังแสดงในรูปที่ 5.2(ค) ความเข้มของสนามแม่เหล็กจะขึ้นกับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้ขดลวดเป็นหลัก ซึ่งอาจจะสามารถให้สนามได้ถึง 2 – 3 T ข้อดีของสนามแม่เหล็กแบบนี้คือ ต้นทุนการสร้างต่ำและการบำรุงรักษาง่ายเนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่ไม่สูงข้อจำกัดหลักของแม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทาน คือ ความร้อนสูงซึ่งเกิดขึ้นจากกระแสไฟฟ้าที่ให้กับขดลวด เมื่อเกิดความร้อนขึ้นจะทำให้สภาพต้านทานของขดลวดเปลี่ยนไปทำให้การควบคุมให้สนามแม่เหล็กมีความเสถียรนั้นทำได้ยาก แม่เหล็กชนิดนี้จึงจำเป็นต้องมีระบบระบายความร้อนที่ดี และแหล่งจ่ายไฟที่สามารถปรับกระแสให้คงที่ได้เมื่อสภาพต้านทานของเส้นลวดเปลี่ยนไป ข้อด้อยอีกอย่างหนึ่งของแม่เหล็กประเภทนี้ก็คือต้องใช้พลังงานไฟฟ้าปริมาณมหาศาลเนื่องจากต้องจ่ายกระแสไฟฟ้ากำลังสูงให้ขดลวดอยู่ตลอดเวลา พลังงานที่จ่ายให้ขดลวดจะมีการสูญเสียในรูปของความร้อนในปริมาณที่สูงมาก ปัจจุบันแม่เหล็กแบบนี้อาจจะมิใช่เฉพาะในห้องปฏิบัติการทางวิทยาศาสตร์เท่านั้น

5.2.2. แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวด (Superconducting magnets)

เป็นแม่เหล็กที่ขดลวดสร้างจากสารตัวนำยิ่งยวด (Superconductor) แม่เหล็กชนิดนี้将有ความต้านทานต่ำมาก ดังนั้นเมื่อมีกระแสไฟฟ้าปริมาณมหาศาลวิ่งอยู่ในขดลวดจะเกิดความร้อนน้อยมากจึงมีการสูญเสียพลังงานน้อยมาก ปกติขดลวดแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดจะเป็นขดลวดแบบวงจรปิด (Close loop circuit) การทำให้มีกระแสไฟฟ้าในขดลวดตัวนำยิ่งยวดทำได้โดยใช้ขดลวดอีกชุดหนึ่ง (Booster) มาเหนี่ยวนำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในขดลวดตัวนำยิ่งยวด ในทางทฤษฎีเมื่อมีกระแสไฟฟ้าในขดลวดตัวนำยิ่งยวดจะมีการสูญเสียกระแสไฟฟ้า นั่นคือกระแสไฟฟ้าจะวนอยู่ตลอด กระแสไฟฟ้านี้เรียกว่า **กระแสเพอซิสเทนต์**

(Persistent current) แต่ในความเป็นจริงถ้าปล่อยให้กระแสไฟฟ้าโดยที่ไม่ทำอะไรกระแสก็จะค่อยๆ ลดลงเรื่อยๆ ในอัตราที่ช้ามาก อย่างไรก็ตามเราจำเป็นต้องรักษากระแสไฟฟ้าให้คงที่เพื่อให้สนามแม่เหล็กมีความเสถียร ดังนั้นจึงต้องมีขดลวดภายนอกอีกชุดหนึ่งคอยทำหน้าที่เหนี่ยวนำเพื่อรักษากระแสไฟฟ้าในขดลวดตัวนำยิ่งยวดให้คงที่ตลอดเวลา กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการควบคุมนี้มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในขดลวดไฟฟ้าความต้านทาน ดังนั้นนอกจากตอนบูทเครื่องแล้วแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดจึงเป็นแม่เหล็กที่ใช้พลังงานน้อยมาก การออกแบบแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดมักจะมีรูปร่างเป็นขดลวดแบบโซเลนอยด์สั้น (Short solenoid) ดังรูปที่ 5.3 ข้อเสียของขดลวดแบบนี้ก็คือจะมีสนามแม่เหล็กส่วนเกินพุ่งออกมาเป็นระยะทางที่ค่อนข้างไกล แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดจะให้สนามแม่เหล็กที่สูงที่สุดในแม่เหล็กทั้งสามชนิดนี้(ซึ่งสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงกว่าจะให้ข้อมูลที่มีความละเอียดมากกว่า) แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดสำหรับเครื่องถ่ายภาพ MRI ทั่วไปสามารถให้สนามแม่เหล็กสูงถึง 3 T สำหรับเครื่อง NMR ซึ่งมีปริมาตรใช้งานที่เล็กกว่ามากจึงสามารถให้สนามแม่เหล็กสูงได้ถึง 28 T (Bruker, 2020) ดังนั้นข้อดีหลักของแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวด 2 อย่างก็คือไม่สิ้นเปลืองกระแสไฟฟ้าและให้สนามแม่เหล็กที่สูงมาก



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.3 (ก) แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดของเครื่อง NMR Aeon 950 MHz magnet
(ดัดแปลงจาก Bruker, 2020) (ข) แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดของเครื่อง MRI
Ingenia Ambition 1.5T X (ดัดแปลงจาก Philips, 2020)

เนื่องจากสารตัวนำยิ่งยวดเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงจึงทำให้แม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดมีจุดด้อยสำคัญอยู่ 3 อย่างคือ 1) เป็นแม่เหล็กที่มีราคาแพงที่สุด 2) ต้องใช้สารหล่อเย็นยิ่งยวด (Cryogen liquids) เพื่อรักษาให้ลวดตัวนำยิ่งยวดมีสภาพเป็นตัวนำยิ่งยวดอยู่ตลอดเวลา ค่าใช้จ่ายในการใช้งานจึงสูง 3) การใช้งานและการดูแลรักษามีความยุ่งยาก เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงการใช้งานจึงมีความสลับซับซ้อนและละเอียดอ่อนมาก ปัญหาอย่างหนึ่งที่สามารถเกิดขึ้นกับขดลวดตัวนำยิ่งยวดและสร้างความเสียหายหนักกับแม่เหล็กก็คือการเกิด “ควENCHING” (Quenching) ควENCHING คือการที่ขดลวดตัวนำยิ่งยวดบางส่วนเกิดเสียสภาพการเป็นตัวนำยิ่งยวดจึงทำให้เกิดความต้านทานที่สูงมากกระพริบและเกิดความร้อนขึ้นฉับพลันทำให้พลังงานไฟฟ้าทั้งหมดของกระแสไฟฟ้าในขดลวดเกิดการปลดปล่อยออกมาในรูปของความร้อนทันทีทันใดทำให้เกิดการระเบิดและสร้างความเสียหายให้กับแม่เหล็กซึ่งเป็นความเสียหายที่ราคาแพงมาก ในปัจจุบันปัญหาดังกล่าวได้รับการแก้ไขโดยการเปลี่ยนรูปแบบของเส้นลวดตัวนำยิ่งยวดแบบธรรมดาให้มาเป็นเส้นใยสารตัวนำยิ่งยวดหลายเส้นฝังอยู่ในลวดทองแดง เมื่อเส้นใยสารตัวนำยิ่งยวดเส้นหนึ่งเกิดเสียสภาพการเป็นตัวนำยิ่งยวดเส้นใยเส้นอื่นก็จะนำกระแสไฟฟ้าแทน และถ้าเส้นใยตัวนำยิ่งยวดทั้งหมดเกิดเสียสภาพการเป็นตัวนำยิ่งยวดกระแสไฟฟ้าทั้งหมดก็จะมาไหลในลวดทองแดงแทน ลวดทองแดงก็จะเกิดความร้อนขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้กระแสไฟฟ้านี้ตกและระบบหยุดทำงานแต่จะไม่เกิดการระเบิดสร้างความเสียหายให้กับแม่เหล็ก การบำรุงรักษาจะต้องมีวิศวกรมาตรวจสอบเครื่องอยู่เป็นประจำเพื่อไม่ให้เกิด การทำงานที่ผิดปกติที่อาจจะสร้างความเสียหายให้กับแม่เหล็กได้ เนื่องจากเป็นแม่เหล็กที่มีประสิทธิภาพสูงและราคาแพงแม่เหล็กชนิดนี้จึงมีใช้เฉพาะในห้องแล็บระดับสูงและโรงพยาบาลขนาดใหญ่

5.2.3. แม่เหล็กถาวร (Permanent magnets)

เป็นแม่เหล็กที่สร้างจากแม่เหล็กถาวร เมื่อก่อนแม่เหล็กแบบนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีน้ำหนักมากซึ่งอาจจะมากถึง 100 ตันและยังให้สนามแม่เหล็กที่อ่อนมาก ในปัจจุบันหลังจากมีการค้นพบสารแม่เหล็กแรงสูงนีโอไดเมียม (Neodymium, NdFeB) ซึ่งให้ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงอีกทั้งน้ำหนักแม่เหล็กก็ลดลงมากซึ่งอยู่ในระดับของน้ำหนักแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวด จึงทำให้เครื่อง NMR และ MRI ที่ใช้แม่เหล็กถาวรเริ่มได้รับความนิยมเนื่องจากมีราคาไม่แพงไม่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าและไม่ต้องการการบำรุงรักษาพิเศษอะไร แม่เหล็กถาวรสำหรับเครื่องถ่ายภาพ MRI มักจะมีรูปร่างเป็นรูปตัวซีดังรูปที่ 5.4 ซึ่งเป็นรูปแบบที่ออกแบบค่อนข้างง่าย ส่วนแม่เหล็กถาวรสำหรับเครื่อง NMR นั้นจะมีหลายรูปแบบและสามารถทำให้มีขนาดเล็กแบบตั้งโต๊ะ (Table top) ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.4 ข้อดีของแม่เหล็กถาวรคือให้สนามแม่เหล็กต่ำที่สุดในบรรดาแม่เหล็กทั้ง 3 แบบและแม่เหล็กถาวรก็สามารถเสื่อมสภาพลงเรื่อยๆ ทำให้สนามแม่เหล็กอ่อนลงเรื่อยๆ ได้แต่การเสื่อมสภาพก็ใช้ระยะเวลาหลายปีซึ่งในเวลาหลายปีนี้การใช้งานแม่เหล็กนั้นก็ยังสามารถคุ้มทุนได้แล้ว



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.4 (ก) แม่เหล็กถาวรของเครื่อง NMR Next-Generation 80 MHz Benchtop FT-NMR (Bruker, 2020) (ข) แม่เหล็กถาวรของเครื่อง MRI Marcom 0.35T (SternMed, 2020)

ตารางที่ 5.1 เป็นตารางสรุปและเปรียบเทียบแม่เหล็กทั้ง 3 แบบดังกล่าวเฉพาะแม่เหล็กสำหรับเครื่องถ่ายภาพ MRI โดยสรุปแล้วแม่เหล็กที่มีประสิทธิภาพสูงสุดก็คือแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดซึ่งใช้สำหรับการถ่ายภาพ MRI ที่รายละเอียดสูงและเครื่อง NMR ที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลทางชีวภาพ แล้วก็เป็นแม่เหล็กที่มีราคาที่สูงที่สุดและค่าใช้จ่ายในการใช้งานและบำรุงรักษาสูง ส่วนแม่เหล็กถาวรใช้ในการถ่ายภาพ MRI ที่ไม่ต้องการความละเอียดสูงนักและใช้ในเครื่อง NMR ที่ไม่ต้องการสัญญาณที่ให้ความละเอียดสูง (ซึ่งจะได้อธิบายการประยุกต์ใช้งานที่ต่างกันต่อไป) ราคาเครื่องปานกลางมีข้อดีคือการใช้งานแต่ละครั้งมีค่าใช้จ่ายต่ำมาก ส่วนแม่เหล็กไฟฟ้าความต้านทานไม่เป็นที่นิยมแล้ว เหตุผลหลัก คือต้องสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าสูงในการใช้งาน

ตารางที่ 5.1 ตารางเปรียบเทียบสมบัติของแม่เหล็กทั้งสามแบบ

เฉพาะแม่เหล็ก MRI	แม่เหล็กสารตัวนำ ยิ่งยวด	แม่เหล็กไฟฟ้าความ ต้านทาน	แม่เหล็กถาวร
ความเข้มสนาม	0.15 - 7.0 T	0.02 - 0.2 T	~0.3 T
ความสม่ำเสมอ (Homogeneity)	ดีมาก (< 5 ppm/ 50cm)	ปานกลาง (< 5 ppm/ 20 cm)	ปานกลาง (40 ppm/ 40 cm)
ความเสถียร (Stability)	ดีมาก	ปานกลาง	ขึ้นกับอุณหภูมิห้อง
สนามแม่เหล็ก ส่วนเกิน Fringe Field	มาก (ถ้าไม่มี shielding)	น้อย	แทบไม่มี
น้ำหนัก	ปานกลาง (ไม่รวม shielding)	น้อย	มาก
หยุดทำงานฉุกเฉิน (Emergency shutdown)	ควมขึง (ช่อมแพง)	ไฟฟ้าถูกตัด	ไม่มี
การสิ้นเปลือง พลังงาน	ใช้พลังงานไฟฟ้า เล็กน้อย	ใช้ไฟฟ้ากำลังสูงมาก	ไม่ใช้ไฟฟ้า
ระบบหล่อเย็น	สารหล่อเย็นยิ่งยวด (Cryogen liquids)	น้ำและน้ำมัน	ไม่มี

ราคา	สูง	ต่ำ	ปานกลาง
------	-----	-----	---------

5.3. การเพิ่มความสม่ำเสมอสนามแม่เหล็ก (Magnetic Shimming)

แม่เหล็กหลักสำหรับเครื่อง NMR หรือเครื่องถ่ายภาพ MRI มักจะต้องมีขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าเพิ่มเติมอีกจำนวนหนึ่งเพื่อเป็นตัวปรับให้สนามแม่เหล็กหลักที่สร้างขึ้นมีความสม่ำเสมอให้มากที่สุด การเพิ่มความสม่ำเสมอ (Shimming) ของแม่เหล็กหลักนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ

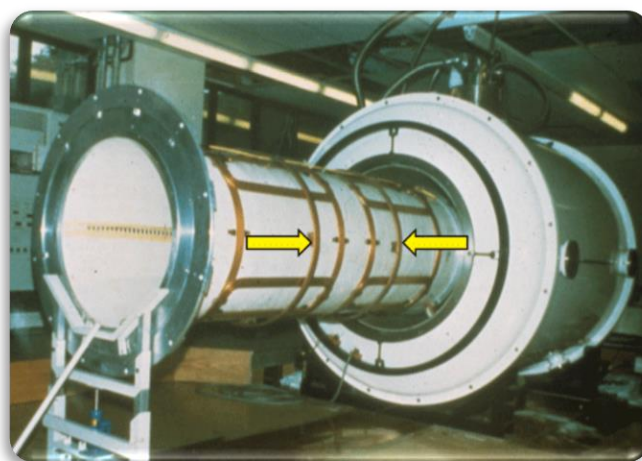
1. การเพิ่มความสม่ำเสมอแบบพาสซีฟ (Passive shimming) เป็นการเพิ่มความสม่ำเสมอโดยไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้า ทำได้โดยการเพิ่มขึ้นส่วนของเหล็กหรือชิ้นส่วนของแม่เหล็กถาวรขนาดเล็กเข้าไปในระบบเพื่อเสริมบริเวณที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำให้สูงขึ้นหรือลดบริเวณที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กสูงให้น้อยลง ข้อดีของการเพิ่มความสม่ำเสมอแบบนี้คือไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้าแต่ข้อเสียก็คือเมื่อระบบติดตั้งเรียบร้อยแล้วจะไม่สามารถปรับเปลี่ยนแก้ไขอะไรได้อีก
2. การเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแอคทีฟ (Active shimming) เป็นการเพิ่มความสม่ำเสมอโดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปในขดลวดที่สร้างเพิ่มเติมเข้าไปเพื่อสร้างสนามแม่เหล็กเสริมบริเวณที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำและลดความเข้มสนามแม่เหล็กสูง เนื่องจากเราสามารถควบคุมกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปในขดลวดได้จึงทำให้เราสามารถปรับแต่งความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กได้เมื่อสภาวะแวดล้อมของแม่เหล็กมีการเปลี่ยนแปลงไป

การเพิ่มความสม่ำเสมอสนามแม่เหล็กหลักควรต้องมีการปรับแต่งสนามทั้ง 2 แบบดังกล่าว ยิ่งระบบที่ต้องการความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กสูงการเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแอคทีฟเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่ง สำหรับระบบที่ไม่ต้องการสนามที่มีความสม่ำเสมอสูงมากนักการเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแอคทีฟอาจจะไม่จำเป็น การเพิ่มความสม่ำเสมอแบบพาสซีฟนั้นจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับลักษณะรูปร่างของแม่เหล็กหลักที่สร้างขึ้นดังนั้นจึงจะไม่ขอกล่าวรายละเอียดในที่นี้ ในส่วนของการเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแอคทีฟ, สนามแม่เหล็กที่เกิดจาก

ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าอาจจำแนกประเภทออกเป็นตีกีของการเปลี่ยนแปลงกับตำแหน่งได้ดังนี้

1. สนามแม่เหล็กตีกี 0 คือ สนามแม่เหล็กที่เรียงคล้ายสนามแม่เหล็กหลัก ใช้ในการปรับเพิ่มหรือลดสนามแม่เหล็กหลักทุกบริเวณเท่ากัน
2. สนามแม่เหล็กตีกี 1 คือ สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับตำแหน่งแบบเชิงเส้นซึ่งก็คือ สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์นั่นเอง (รายละเอียดจะได้อธิบายในหัวข้อถัดไป) ใช้ในการปรับแก้สนามแม่เหล็กหลักที่มีการลาดเอียงไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งให้มีความสม่ำเสมอมากยิ่งขึ้น
3. สนามแม่เหล็กตีกี 2 ขึ้นไป คือ สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มของสนามเปลี่ยนกับตำแหน่งแบบโค้ง ตั้งแต่โค้งแบบพาราโบลา (Parabola) สำหรับตีกี 2 และโค้งแบบซับซ้อนมากยิ่งขึ้นสำหรับตีกีที่สูงขึ้นไป สนามแม่เหล็กตีกี 2 และตีกีที่สูงกว่าเป็น สนามแม่เหล็กที่ใช้ในการปรับเพิ่มความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กที่ละเอียดยิ่งขึ้น

5.4. สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (Magnetic Field Gradients)

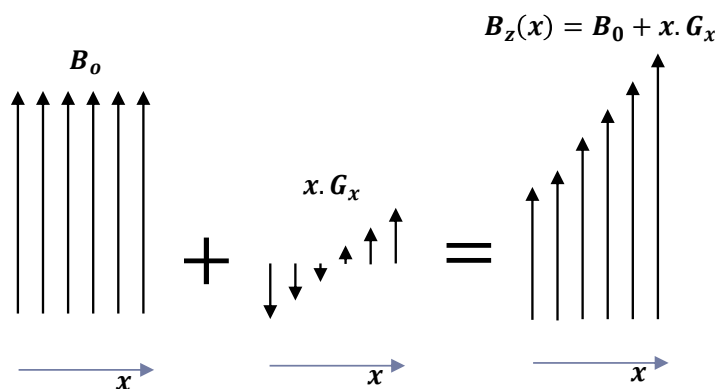


รูปที่ 5.5 รูปแสดงขดลวดเกรเดียนต์ที่ติดตั้งมาพร้อมกับแม่เหล็กหลัก (Elster, 2019)

สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ คือ สนามที่แม่เหล็กมีขนาดเปลี่ยนแปลงกับตำแหน่งแบบเชิงเส้น สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ใช้ในการถ่ายภาพ MRI หรือใช้ในการวัดการแพร่ด้วยเทคนิค NMR สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะมีอยู่ 3 ทิศทางคือ $x y z$ ซึ่งเขียนแทนด้วย G_x, G_y, G_z มีหน่วยเป็น เทสลาต่อเมตร (T/m) โดยปกติแล้วชุดขดลวดที่ใช้สร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะติดตั้งถาวรมากับแม่เหล็กหลักแล้วดังในรูปที่ 5.5 ในการใช้งาน สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะถูกนำไปรวมกับสนามแม่เหล็กหลักจะทำให้ได้สนามแม่เหล็กซึ่งมีขนาดเปลี่ยนแปลงกับตำแหน่งดังรูปที่ 5.6 จะเห็นว่าทั้งสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์และสนามแม่เหล็กหลักยังคงมีทิศชี้ในแนวแกน z แต่การเปลี่ยนแปลงของขนาดสนามแม่เหล็กนั้นเกิดขึ้นในแนวแกน x ดังนั้น สนามเกรเดียนต์นี้ก็คือสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ G_x สนามแม่เหล็กรวมสามารถเขียนเป็นสมการได้ เป็น

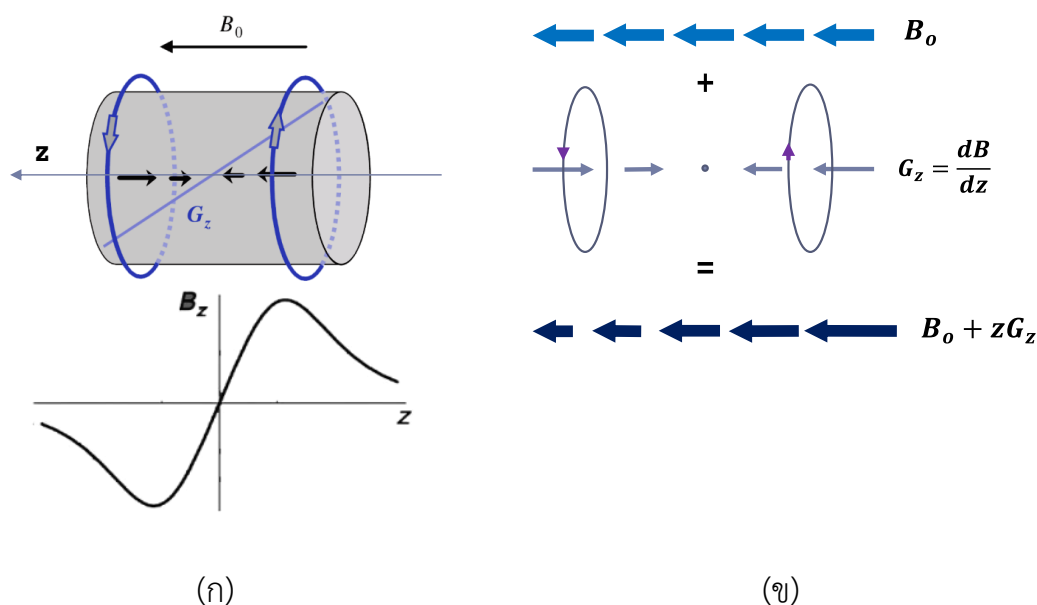
$$B_z(x) = B_0 + x \cdot G_x \quad 5.1$$

ขดลวดที่ใช้ในการสร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์นั้นจะแตกต่างกันไปตามลักษณะของแม่เหล็กหลัก ในที่นี้จะกล่าวถึงขดลวดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ที่ใช้กับแม่เหล็กหลักที่มีลักษณะเป็นขดลวดโซเลนอยด์ (Solenoid) ดังรูปที่ 5.5 ขดลวดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ที่ใช้กับแม่เหล็กหลักที่มีลักษณะเป็นขดลวดแบบ โซเลนอยด์จะมีอยู่ 2 แบบ คือ ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ (Maxwell pair) และชุดขดลวดกอลเลย์ (Golay set) ซึ่งมีรายละเอียดและลักษณะการสร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ดังต่อไปนี้



รูปที่ 5.6 แผนภาพแสดงการร่วมนามแม่เหล็กเกรเดียนต์และสนามแม่เหล็กหลัก

5.4.1. ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ (Maxwell's pair coils)



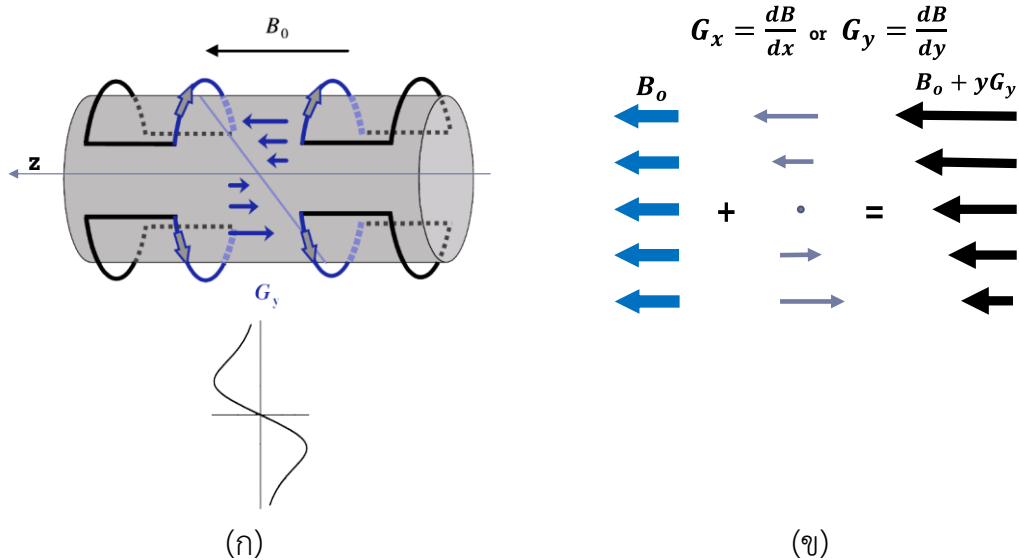
รูปที่ 5.7 (ก) แผนภาพแสดงขดลวดคู่แมกซ์เวลล์และสนามแม่เหล็กที่ได้ (ข) การรวมกันของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์และสนามแม่เหล็กหลัก

ให้แกน z คือแกนของขดลวดโซเลนอยด์ซึ่งเป็นขดลวดที่ให้สนามแม่เหล็กหลัก ดังรูปที่ 5.7(ก) (บน) ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ คือ ขดลวดวงกลมคู่ซึ่งมีลักษณะเหมือนกันทุกประการวางอยู่ห่างกันในระยะที่เหมาะสมแต่ให้กระแสไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามกัน (ขดลวดสีน้ำเงินในรูป 5.7(ก)) โดยใช้กฎของมือขวาวนรอบตามทิศของกระแสไฟฟ้าในขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ จะพบว่าขดลวดทั้งสองจะให้สนามแม่เหล็กที่มีขนาดเท่ากันแต่ทิศทางตรงข้ามกัน สนามแม่เหล็กจะแรงที่สุด ณ จุดตรงกลางของขดลวดคู่แมกซ์เวลล์แต่ละอันและจะรวมกันเป็นศูนย์ที่ จุดกึ่งกลางระหว่างขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ดังแสดงในรูปที่ 5.7(ก) (บน) เมื่อนำขนาดของสนามแม่เหล็กตามแนวแกน z ที่เกิดจากขดลวดคู่แมกซ์เวลล์มาเขียนกราฟจะได้ดังในรูปที่ 5.7(ก) (ล่าง) ซึ่งจะพบว่าบริเวณตรงกลางจะมี

ลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความชันคงที่ซึ่งบริเวณนี้จะเป็นบริเวณที่ใช้งาน เนื่องจากสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ต้องมีความเป็นเชิงเส้นสูง ในการออกแบบขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ จะต้องทำให้บริเวณที่มีความเป็นเส้นนี้ครอบคลุมบริเวณที่ต้องการใช้งาน รูปที่ 5.7(ข) แสดงการรวมกันของสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ และสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ zG_z ซึ่งจะได้สนามแม่เหล็กที่มีขนาดเปลี่ยนกับตำแหน่งแบบเชิงเส้นแนวการ z ตามที่ต้องการ สนามแม่เหล็กรวมที่ได้สามารถเขียนเป็นสมการได้คือ

$$B_z(z) = B_0 + z \cdot G_z \quad 5.2$$

5.4.2. ชุดขดลวดกอลเลย์ (Golay set coils)



รูปที่ 5.8 (ก) แผนภาพแสดงชุดขดลวดกอลเลย์และสนามแม่เหล็กที่ได้ (ข) การรวมกันของสนามแม่เหล็ก เกรเดียนต์และสนามแม่เหล็กหลัก

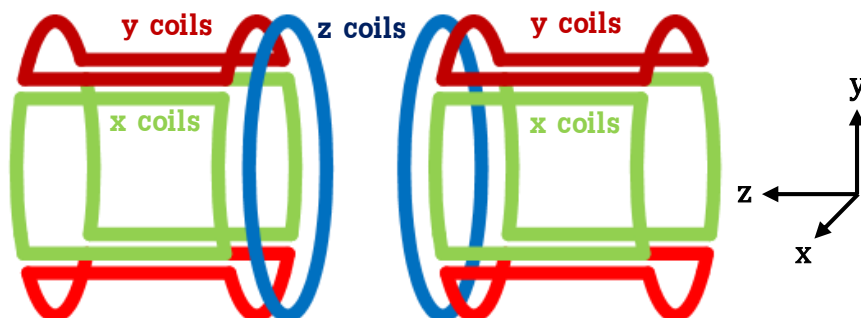
จากรูปที่ 5.8(ก) ให้ทิศทางชี้ขึ้นในแนวดิ่งคือทิศของแกน y ขดลวดกอลเลย์ 1 ชุดประกอบด้วยขดลวด 4 ขดดังรูปที่ 5.8(ก) (บน) ขดลวดบริเวณที่จะให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์คือขดลวดบริเวณที่เป็นสีน้ำเงินเท่านั้น ขดลวดบริเวณที่เป็นวงกลมสีดำจะถูกยัดออกไปให้ห่างจากบริเวณที่ใช้งานเพื่อให้สนามแม่เหล็กที่เกิดจากขดลวดส่วนนี้มา

รบกวนบริเวณที่จะใช้งานน้อยที่สุด ทิศทางของกระแสไฟฟ้าจะให้ตามทิศของลูกศรดังในรูปที่ 5.8(ก) (บน) สนามแม่เหล็กที่เกิดจากขดลวดสี่น้ำเงินด้านบนสองอันจะชี้ไปในทิศ $+z$ ในขณะที่สนามแม่เหล็กที่เกิดจากขดลวดสี่น้ำเงินด้านล่างจะชี้ไปในทิศ $-z$ และจะรวมกันเป็นศูนย์ที่จุดศูนย์กลางของขดลวดโซเลนอยด์ที่ให้สนามแม่เหล็กหลักดังรูปที่ 5.8(ก) (บน) เมื่อนำขนาดของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ตามแนวแกน y มาพล็อตจะได้ดังกราฟในรูปที่ 5.8(ก) (ล่าง) บริเวณตรงกลางจะมีการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็กแบบเชิงเส้นซึ่งจะเป็นบริเวณที่เราจะใช้งาน เช่นกันในการออกแบบชุดขดลวดกอลเลย์จะต้องออกแบบให้ได้สนามที่มีความเป็นเชิงเส้นครอบคลุมบริเวณที่เราต้องการใช้งานรูปที่ 5.8(ข) แสดงการรวมกันของสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ และสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ yG_y ซึ่งจะให้สนามแม่เหล็กที่มีขนาดเปลี่ยนกับตำแหน่งตามแนวแกน y ถ้าเราหมุนชุดขดลวดกอลเลย์ชุดนี้ไป 90° รอบแกน z สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ G_y จะกลายเป็นสนามแม่เหล็ก เกรเดียนต์ G_x ทันที นั่นคือ ชุดขดลวดกอลเลย์สามารถใช้ในการสร้างสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ได้ทั้ง G_x และ G_y ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์ได้เป็น

$$B_z(x) = B_0 + x \cdot G_x \quad 5.3$$

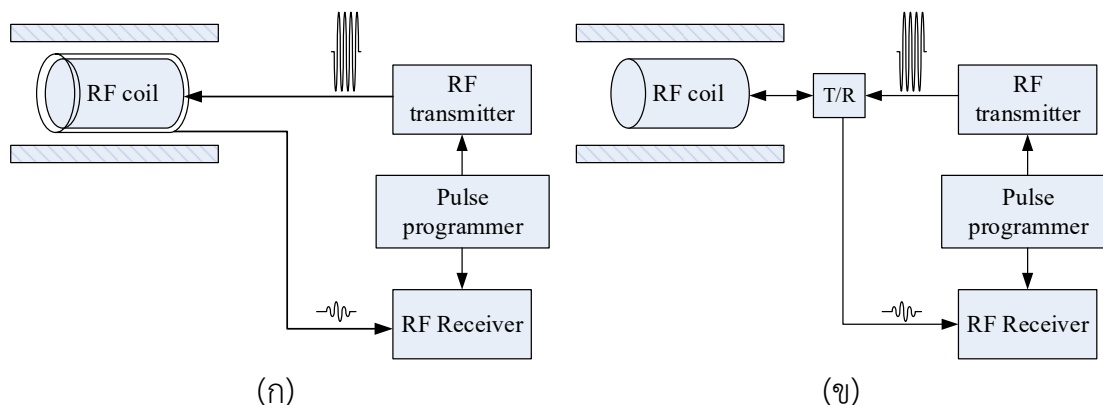
$$B_z(y) = B_0 + y \cdot G_y \quad 5.4$$

ดังนั้นสำหรับระบบที่ใช้ขดลวดโซเลนอยด์ในการสร้างสนามแม่เหล็กหลักจะต้องใช้ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์ 1 ชุดและชุดขดลวดกอลเลย์จำนวน 2 ชุดเพื่อให้ได้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ครบทั้ง 3 ทิศทางดังแสดงในรูป 5.9 โดยชุดขดลวดกอลเลย์ชุดหนึ่งจะอยู่ด้านบนและล่างส่วนอีกชุดหนึ่งจะอยู่ด้านซ้ายและด้านขวา



รูปที่ 5.9 แผนภาพแสดงขดลวดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ครบทั้ง 3 ทิศทาง

5.5. ขดลวดความถี่วิทยุ (Radio Frequency Coil)



รูปที่ 5.10 แผนภาพแสดงระบบการทำงานของขดลวดวิทยุ (ก) แบบแยกขดลวด (ข)

ขดลวดเดี่ยว

ขดลวดวิทยุเป็นส่วนที่ใช้สำหรับวัดสัญญาณ NMR โดยทั่วไปแล้วขดลวดวิทยุในเครื่อง NMR จะทำหน้าที่สองอย่างคือ 1) ให้สัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุเพื่อไปกระตุ้นระบบสปินในสารตัวอย่างและ 2) วัดสัญญาณ NMR ที่เกิดขึ้นในขณะที่ระบบสปินกลับเข้าสู่สมดุลหลังจากถูกกระตุ้น ระบบรับส่งสัญญาณความถี่วิทยุของเครื่อง NMR อาจแบ่งได้เป็นสองแบบดังรูปที่ 5.10 คือ

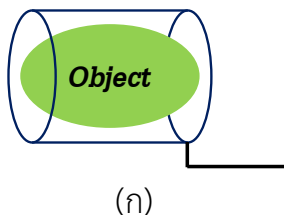
1. ระบบส่งและรับโดยใช้ขดลวดวิทยุแยกกัน (Receiver and transmitter) ดังในรูปที่ 5.10(ก) ในระบบนี้จะต้องมีขดลวดวิทยุ 2 อันโดยอันหนึ่งจะต่อกับชุดอิเล็กทรอนิกส์ภาคส่งสัญญาณสำหรับทำหน้าที่เป็นตัวให้สัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุเพื่อไปกระตุ้นระบบสปินและอีกอันหนึ่งจะต่อกับชุดอิเล็กทรอนิกส์ภาครับสัญญาณทำหน้าที่วัดสัญญาณ NMR ที่เกิดขึ้น ระบบแบบนี้มักจะไม่พบในเครื่อง NMR หรือ MRI ทั่วไป จะใช้เฉพาะในบางกรณีที่ต้องการแยกขดลวดสำหรับรับและส่งสัญญาณเท่านั้น
2. ระบบส่งและรับใช้ขดลวดวิทยุตัวเดียว (Transceiver) ดังรูปที่ 5.10(ข) ในระบบนี้จะมีขดลวดวิทยุแค่อันเดียวทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรับและตัวส่งสัญญาณความถี่

วิทยุโดยตัวขดลวดวิทยุจะต่ออยู่กับสวิทช์ 2 ทางคือ สวิทช์ T/R ในขณะที่ต้องส่งสัญญาณความถี่วิทยุเพื่อไปกระตุ้นสปินขดลวดวิทยุจะถูกสลับไปต่อกับภาคส่งสัญญาณและในขณะที่รับสัญญาณ NMR ขดลวดวิทยุจะถูกสลับไปต่อกับภาครับสัญญาณ ซึ่งระบบนี้จะคล้ายกับเครื่องรับส่งวิทยุทั่วไปและเป็นระบบที่ใช้เป็นระบบหลักในเครื่องมือ NMR และ MRI ทั่วไป

ในส่วนของตัวขดลวดวิทยุเองก็อาจแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ 1) ขดลวดปริมาตร (Volume coil) และ 2) ขดลวดพื้นผิว (Surface coil) ดังแสดงในรูปที่ 5.11 ซึ่งขดลวดทั้งสองแบบก็มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน

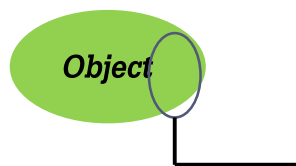
1. ขดลวดปริมาตร เป็นขดลวดที่มีใช้ทั่วไปสำหรับเครื่อง NMR และ MRI ขดลวดปริมาตรจะครอบคลุมวัตถุหรือตัวอย่างที่เราต้องการที่จะวัดสัญญาณ NMR หรือถ้าไม่ครอบคลุมทั้งวัตถุอาจจะครอบคลุมบริเวณทั้งหมดของวัตถุที่เราต้องการวัดสัญญาณ NMR ข้อดีของขดลวดปริมาตร คือสัญญาณที่วัดได้ มาจากบริเวณทั้งหมดที่เราต้องการจะวัดหรือมาจากวัตถุทั้งหมด ถ้าเป็นการถ่ายภาพ MRI ก็จะทำให้เห็นบริเวณทั้งหมดที่อยู่ภายในขดลวดปริมาตร เนื่องจากขดลวดปริมาตรมีขนาดใหญ่ การกระตุ้นสปินของวัตถุตัวอย่างจะต้องให้สัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุที่มีกำลังสูงมาก
2. ขดลวดพื้นผิว เป็นขดลวดพิเศษที่ไม่มีใช้ทั่วไปในเครื่อง NMR และ MRI ขดลวดพื้นผิวจะไม่ครอบคลุมวัตถุตัวอย่างทั้งหมดแต่จะเป็นขดลวดขนาดเล็กที่จะไปแปะบริเวณที่เราต้องการกระตุ้นสปินหรือวัดสัญญาณ NMR ข้อเสียคือเราไม่สามารถวัดสัญญาณ NMR ได้จากวัตถุทั้งก้อนแต่จะวัดสัญญาณได้เฉพาะบริเวณเล็กๆ ที่ขดลวดพื้นผิวไปแปะอยู่ ข้อดีของขดลวดพื้นผิว คือ สัญญาณที่วัดได้จะเป็นสัญญาณที่แรงมากเนื่องจากขดลวดจะวางอยู่ชิดกับบริเวณที่เราต้องการวัดสัญญาณ นอกจากนั้นเนื่องจากขดลวดพื้นผิวมีขนาดเล็กและใช้กระตุ้นหรือวัดสัญญาณเฉพาะที่เท่านั้น จึงไม่ต้องการสัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุที่มีกำลังสูงมาก ดังนั้นขดลวดพื้นผิวจึงมีประสิทธิภาพที่สูงกว่าแต่ในบริเวณที่เล็กกว่า

Volume coils



(ก)

Surface coils



(ข)

รูปที่ 5.11 ภาพแสดงลักษณะของ (ก) ขดลวดปริมาตร และ (ข) ขดลวดพื้นผิว

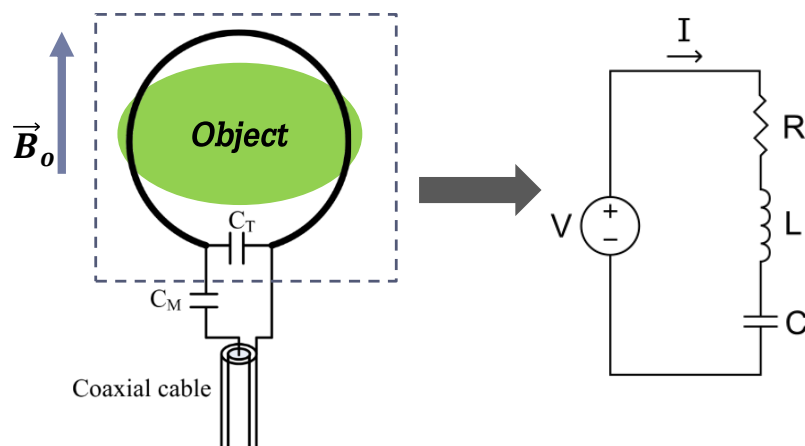
ประสิทธิภาพของขดลวดวิทยุที่มีความสำคัญซึ่งอาจส่งผลถึงการวัดสัญญาณได้มากหรือน้อยหรืออาจจะวัดไม่ได้เลยถ้าประสิทธิภาพของขดลวดวิทยุไม่ดีพอ ในการออกแบบขดลวดวิทยุที่มีปริมาณที่เป็นตัวแปรสำคัญอยู่อย่างหนึ่งคือแฟกเตอร์ Q (Q-factor) การวัดสัญญาณ NMR ใช้หลักการเรโซแนนซ์ของสปินกับสัญญาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดวิทยุและตัวแปรที่เป็นตัวชี้วัดคุณภาพของเรโซแนนซ์ของขดลวดวิทยุก็คือแฟกเตอร์ Q ขดลวดวิทยุที่มีค่าแฟกเตอร์ Q สูงจะมีประสิทธิภาพสูงในการวัดสัญญาณเรโซแนนซ์ ดังนั้นการออกแบบขดลวดวิทยุจะต้องออกแบบให้มีค่าแฟกเตอร์ Q สูงที่สุดเท่าที่จะทำได้ รูปที่ 5.12 แสดงไดอะแกรมส่วนประกอบของขดลวดวิทยุที่เชื่อมต่อกับสายส่งสัญญาณสายโคแอกซ์ (Coaxial cable) C_T คือ ตัวเก็บประจุที่ใช้สำหรับจูนความถี่ของขดลวดวิทยุส่วน C_M คือ ตัวเก็บประจุที่ใช้สำหรับปรับอิมพีแดนซ์ให้ตรงกับ (Matching impedance) ระหว่างขดลวดและสายส่งสัญญาณโคแอกซ์ ดังนั้น ตัวขดลวดวิทยุก็คืออุปกรณ์ทั้งหมดที่อยู่ในสี่เหลี่ยมเส้นประซึ่งสามารถเขียนเป็นวงจรสมมูล RLC ได้ดังรูปที่ 5.12 โดยนิยามแฟกเตอร์ Q ของวงจร RLC สามารถเขียนเป็นสมการได้เป็น

$$Q = \frac{P_{\text{stored}}}{P_{\text{dissipated}}} = \frac{I^2 X}{I^2 R} = \frac{X}{R} \quad 5.5$$

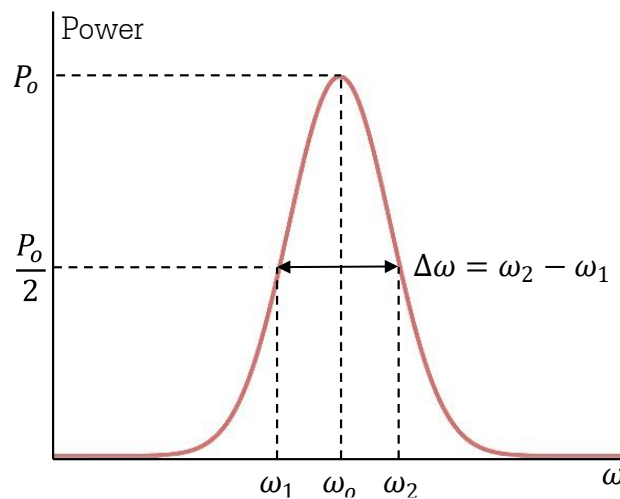
เมื่อ P_{stored} คือ กำลังไฟฟ้าที่สะสมในขดลวดวิทยุ $P_{\text{dissipated}}$ คือ กำลังไฟฟ้าที่สูญเสียของขดลวดวิทยุ I คือ กระแสไฟฟ้าในขดลวดวิทยุ X คือ ความต้านทานจินตภาพ (Reactance) และ R คือความต้านทานของขดลวดวิทยุ ในทางปฏิบัติในการวัดค่าแฟกเตอร์ Q จะวัดจากเส้นกราฟเรโซแนนซ์ของขดลวดวิทยุซึ่งจะมีลักษณะเป็นพิกัดดังรูปที่ 5.13 ให้ ω_0 คือความถี่

ศูนย์กลางของเรโซแนนซ์และ $\Delta\omega$ คือ Half height band width ของพีคเรโซแนนซ์จะได้ค่าแฟกเตอร์ Q คือ

$$Q = \frac{\omega_o}{\Delta\omega} \quad 5.6$$



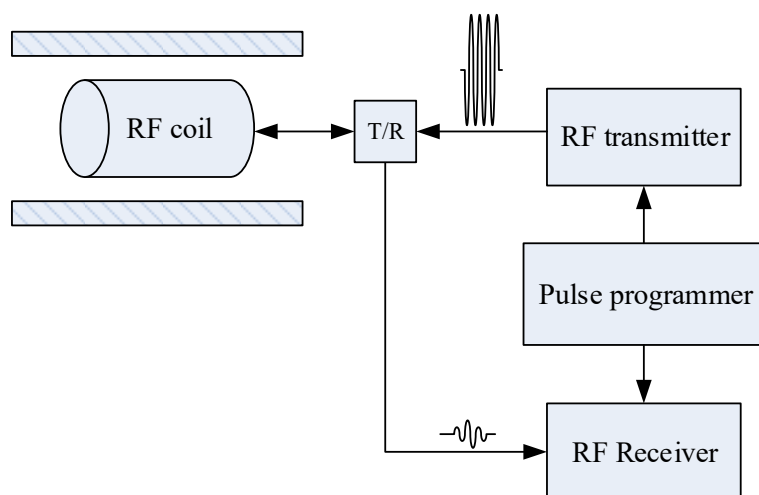
รูปที่ 5.12 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบของขดลวดวิทยุและวงจรสมมูล RLC



รูปที่ 5.13 ภาพตัวอย่างแสดงลักษณะของพีคเรโซแนนซ์ของขดลวดวิทยุ

5.6. สวิตช์ T/R (T/R Switch)

สวิตช์ T/R เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการเชื่อมต่อระหว่างขดลวดวิทยุและชุดอิเล็กทรอนิกส์ภาครับสัญญาณและภาคส่งสัญญาณดังแสดงในรูปที่ 5.14 โดยจะทำหน้าที่สลับการเชื่อมต่อให้ถูกต้องตามหน้าที่การใช้งานในขณะนั้นของขดลวดวิทยุ โดยทั่วไปลักษณะของสัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุจากภาคส่งที่จะส่งไปที่ขดลวดวิทยุจะมีกำลังสูง โดยกำลังจะขึ้นอยู่กับขนาดของขดลวดวิทยุ ยิ่งขดลวดมีขนาดใหญ่อาจจะต้องการกำลังส่งสูงในระดับกิโลวัตต์โดยเฉพาะขดลวดปริมาตรในรูปที่ 5.11(ก) ถ้าขดลวดวิทยุมีขนาดเล็กประมาณหลอดทดลองเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มม. อาจจะต้องการกำลังส่งแค่ 1 วัตต์ ดังนั้น ลักษณะแรกที่สวิตช์ T/R ต้องมีคือสามารถทนกำลังไฟฟ้าได้สูง ในขณะที่ทำหน้าที่รับสัญญาณ NMR สวิตช์ T/R จะสลับการเชื่อมต่อไปยังภาครับสัญญาณ เนื่องจากสัญญาณ NMR เป็นสัญญาณที่มีขนาดเล็กมากในระดับไมโครโวลต์ ดังนั้น ลักษณะที่สองที่สวิตช์ T/R จะต้องมีคือ มีการสูญเสียของสัญญาณน้อยมาก นอกจากนี้ในระหว่างที่ลำดับพัลส์กำลังดำเนินไปอาจจะต้องมีการสลับสวิตช์ด้วยความเร็วสูงมากในระดับไมโครวินาที ดังนั้น ลักษณะที่สามของสวิตช์ T/R คือ ต้องสามารถสลับการเชื่อมต่อได้เร็วมากในระดับไมโครวินาที



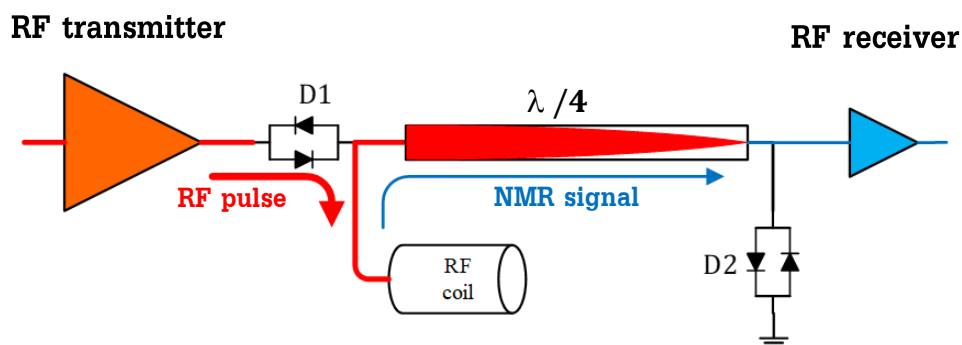
รูปที่ 5.14 แผนภาพแสดงการทำงานของสวิตช์ T/R

สวิตช์ T/R ที่ใช้กับเครื่อง NMR และเครื่อง MRI ในปัจจุบันนี้อาจจะแบ่งได้เป็น

1. รีเลย์ความเร็วสูง (High speed relay) จะทนต่อกำลังไฟฟ้าได้สูงและการสูญเสียของสัญญาณน้อยแต่จะเกิดสัญญาณรบกวนในขณะที่มีการสลับการเชื่อมต่อจุดต่อของสวิตช์รีเลย์ คือ ความเร็วในการสลับการเชื่อมต่อสัญญาณจะช้า ดังนั้นจึงเหมาะกับระบบที่มีความถี่ต่ำ
2. โซลิดสเตตรีเลย์ (Solid state relay) ด้วยเทคโนโลยีปัจจุบันอาจทนต่อกำลังไฟฟ้าได้จำกัดไม่เกิน 10 วัตต์ ดังนั้น จึงใช้ได้กับเฉพาะในระบบที่ไม่ต้องการกำลังไฟฟ้าสูง ข้อดีคือไม่มีสัญญาณรบกวนในขณะสลับการเชื่อมต่อและมีการสูญเสียของสัญญาณน้อย
3. พินไดโอดสวิตช์ (PIN diode switch) เป็นสวิตช์ที่ทนต่อกำลังไฟฟ้าได้สูง การสูญเสียของสัญญาณน้อย ไม่มีสัญญาณรบกวนในการสลับการเชื่อมต่อ แต่ข้อเสียก็คือสามารถทำงานได้ดีในช่วงความถี่สูงเท่านั้น
4. สวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ ($\lambda/4$ resonator switch) เป็นสวิตช์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเครื่อง NMR และเครื่อง MRI ทั่วไป สวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ จะทำงานเองโดยอัตโนมัติโดยไม่ต้องมีการควบคุมใดๆ ทั้งสิ้น ซึ่งแตกต่างจากสวิตช์ 3 แบบแรกที่ได้กล่าวมาที่จะต้องควบคุมการเปิดปิดสวิตช์ด้วยสัญญาณไฟฟ้า สวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ สามารถทนต่อกำลังไฟฟ้าได้สูงและการสูญเสียสัญญาณก็น้อย ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงจะกล่าวถึงรายละเอียดของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ เป็นหลัก

สวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ นั้น จริงๆ แล้วมีใช้งานในอุปกรณ์สำหรับการรับส่งสัญญาณแบบอื่นมาก่อนก็ เช่น เรดาร์ (Radar) ส่วนประกอบสำคัญของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ คือ สายส่งสัญญาณโคแอกซ์ที่จะต้องมีความยาวเท่ากับ $1/4$ ของความยาวคลื่นของสัญญาณไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ในสายส่งสัญญาณดังแสดงในรูปที่ 5.15 ส่วนประกอบอื่นได้แก่ ไดโอดคู่สลับหัวท้าย D1 และ D2 โดยไดโอดคู่ D1 จะต่ออนุกรมกับภาคส่งสัญญาณส่วนไดโอดคู่ D2 จะต่อขนานลงกราวด์ (Ground) ณ จุดปลายที่จะต่อกับภาครับสัญญาณดังรูปที่ 5.15 สมบัติของไดโอดที่เป็นหัวใจในการทำงานของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ คือ จุดทำงาน (Forward bias

voltage หรือ V_d) ซึ่งมีค่าประมาณ 0.2-0.7 V ขึ้นอยู่กับชนิดของไดโอด สัญญาณไฟฟ้าที่จะผ่านไดโอดไปได้ (แบบ forward) จะต้องมีความถี่ไฟฟ้ามากกว่า V_d ในการส่งสัญญาณพัลส์ ความถี่วิทยุจากภาคส่งสัญญาณไปกระตุ้นสปิน ศักย์ไฟฟ้าของพัลส์ความถี่วิทยุจะสูงกว่า V_d มาก ดังนั้นพัลส์ความถี่วิทยุจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านไดโอดคู่ D1 ไปได้โดยง่าย (ดูรูปที่ 5.15 ประกอบ) พัลส์ความถี่วิทยุที่ผ่านไดโอด D1 ไปจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนเท่าๆ กัน ส่วนหนึ่งจะถูกแยกส่งไปที่ขดลวดวิทยุอีกส่วนหนึ่งจะเคลื่อนที่ไปในสายส่งสัญญาณโคแอกซ์ซึ่งมีความยาวเป็น $1/4$ ของความยาวคลื่นของพัลส์ความถี่วิทยุเมื่อสัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุไปสู่ปลายด้านภาครับสัญญาณซึ่งมีไดโอดคู่ D2 ต่อลงกราวด์ทำให้แอมพลิจูดพัลส์ความถี่วิทยุเป็นศูนย์ที่ปลายด้านนี้ของสายส่งสัญญาณ ดังนั้นสายส่งสัญญาณโคแอกซ์จึงทำหน้าที่เหมือนท่อปลายเปิดหนึ่งด้านปิดหนึ่งด้านดังรูปที่ 5.15 สัญญาณพัลส์ความถี่วิทยุจะสะท้อนกลับมาจากปลายด้านที่ต่อกับขดลวดวิทยุและถูกส่งต่อไปยังขดลวดวิทยุ ดังนั้น ในทางทฤษฎีกำลังไฟฟ้าของพัลส์ความถี่วิทยุทั้งหมดจะถูกส่งไปที่ขดลวดวิทยุและจะไม่สามารถทะลุไปถึงภาครับสัญญาณได้เนื่องจากมีไดโอด D2 กันอยู่ ในขณะที่ขดลวดวิทยุทำหน้าที่เป็นตัวรับสัญญาณ NMR ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับไมโครโวลต์ สัญญาณ NMR จากขดลวดวิทยุจะไม่สามารถผ่านไดโอดคู่ D1 ไปทางภาคส่งสัญญาณได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของสัญญาณ NMR ต่ำกว่าจุดทำงานของไดโอด D2 ดังนั้นสัญญาณจึงเคลื่อนที่ไปได้ทางเดียวคือเคลื่อนที่ผ่านสายส่งสัญญาณโคแอกซ์เข้าไปที่ภาครับสัญญาณ และเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของสัญญาณ NMR ต่ำกว่าจุดทำงานของไดโอด D1 เช่นกันสัญญาณจึงไม่ได้สูญเสียลงไปที่กราวด์แต่จะเคลื่อนที่เข้าสู่ภาครับสัญญาณแทน ดังนั้น สวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ จึงสามารถทำงานได้เองโดยที่ไม่ต้องมีการควบคุมใดๆ ทั้งสิ้น ข้อด้อยอย่างหนึ่งของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ ก็คือ ความยาวของสายส่งสัญญาณโคแอกซ์จะมากขึ้นตามความยาวคลื่นจึงอาจจะทำให้เกิดการสูญเสียสัญญาณ NMR ในสายส่งสัญญาณโคแอกซ์มากเกินไป ถ้าความถี่กำหนดต่ำมากอาจจะต้องเปลี่ยนไปใช้สวิตช์แบบบริลเล่ย์แทน ข้อเสียอีกอย่างคือระบบของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$ นั้นจะมีความเทอะทะมากเนื่องจากมีสายส่งสัญญาณโคแอกซ์ที่ยาวเป็นส่วนประกอบในขณะที่สวิตช์แบบอื่นมีลักษณะเป็นแคชิพ (Chip) ขนาดเล็ก



รูปที่ 5.15 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$

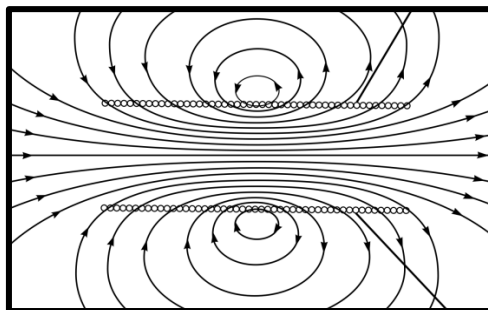
5.7. การป้องกันสนามรบกวน (Shielding)

สนามรบกวนในที่นี้เราจะแยกเป็น 2 ส่วนคือ 1) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากข้างนอกที่จะเข้ามารบกวนการทำงานของเครื่อง NMR และ 2) สนามแม่เหล็กจากเครื่อง NMR หรือเครื่อง MRI ที่อาจจะออกไปรบกวน หรือทำให้เกิดอันตรายกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ข้างนอกได้โดยมีรายละเอียดดังนี้

1. การป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารบกวน (Electromagnetic field shielding)
การป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามารบกวนการทำงานของเครื่อง NMR หรือเครื่อง MRI นั้นสามารถทำได้สองแบบ แบบแรกเป็นการป้องกันที่ตัวห้อง (Room shielding) ที่เป็นที่ตั้งของเครื่อง NMR สามารถป้องกันได้โดยโดยการล้อมห้องด้วยตาข่ายตัวนำ เช่น ตาข่ายอะลูมิเนียมหรือตาข่ายทองแดงซึ่งมีรูขนาดเล็กกว่าครึ่งของความยาวคลื่นของสัญญาณที่เราต้องการป้องกันแล้วต่อตาข่ายเหล่านั้นลงกราวนด์ แบบที่สองคือการป้องกันที่ตัวเครื่องโดยการต่อโครงของตัวเครื่อง NMR ลงกราวนด์ แบบที่สองนี้จะประหยัดงบประมาณมากกว่าและมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ดังนั้น การป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามารบกวนจึงนิยมทำการป้องกันที่ตัวเครื่อง
2. การป้องกันสนามแม่เหล็ก (Magnetic field shielding) สำหรับการป้องกันสนามแม่เหล็กนั้นไม่สามารถใช้ตาข่ายต่อลงกราวนด์เพื่อป้องกันได้ ลักษณะสำคัญของสนามแม่เหล็กก็คือ เส้นสนามแม่เหล็กจะเป็นเส้นสนามที่ต่อเนื่องจนครบวงจร (Close loop) นอกจากนั้นเส้นสนามแม่เหล็กยังขบอบอยู่ในเนื้อเหล็ก

มากกว่าอยู่ในอากาศเนื่องจากเหล็กมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กที่สูงกว่าอากาศมาก ดังนั้นการป้องกันสนามแม่เหล็กจึงต้องใช้แผ่นเหล็กหนาทำผนังห้อง เมื่อเส้นสนามแม่เหล็ก มาพบกับผนังห้องที่เป็นเหล็กเส้นสนามแม่เหล็กวนไปกับผนังห้อง แล้วไหลออกมาในด้านตรงกันข้ามเพื่อวกกลับมาให้ครบวงจรดังแสดงในรูปที่ 5.16 ปัญหานี้มักจะพบมากโดยเฉพาะกับแม่เหล็กสารตัวนำยิ่งยวดที่เป็นขดลวดแบบโซเลนอยด์ซึ่งจะมีเส้นสนามแม่เหล็กพุ่งออกไปไกลมากจึงจำเป็นต้องต้องมีการป้องกันที่ผนังห้องโดยใช้แผ่นเหล็กหนา

Magnetic room shielding



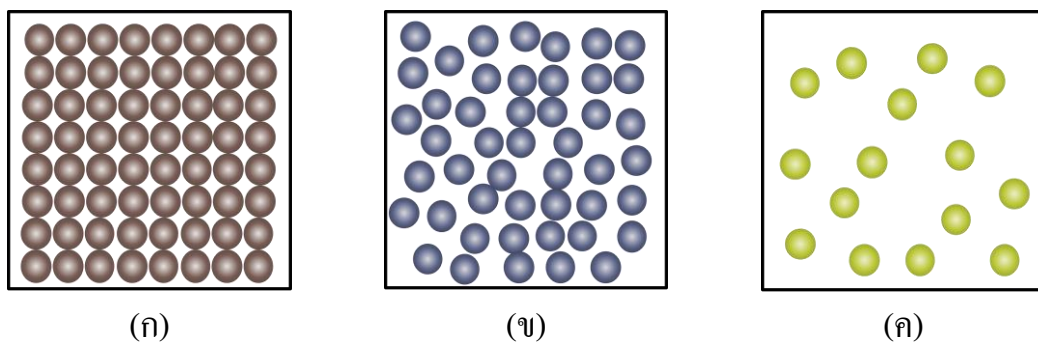
รูปที่ 5.16 แผนภาพแสดงการป้องกันซึ่งแรงแม่เหล็กโดยใช้แผ่นเหล็กหนาทำผนังห้อง

5.8. คำถามท้ายบทที่ 5

- 5.1. จงบอกส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่อง NMR ทั้งหมด โดยไม่ต้องอธิบายรายละเอียด
- 5.2. แม่เหล็กหลักสำหรับเครื่อง NMR มีกี่ประเภทอะไรบ้าง และแต่ละประเภทมีข้อดีข้อเสียอย่างไร?
- 5.3. กระแสเพอซิสเทนซ์ คืออะไร?
- 5.4. เควนซิ่ง คืออะไร เกิดจากอะไร และมีวิธีการแก้ไขอย่างไร?
- 5.5. การเพิ่มความสม่ำเสมอสนามแม่เหล็กสามารถทำได้กี่วิธีอะไรบ้าง?
- 5.6. สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ คืออะไรและมีไว้ใช้ทำอะไร?
- 5.7. จงอธิบายการเกิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ของขดลวดคู่แมกซ์เวลล์
- 5.8. จงอธิบายการเกิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ของชุดขดลวดกอลเลย์
- 5.9. สำหรับขดลวดสนามแม่เหล็กหลักแบบโซเลนอยด์สี่ระบบเกรเดียนต์ที่ครบทั้งสามทิศทางจะต้องประกอบด้วยขดลวดอะไรบ้าง?
- 5.10. ระบบของขดลวดวิทยุมีกี่แบบอะไรบ้าง? อธิบายอย่างคร่าวๆ
- 5.11. ชนิดของขดลวดวิทยุมีกี่แบบอะไรบ้าง? อธิบายอย่างคร่าวๆ
- 5.12. Q-factor คืออะไรและมีความสำคัญอย่างไร?
- 5.13. สวิตช์ T/R สำหรับเครื่อง NMR และเครื่อง MRI มีกี่แบบอะไรบ้าง?
- 5.14. จงอธิบายหลักการทำงานของสวิตช์เรโซแนนซ์ $\lambda/4$
- 5.15. จงอธิบายวิธีการป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารบกวน
- 5.16. จงอธิบายวิธีการป้องกันสนามแม่เหล็ก

บทที่ 6. กลไกการผ่อนคลายทาง NMR (NMR Relaxation Mechanism)

6.1. NMR ของของแข็ง ของเหลว และแก๊ส (NMR Of Solid Liquid and Gas)



รูปที่ 6.1 การกระจายอะตอมของสาร 3 สถานะ คือ (ก) ของแข็ง (ข) ของเหลว และ (ค) แก๊ส

ในการวัดสัญญาณ NMR หลังจากการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยพัลส์ความถี่วิทยุ กระบวนการการผ่อนคลายทาง NMR ที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง (Solid) ของเหลว (Liquid) และแก๊ส (Gas) จะมีแตกต่างกันตามสมบัติของสถานะของสารดังต่อไปนี้

6.1.1. ของแข็ง (Solid)

ของแข็งในที่นี้หมายถึงของแข็งที่เป็นผลึก (Solid crystal) และที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ลักษณะสำคัญของของแข็ง คือ อะตอมไม่สามารถเคลื่อนที่หรือเคลื่อนที่ได้ น้อยมากและอะตอมจะอยู่ชิดกันมากดังแสดงในรูปที่ 6.1(ก) เมื่อต้องอยู่ชิดกันอันตรกิริยา

แม่เหล็กระหว่างสปินกับสปินจะแรงและเกิดขึ้นได้รวดเร็วมาก เมื่อกระบวนการผ่อนคลาย สปิน – สปิน เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วผลที่ตามมาคือค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 จะมีค่าที่สั้นมากในระดับ 10^{-6} วินาที สัญญาณ NMR ที่เกิดขึ้นจะสลายไปอย่างรวดเร็ว ในขณะที่กระบวนการผ่อนคลายสปิน – แลตทิซ กลับเกิดขึ้นได้ช้ามาก ส่งผลให้ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 มีค่ายาวมาก นั่นคือระบบจะกลับสู่สมดุลได้ช้ามาก การวัดสัญญาณ NMR ด้วยวิธีปกติคือวิธีพัลส์นั้นไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากมากเนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ ในการทดลองเพื่อวัดสัญญาณ NMR ในของแข็งจึงต้องใช้วิธีคลื่นต่อเนื่อง (CW) โดยการกวาดความถี่เพื่อหาความถี่กำทอนของระบบสปิน ซึ่งการกวาดความถี่นั้นสามารถทำได้สองวิธีคือ 1) การกวาดสนามแม่เหล็กหลักและ 2) การกวาดความถี่ของคลื่นความถี่วิทยุที่ใช้ในการกระตุ้นระบบสปิน ซึ่งการกวาดความเข้มของสนามแม่เหล็กหลักจะเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายกว่าและเป็นที่ยอมรับกว่า

6.1.2. ของเหลว (Liquid)

สำหรับสารที่อยู่ในสถานะของเหลวอะตอมหรือโมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ได้แต่ อะตอมหรือโมเลกุลก็ยังอยู่กันอย่างหนาแน่นอาจจะพอๆ กับของแข็งเมื่ออยู่ในอุณหภูมิที่ต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 6.2(ข) อันตรกิริยาระหว่างสปินจะแรงขึ้นเมื่ออะตอม เคลื่อนที่เข้าใกล้กัน และจะอ่อนลงเมื่ออะตอมเคลื่อนที่ออกห่างกัน อัตราการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสปินกับ สปินในของเหลวจึงช้ากว่าในของแข็งทำให้ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 ยาวขึ้น สัญญาณ NMR จะไม่หายไปอย่างรวดเร็วเหมือนในของแข็งซึ่งค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 จะอยู่ในช่วง $10^{-3} - 10^2$ วินาที ในทางตรงกันข้ามอันตรกิริยาระหว่างสปินกับ สิ่งแวดล้อมกลับเกิดขึ้นได้ง่ายที่สุดในสถานะของเหลว ของเหลวจึงเป็นสถานะที่มีค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 สั้นที่สุดหรือกลับเข้าสู่สมดุลได้เร็วที่สุด ด้วยเหตุผลทั้งสองอย่าง การวัดสัญญาณ NMR นั้น จึงทำได้ง่ายที่สุดและสามารถวัดได้ด้วยวิธีที่เป็นที่ยอมรับก็คือวิธีพัลส์ นอกจากนั้นความหนาแน่นของสปินในสารตัวอย่างมีค่าสูงเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เป็น แก๊สจึงทำให้สัญญาณค่อนข้างแรงกว่าของแก๊สซึ่งเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้การวัดสัญญาณ NMR ในของเหลวนั้นทำได้ง่ายขึ้น ดังนั้น ในการทดลองวัดสัญญาณ NMR ส่วนใหญ่จึงมักจะ ทำกับสารตัวอย่างที่อยู่ในสถานะของเหลว

6.1.3. แก๊ส (Gas)

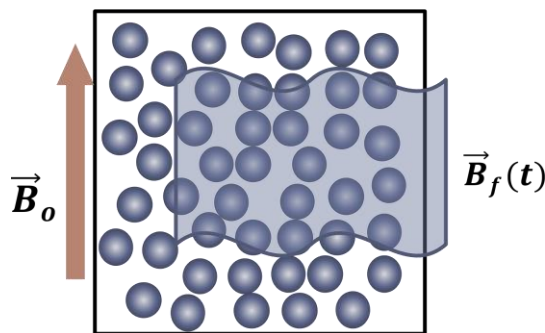
สสารที่อยู่ในสถานะแก๊สโมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้เร็วและความหนาแน่นโมเลกุลจะต่ำกว่าสสารในสถานะของเหลวค่อนข้างมาก โอกาสของการเกิดอันตรกิริยาทางแม่เหล็กระหว่างสปินกับสปินและสปินกับสิ่งแวดล้อมก็จะน้อยลงด้วยทำให้ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ยาวขึ้น แต่เนื่องจากสสารในสถานะแก๊สโมเลกุลจะอยู่กันอย่างเบาบางจึงทำให้สัญญาณ NMR น้อยมาก การวัดสัญญาณ NMR ด้วยวิธีพัลส์และวิธี CW จึงทำได้ยากทั้งสองวิธี ดังนั้นจึงไม่นิยมทำการทดลองวัดสัญญาณ NMR ในตัวอย่างที่เป็นแก๊ส วิธีการวัดสัญญาณ NMR ในสารตัวอย่างที่เป็นแก๊สมักจะใช้วิธีทางทัศนศาสตร์ (Optical methods) โดยการใช้แสงเลเซอร์ยิงผ่านกลุ่มแก๊สในหลอดทดลองที่อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก โมเมนต์แม่เหล็กของสปินของแก๊สจะทำให้ระนาบการโพลาไรซ์ (Polarization) ของแสงเลเซอร์นั้นเปลี่ยนไปจึงทำให้สามารถวัดสัญญาณโมเมนต์แม่เหล็กของระบบสปินได้

โดยสรุปแล้วการทดลองวัดสัญญาณ NMR ส่วนใหญ่จะทำกับสารตัวอย่างที่อยู่ในสถานะของเหลว ซึ่งเป็นสถานะที่ให้สัญญาณค่อนข้างแรงกว่าสถานะแก๊สและสัญญาณมีความยาวมากกว่าสสารในสถานะของแข็ง ของเหลวจึงเป็นสถานะที่วัดสัญญาณ NMR ได้ง่ายที่สุด ในสถานะของแข็งปัญหาหลักของการวัดสัญญาณคือสัญญาณจะสั้นและหายไปอย่างรวดเร็วจึงต้องวัดด้วยวิธีการ CW ส่วนในสถานะของแก๊สซึ่งโมเลกุลอยู่กันอย่างเบาบางทำให้สัญญาณ NMR มีความเข้มข้นน้อยมากจึงยากต่อการวัด ดังนั้นการอธิบายกลไกการผ่อนคลายทาง NMR ในบทนี้จึงจะเน้นที่การผ่อนคลายที่เกิดขึ้นในของเหลวเป็นหลัก

6.2. สนามแม่เหล็กกระเพื่อม (Fluctuating Magnetic Field)

ในการกระตุ้นให้แมกนีไทเซชันของระบบสปินออกจากสมดุลนั้นสามารถทำได้ด้วยการให้สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลา $B_1(t)$ ที่เรียกว่าพัลส์ความถี่วิทยุกระบวนการผ่อนคลายเพื่อกลับเข้าสู่สมดุลของระบบสปินก็สามารถเกิดขึ้นได้ด้วยกลไกของสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลาเช่นกัน อิเล็กตรอน นิวเคลียส อะตอม หรือโมเลกุลที่มีโมเมนต์แม่เหล็กไม่เป็นศูนย์ก็เปรียบเสมือนกับแท่งแม่เหล็กเล็กๆ เมื่ออนุภาคเหล่านี้มีการ

เคลื่อนที่เปรียบเสมือนแท่งแม่เหล็กกำลังเคลื่อนที่จึงสามารถทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลาได้ สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลาที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคเหล่านี้เรียกว่า **สนามแม่เหล็กกระเพื่อม (Fluctuating Magnetic Field) $\vec{B}_f(t)$** (รูปที่ 6.2) และสนามแม่เหล็กกระเพื่อมนี้เองเป็นกลไกสำคัญที่ทำให้ระบบสปินเกิดการเปลี่ยนแปลงและกลับเข้าสู่สภาวะสมดุล ในสารตัวอย่างหนึ่งๆ จะมีทั้งโมเลกุลที่เคลื่อนที่ช้ามากไปจนถึงโมเลกุลที่เคลื่อนที่เร็วมาก ดังนั้นสนามแม่เหล็กกระเพื่อมในสารตัวอย่างจึงประกอบไปด้วยความถี่หลายความถี่และแต่ละความถี่ก็จะส่งผลกับระบบสปินมากน้อยต่างกัน



รูปที่ 6.2 สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $\vec{B}_f(t)$ เป็นสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนกับเวลาที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลหรืออะตอม

สนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติจากการเคลื่อนที่ของอะตอมและโมเลกุลนั้นจะส่งผลกับระบบสปินของสารตัวอย่างเช่นเดียวกันกับการกระตุ้นระบบสปินด้วยพัลส์ความถี่วิทยุในการกระตุ้นระบบสปินด้วยพัลส์ความถี่วิทยุเราต้องปรับความถี่ของพัลส์ความถี่วิทยุให้ตรงกับความถี่ธรรมชาติหรือความถี่ลามอร์ ω_L ของระบบสปินที่หมุนควงรอบสนามแม่เหล็กหลักให้มากที่สุด หลักการนี้เป็นหัวใจสำคัญของการอธิบายการทำงานของสนามแม่เหล็กกระเพื่อม นั่นคือ **ความถี่ของสนามแม่เหล็กที่มีผลกับระบบสปินมากที่สุดคือความถี่ที่ใกล้เคียงกับความถี่ธรรมชาติหรือความถี่ลามอร์ของระบบสปินมากที่สุด** เนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็กที่เกี่ยวข้องกับการผ่อนคลายทาง NMR นั้นมีหลากหลาย ในการรวมผลของอันตรกิริยาแม่เหล็กทั้งหมดเข้าด้วยกันจะต้องรวมในรูปของอัตราเร็วของการเกิดอันตรกิริยา ซึ่งเรียกว่า **อัตราการผ่อนคลาย (Relaxation rate, R)** ซึ่งมีอยู่สอง

ประเภทก็คือ อัตราการผ่อนคลายสปิน-แลตทิซ (Spin-lattice relaxation rate) R_1 และ อัตราการผ่อนคลายสปิน-สปิน (Spin-spin relaxation rate) R_2 โดยมีนิยาม คือ

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \quad 6.1$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} \quad 6.2$$

อัตราการผ่อนคลายนั้นขึ้นอยู่กับสองปัจจัย ปัจจัยแรกคือ ความแรงของอันตรกิริยาแม่เหล็ก (E_c) ที่เกิดขึ้นและปัจจัยที่สองคือ สัดส่วนความถี่หรือการกระจายความถี่ ($f(\omega)$) ของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างนั้นๆ ดังนั้น อัตราการผ่อนคลายของระบบสปิน ($R_{1,2}$) จึงสามารถเขียนเป็นโมเดลได้ดังสมการที่ 6.3

$$R_{1,2} = E_c^2 f(\omega) \quad 6.3$$

ในบทนี้เราจะแยกพิจารณาที่ละส่วน ผลของการกระจายความถี่ $f(\omega)$ ของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมต่อค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 จะได้อธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 6.4 ส่วนในหัวข้อที่ 6.5 จะอธิบายถึงชนิดของอันตรกิริยาแม่เหล็ก E_c ของระบบสปินว่ามีอะไรบ้าง และส่งผลกับค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 อย่างไร แต่ในหัวข้อที่ 6.3 เราจะมาดูภาพรวม ผลของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมในแต่ละแกน (B_x, B_y, B_z) ว่ามีผลต่อค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 อย่างไร

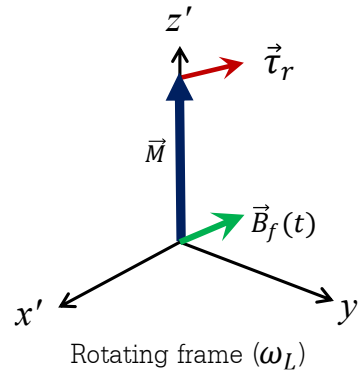
6.3. ทอร์กของสนามแม่เหล็กกระเพื่อม (Torque of the Fluctuating Magnetic Field)

เราจะพิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดกับแมกนีไทเซชันในกรอบอ้างอิงหมุนซึ่งหมุนด้วยความถี่ลามอร์ ($\omega_e = \omega_L$) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ในกรอบอ้างอิงหมุนโดยให้สนามแม่เหล็กกระเพื่อมคือ

$$\vec{B}'_f(t) = B_{fx'}\hat{e}'_x + B_{fy'}\hat{e}'_y + B_{fz'}\hat{e}'_z \quad 6.4$$

เมื่อทอร์ก $\vec{\tau}_r$ ของสนามแม่เหล็กกระเพื่อม $\vec{B}'_f(t)$ ที่เกิดกับแมกนีไทเซชัน $\vec{M}$ ในกรอบอ้างอิงหมุนเขียนได้เป็น

$$\vec{\tau}_r = (\vec{M} \times \vec{B}'_f)_r = \tau_{x'}\hat{e}'_x + \tau_{y'}\hat{e}'_y + \tau_{z'}\hat{e}'_z \quad 6.5$$



รูปที่ 6.3 แผนภาพแสดงสนามแม่เหล็กกระเพื่อม $\vec{B}_f(t)$ และทอร์ก $\vec{\tau}_r$ ที่เกิดจากสนามแม่เหล็กกระเพื่อมในกรอบอ้างอิงหมุน

$$\text{โดยที่} \quad \tau_{x'} = M_{y'}B_{fz'} - M_{z'}B_{fy'} \quad 6.6$$

$$\tau_{y'} = M_{x'}B_{fz'} - M_{z'}B_{fx'} \quad 6.7$$

$$\tau_{z'} = M_{x'}B_{fy'} - M_{y'}B_{fx'} \quad 6.8$$

เนื่องจากองค์ประกอบของทอร์ก $\tau_{x'}$ และ $\tau_{y'}$ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชัน M_{xy} บนระนาบ xy ดังนั้น ทอร์ก $\tau_{x'}$ และ $\tau_{y'}$ จึงส่งผลโดยตรงกับค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 ส่วนองค์ประกอบของทอร์ก $\tau_{z'}$ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชัน M_z ตามแนวแกน z ดังนั้น ทอร์ก $\tau_{z'}$ จึงส่งผลโดยตรงกับค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 จากสมการที่ 6.7 และ 6.8 สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fx'}$ ส่งผลต่อทั้งทอร์ก $\tau_{y'}$ และ $\tau_{z'}$ ดังนั้น สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fx'}$ จึงมีผลกับค่าคงตัวของเวลาการ

ผ่อนคลายทั้ง T_1 และ T_2 เช่นกัน จากสมการที่ 6.6 และ 6.8 สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fy'}$ ส่งผลต่อทอร์ก τ_x' และ τ_z' ดังนั้น สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fy'}$ จึงมีผลกับค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายทั้ง T_1 และ T_2 และจากสมการที่ 6.6 และ 6.7 สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fz'}$ ส่งผลต่อทอร์ก τ_x' และ τ_y' ดังนั้นสนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fz'}$ จึงมีผลกับค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 เท่านั้น ซึ่งโดยรวมสามารถสรุปได้ดังนี้

- สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fx'}$ มีผลกับค่าคงตัวการผ่อนคลายทั้ง T_1 และ T_2
- สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fy'}$ มีผลกับค่าคงตัวการผ่อนคลายทั้ง T_1 และ T_2
- สนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fz'}$ มีผลกับค่าคงตัวการผ่อนคลาย T_2 เท่านั้น

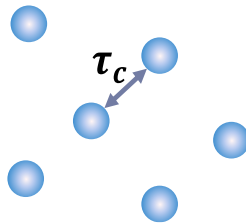
โดยหลักการแล้วสนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่มีผลกับการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันมากที่สุดต้องเป็นสนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่มีความถี่เท่ากับความถี่ลามอร์ หรืออาจกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า สนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่หยุดนิ่งในกรอบอ้างอิงหมุน คือ สนามแม่เหล็กที่ทำให้เกิดการผ่อนคลายทาง NMR เมื่อพิจารณาสนามแม่เหล็กสถิต (static magnetic field) ที่ชี้ในทิศแกน z พบว่าสนามแม่เหล็กนี้หยุดนิ่งในกรอบอ้างอิงหมุนเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากการรอบอ้างอิงหมุนรอบแกน z แสดงว่าสนามแม่เหล็กสถิตที่ชี้ในทิศแกน z ส่งผลให้เกิดการทอร์กกับแมกนีไทเซชัน M_{xy} เช่นเดียวกับสนามแม่เหล็กกระเพื่อม $B_{fz'}$ นี้คือเหตุผลสำคัญที่ทำให้ อัตราการผ่อนคลายของแมกนีไทเซชัน M_{xy} จะเร็วกว่าอัตราการผ่อนคลายของแมก-เนไทเซชัน M_z เสมอ ซึ่งก็สอดคล้องกับความจริงเมื่อเราวัดค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 พบว่าจะมีค่าน้อยกว่าค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 เสมอ

6.4. การกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่โมเลกุล (Frequency Distribution of Molecular Motions)

ในสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวจะมีโมเลกุลที่เคลื่อนที่ช้ามากไปจนถึงโมเลกุลที่เคลื่อนที่ได้เร็วมาก ดังนั้นความถี่ของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจึงมีการกระจายความถี่ ในช่วงที่กว้างมาก (ประมาณ $0 - 10^{12}$ Hz) ซึ่งตัวแปรสำคัญอันหนึ่งที่เป็นตัวกำหนดความเร็วในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลก็คืออุณหภูมิ เวลาสหสัมพันธ์ (correlation time, τ_c) และ ความถี่สหสัมพันธ์ (correlation frequency,

ω_c) คือตัวแปรที่ใช้ในการอธิบายภาพรวมของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในสารตัวอย่าง
 อันหนึ่ง โดยที่เวลาสหสัมพันธ์ คือ ช่วงระยะเวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันของโมเลกุล ในสาร
 ตัวอย่างซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของทุกโมเลกุลที่อยู่ในระบบ (ดูรูปที่ 6.4 ประกอบ) สำหรับสาร
 ตัวอย่างหนึ่งอันที่อุณหภูมิค่าหนึ่งจะมีค่าเวลาสหสัมพันธ์หนึ่งค่า ส่วนความถี่สหสัมพันธ์จะ
 เป็นส่วนกลับของเวลาสหสัมพันธ์ดังสมการที่ 6.9

$$\tau_c = \frac{2\pi}{\omega_c} \quad 6.9$$



รูปที่ 6.4 เวลาสหสัมพันธ์ τ_c คือช่วงระยะเวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันของโมเลกุล

จากโมเดลเชิงสถิติของการเคลื่อนที่แบบสุ่มของอนุภาคที่เป็นทรงกลม ค่าเวลาสหสัมพันธ์
 สามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ สโตคส์-ไอสไตน์-เดอบาย (Stokes-Einstein-Debye
 relationship) ดังสมการที่ 6.10

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^2}{3kT} \quad 6.10$$

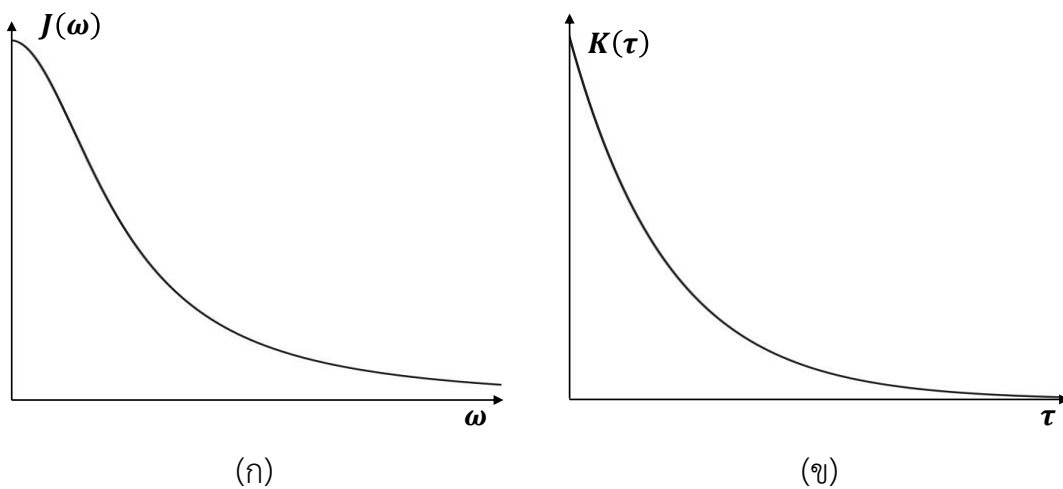
เมื่อ a คือรัศมีของทรงกลม η คือ ความหนืด (Viscosity) ของของเหลว และ T คืออุณหภูมิ
 สัมบูรณ์ จากความสัมพันธ์สโตคส์-ไอสไตน์-เดอบายจะพบว่าตัวแปรที่มีผลกับค่าเวลา
 สหสัมพันธ์มีอยู่ 3 อย่างคือ 1) รัศมีของทรงกลมซึ่งอาจมองได้ว่าเป็นขนาดของอะตอมหรือ
 ขนาดของโมเลกุล นั่นเอง 2) ความหนืด และ 3) อุณหภูมิ จริงๆ แล้วความหนืดก็เป็น
 ปริมาณที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอีกต่อหนึ่ง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าค่าเวลาสหสัมพันธ์นั้นขึ้นอยู่กับ
 ขนาดของอะตอมหรือโมเลกุลและอุณหภูมิของสารตัวอย่าง จากสมการที่ 6.10 พบว่า ถ้า
 ขนาดของโมเลกุลโตขึ้นค่าเวลาสหสัมพันธ์จะเพิ่มขึ้นแต่ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าเวลา

สหสัมพันธ์จะลดลง การอธิบายระบบสปินโดยใช้ค่าเวลาสหสัมพันธ์ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจะเป็นการอธิบายระบบแบบภาพรวม เพื่อให้เข้าใจผลของความถี่ของการเคลื่อนที่กับกลไกการผ่อนคลายทาง NMR สามารถอธิบายในรูปของฟังก์ชันการกระจายความถี่ซึ่งเรียกฟังก์ชันนี้ว่า **ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัม (Spectrum density function, $J(\omega)$)** ดังตัวอย่างในรูปที่ 6.5(ก) ซึ่งการกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะมีลักษณะเป็นฟังก์ชันลอเรนซ์ (Lorentz function) ดังสมการที่ 6.11

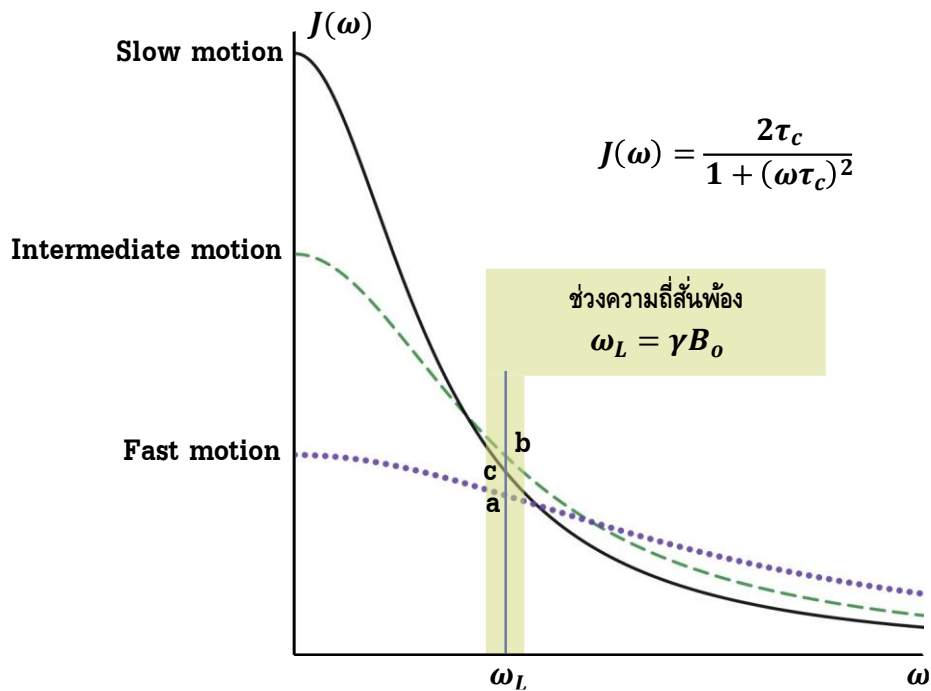
$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad 6.11$$

ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมมีคู่การแปลงฟูริเยร์ (Fourier transform) เป็น **ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ (Correlation function) $K(\tau)$** ซึ่งมีลักษณะเป็นฟังก์ชันการสลายแบบเลขชี้กำลังดังสมการที่ 6.12 และรูปที่ 6.5(ข)

$$K(\tau) = K_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \quad 6.12$$



รูปที่ 6.5 ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัม (ก) และฟังก์ชันสหสัมพันธ์ (ข) ซึ่งอธิบายการกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล



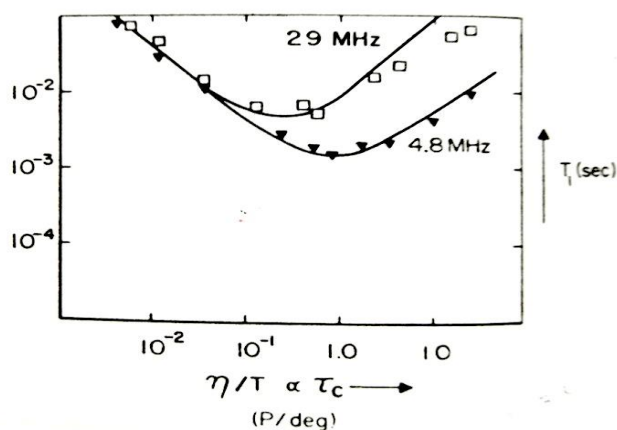
รูปที่ 6.6 ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมอธิบายการกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

เราอาจจำแนกสารตัวอย่างออกเป็น 3 กลุ่มโดยใช้ความสัมพันธ์ของสารเทียบกับความถี่ลามอร์ของระบบสปินได้ดังนี้

- สารที่โมเลกุลเคลื่อนช้า (Slow motion) ($\omega_c < \omega_L$)
- สารที่โมเลกุลเคลื่อนที่ปานกลาง (Intermediate motion) ($\omega_c \sim \omega_L = \gamma B_0$)
- สารที่โมเลกุลเคลื่อนที่เร็ว (Fast motion) ($\omega_c > \omega_L$)

จากรูปที่ 6.6 แสดงกราฟการกระจายความถี่ของสารตัวอย่างทั้ง 3 แบบ สารตัวอย่างที่มีโมเลกุลเคลื่อนที่ช้าจะมีสัดส่วนของความถี่ต่ำมากและความถี่สูงน้อย ส่วนสารตัวอย่างที่มีโมเลกุลเคลื่อนที่เร็วจะตรงข้ามกันคือจะมีสัดส่วนของความถี่ต่ำน้อยและความถี่สูงมาก ดังที่ได้กล่าวมาแล้วเรามีหลักการอยู่ว่าสนามกระเพื่อมที่มีผลกับกระบวนการผ่อนคลายทาง NMR มากที่สุดคือสนามกระเพื่อมที่มีความถี่ใกล้เคียงกับความถี่ลามอร์ ω_L จากกราฟในรูปที่ 6.6 เมื่อลากเส้นตรง ณ ตำแหน่งความถี่ลามอร์ขึ้นไปตัดกับฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมของสารตัวอย่างทั้ง 3 (Slow, Intermediate และ Fast) จะได้จุดตัด ณ จุด c, b และ a ตามลำดับ จุดตัดเหล่านี้บ่งบอกถึงจำนวนโมเลกุลที่เคลื่อนที่ด้วยความถี่ที่

ใกล้เคียงกับความถี่ลามอร์ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะให้สนามกระเพื่อมที่ความถี่ลามอร์ สารใดที่ให้สนามกระเพื่อมที่ความถี่ลามอร์มากกระบวนการการผ่อนคลายก็จะเกิดขึ้นเร็วและให้ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายที่สั้น จากตัวอย่างในรูปที่ 6.6 จะพบว่าสาร intermediate จะมีค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายสั้นที่สุดรองลงมาคือสาร slow และ สาร fast จะมีค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลายยาวที่สุด ถ้าเราเปลี่ยนความเข้มข้นสนามแม่เหล็กหลัก B_0 จะส่งผลให้ความถี่ลามอร์เปลี่ยน และเมื่อความถี่ลามอร์เปลี่ยนตำแหน่งเราจะพบว่าลำดับความเร็วของกระบวนการการผ่อนคลายก็สามารถแตกต่างออกไปจากที่ได้กล่าวมาข้างต้นได้ ดังนั้น นอกจากสภาพเคลื่อนที่ (mobility) ของโมเลกุลแล้วอัตราเร็วของกระบวนการการผ่อนคลายยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสนามแม่เหล็กหลักที่เราใช้ในการทดลองด้วยดังตัวอย่างในรูปที่ 6.7 ซึ่งเป็นการทดลองวัดค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 ของกลีเซอรินที่อุณหภูมิต่างๆ โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นสนามแม่เหล็กหลักที่ต่างกันซึ่งให้ความถี่ลามอร์เป็น 29 MHz และ 4.8 MHz การเปลี่ยนอุณหภูมิของกลีเซอรินจะทำให้ค่าเวลาสหสัมพันธ์ τ_c ของกลีเซอรินเปลี่ยน สิ่งที่พบคือในช่วงอุณหภูมิสูง (ค่าเวลาสหสัมพันธ์ต่ำ, ด้านซ้าย) ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 ที่วัดจากสนามแม่เหล็กหลักทั้งสองอันจะมีค่าเหมือนกัน ในช่วงนี้ค่า T_1 จะไม่ขึ้นอยู่กับความถี่ลามอร์ (Frequency independent) หรือไม่ขึ้นกับความเข้มข้นสนามแม่เหล็กหลักนั่นเอง เมื่ออุณหภูมิต่ำลง (ค่าเวลาสหสัมพันธ์ปานกลาง, ตรงกลาง) ค่า T_1 เริ่มแยกออกจากกันเมื่อลดอุณหภูมิต่ำลง ในช่วงนี้ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 จะขึ้นอยู่กับความถี่ลามอร์ที่เลือกใช้ (Frequency dependent) ดังนั้นในการรายงานค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 จึงต้องบอกความเข้มข้นของสนามแม่เหล็กและอุณหภูมิที่วัด ณ ขณะนั้นด้วย



รูปที่ 6.7 ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 ของกลีเซอรินที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความถี่ลาร์มอร์ 29 MHz และ 4.8 MHz (ดัดแปลงจาก Farrar and Becker, 1971)

6.5. อันตรกิริยาแม่เหล็กของนิวเคลียสสปิน (Nuclear Spin Magnetic Interactions)

นอกจากการกระจายความถี่แล้วชนิดของอันตรกิริยาแม่เหล็ก E_c ก็มีส่วนสำคัญกับอัตราการผ่อนคลายทาง NMR สมการที่อธิบายอัตราการผ่อนคลายทาง NMR ต่อไปนี้จะรวมทั้งส่วนที่เป็นความแรงของอันตรกิริยา E_c และส่วนที่เกี่ยวข้องกับการกระจายความถี่ของการเคลื่อนที่ $J_i(\omega)$ (ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมลำดับที่ i) ไว้ด้วยกันแล้ว รายละเอียดของฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมลำดับที่ i ของการเคลื่อนที่โมเลกุลจะไม่อธิบายไว้ในที่นี้ผู้อ่านสามารถหาข้อมูลอ่านเพิ่มเติมได้จากหนังสือของ Abragam (Abragam, 1961) อันตรกิริยาแม่เหล็กที่เกี่ยวข้องกับการผ่อนคลายทาง NMR ที่สำคัญมีอยู่ 5 ชนิดดังต่อไปนี้

6.5.1. อันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ (Magnetic Dipole – Dipole Interaction)

อันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ เป็นอันตรกิริยาหลักของกระบวนการการผ่อนคลายทาง NMR เนื่องจากในธรรมชาตินั้นโมเมนต์แม่เหล็กขั้วคู่เป็นรูปแบบของโมเมนต์แม่เหล็กที่พบได้มากที่สุด จากรูปที่ 6.8 ให้นิวเคลียส H ตัวที่อยู่ตรงกลางมีค่าสปินเป็น I เป็นนิวเคลียส

ที่เราสนใจวัดสัญญาณ นิวเคลียสแวล้อมจะมีทั้งนิวเคลียสชนิดเดียวกัน (H) และนิวเคลียสต่างชนิด (A) โดยให้นิวเคลียสแวล้อม A มีค่าสปินเป็น S อัตราการผ่อนคลาย R_1 และ R_2 เนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ ระหว่างนิวเคลียสชนิดเดียวกัน (H – H) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 6.13 และ 6.14 (Abragam, 1961)

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{J_1(\omega) + J_2(2\omega)\} \quad 6.13$$

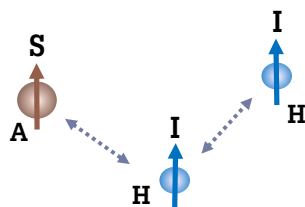
$$R_2 = \frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J_0(0) + \frac{15}{4} J_1(\omega) + \frac{3}{8} J_2(2\omega) \right\} \quad 6.14$$

โดยที่ $J_i(\omega)$ คือฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมลำดับที่ i ส่วนอัตราการผ่อนคลาย R_1 และ R_2 เนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ ระหว่างนิวเคลียสต่างชนิดกัน (H – A) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 6.15 และ 6.16 (Abragam, 1961)

$$R_1 = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad 6.15$$

$$R_2 = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{24} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_1(\omega_I) + \frac{3}{2} J_1(\omega_S) + \frac{3}{8} J_2(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad 6.16$$

โดยที่ γ_I และ γ_S คือค่าไจโรแม่เหล็กของสปิน I และ S ตามลำดับ ส่วนค่า ω_I และ ω_S คือความถี่กำทอน หรือความถี่ลามอร์ของสปิน I และ S ตามลำดับ จากสมการที่ 6.13 - 6.16 จะเห็นว่าอันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ นั้นมีส่วนร่วมทั้งการผ่อนคลายตามยาวและการผ่อนคลายตามขวาง



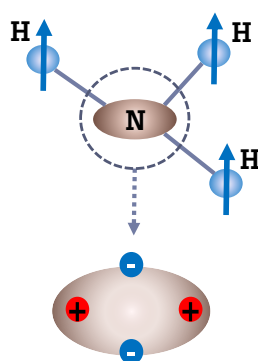
รูปที่ 6.8 อันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่ระหว่างสปินชนิดเดียวกัน (I – I) และสปินต่างชนิดกัน (I – S)

6.5.2. อันตรกิริยาไฟฟ้าสี่ขั้ว (Electric Quadrupole Interaction)

สำหรับนิวเคลียสบางชนิด เช่น ${}^6\text{Li}$ และ ${}^{14}\text{N}$ ซึ่งมีค่าเลขสปินของนิวเคลียสเป็น 1 มักจะมีการกระจายประจุของนิวเคลียสแบบไม่สมมาตรทำให้เกิดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบสี่ขั้วดังตัวอย่างในรูปที่ 6.9 บริเวณที่เป็นเครื่องหมายบวกคือบริเวณที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงและบริเวณที่เป็นเครื่องหมายลบคือบริเวณที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ การไม่สมมาตรของศักย์ไฟฟ้าของนิวเคลียสทำให้เกิดเกรเดียนต์ของสนามไฟฟ้า ค่าเกรเดียนต์ของสนามไฟฟ้านี้เองที่สามารถมีอันตรกิริยาแม่เหล็กกับสปินของนิวเคลียสได้ ให้นิวเคลียส H มีค่าสปินเป็น I คือนิวเคลียสที่เราสนใจวัดสัญญาณ ผลของอันตรกิริยาไฟฟ้าสี่ขั้วต่ออัตราการผ่อนคลาย R_1 และ R_2 เท่ากัน ดังสมการที่ 6.17 (Abragam, 1961)

$$R_1 = R_2 = \frac{3}{40} \frac{2I + 2}{I^2(2I - 1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar}\right)^2 \tau_c \quad 6.17$$

โดยที่ η คือ พารามิเตอร์อสมมาตร (Asymmetry parameter) ซึ่งเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงความไม่สมมาตรของการกระจายประจุของนิวเคลียสว่ามากน้อยเพียงใด Q คือ เทนเซอร์การคู่ควาสี่ขั้ว (Quadrupole coupling tensor) ซึ่งเป็นเทนเซอร์ที่บอกถึงความแรงของอันตรกิริยาในแต่ละทิศทาง และ q คือเลขอะตอมของนิวเคลียส



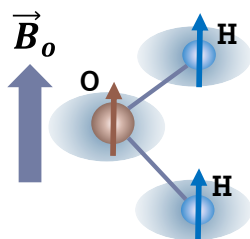
รูปที่ 6.9 นิวเคลียสของไนโตรเจนมีลักษณะการกระจายประจุไฟฟ้าแบบสี่ขั้วและมีรูปร่างที่ไม่สมมาตร

6.5.3. อันตรกิริยาเคมีคัลชิฟต์แอนไอโซทรอปี (Chemical Shift Anisotropy Interaction)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทนำเคมีคัลชิฟต์ คือ ปรากฏการณ์ที่กลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (electron cloud) บดบังสนามแม่เหล็กหลักทำให้นิวเคลียสซึ่งอยู่ภายในอะตอมสัมผัสได้ถึงสนามแม่เหล็กหลักที่อ่อนลง การบดบังสนามแม่เหล็กภายนอกในแนวทแยง (ขนานกับสนามแม่เหล็กหลัก) และแนวตามขวาง (ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กหลัก) จะไม่เท่ากันดังแสดงในรูปที่ 6.10 เมื่อโมเลกุลมีการหมุนจะทำให้ความเข้มสนามแม่เหล็กหลักที่นิวเคลียสสัมผัสได้มีการเปลี่ยนแปลงกับเวลาได้เช่นกัน จึงเป็นที่มาของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมที่เกิดจากเคมีคัลชิฟต์ที่ไม่เท่ากันในแต่ละทิศทาง (Anisotropy) ให้ $\sigma_{\parallel}$ และ $\sigma_{\perp}$ คือ แฟกเตอร์บดบัง (Shielding factors) ในแนวขนานและตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ ตามลำดับผลของแฟกเตอร์บดบังต่ออัตราการผ่อนคลายทาง NMR (R_1 และ R_2) มีโมเดลทางคณิตศาสตร์ดังสมการที่ 6.18 และ 6.19 (Abragam, 1961)

$$R_1 = \frac{1}{15} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp})^2 \left\{ \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right\} \quad 6.18$$

$$R_2 = \frac{1}{90} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp})^2 \left\{ \frac{6\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + 8\tau_c \right\} \quad 6.19$$



รูปที่ 6.10 กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนบดบังสนามแม่เหล็กหลักไม่เท่ากันในทิศทางและตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กหลัก

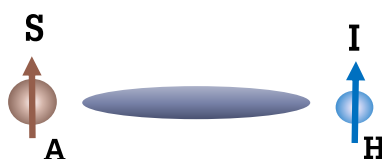
6.5.4. อันตรกิริยาคู่ควบแบบสเกลาร์ (Scalar Coupling Interaction)

อันตรกิริยาคู่ควบแบบสเกลาร์ หรือ การคู่ควบเจ (J-coupling) เป็นอันตรกิริยาแม่เหล็กทางอ้อม (Indirect coupling) ระหว่างคู่ขั้วแม่เหล็กของนิวเคลียสที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลผ่านทางอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะเคมีระหว่างอะตอมในโมเลกุลนั้น จากรูปที่ 6.11 ให้อะตอม H มีสปินเป็น I และอะตอม A มีสปินเป็น S โดยทั้งสองอะตอมอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน ถ้าระบบสปินที่เรากำลังวัดสัญญาณคือระบบสปิน I ผลของอันตรกิริยาคู่ควบแบบสเกลาร์ที่เกิดจากสปิน S (สปิน $S \rightarrow$ พันธะเคมี $\rightarrow$ สปิน I) ต่ออัตราการผ่อนคลายทาง NMR (R_1 และ R_2) สามารถเขียนเป็นโมเดลทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ 6.20 และ 6.21 (Abragam, 1961)

$$R_1^I = \frac{2A^2}{3} S(S+1) \left\{ \frac{\tau_s}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2} \right\} \quad 6.20$$

$$R_2^I = \frac{A^2}{3} S(S+1) \left\{ \tau_s + \frac{\tau_s}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2} \right\} \quad 6.21$$

โดยที่ A คือ ค่าคงตัวการคู่ควบสปิน-สปิน (Spin-spin coupling constant) และ τ_s คือ เวลาการผ่อนคลายของสปิน S เนื่องจากอันตรกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นภายในโมเลกุลโดยที่ไม่เกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็กภายนอกเลย ดังนั้นกระบวนการนี้จึงไม่ขึ้นอยู่กับทิศทางจึงเป็นอันตรกิริยาแบบสเกลาร์



รูปที่ 6.11 อันตรกิริยาคู่ควบแบบสเกลาร์ระหว่างสปิน I และสปิน S เกิดขึ้นผ่านพันธะเคมี

6.5.5. อันตรกิริยาจากการหมุน (Spin Rotation Interaction)

เมื่อโมเลกุลที่มีสภาพชั่วเกิดการหมุนจะทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}_J$ ขึ้นได้ดังแสดงในรูปที่ 6.12 ในระหว่างที่โมเลกุลกำลังหมุนและเคลื่อนที่จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กกระเพื่อมและมีผลต่อกระบวนการการผ่อนคลายทาง NMR การหมุนของโมเลกุลลักษณะนี้สามารถแทนได้ด้วยเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม (J)

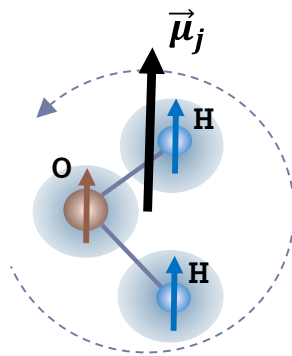
$$\mu_J = \left(\frac{e\hbar}{2M} \right) J \quad 6.22$$

เมื่อ M คือมวลโมเลกุล

ผลของโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}_J$ ต่อกระบวนการการผ่อนคลายทาง NMR สามารถเขียนเป็นโมเดลทางคณิตศาสตร์ได้เป็นดังสมการที่ 6.23 (Abragam, 1961)

$$R_1 = \frac{2\pi I kT}{h^2} C^2 \tau_J \quad 6.23$$

โดยที่ C คือ ค่าคงตัวคู่ควบการหมุน (Rotation coupling constant) และ τ_J คือ เวลาสหสัมพันธ์โมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum correlation time)



รูปที่ 6.12 การหมุนของโมเลกุลที่มีสภาพชั่วจะทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก

6.6. คำถามท้ายบทที่ 6

- 6.1. จงอธิบายความแตกต่างของการวัดสัญญาณ NMR ใน ของแข็ง ของเหลว และ แก๊ส
- 6.2. สนามแม่เหล็กกระเพื่อมคืออะไรและเกิดจากอะไร?
- 6.3. สนามแม่เหล็กกระเพื่อมส่งผลอย่างไรกับการผ่อนคลายทาง NMR?
- 6.4. อัตราการผ่อนคลาย คืออะไร?
- 6.5. ทอร์กของสนามแม่เหล็กกระเพื่อมในแต่ละแกนส่งผลอย่างไรกับค่าคงตัวการผ่อนคลายทาง NMR?
- 6.6. สนามแม่เหล็กสถิตที่ขึ้นในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กหลักส่งผลอย่างไรกับการผ่อนคลายทาง NMR?
- 6.7. ความถี่ของการเคลื่อนที่โมเลกุลมีส่วนเกี่ยวข้องกับการผ่อนคลายทาง NMR ได้อย่างไร?
- 6.8. เวลาสหสัมพันธ์และความถี่สหสัมพันธ์คืออะไร?
- 6.9. จากความสัมพันธ์สโตคส์-ไอสไตน์-เดอบายปริมาณทางฟิสิกส์อะไรบ้างที่มีผลต่อเวลาสหสัมพันธ์?
- 6.10. ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัมและฟังก์ชันสหสัมพันธ์คืออะไร?
- 6.11. ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 ขึ้นกับความเข้มข้นของสนามแม่เหล็กหลักที่ใช้ในการวัดอย่างไร?
- 6.12. อันตรกิริยาแม่เหล็กของนิวเคลียร์สปินมีอะไรบ้าง จงอธิบายอย่างคร่าวๆ

บทที่ 7. การประยุกต์ใช้งานการผ่อนคลาย

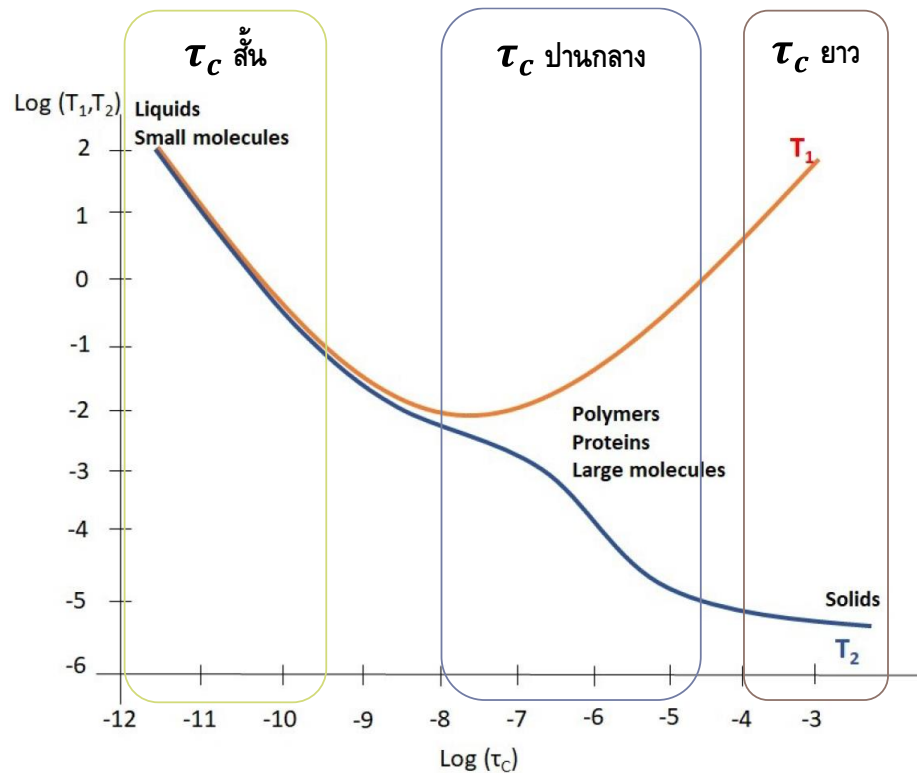
NMR (Applications of NMR Relaxation)

7.1. ความสัมพันธ์ของการผ่อนคลาย NMR และสมบัติทางกายภาพ (NMR Relaxation and Physical Properties Relation)

จากสมการที่ 6.10 ความสัมพันธ์สโตคส์-ไอสไตน์-เดอบาย เป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าเวลาสหสัมพันธ์ τ_c กับปริมาณทางฟิสิกส์ได้แก่ ขนาดโมเลกุล ความหนืด และ อุณหภูมิ ขนาดของโมเลกุลเป็นสมบัติเฉพาะของสารแต่ละชนิด ความหนืดเป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทั้งขนาดของโมเลกุลและอุณหภูมิ ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า ปริมาณทางฟิสิกส์ที่มีผลต่อค่าเวลาสหสัมพันธ์คือ ขนาดโมเลกุล และ อุณหภูมิ นั่นเอง กราฟในรูปที่ 7.1 แสดงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 กับค่าเวลาสหสัมพันธ์ตามสมการที่ 7.1 และ 7.2 ซึ่งสองสมการนี้เรียกว่าสมการ BBP (Bloembergen–Purcell–Pound) (Goldman, 1988) สมการ BBP ใช้อธิบายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 กับค่าเวลาสหสัมพันธ์โดยเป็นสมการที่สืบเนื่องมาจากอันตรกิริยาแม่เหล็กขั้วคู่-ขั้วคู่

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_c \left\{ \frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad 7.1$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_c \left\{ 3 + \frac{5}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad 7.2$$



รูปที่ 7.1 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 กับค่าเวลาสัมพันธ์ สำหรับระบบสปิน $1/2$ (ดัดแปลงจาก Besghini et al, 2019)

ทางด้านซ้ายของกราฟในรูปที่ 7.1 เป็นช่วงที่มีค่าเวลาสัมพันธ์สั้นซึ่งมักจะพบในสารตัวอย่างที่มีโมเลกุลขนาดเล็กหรือสารที่มีอุณหภูมิสูงอยู่ในสถานะของเหลว ส่วนทางด้านขวาของกราฟค่าเวลาสัมพันธ์ยาว ซึ่งมักจะพบในสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่หรืออาจจะเป็นสารที่อุณหภูมิต่ำหรืออยู่ในสถานะของแข็ง ในช่วงที่ค่าเวลาสัมพันธ์สั้น ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 จะมีค่าสูงและมีค่าใกล้เคียงกัน ค่าเวลาสัมพันธ์ยาวขึ้นค่า T_1 และ T_2 ของสารจะมีแนวโน้มลดลง จนเมื่อโมเลกุลมีขนาดโตขึ้นจนอยู่ในระดับของพอลิเมอร์(ค่าเวลาสัมพันธ์ปานกลาง) ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 จะมีจุดวกกลับ(จุดต่ำสุด) แล้วจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดของโมเลกุลหรืออุณหภูมิที่ลง เมื่ออุณหภูมิลดลงจนกระทั่งสารมีสถานะใกล้จะเป็นของแข็ง (ค่าเวลาสัมพันธ์สูง) ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 จะมีแนวโน้มที่ตรงข้ามกันคือ ค่าคงตัว T_1 จะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นส่วนค่าคงตัว T_2 กลับมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อสารมีสถานะเข้าใกล้ของแข็งค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย

คลาย T_1 จะยาวแต่ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 จะสั้นมากในระดับไมโครวินาที นั่นหมายความว่าในของแข็งระบบจะกลับเข้าสู่สมดุลช้า (T_1 ยาว) แต่สัญญาณ NMR จะสลายไปอย่างรวดเร็ว (T_2 สั้น) จนไม่สามารถวัดสัญญาณได้ด้วยวิธีทั่วไปคือวิธีพัลส์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากสองตัวแปรที่ได้กล่าวมานี้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นอีกดังจะได้อธิบายในหัวข้อถัดไป

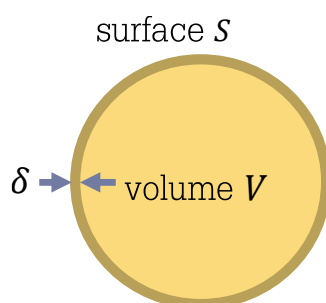
7.2. การผ่อนคลายทาง NMR ที่ขึ้นอยู่กับลักษณะเนื้อสาร (Texture Dependent of NMR Relaxation)

ลักษณะเนื้อสาร (Texture characteristics) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการผ่อนคลายทาง NMR ในเนื้อสารซึ่งเป็นสารอินทรีย์ (Organic materials) เราอาจจะแบ่งเนื้อสารออกเป็นสองส่วนคือ 1) ส่วนที่เป็นโครงสร้างที่เป็นของแข็งหรือสารกึ่งของแข็ง (Semi-solid) เช่น ไฟเบอร์ (Fiber) ซึ่งอาจเป็นโพรตีนหรือพอลิเมอร์ ทำหน้าที่เป็นตัวค้ำจุนโครงสร้างของเซลล์หรือของสาร 2) ของเหลวซึ่งอาจจะเป็นน้ำหรือน้ำมันหรืออย่างอื่นที่แทรกอยู่ในโครงสร้างของเซลล์ในสารตัวอย่าง เมื่อเราวัดสัญญาณ NMR ด้วยวิธีปกติ (วิธีพัลส์) เราจะไม่สามารถวัดสัญญาณของส่วนที่เป็นของแข็งหรือกึ่งของแข็งได้ เนื่องจากมีค่าเวลาการผ่อนคลาย T_2 ที่สั้นมากซึ่งสัญญาณ NMR ของของแข็งจะสลายตัวอย่างรวดเร็วในระดับไมโครวินาที ดังนั้นสัญญาณ NMR ที่วัดได้จึงเป็นของเหลวที่แทรกอยู่ในโครงสร้างเหล่านั้น และลักษณะของโครงสร้างเนื้อสารเหล่านี้ก็มีผลต่อค่าเวลาการผ่อนคลายทาง NMR การพิจารณาการผ่อนคลายในหัวข้อ 7.1 เป็นการพิจารณาแบบจุลภาค (ขนาดของโมเลกุล) ส่วนการพิจารณาในหัวข้อนี้จะเป็นการพิจารณาในสเกลที่ใหญ่ขึ้นหรือระดับมหภาค เมื่อพิจารณาตัวแปรระดับมหภาคที่สามารถส่งผลต่อกระบวนการการผ่อนคลายทาง NMR เราอาจจะแบ่งได้คร่าวๆ ดังต่อไปนี้

- ขนาดของรูพรุน (Porosity) ในตัวอย่างที่เป็น หิน ดิน ไม้ ฯลฯ
- ขนาดเซลล์ (Cell size) และโครงสร้างเนื้อเยื่อในตัวอย่างเนื้อเยื่อพืชหรือสัตว์
- การไหลและการแพร่ (Flow and diffusion) ที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่าง

- การแลกเปลี่ยนทางเคมี (Chemical exchange) ที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างและปัจจัยอื่นๆ

ในหัวข้อนี้เราจะกล่าวถึงรายละเอียดของเรื่องขนาดของรูพรุนและขนาดของเซลล์ที่มีผลต่อการผ่อนคลายทาง NMR และการวิเคราะห์ข้อมูลจากสัญญาณ NMR เพื่อเชื่อมโยงไปถึงสมบัติเหล่านี้พร้อมทั้งตัวอย่างการประยุกต์ใช้ในงานในหัวข้อที่ 7.3 ส่วนผลของการแลกเปลี่ยนทางเคมีจะไม่กล่าวถึงในหนังสือเล่มนี้เนื่องจากมีความซับซ้อนและรายละเอียดที่มากพอสมควร



รูปที่ 7.2 แผนภาพแสดงของเหลวในรูพรุนและของเหลวอีกส่วนหนึ่งที่ซึมอยู่ในผนังรูพรุน

ในปี ค.ศ. 1979 บราวน์สแตน์และทาร์ (Brownstein and Tarr, 1979) ได้เสนอทฤษฎีที่ใช้อธิบายความเชื่อมโยงของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายทาง NMR กับขนาดของรูพรุนหรือขนาดของเซลล์ดังรายละเอียดต่อไปนี้ เมื่อพิจารณาแผนภาพของรูพรุนหนึ่งอันดังแสดงในรูปที่ 7.2 เราสามารถแบ่งของเหลวที่อยู่ภายในโพรงของรูพรุนเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่อยู่ในช่องว่าง (Bulk volume) และส่วนที่ซึมอยู่ในผิว ดังนี้

1) ของเหลวส่วนที่อยู่ในช่องว่างของรูพรุนให้มีปริมาตรเป็น V โมเลกุลของของเหลวในส่วนนี้จะสามารถเคลื่อนที่ได้คล่องตัวมากกว่าส่วนที่สองจึงมีค่าเวลาสหสัมพันธ์ที่สั้นกว่าส่วนที่สอง จากแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ซึ่งอธิบายในหัวข้อที่ 7.1 จึงสรุปได้ว่าของเหลวส่วนที่อยู่ในช่องว่างของรูพรุนจะต้องมีค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายยาวกว่าของเหลวในส่วนที่สอง

2) ของเหลวส่วนที่ซึมอยู่ในผิวของรูพรุน ให้พื้นที่ผิวของรูพรุนทั้งหมดเป็น S และชั้นความหนาที่ของเหลวซึมอยู่ คือ δ ตรงกันข้ามกับของเหลวที่อยู่ในช่องว่างของรูพรุน โมเลกุล

ของของเหลวส่วนนี้จะเคลื่อนที่ได้ลำบากจึงทำให้ค่าเวลาสัมพันธ์ของของเหลวส่วนนี้มีค่ายาว ดังนั้น ของเหลวในส่วนนี้จึงมีค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายค่อนข้างสั้น

โดยสรุป คือ ของเหลวที่อยู่ในช่องว่างของรูพรุนจะมีค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายยาวกว่าของเหลวส่วนที่อยู่ในผนังของรูพรุน นอกจากของเหลวทั้งสองส่วนนี้แล้วอีกปัจจัยหนึ่งที่จะต้องพิจารณา คือ การแพร่ของของเหลวที่อยู่ในโพรง ดังนั้นเราอาจจะเขียนโมเดลของอัตราการผ่อนคลายทาง NMR รวมของระบบ R_{total} ได้ดังสมการที่ 7.3

$$R_{total} = R_{sur} + R_{Vol} + R_{Diff} \quad 7.3$$

โดยที่ R_{sur} คือ อัตราการผ่อนคลาย NMR ของของเหลวที่ซึมอยู่ในผนังรูพรุน R_{Vol} คืออัตราการผ่อนคลาย NMR ของของเหลวที่อยู่ในช่องว่างของรูพรุน และ R_{Diff} คืออัตราการผ่อนคลาย NMR ที่เกิดจากการแพร่ของของเหลวที่อยู่ในโพรงของรูพรุน ให้ V_{total} คือปริมาตรรวมของของเหลวทั้งสองส่วน ปริมาตรของของเหลวในส่วนที่ซึมอยู่ในผิวของรูพรุนหาได้จากผลคูณของพื้นที่ผิวรูพรุนและความหนาของชั้นของเหลว $V_s = S\delta$ และปริมาตรของของเหลวที่อยู่ในโพรงของรูพรุนหาได้จาก $V = V_{total} - V_s$ เมื่อคิดสัดส่วนโดยปริมาตร (volume fractions) ของของเหลวทั้งสองส่วนจะได้ดังสมการที่ 7.4 และ 7.5 ตามลำดับ

$$\frac{V_s}{V_{total}} = \frac{S\delta}{V_{total}} \approx \frac{S\delta}{V} \quad 7.4$$

$$\frac{V}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_s}{V_{total}} = 1 - \frac{V_s}{V_{total}} \approx 1 - \frac{S\delta}{V} \quad 7.5$$

สมการที่ 7.4 และ 7.5 ใช้การประมาณค่า $V_{total} \approx V$ เนื่องจากถือว่าปริมาณของเหลวที่ซึมอยู่ในเนื้อผิวของรูพรุนมีจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับของเหลวที่อยู่ในโพรงของรูพรุน ให้ T_{1B} และ T_{2B} คือ ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามยาวและตามขวางของของเหลวที่อยู่ในโพรงตามลำดับ และให้ T_{1s} และ T_{2s} คือค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามยาวและตามขวางของของเหลวที่ซึมอยู่ในผนังของรูพรุนตามลำดับ เมื่อแทนค่าในสมการที่ 7.3 จะได้อัตรา

การผ่อนคลายตามยาวและตามขวางรวมของระบบ (ใช้สัดส่วนโดยปริมาตรเป็นตัวคูณ) ดังสมการที่ 7.6 และ 7.7

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \left(1 - \frac{S\delta}{V}\right) \frac{1}{T_{1B}} + \left(\frac{S\delta}{V}\right) \frac{1}{T_{1S}} + D \frac{(\gamma G t_E)^2}{12} \quad 7.6$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} = \left(1 - \frac{S\delta}{V}\right) \frac{1}{T_{2B}} + \left(\frac{S\delta}{V}\right) \frac{1}{T_{2S}} + D \frac{(\gamma G t_E)^2}{12} \quad 7.7$$

เทอมที่สามทางด้านขวามือของสมการที่ 7.6 และ 7.7 เป็นอัตราการผ่อนคลายที่เกิดจากการแพร่ของของเหลวซึ่งจะวัดได้ก็ต่อเมื่อต้องใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (ซึ่งจะได้อธิบายต่อไปในหัวข้อที่ 7.5) โดยที่ D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) และ t_E คือ เวลาการก้อง (echo time) ถ้าการวัดสัญญาณ NMR ไม่มีสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ก็จะไม่เห็นผลของการแพร่ ดังนั้น เทอมการแพร่ในสมการทั้งสองจะต้องตัดทิ้งออกไป สมมติว่าปริมาณของของเหลวที่อยู่ในโพรงมีมากกว่าของเหลวที่ซึมอยู่ที่ผิวมาก $V \gg \delta S$ จะได้สัดส่วนโดยปริมาตรของของเหลวที่อยู่ในโพรงประมาณได้เป็น $\left(1 - \frac{\delta S}{V}\right) \approx 1$ และให้ $\rho_1 = \frac{\delta}{T_{1S}}$ และ $\rho_2 = \frac{\delta}{T_{2S}}$ สมการที่ 7.6 และ 7.7 สามารถประมาณได้เป็นดังสมการที่ 7.8 และ 7.9

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{\rho_1 S}{V} \quad 7.8$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{\rho_2 S}{V} \quad 7.9$$

โดยที่ ρ_1 และ ρ_2 เป็นค่าคงตัวการเทียบมาตรฐาน (calibration constants)

T_{1B} และ T_{2B} ถือว่าเป็นค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามยาวและตามขวางของของเหลวซึ่งวัดโดยใส่ของเหลวในหลอดทดลองซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีค้ายาวกว่าที่จะวัดได้จากของเหลวที่แทรกอยู่ในโครงสร้างของรูพรุน ($T_{1B} \gg T_1$ และ $T_{2B} \gg T_2$) ซึ่งเราสามารถประมาณค่าสมการที่ 7.8 และ 7.9 ได้อีกครั้งเป็นสมการที่ 7.10 และ 7.11 ตามลำดับ

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\rho_1 S}{V} \quad 7.10$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\rho_2 S}{V} \quad 7.11$$

จากสมการที่ 7.10 และ 7.11 เราจะได้อัตราส่วนของปริมาตรต่อพื้นที่ผิวของรูพรุนเป็น

$$\frac{V}{S} = \rho_1 T_1 \propto T_1 \quad 7.12$$

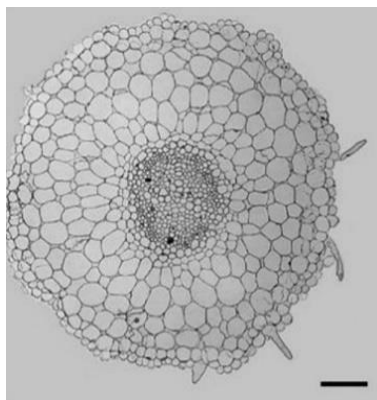
$$\frac{V}{S} = \rho_2 T_2 \propto T_2 \quad 7.13$$

จากสมการที่ 7.12 และ 7.13 จะเห็นว่าอัตราส่วนของปริมาตรต่อพื้นที่ผิวของรูพรุนจะเป็นสัดส่วนกับค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามยาวและตามขวาง อัตราส่วนของปริมาตรต่อพื้นที่ผิวของรูพรุนจะเป็นตัวบ่งบอกถึงขนาดของรูพรุนว่ามีขนาดเล็กหรือขนาดใหญ่ รูพรุนที่มีขนาดเล็กจะมีอัตราส่วนของปริมาตรต่อพื้นที่ผิวดำส่วนรูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะมีอัตราส่วนของปริมาตรต่อพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นทฤษฎีของบราวน์สเตนน์และทาร์จึงเป็นช่องทางที่จะทำให้เราสามารถวัดการกระจายของขนาดของรูพรุนในสารตัวอย่างได้ด้วยวิธีการทาง NMR ซึ่งเป็นการวัดที่ไม่ต้องทำลายสารตัวอย่าง (Non-invasive measurement)

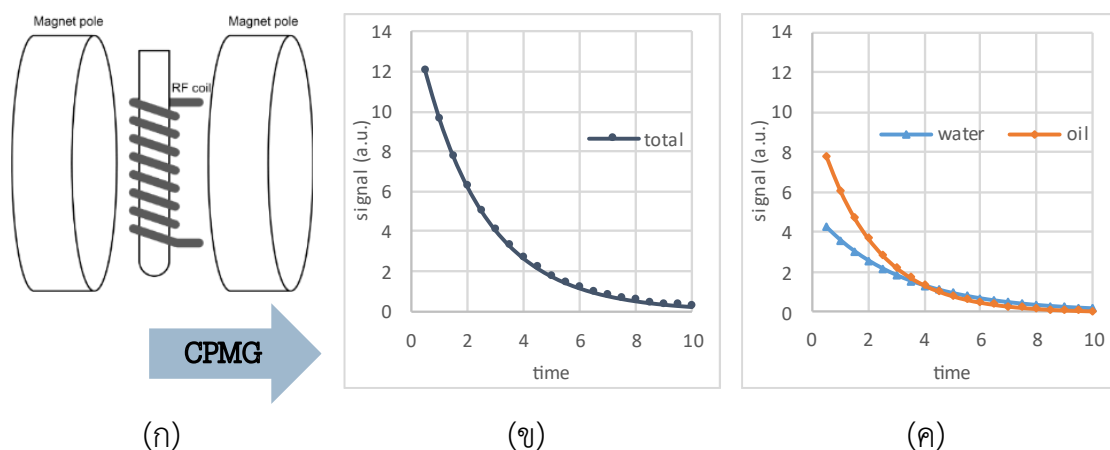
7.3. การผ่อนคลายพหุคูณ (Multiple Relaxations)

ในตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ในธรรมชาตินั้นจะมีโครงสร้างเช่นขนาดของเซลล์ ขนาดของรูพรุนที่หลากหลาย ซึ่งเซลล์หรือรูพรุนแต่ละขนาดก็ให้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายทาง NMR แตกต่างกัน สัญญาณ NMR ที่วัดได้จากตัวอย่างเหล่านี้จะประกอบด้วยค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายหลายค่า ซึ่งเรียกว่า **การผ่อนคลายพหุคูณ** ในทางทฤษฎีอาจกล่าวได้ว่าจำนวนค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายของการผ่อนคลายพหุคูณอาจมีจำนวนเป็นอนันต์ อย่างไรก็ตามค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายเหล่านี้จะรวมกันอยู่เป็นกลุ่มและมีค่าที่จำกัด พิจารณาตัวอย่างในรูปที่ 7.3 ภาพตัดขวางแสดงเซลล์ลำเลียงน้ำของลำต้นถั่ว ถ้ามองภาพโดยรวมจะพบว่ามีขนาดเซลล์อยู่ 2 กลุ่ม คือเซลล์ขนาดเล็กบริเวณตรงกลาง

และเซลล์ขนาดใหญ่ที่ล้อมรอบเซลล์ขนาดเล็กอยู่ ถ้าเราวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายทาง NMR ของลำต้นถั่วนี้ สิ่งที่เราควรจะพบก็คือ ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายควรมีอยู่ 2 กลุ่ม วิธีที่จะแยกกลุ่มของค่าเวลาการผ่อนคลายทั้ง 2 กลุ่มนี้สามารถทำได้ดังที่จะได้อธิบายต่อไป



รูปที่ 7.3 ภาพตัดขวางแสดงเซลล์ลำเลียงน้ำของลำต้นถั่วโดยรวมแล้วจะมีอยู่ 2 ขนาด (ดัดแปลงจาก Kollárová et al, 2012)



รูปที่ 7.4 การวัดสัญญาณการผ่อนคลาย NMR จะได้สัญญาณรวมของทั้งน้ำและน้ำมัน

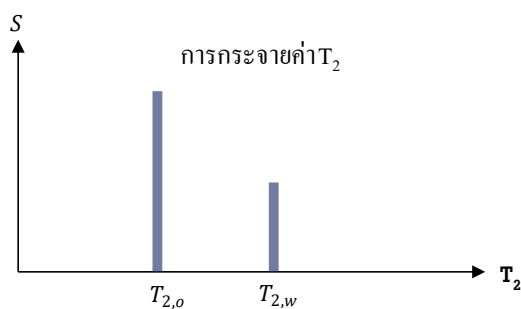
เพื่อให้เข้าใจกระบวนการในการแยกค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายที่รวมกันอยู่ขอ ยกตัวอย่างการวัดค่าการผ่อนคลายของน้ำผสมกับน้ำมันในหลอดทดลองดังรูปที่ 7.4(ก) โดย

ที่น้ำและน้ำมันจะแยกชั้นกันอยู่ สมมติว่าเราจะวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 โดยใช้ลำดับพัลส์ CPMG สัญญาณการผ่อนคลายที่วัดได้จะเป็นสัญญาณรวม S_{total} ของทั้งน้ำและน้ำมัน ดังกราฟในรูปที่ 7.4(ข) แต่ถ้าเราแยกน้ำและน้ำมันออกมาวัดค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_2 โดยใช้ลำดับพัลส์ CPMG ทีละอันจะได้สัญญาณการผ่อนคลายของน้ำ S_w และน้ำมัน S_o ดังกราฟในรูปที่ 7.4(ค) โดยสัญญาณการผ่อนคลายของน้ำและน้ำมันสามารถเขียนเป็นสมการ ได้ดังสมการที่ 7.14 และ 7.15

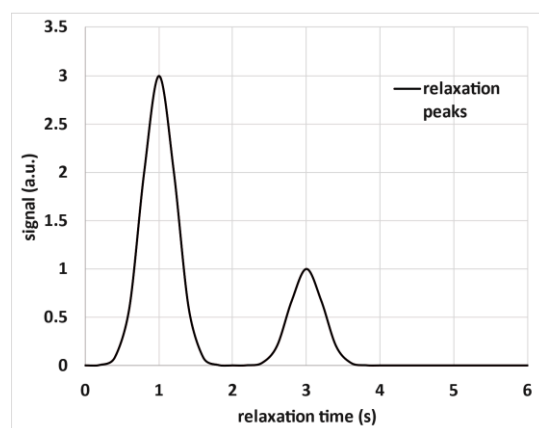
$$S_w = S_{0,w} e^{-\frac{t}{T_{2,w}}} \quad 7.14$$

$$S_o = S_{0,o} e^{-\frac{t}{T_{2,o}}} \quad 7.15$$

โดยที่ $S_{0,w}$ และ $S_{0,o}$ คือ แอมพลิจูดของสัญญาณของน้ำและน้ำมัน ส่วน $T_{2,w}$ และ $T_{2,o}$ คือ ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามขวางของน้ำและน้ำมันตามลำดับ และสัญญาณรวมก็คือ $S_{total} = S_w + S_o$ ถ้านำแอมพลิจูดของสัญญาณไปเขียนกราฟกับค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามขวางจะได้กราฟการกระจายค่า T_2 ดังแสดงในรูปที่ 7.5(ก) ถ้าในหลอดทดลองมีของเหลวอยู่จำนวน n ชนิดเราจะสามารถเขียนสัญญาณรวมของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายตามยาวและตามขวางซึ่งวัดจากลำดับพัลส์ IR และ CPMG ได้ดังสมการที่ 7.16 และ 7.17 ตามลำดับ



(ก)



(ข)

รูปที่ 7.5 จากระบบในรูปที่ 7.4 (ก) ในทางทฤษฎีจะได้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายสองค่า (ข) แต่เมื่อใช้วิธีการแปลงลาปลาซจะได้การกระจายที่มีพีคสองพีค

$$S_1(t) = \sum_{i=1}^n S_{01,i} \left(2 - e^{-\frac{t}{T_{1i}}} \right) \quad 7.16$$

$$S_2(t) = \sum_{i=1}^n S_{02,i} e^{-\frac{t}{T_{2i}}} \quad 7.17$$

สัญญาณการผ่อนคลายสมการที่ 7.16 และ 7.17 เรียกว่า การผ่อนคลายเลขชี้กำลังพหุคูณ (Multi-exponential relaxation) เนื่องจากในสารตัวอย่างที่เก็บมาจากธรรมชาติอาจจะประกอบด้วยค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายจำนวนเยอะมาก ($n \rightarrow \infty$) สมการที่ 7.16 และ 7.17 จะสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของการอินทิเกรตได้ดังนี้

$$S_1(t) = \int S_{01}(T_1) \left(2 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) dT_1 = \mathcal{L}[S_{01}(T_1)] \quad 7.18$$

$$S_2(t) = \int S_{02}(T_2) e^{-\frac{t}{T_2}} dT_2 = \mathcal{L}[S_{02}(T_2)] \quad 7.19$$

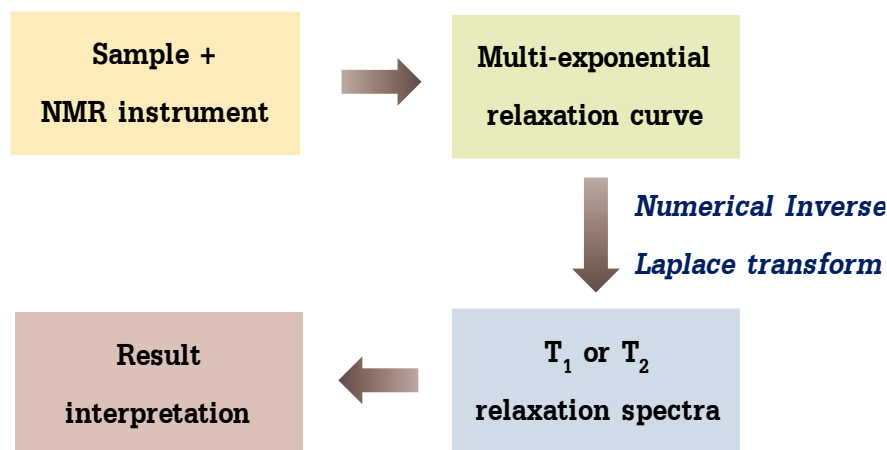
เราจะพบว่าเท่าที่จริงแล้วสมการที่ 7.18 และ 7.19 คือสมการการแปลงลาปลาซ $\mathcal{L}[S_{01}(T_1)]$ และ $\mathcal{L}[S_{02}(T_2)]$ สิ่งที่เราต้องการในที่นี่ก็คือฟังก์ชัน $S_{01}(T_1)$ และ $S_{02}(T_2)$ เป็นฟังก์ชันการกระจายค่า T_1 และ T_2 ซึ่งเรียกว่า **สเปกตรัม T_1 (T_1 spectrum)** และ **สเปกตรัม T_2 (T_2 spectrum)** ตามลำดับ ดังนั้นการหาฟังก์ชันการกระจายค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายจึงต้องหาค่ากลับโดยการแปลงผกผันลาปลาซของสัญญาณการผ่อนคลายที่วัดมาได้ด้วยสมการที่ 7.20 และ 7.21

$$S_{01}(T_1) = \mathcal{L}^{-1}[S_1(t)] \quad 7.20$$

$$S_{02}(T_2) = \mathcal{L}^{-1}[S_2(t)] \quad 7.21$$

เนื่องจากข้อมูลของสัญญาณการผ่อนคลาย $S_1(t)$ และ $S_2(t)$ นี้วัดมาได้นั้นอยู่ในรูปของข้อมูลแบบดิจิทัล (Digital data) ดังนั้นการแปลงผกผันลาปลาซที่ใช้กับสมการที่ 7.20 และ

7.21 จะต้องเป็นการแปลงผกผันลาปลาซเชิงตัวเลข (Numerical inverse Laplace transform) อัลกอริทึมการแปลงผกผันลาปลาซเชิงตัวเลขในปัจจุบันมีหลายอัลกอริทึม (Kuhlman, 2013) แต่อัลกอริทึมที่ได้รับความนิยมมากที่สุดพัฒนามาจากขั้นตอนวิธี (Algorithm) ที่มีชื่อว่า **CONTIN** ซึ่งพัฒนาโดย โพรเฟนเซอร์ (Provencher, 1982) รูปที่ 7.6 แสดงขั้นตอนการได้มาซึ่งสเปกตรัมเวลาการผ่อนคลายทาง NMR โดยวิธีการแปลงผกผันลาปลาซเชิงตัวเลข ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทนำการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR มีสองแบบ คือ การวิเคราะห์ในโดเมนความถี่และการวิเคราะห์ในโดเมนของเวลา ซึ่งการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ที่ได้กล่าวมาทั้งหมดในบทนี้เป็นการวิเคราะห์ในโดเมนของเวลา ความยุ่งยากของการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนของเวลา คือ การตีความผลของสเปกตรัมที่วัดได้ โดยพื้นฐานแล้วทฤษฎีที่นำไปใช้ในการอธิบายสเปกตรัมการผ่อนคลายคือ สมการ BBP และทฤษฎีของบราวน์สเตนน์และทาร์นันเอง การวิเคราะห์จะต้องรู้โครงสร้างภายในของสารตัวอย่างที่กำลังวิเคราะห์เป็นอย่างดีเพื่อนำทฤษฎีดังกล่าวไปเชื่อมโยงผลของสเปกตรัมกับสมบัติทางฟิสิกส์ของสารตัวอย่างนั้นได้อย่างถูกต้อง

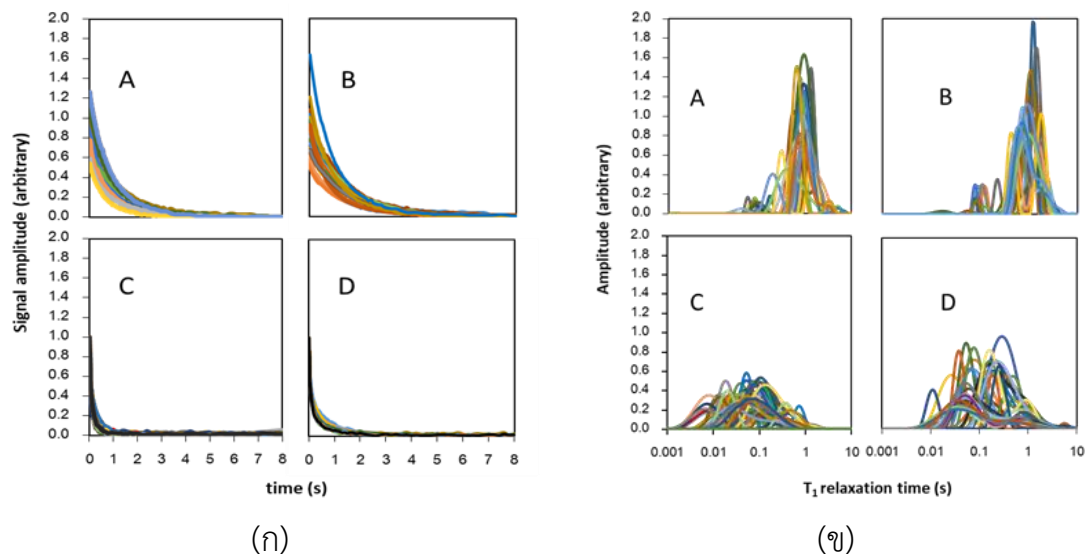


รูปที่ 7.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการได้มาซึ่งสเปกตรัมเวลาการผ่อนคลายทาง NMR

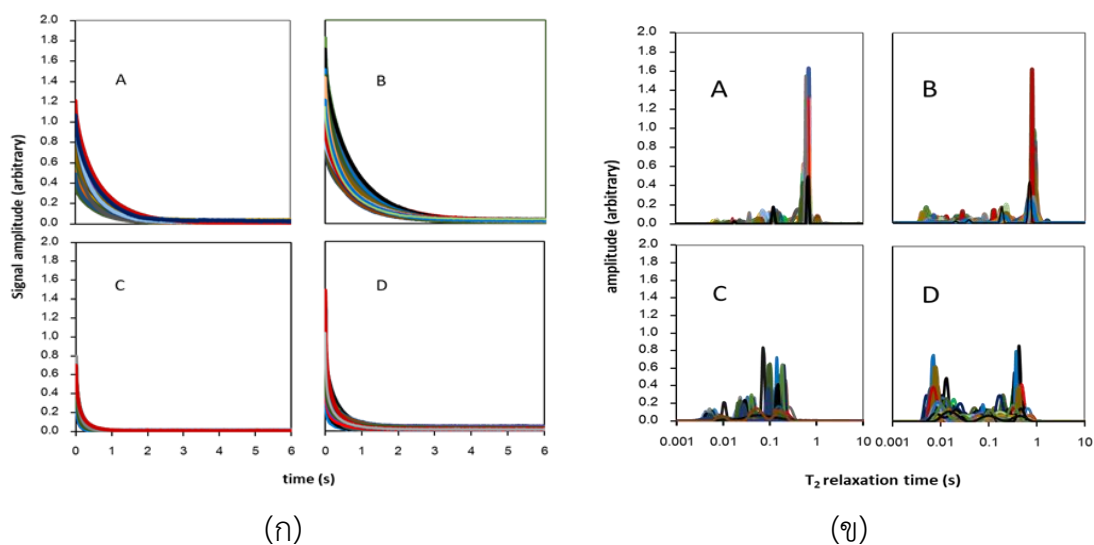
การวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนของเวลานั้นมีการประยุกต์ใช้งานทางด้านปิโตรเลียมอย่างแพร่หลายและเป็นระยะเวลาที่ยาวนานทั้งในด้านการสำรวจปิโตรเลียมและการตรวจวัดปฏิกิริยาเคมีในโรงกลั่นน้ำมัน ในด้านธรณีวิทยาก็มีการประยุกต์ใช้งานมาเป็น

ระยะเวลายาวนาน เช่น การศึกษาโครงสร้างของชั้นหิน ดิน หรือ น้ำแข็งขั้วโลก ในอดีต เครื่อง NMR ถือว่าเป็นเครื่องมือที่มีความละเอียดอ่อนและมีราคาแพงการใช้งานจึงมีการจำกัดอยู่ในสองด้านดังที่กล่าวมาเนื่องจากมีความคุ้มค่าต่อการใช้งาน แต่ในปัจจุบันด้วยพัฒนาการทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เป็นไปอย่างรวดเร็วทำให้วงจรอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความซับซ้อนและราคาแพงนั้นมีราคาถูกลงมากและหาซื้อในลักษณะของโมดูลอิเล็กทรอนิกส์สำเร็จรูป จึงทำให้นักวิจัยสามารถสร้างเครื่อง NMR สำหรับการวิเคราะห์สเปกตรัมในโดเมนของเวลาขึ้นมาใช้เองได้ในราคาที่ไม่แพง ดังเช่นตัวอย่างของเครื่อง NMR ที่กลุ่มวิจัยของผู้แต่งเองได้สร้างขึ้นมาเพื่อใช้งานที่สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น (Yubonmhat et al, 2019) จึงทำให้การประยุกต์ใช้งานการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนของเวลานั้นมีการใช้งานที่แพร่หลายมากขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมอาหารและยา เช่น การคัดแยกคุณภาพอาหารหรือผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร การตรวจสอบคุณภาพยา เป็นต้น

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานจะขอยกตัวอย่างการใช้การวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนของเวลาในการจำแนกเนื้อเยื่อของมังคุด (Chinwong and Saowadee, 2022) โดยมีจุดประสงค์เพื่อนำไปใช้ในการตรวจคัดแยกมังคุดที่มีเนื้อแก้วต่อไป ในการทดลองได้ทำการวัดสัญญาณการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ของเนื้อเยื่อ 4 ชนิด คือ เนื้อมังคุดปกติ (Normal Flesh) เนื้อมังคุดแก้ว (Translucent flesh) เปลือกมังคุด (Pericarp) และ เมล็ดมังคุด (Seed) โดยใช้ตัวอย่างเนื้อเยื่อแต่ละชนิด 20 ตัวอย่าง ในการประยุกต์ใช้งานจริงจะต้องวัดสัญญาณการผ่อนคลายจากมังคุดทั้งลูกซึ่งเราจะได้สัญญาณรวมของเนื้อเยื่อทั้งสี่นี้รวมกันมา ดังนั้นเราจำเป็นต้องรู้ลักษณะการผ่อนคลายทาง NMR ของเนื้อเยื่อแต่ละชนิดเสียก่อน ไมเช่นนั้นเราจะไม่สามารถจำแนกเนื้อเยื่อทั้ง 4 ชนิดนี้ออกจากกันได้เลย

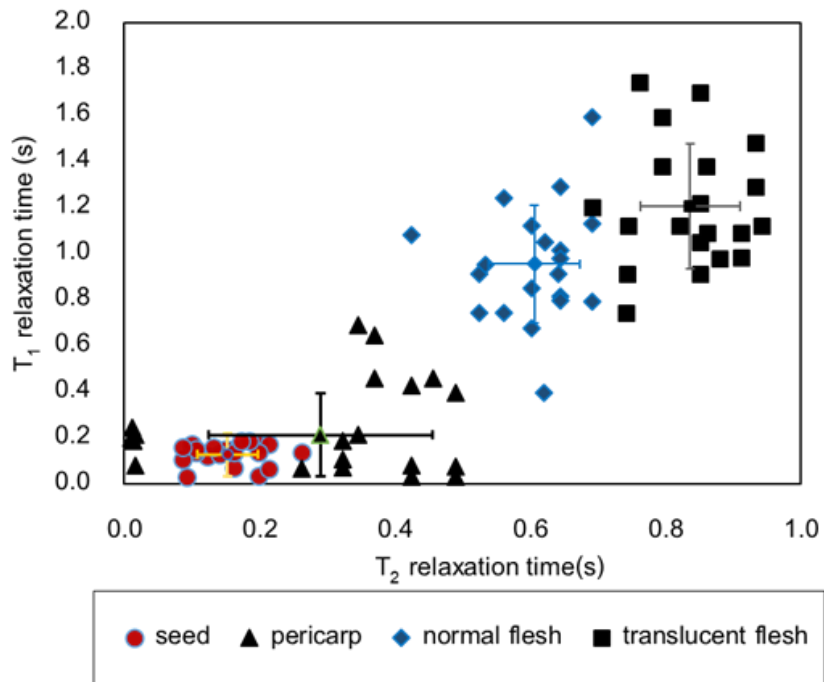


รูปที่ 7.7 (ก) สัญญาณการผ่อนคลาย T_1 ที่มีการดัดแปลงแล้วของ (A) เนื้อมังคุดปกติ (B) เนื้อมังคุดแก้ว (C) เมล็ดมังคุดและ (D) เปลือกมังคุดอย่างละ 20 ตัวอย่าง (ข) สเปกตรัมการผ่อนคลาย T_1 ของสัญญาณจากรูป (ก) เรียงตามลำดับ A ถึง D



รูปที่ 7.8 (ก) สัญญาณการผ่อนคลาย T_{22} ของ (A) เนื้อมังคุดปกติ (B) เนื้อมังคุดแก้ว (C) เมล็ดมังคุดและ (D) เปลือกมังคุดอย่างละ 20 ตัวอย่าง (ข) สเปกตรัมการผ่อนคลาย T_2 ของสัญญาณจากรูป (ก) เรียงตามลำดับ A ถึง D

รูปที่ 7.7(ก) เป็นสัญญาณการผ่อนคลายของเนื้อเยื่อทั้ง 4 ชนิดที่มีการแปลงให้อยู่ในรูปของการสลาย โดยแปลงมาจากสัญญาณที่วัดได้จากลำดับพัลส์ IR รูปที่ 7.7(ข) เป็นสเปกตรัมการผ่อนคลาย T_1 ของสัญญาณในรูปที่ 7.7(ก) ส่วนในรูปที่ 7.8(ก) เป็นสัญญาณการผ่อนคลายของเนื้อเยื่อทั้ง 4 ชนิดที่วัดได้จากลำดับพัลส์ CPMG รูปที่ 7.8(ข) เป็นสเปกตรัมการผ่อนคลาย T_2 ของสัญญาณในรูปที่ 7.8(ก) เมื่อนำเอาตำแหน่งของพีคหลักของแต่ละสเปกตรัมของแต่ละเนื้อเยื่อมาพล็อตเป็นการกระจายของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย จะได้ดังรูปที่ 7.9 ซึ่งพบว่าค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายของเมล็ดจะมีค่าสั้นที่สุดเนื่องจากเมล็ดพันธุ์เป็นส่วนที่แข็งที่สุดและมีโครงสร้างละเอียดที่สุดที่ให้น้ำแทรกอยู่ ส่วนของเปลือกจะมีค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายที่สูงกว่าเมล็ดแต่มีช่วงการกระจายที่กว้างมากครอบคลุมไปถึงบริเวณที่เป็นเมล็ด ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของเปลือกมังคุดนั้นมีความสลับซับซ้อนมีทั้งส่วนที่เป็นของแข็งและส่วนที่เป็นส่วนที่อ่อนนุ่ม จึงทำให้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายมีการกระจายตัวที่กว้าง ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายที่สูงถัดขึ้นมาเป็นของเนื้อเยื่อปกติและที่สูงที่สุดจะเป็นของมังคุดเนื้อแก้ว จากรูปที่ 7.9 การกระจายตัวของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลายของเนื้อเยื่อปกติและมังคุดเนื้อแก้วนั้นจะมีการซ้อนทับกันแค่บางส่วนซึ่งค่อนข้างน้อย แต่จากภาพรวมแล้ว เราสามารถขีดเส้นแบ่งระหว่างมังคุดเนื้อปกติและมังคุดเนื้อแก้วได้โดยลากเส้นตรงในแนวตั้งลงมาตัดแกน T_2 นั้นหมายความว่ามีความเป็นไปได้ที่เราจะสามารถใช้ตรวจจับมังคุดเนื้อแก้วได้จากการวัดสัญญาณของมังคุดทั้งผล และแยกเนื้อเยื่อทั้งสองโดยใช้ค่าเวลาการผ่อนคลายตามขวาง อย่างไรก็ตามจะต้องมีการทดลองวัดสัญญาณจากมังคุดทั้งลูกจริงๆ ว่าจะสามารถจำแนกและตรวจจับมังคุดเนื้อแก้วได้หรือไม่



รูปที่ 7.9 กราฟแสดงการกระจายของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ซึ่งวัดจากสเปกตรัมการผ่อนคลายในรูปที่ 7.7(ข) และ 7.8(ข) ของเนื้อเยื่อทั้ง 4 ชนิดของมังคุด

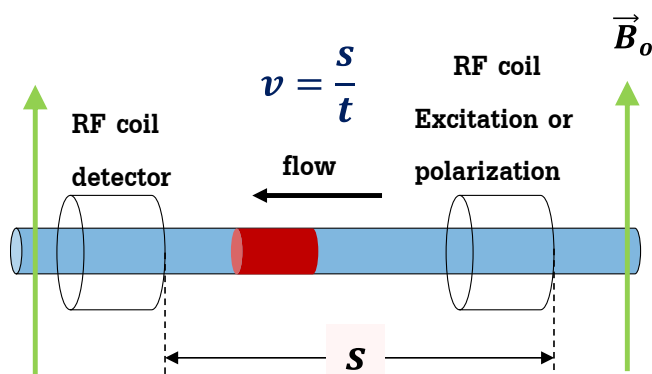
7.4. การวัดการไหลและการแพร่ (Flow And Diffusion Measurements)

7.4.1. การวัดการไหล (Flow measurement)

ในการวัดการไหลด้วยเทคนิค NMR จะมีอยู่ 2 แบบ คือ 1) แบบที่ใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ และ 2) แบบที่ไม่ใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ แบบที่ใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะเป็นเทคนิคที่มีความยุ่งยากกว่าและเครื่องมือมีความสลับซับซ้อนมากกว่าแต่ก็เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากกว่าและสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายกว่า เช่น การวัดอัตราเร็วของเลือดในเส้นเลือด เป็นต้น แบบที่ 2 ซึ่งไม่ใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์มีชื่อเรียกว่า เทคนิค **Time of flight (TOF)** โดยวิธีการนี้จะต้องใช้ขดลวด 2 อันพันรอบท่อที่ต้องการวัดอัตราการไหลดังแสดงในรูปที่ 7.10 ขดลวดที่อยู่ด้านปลายทางการไหล (ขดลวดด้านซ้ายมือ) จะเป็นขดลวดความถี่วิทยุทำหน้าที่ตรวจวัดสัญญาณ NMR ของของไหลในท่อ

ส่วนขดลวดที่อยู่ด้านต้นทางของการไหล (ขดลวดด้านขวามือ) อาจจะเป็นขดลวดวิทยุ หรือ ขดลวดโพลาไรเซชัน (Polarization coil) ถ้าสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ ครอบคลุมขดลวดทั้ง 2 ขดลวดต้นทางจะเป็นขดลวดวิทยุ ทำหน้าที่กระตุ้นแมกนีไทเซชันของของไหลโดยการให้พัลส์ 90 องศา เมื่อของไหลที่ถูกกระตุ้น (ส่วนสีแดงในรูปที่ 7.10) ไหลไปถึงขดลวดวิทยุปลายทางก็จะเหนี่ยวนำให้เกิดสัญญาณ NMR ในกรณีที่ให้สนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ ครอบคลุมเฉพาะขดลวดปลายทาง ขดลวดต้นทางจะเป็นขดลวดโพลาไรเซชัน ซึ่งจะทำหน้าที่จัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กของสปินของของไหลเพื่อให้เกิดแมกนีไทเซชันในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก เมื่อของไหลส่วนนี้ไหลเข้าไปในบริเวณของขดลวดปลายทางก็จะเกิดการหมุนควงและเหนี่ยวนำให้เกิดสัญญาณ NMR ขึ้น สมมติให้ระยะห่างระหว่างขดลวดทั้ง 2 อันเป็น s ดังรูปที่ 7.10 ให้ t คือเวลาตั้งแต่เริ่มกระตุ้นที่ขดลวดวิทยุอันที่ 1 จนกระทั่งเกิดสัญญาณที่ขดลวดวิทยุอันที่ 2 ได้ อัตราเร็วของการไหลสามารถหาได้จากสมการที่ 7.22

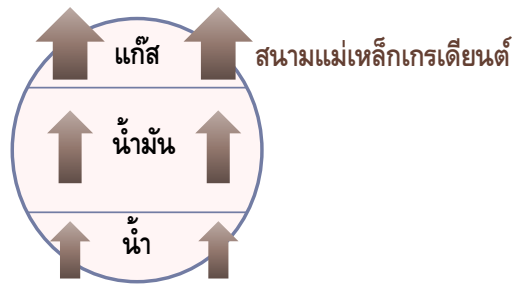
$$v = \frac{s}{t} \quad 7.22$$



รูปที่ 7.10 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือในการวัดการไหลด้วยเทคนิค TOF

การวัดอัตราการไหลด้วยเทคนิค TOF ถูกนำไปใช้ในการวัดอัตราการไหลของแก๊สในท่อส่งแก๊สอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมัน ของไหลที่อยู่ในท่อส่งแก๊สนั้นมี 3 อย่าง คือ 1) แก๊ส ซึ่งลอยอยู่ส่วนบนสุดของท่อ 2) น้ำมันเป็นส่วนที่อยู่ตรงกลางของท่อ และ 3) น้ำและโคลน อยู่ในส่วนล่างสุดของท่อ ดังแสดงในรูปที่ 7.11 นอกจากสนามแม่เหล็กหลัก $\vec{B}_0$ แล้วถ้าเราให้

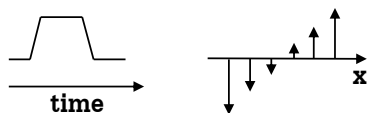
สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ร่วมด้วยดังในรูปที่ 7.11 จะทำให้ แก๊ส น้ำมัน และ น้ำ มีความถี่กำ
ทอนที่ไม่เท่ากัน เมื่อเราสามารถแยกวัดแต่ละความถี่ได้ เราจะสามารถวัดได้ทั้งอัตราการไหล
และปริมาณของของไหลทั้ง 3 ชนิดในท่อส่งน้ำมันได้



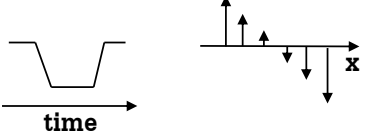
รูปที่ 7.11 ภาพตัดขวางของท่อส่งน้ำมันซึ่งภายในมีแก๊สอยู่ส่วนบน น้ำมันอยู่ตรงกลางและ
น้ำอยู่ส่วนล่าง

7.4.2. ผลของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (Effect of the magnetic gradient fields)

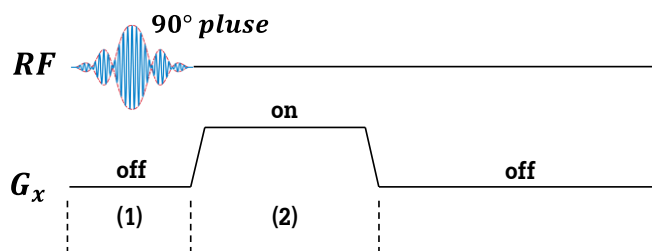
Positive gradient



Negative gradient



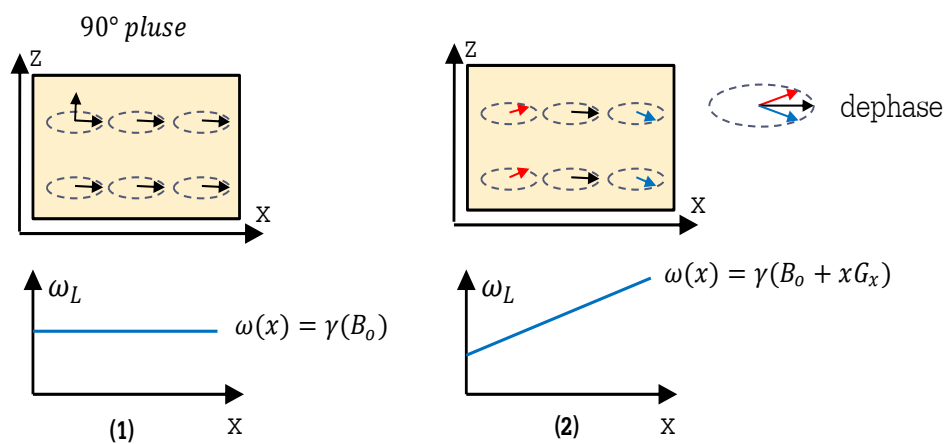
(ก)



(ข)

รูปที่ 7.12 (ข) แผนภาพแสดงลักษณะของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวกและสนามแม่เหล็ก
เกรเดียนต์ลบ (ข) แผนภาพแสดงสัญญาณลักษณะของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เมื่อเขียน
ในลำดับพัลส์

การวัดการแพร่จำเป็นต้องใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จึงจำเป็นต้องทำความเข้าใจผลของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ต่อสัญญาณ NMR ที่วัดได้ก่อน สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เป็นสนามแม่เหล็กที่มีขนาดเปลี่ยนแปลงกับตำแหน่งแบบเชิงเส้น สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์มีอยู่สองแบบคือ **สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวก (Positive gradient)** และ **สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ลบ (Negative gradient)** ดังในรูปที่ 7.12(ก) สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวกจะมีความชันของการเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็กตามตำแหน่งเป็นบวกส่วนของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ลบจะเป็นมีความชันเป็นลบ เมื่อต้องใช้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เราจะต้องเขียนสัญลักษณ์แสดงการเปิดปิดของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เพิ่มเข้าไปในลำดับพัลส์ดังแสดงในรูปที่ 7.12(ข) เส้นตรงที่อยู่ระดับกลางจะหมายถึงการปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ ส่วนของเส้นตรงที่อยู่สูงขึ้นจะหมายถึงการเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวกและส่วนของเส้นตรงอยู่ต่ำลงไปจะหมายถึงการเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ลบความสูงต่ำของเส้นตรงเหล่านี้จะบอกถึงความแรงของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ด้วย



รูปที่ 7.13 เหตุการณ์ที่ (1) คือการกระตุ้นระบบสปินด้วยพัลส์ 90 องศาและเหตุการณ์ที่ (2) การแตกเฟสของสปินเนื่องจากการเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์

จากลำดับพัลส์ในรูปที่ 7.12(ข) ซึ่งเริ่มด้วยการให้พัลส์ 90 องศาตามด้วยการเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวก ให้เหตุการณ์ที่ (1) คือการกระตุ้นระบบสปินด้วยการพัลส์ 90 องศาและเหตุการณ์ที่ (2) คือการเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวก ผลที่เกิดขึ้นกับแมกนิไทเซชันของสารตัวอย่างจะเป็นดังรูปที่ 7.13 ในรูปจะแบ่งแมกนิไทเซชันของตัวอย่างออกเป็น 6 บริเวณ การกระตุ้นระบบสปินด้วยพัลส์ 90 องศาทำให้เวกเตอร์แมกนิไทเซชันในแต่ละบริเวณของสารตัวอย่างหมุนลงมาอยู่บนระนาบ xy จากนั้นเมื่อเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะทำให้สปินในแต่ละบริเวณหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กหลักด้วยความถี่ที่ไม่เท่ากัน ผลที่ตามมาคือเกิดการแตกเฟสเนื่องจากสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวกทำให้สัญญาณ NMR สลายไปอย่างรวดเร็ว นั่นคือการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เป็นการบังคับให้เกิดการแตกเฟสซึ่งเป็นการแตกเฟสที่เราสามารถควบคุมได้

7.4.3. การก้องเกรเดียนต์ (Gradient Echo)

การวัดอัตราการแพร่ด้วยวิธีทาง NMR สามารถทำได้โดยการใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ เราได้กล่าวถึงผลของความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กต่อสัญญาณที่วัดได้จากลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นมาแล้วในหัวข้อ 4.3 ในหัวข้อนี้เราจะศึกษาผลของการแพร่ต่อสัญญาณที่วัดได้จากลำดับพัลส์นี้เมื่อให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์เข้าไปด้วย ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นสามารถเขียนให้อยู่ในรูปสัญลักษณ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ 7.23 โดยเริ่มจากการให้พัลส์ 90° แล้วปล่อยช่วงระยะเวลา τ จากนั้นจึงให้พัลส์ 180° ซ้ำหลายๆ ครั้งในทุกช่วงเวลา 2τ ซึ่งแต่ละครั้งจะเกิดการก้องของสัญญาณ NMR เมื่อเวลาผ่านไป τ หลังการให้พัลส์ 180°

$$90^\circ_x \rightarrow [\tau \rightarrow 180^\circ_x \rightarrow \tau \rightarrow Echo]_n \quad 7.23$$

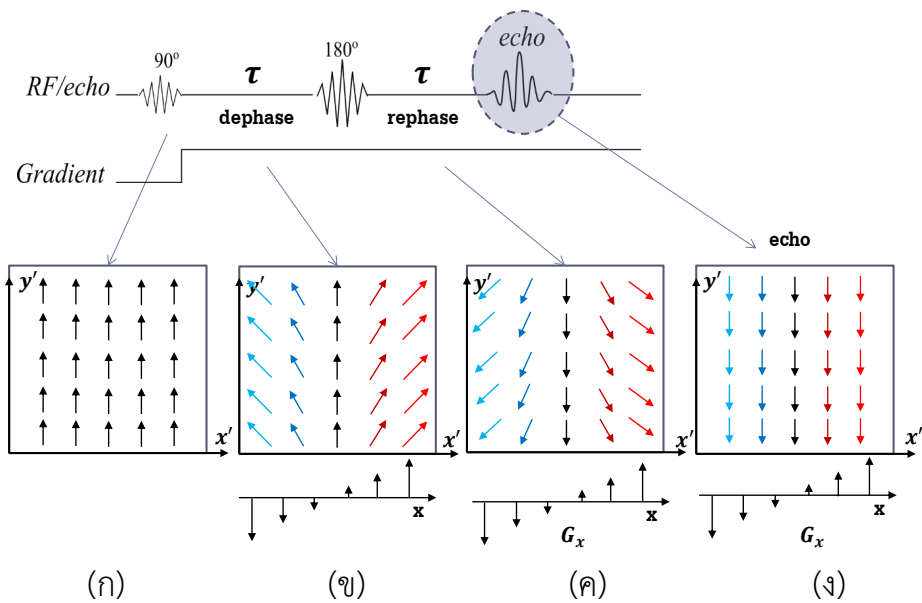
เมื่อ n คือจำนวนครั้งของการทำซ้ำหรือจำนวนของสัญญาณการก้องที่ต้องการ พิจารณาการเปลี่ยนแปลงของระบบสปินจากการให้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ (การก้องสปินของฮาห์น + สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์)

โดยจะแบ่งออกเป็นสองกรณีคือ กรณีแรกไม่มีการแพร่ในสารตัวอย่าง และ กรณีที่สองมีการแพร่ในสารตัวอย่าง

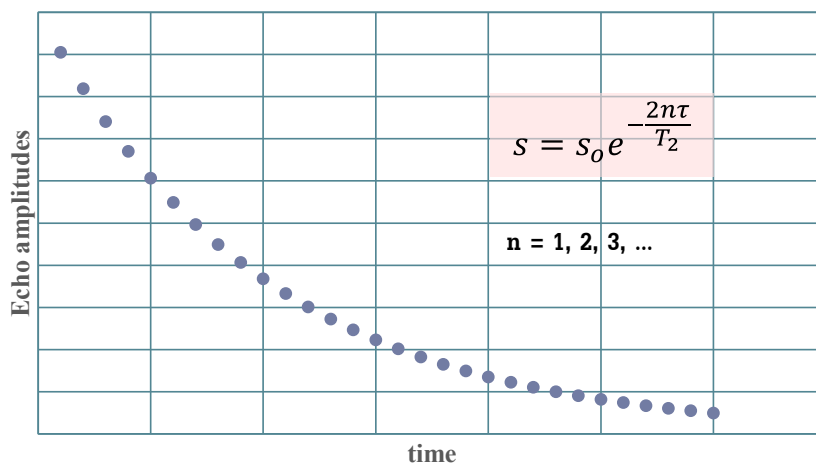
1. กรณีไม่มีการแพร่

สมมติว่าเราแบ่งบริเวณในเนื้อของสารตัวอย่างออกเป็น 25 บริเวณ (5x5) ดังแสดงในรูปที่ 7.14 เราจะพิจารณาเหตุการณ์ 4 เหตุการณ์ ในรูปที่ 7.14(ก)-(ค) ในกรอบอ้างอิงหมุนตั้งแต่การเริ่มให้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นไปจนถึงการเกิดการก้องของสัญญาณครั้งแรก สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์จะเริ่มเปิดหลังการให้พัลส์ 90° เป็นต้นไป สนามเกรเดียนต์ที่ใช้ในการวัดการแพร่จะต้องเป็นสนามเกรเดียนต์ที่อ่อนมาก (ความชันน้อย) จากรูปที่ 7.14 ให้แกน z ชี้ออกมานอกกระดาษ เมื่อกระตุ้นระบบสปินด้วยการให้พัลส์ 90° แมกนีไทเซชันย่อยในทั้ง 25 บริเวณจะหมุนลงมาถึงระนาบ $x'y'$ โดยจะชี้ไปในทิศ $+y'$ ดังเหตุการณ์ในรูปที่ 7.14(ก) หลังจากนั้นจึงเริ่มเปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ ในช่วงระยะเวลา τ แมกนีไทเซชันย่อยในแต่ละบริเวณจะเกิดการแตกเฟสดังเหตุการณ์ในรูปที่ 7.14(ข) เนื่องจากในแต่ละบริเวณได้รับสนามแม่เหล็กไม่เท่ากันจึงทำให้สัญญาณ NMR สลายตัวอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นจึงให้พัลส์ 180° ทำให้เกิดการกลับเฟสโดยแมกนีไทเซชันทุกบริเวณจะหมุนรอบแกน x' เป็นมุม 180° ดังเหตุการณ์ในรูปที่ 7.14(ค) เมื่อปล่อยระยะเวลาให้ผ่านไป τ ทิศทางของแมกนีไทเซชันทุกบริเวณจะกลับมามาตรงกันอีกครั้งคือชี้ในทิศ $-y'$ ทำให้สัญญาณ NMR โผล่กลับขึ้นมาใหม่อีกครั้ง เราเรียกสัญญาณนี้ว่า **การก้องเกรเดียนต์ (Gradient echo)** ดังรูปที่ 7.14(ง) และเมื่อเราให้พัลส์ 180° ซ้ำหลายครั้งก็จะได้สัญญาณการก้องเกรเดียนต์หลายอันโดยแต่ละอันจะมีขนาดลดลงไปเรื่อยๆ แบบเลขชี้กำลังด้วยค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 ดังแสดงในรูปที่ 7.15 ซึ่งสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ 7.24

$$s = s_0 e^{-\frac{2n\tau}{T_2}} \quad 7.24$$



รูปที่ 7.14 การให้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาร์นร่วมกับสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์กรณีไม่มีการแพร่ในสารตัวอย่าง



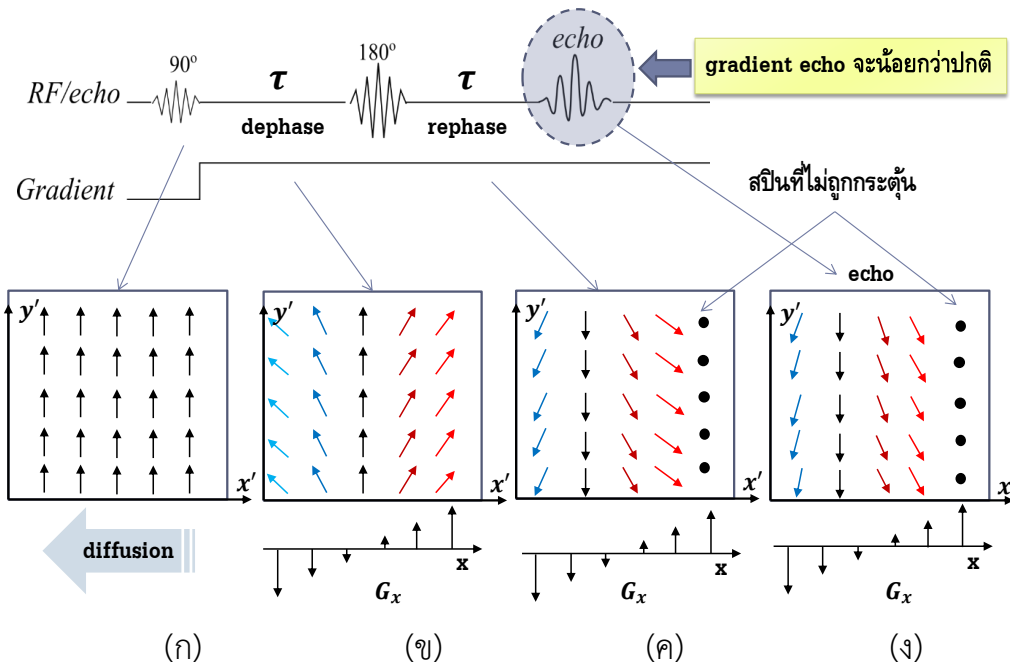
รูปที่ 7.15 การสลายแบบเลขชี้กำลังของการก้องเกรเดียนต์จากลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาร์นร่วมกับสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์

2. กรณีมีการแพร่

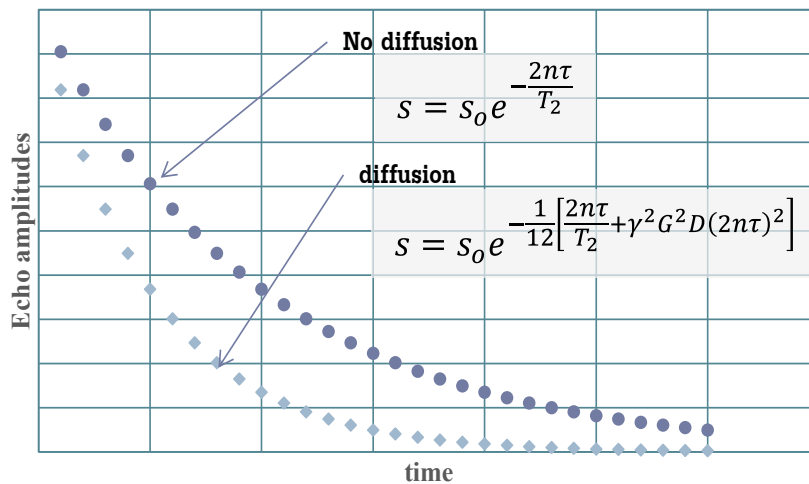
ในกรณีนี้ระบบทุกอย่างจะเหมือนกรณีที่ไม่มีการแพร่สิ่งที่แตกต่างกันก็คือ สมมติว่ามีการแพร่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างโดยให้การแพร่มีทิศไปทาง $-x$ ดังแสดงในรูปที่ 7.16 เราจะย้อนดูเหตุการณ์ทั้ง 4 เหตุการณ์ตั้งแต่การให้พัลส์ 90° เช่นเดียวกับตอนที่ไม่มี การแพร่ เหตุการณ์ในรูป 7.16(ก) หลังการให้พัลส์ 90° แมกนีไทเซชันย่อยในแต่ละ บริเวณจะหมุนลงมาที่ระนาบ $x'y'$ โดยจะชี้ไปในทิศ $+y'$ จากนั้นปล่อยระบบสปิน เป็นระยะเวลา τ แมกนีไทเซชันจะเกิดการแตกเฟสดังเหตุการณ์ในรูปที่ 7.16(ข) นอกจากเกิดการแตกเฟสแล้วระบบสปินก็มีการเลื่อนไปทาง $-x$ อย่างช้าๆ เนื่องจากการแพร่ หลังจากนั้นจึงให้พัลส์ 180° จะทำให้เกิดการกลับเฟสโดยแมกนี ไทเซชันทุกบริเวณจะหมุนรอบแกน x' เป็นมุม 180° ดังเหตุการณ์ในรูปที่ 7.16(ค) แต่เนื่องจากระบบมีการแพร่แมกนีไทเซชันส่วนหนึ่งจะหลุดออกไปนอกบริเวณที่เรา กำลังวัดสัญญาณทางด้าน $-x$ ในขณะที่แมกนีไทเซชันอีกส่วนหนึ่งที่ยังไม่เคยถูก กระตุ้นด้วยพัลส์ 90° จะไหลเข้ามาแทนที่ทางด้าน $+x$ โดยแมกนีไทเซชันที่ไหลเข้า มาแทนที่นี้ยังคงชี้ไปในทิศ $+z$ จึงไม่สามารถให้สัญญาณ NMR ได้ จากนั้นปล่อย ระยะเวลาไป τ สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ที่เปิดไว้ตลอดเวลาจะดึงแมกนีไทเซชันที่ถูก กลับเฟสเหล่านี้กลับมาชี้ในทิศเดียวกันอีกครั้ง แต่เนื่องจากแมกนีไทเซชันมีการเลื่อน ตำแหน่งเนื่องจากการแพร่ สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ที่ได้รับจึงไม่เท่าเดิมกับตอนแรก ที่เกิดการแตกเฟส จึงทำให้การกลับมารวมเฟสนั้นไม่สมบูรณ์ ผลที่ตามมาก็คือ **สัญญาณการก้องเกรเดียนต์ที่ได้จะมีขนาดลดลงเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มี การแพร่** ในกรณีมีการแพร่สมการที่ใช้อธิบายการสลายของสัญญาณการก้องเกรเดียนต์ที่วัด โดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาร์ทร่วมกับสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์สามารถ อธิบายได้ด้วยสมการที่ 7.25

$$S = S_0 e^{-\frac{1}{12} \left[\frac{2n\tau}{T_2} + \gamma^2 G^2 D (2n\tau)^2 \right]} \quad 7.25$$

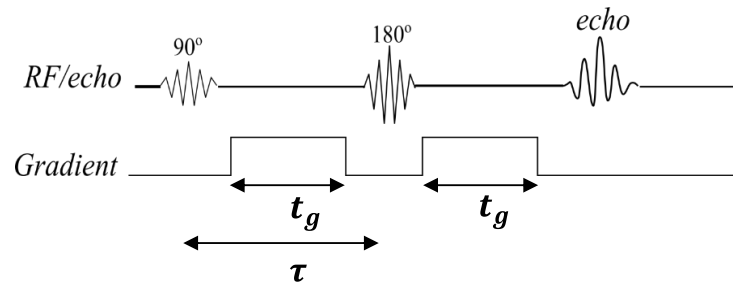
โดยที่ D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ต้องการวัด γ คือ ค่าอัตราส่วนไจโรแม่เหล็ก n คือ จำนวนเต็มและ G คือ ความแรงของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์



รูปที่ 7.16 การให้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์กรณีที่มีการแพร่ในสารตัวอย่าง



รูปที่ 7.17 กราฟเปรียบเทียบการสลายของสัญญาณการก้องเกรเดียนต์วัดโดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์กรณีที่ไม่มีการแพร่และกรณีที่มีการแพร่ในสารตัวอย่าง



รูปที่ 7.18 ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์คู่
สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

7.4.4. การวัดการแพร่ (Diffusion Measurement)

วิธีพื้นฐานสำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยเทคนิค NMR จะใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ที่เรียกว่า เกรเดียนต์คู่ (Bi-gradients) ดังแสดงในรูปที่ 7.18 ในทางปฏิบัติเราจะไม่เปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ในขณะที่ให้พัลส์ความถี่วิทยุ ดังนั้น ในหนึ่งวงจรของการเกิดการก้องเกรเดียนต์จึงต้องเปิด/ปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์สองครั้งโดยแต่ละครั้งจะเปิดเป็นระยะเวลา t_g ขั้นตอนในการวัดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต้องทำการวัดสัญญาณ NMR สองรอบแล้วเอามาหักล้างกันดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. วัดสัญญาณโดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นโดยที่ไม่เปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ เมื่อเราปิดสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ผลของการแตกเฟสและกลับมารวมเฟสที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากการแพร่จะไม่ปรากฏในสัญญาณที่เราวัด ให้สัญญาณนี้แทนด้วย S_N ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 7.26

$$S_N(n\tau) = s_0 e^{-\frac{1}{12} \left[\frac{2n\tau}{T_2} \right]} \quad 7.26$$

2. วัดสัญญาณโดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาห์นร่วมกับการให้สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์คู่ ให้สัญญาณที่วัดได้ในครั้งนี้เป็น S_C ซึ่งเป็นสัญญาณที่ได้รับผลกระทบจากการแพร่ในสารตัวอย่างทำให้ขนาดของสัญญาณนั้นลดลง สัญญาณที่ได้มีโมเดลทางคณิตศาสตร์ดังสมการที่ 7.27

$$S_G(n\tau) = S_o e^{-\frac{1}{12} \left[\frac{2n\tau}{T_2} + \gamma^2 G^2 D t_g^2 \left(\tau - \frac{t_g}{3} \right) \right]} \quad 7.27$$

3. นำสัญญาณทั้ง 2 มาหารกันเพื่อกำจัดเทอม T_2 แล้วจัดรูปใหม่จะได้ดังสมการที่ 7.28

$$\ln \left(\frac{S_G}{S_N} \right) = -\gamma^2 G^2 D t_g^2 \left(\tau - \frac{t_g}{3} \right) \quad 7.28$$

ซึ่งจะทำให้เราหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ D ได้ สิ่งที่เราวัดได้นี้จะเป็นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในหนึ่งมิติ ถ้าต้องการค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้สามมิติ จะต้องทำการทดลองวัดสัญญาณ 6 ครั้งให้ครบทั้งสามทิศทาง ในสามมิติค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่หาได้จะอยู่ในรูปของเทนเซอร์ (Tensor) เรียกว่า เทนเซอร์สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient tensor)

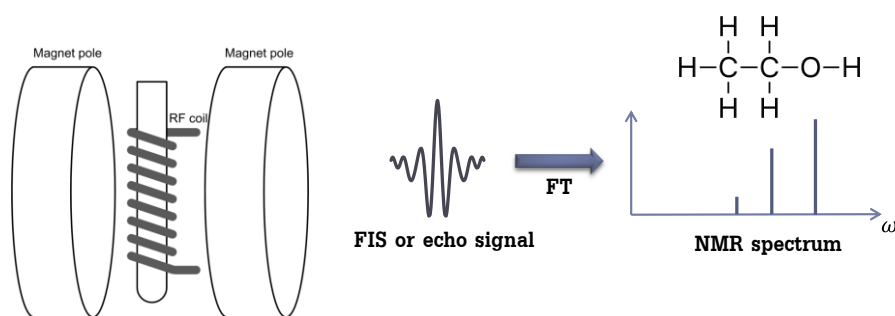
7.5. คำถามท้ายบทที่ 7

- 7.1. สมการ BBP คืออะไร?
- 7.2. เมื่อเวลาสหสัมพันธ์เพิ่มขึ้นค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 จะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอย่างไร?
- 7.3. จงอธิบายลักษณะของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ของสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กหรือของเหลวที่อุณหภูมิสูง
- 7.4. จงอธิบายลักษณะของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ของสารพอลิเมอร์หรือของเหลวที่อุณหภูมิ ปานกลาง
- 7.5. จงอธิบายลักษณะของค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 และ T_2 ของ ของแข็ง หรือสารที่อุณหภูมิต่ำที่มีสถานะใกล้เคียงกับของแข็ง
- 7.6. เมื่อมองในระดับมหภาคมีตัวแปรใดบ้างที่ส่งผลกับการผ่อนคลายทาง NMR?
- 7.7. หลักการของทฤษฎีบราวน์สแตนน์และทาร์ที่ใช้ในการอธิบายการผ่อนคลายทาง NMR คืออะไร?
- 7.8. เราสามารถวัดขนาดของรูพรุนในเนื้อสารด้วยวิธีการทาง NMR ได้อย่างไร?

- 7.9. ในระบบที่มีการผ่อนคลายทาง NMR แบบพหุภาคเราจะสามารถแยกองค์ประกอบเหล่านี้นอกจากกันได้อย่างไร?
- 7.10. การวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนของเวลามีความแตกต่างอย่างไรกับการวิเคราะห์ในโดเมนของความถี่?
- 7.11. จากตัวอย่างในการจำแนกเนื้อเยื่อของมังกุดในรูปที่ 7.9 เราควรใช้ค่าคงตัวเวลาการผ่อนคลาย T_1 หรือ T_2 ในการแยกและควรใช้ค่าประมาณเท่าใด?
- 7.12. จงอธิบายว่าจะสามารถแยกความเร็วการไหลของแก๊ส น้ำมัน และ น้ำ ในท่อส่งแก๊สด้วยวิธี NMR ได้อย่างไร?
- 7.13. การแพร่จะส่งผลต่อสัญญาณการก้องที่วัดโดยใช้ลำดับพัลส์การก้องสปินของฮาร์ทร่วมกับสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์อย่างไร?
- 7.14. จงอธิบายการวัดการแพร่ด้วยเทคนิค NMR อย่างคร่าวๆ

บทที่ 8. พื้นฐานของเคมีคัลชิฟต์ (Basic of Chemical Shift)

8.1. การค้นพบเคมีคัลชิฟต์ (Discovery of Chemical Shift)



รูปที่ 8.1 เครื่องมือและขั้นตอนพื้นฐานในการวัดสัญญาณและวิเคราะห์เคมีคัลชิฟต์

ความเป็นมาของการวิเคราะห์สเปกตรัม NMR ในโดเมนความถี่ที่เรียกว่าเคมีคัลชิฟต์ เริ่มต้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1951 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ อาร์โนลด์ (Arnold et al, 1951) ได้ตีพิมพ์บทความเกี่ยวกับสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของโปรตอนในเอทานอลและในน้ำ โดยใช้สนามแม่เหล็กที่มีความสม่ำเสมอสูงมาก เขาพบว่าเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงาน (Absorption lines) หรือเส้นเรโซแนนซ์ (Resonance lines) ของโปรตอนในเอทานอลซึ่งมีสามเส้นในขณะที่ของน้ำมีเพียงเส้นเดียว แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานทาง NMR มีความเชื่อมโยงกับโครงสร้างโมเลกุล ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของเอทานอลและโมเลกุลของน้ำนั้นมีโครงสร้างที่ต่างกัน การที่เส้นเรโซแนนซ์ของโปรตอนในเอทานอลมีการเลื่อนหรือแยกออกเป็นสามเส้นนั้นเรียกว่า เคมีคัลชิฟต์ นั่นเอง เนื่องจากเคมีคัลชิฟต์มีความเชื่อมโยงกับโครงสร้างโมเลกุลของสารจึงทำให้การวิเคราะห์

เคมีคัลชิฟต์กลายเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารอินทรีย์ และถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางทางด้านเคมีวิเคราะห์ นอกจากโปรตอนซึ่งเป็นนิวเคลียสของไฮโดรเจนแล้วการวิเคราะห์เคมีคัลชิฟต์ยังสามารถทำได้กับนิวเคลียสของไอโซโทปอื่นได้ด้วย เช่น ^{31}P ในสารอนินทรีย์ฟอสเฟต (Inorganic phosphate) ^{13}C และ ^{19}F ในสารที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเมแทบอลิซึม (Metabolism) ^{14}N และ ^{15}N ในแอมโมเนีย เป็นต้น รูปที่ 8.1 แสดงส่วนประกอบของเครื่องมือพื้นฐานและขั้นตอนพื้นฐานในการวัดสเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ โดยเริ่มจากการวัดสัญญาณ NMR (FID หรือ Echo) ของสารตัวอย่างในหลอดทดลองที่เตรียมมา จากนั้นนำสัญญาณที่ได้มาประมวลผลโดยใช้เครื่องมือทางคณิตศาสตร์ คือ การแปลงฟูริเยร์ เพื่อแปลงสัญญาณจากโดเมนเวลาให้เป็นโดเมนความถี่ ซึ่งจะได้สเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ นั่นเอง

8.2. เคมีคัลชิฟต์ (The Chemical Shift)

หมอกออิเล็กทรอนิกส์ คือกลไกสำคัญของการเกิดเคมีคัลชิฟต์ ในอะตอมนิวเคลียสจะถูกล้อมรอบด้วยกลุ่มหมอกออิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งจะบดบังสนามแม่เหล็กจากภายนอกที่จะเข้าไปถึงนิวเคลียสทำให้นิวเคลียสสัมผัสสนามแม่เหล็กได้น้อยกว่าปกติ ลักษณะหมอกออิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมอันหนึ่งจะเปลี่ยนไปเมื่ออยู่ในสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างออกไป นั่นคือเมื่ออะตอมไปอยู่ในโมเลกุลที่ต่างกันหรือโมเลกุลเดียวกันแต่ต่างตำแหน่งกันจะมีลักษณะของหมอกออิเล็กทรอนิกส์ที่ต่างกัน สำหรับอะตอมที่ใหญ่กว่า ไฮโดรเจนอิเล็กทรอนิกส์ในอามีลักษณะเหมือนเดิมแต่เวเลนซ์อิเล็กทรอนิกส์ (Valence electrons) ซึ่งไปสร้างพันธะกับอะตอมอื่นจะมีลักษณะของหมอกออิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนไปตามชนิดของพันธะในโมเลกุล หมายความว่าลักษณะการบดบังสนามแม่เหล็กภายนอกของหมอกออิเล็กทรอนิกส์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับพันธะเคมีในโมเลกุลได้ สมมติให้สนามแม่เหล็กรวมภายนอกมีขนาดเป็น B_0 และสนามแม่เหล็กที่ปรากฏต่อนิวเคลียสมีขนาดเป็น $B_{nucleus}$ จะได้ว่าความสัมพันธ์ของขนาดของสนามแม่เหล็กทั้งสองคือ

$$B_{nucleus} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad 8.1$$

โดยที่ σ คือ แฟกเตอร์บดบังซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่มีหน่วยมีค่าอยู่ในระดับ 10^{-5} การที่นิวเคลียสสัมผัสสนามแม่เหล็กได้แตกต่างกัน ผลที่ตามมาคือความถี่กำทอนของนิวเคลียส ($\omega_L = \gamma B$) จึงแตกต่างกันและเป็นที่มาของการเลื่อนของเส้นเรโซแนนซ์ การเลื่อนของเส้นเรโซแนนซ์นี้จะน้อยมากในระดับประมาณ 100 Hz (ขึ้นอยู่กับความเข้มของสนามแม่เหล็กหลักที่ใช้) ถ้าสนามแม่เหล็กที่ใช้มีความสม่ำเสมอไม่มากพอก็จะไม่สามารถสังเกตเห็นการเลื่อนของเส้นเรโซแนนซ์นี้ได้เลย (จะได้อธิบายโดยละเอียดอีกครั้งในหัวข้อถัดไป)

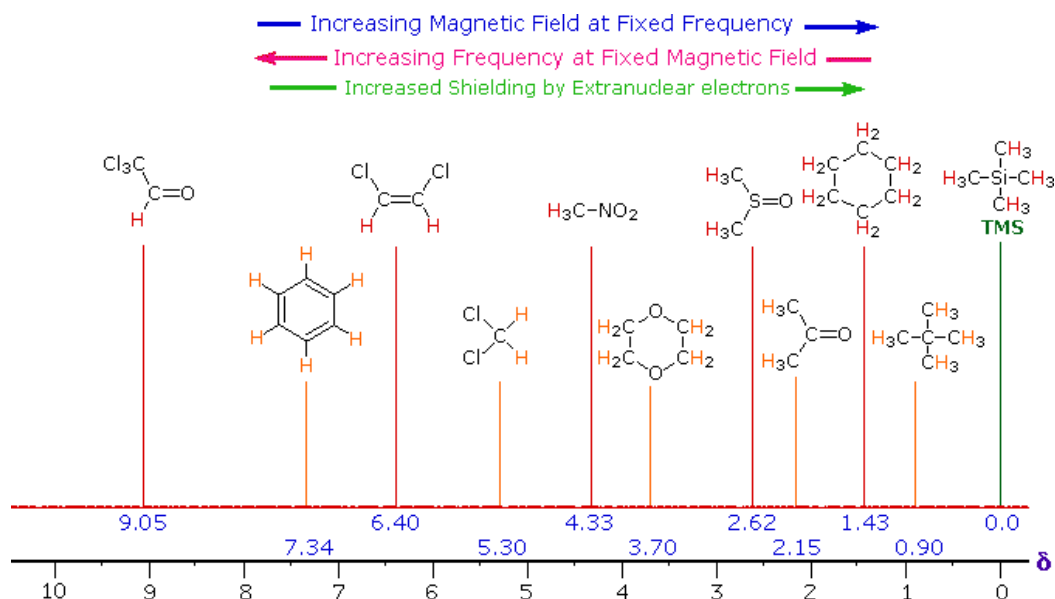
ในการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อนำไปวัดสัญญาณ NMR สำหรับการวิเคราะห์เคมีคัลซิฟต์จะต้องนำสารตัวอย่างไปอบเพื่อไล่น้ำออกให้หมดก่อนเนื่องจากสัญญาณ NMR ของน้ำที่อยู่ในโครงสร้างของสารตัวอย่างจะแรงกว่าสัญญาณ NMR ของโมเลกุลที่เราต้องการวัดเคมีคัลซิฟต์มากและมีการกระจายความถี่ที่กว้างมากเมื่อเทียบกับการเลื่อนของเส้นสเปกตรัมเรโซแนนซ์จึงทำให้สัญญาณที่เราต้องการนั้นถูกสัญญาณของน้ำกลบหมด แล้วนำตัวอย่างที่อบเรียบร้อยแล้วใส่ในหลอดทดลองซึ่งใส่สารที่เราจะใช้เป็นความถี่อ้างอิงผสมลงไป ด้วย สารอ้างอิงที่นิยมใช้สำหรับ ^1H ^{13}C และ ^{29}S ก็คือ tetramethylsilane หรือ TMS และสารอ้างอิงที่นิยมใช้สำหรับ ^{31}P ก็คือ กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) เป็นต้น สมบัติที่สำคัญของสารอ้างอิงคือต้องให้เส้นเรโซแนนซ์ที่แหลมคม (พิกแคบ) สำหรับ TMS มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ และมีโครงสร้างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 8.2 (ด้านขวามือสุด) เคมีคัลซิฟต์จะใช้สัญลักษณ์เป็น δ สามารถหาได้จากสมการที่ 8.2 และสมการที่ 8.3

$$\delta = \frac{(\omega_{\text{sample}} - \omega_{\text{ref}})}{\omega_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad \text{ppm} \quad 8.2$$

หรือ

$$\delta = \frac{(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{sample}})}{\sigma_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad \text{ppm} \quad 8.3$$

โดยที่ ω_{ref} คือ ความถี่กำทอนของนิวเคลียสอ้างอิง TMS และ ω_{sample} คือ ความถี่กำทอนของนิวเคลียสที่เราต้องการศึกษาในโมเลกุลของสารตัวอย่าง



รูปที่ 8.2 รูปแสดงพีคเคมีคัลชิฟต์ (^1H) ของ โมเลกุลชนิดต่างๆ โดยมีพีคของ TMS เป็นจุดอ้างอิง (ดัดแปลงจาก Reusch, 2013)

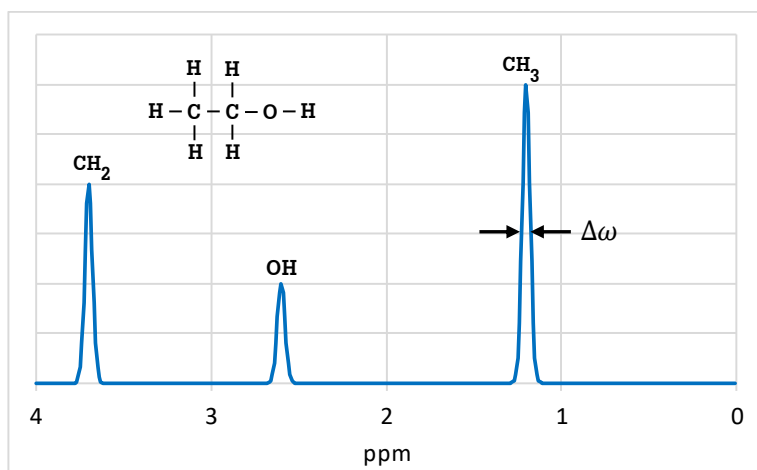
เมื่อพิจารณาการเลื่อนของความถี่กำหนด $\Delta\omega = \omega_{\text{sample}} - \omega_{\text{ref}} = \gamma B_0 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{sample}})$ พบว่าค่าเคมีคัลชิฟต์จะขึ้นกับความเข้มสนามแม่เหล็ก B_0 ซึ่งไม่เหมาะสมสำหรับเปรียบเทียบค่าที่วัดโดยใช้สนามแม่เหล็กหลักต่างกันจากเครื่อง NMR คนละเครื่อง ดังนั้นการรายงานค่าเคมีคัลชิฟต์จึงใช้หน่วย ppm ซึ่งเป็นปริมาณที่มีการทำให้เป็นปรกติ (Normalization) แล้ว ยกตัวอย่างการคำนวณค่าเคมีคัลชิฟต์ของของ ^1H ในโมเลกุล Neopentane (C_5H_{12}) ถ้าความถี่กำหนดของ TMS ที่สนามแม่เหล็กความเข้ม 7 T คือ 300 MHz และความถี่กำหนดของตัวอย่างที่เลื่อนไปจากความถี่ของ TMS คือ 300 Hz จะได้ค่าเคมีคัลชิฟต์คือ

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{ref}}} \times 10^6 = \frac{300}{300 \times 10^6} \times 10^6 = 1 \text{ ppm}$$

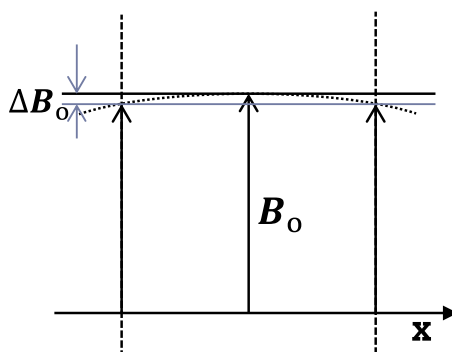
รูปที่ 8.2 แสดงค่า ^1H เคมีคัลชิฟต์ของสารตัวอย่าง 10 ชนิด ซึ่งโมเลกุลทั้ง 10 ชนิดนี้เหมือนกัน คือ ไฮโดรเจนในแต่ละโมเลกุลจะมีสิ่งแวดล้อมที่เหมือนกันทุกตัว นั่นคือไฮโดรเจนทุกตัวในโมเลกุลนั้นจะมีการเลื่อนของเส้นเรโซแนนซ์เท่ากันหมด จึงทำให้โมเลกุลเหล่านี้มีเส้นเรโซแนนซ์เพียงเส้นเดียว ในธรรมชาติมีโมเลกุลของสารจำนวนมากที่ให้พีคเคมี

คัลซิฟต์มากกว่าหนึ่งพีค เช่น เอทานอล ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) จะให้พีคเคมีคัลซิฟต์ 3 พีค ดังแสดงในรูปที่ 8.3 ข้อมูลเบื้องต้นที่เราได้จากทั้ง 3 พีค คือ

1. จำนวนพีคจะบอกถึงจำนวนกลุ่มหรือจำนวนแบบของสิ่งแวดล้อมหรือจำนวนแบบของพันธะเคมีของ ^1H ในโมเลกุลนั้นๆ เช่น ^1H ในเอทานอลจะมีพันธะเคมีที่ต่างกันอยู่สามแบบหรือสามกลุ่ม เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างโมเลกุลดังในรูปที่ 8.3 จะพบว่าทั้งสามกลุ่มได้แก่ CH_3 CH_2 และ OH
2. พื้นที่ใต้พีคบ่งบอกถึงจำนวน ^1H ของแต่ละกลุ่มสัดส่วนของกลุ่มพันธะเคมีสอดคล้องกับสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีคของ $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{OH} = 3 : 2 : 1$ เป็นต้น



รูปที่ 8.3 แสดงลักษณะสเปกตรัม NMR ^1H ของเอทานอลซึ่งประกอบด้วยพีค 3 พีค



รูปที่ 8.4 แสดงลักษณะโปรไฟล์ความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลักตามแนวแกน x

ข้อมูลเคมีคัลซิฟต์เหล่านี้สามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลเบื้องต้นได้ สเปกตรัม NMR ^1H นี้เรียกว่า เคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำ (ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทนำ) และจะมีสเปกตรัม NMR อีกแบบหนึ่งที่เรียกว่า เคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูง ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลที่ละเอียดมากขึ้นทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลได้แม่นยำมากขึ้น ข้อแตกต่างระหว่างสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ทั้งสองแบบก็คือความสม่ำเสมอและความแรงของสนามแม่เหล็กหลักที่ใช้ในการวัดสัญญาณ ในรูปที่ 8.4 แสดงลักษณะโปรไฟล์ (Profile) ความไม่เรียบของสนามแม่เหล็กตามแนวแกน x สมมติให้ในบริเวณที่เราใช้งานมีความแตกต่างของสนามแม่เหล็กเป็น ΔB_0 และมีความเข้มสนามแม่เหล็กสูงสุดเป็น B_0 ความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กมีนิยามเป็น

$$\delta B_0 = \frac{\Delta B_0}{B_0} \quad 8.4$$

ความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กจะส่งผลต่อความกว้างของพีดดังสมการที่ 8.5 (ดูรูปที่ 8.3 ประกอบ)

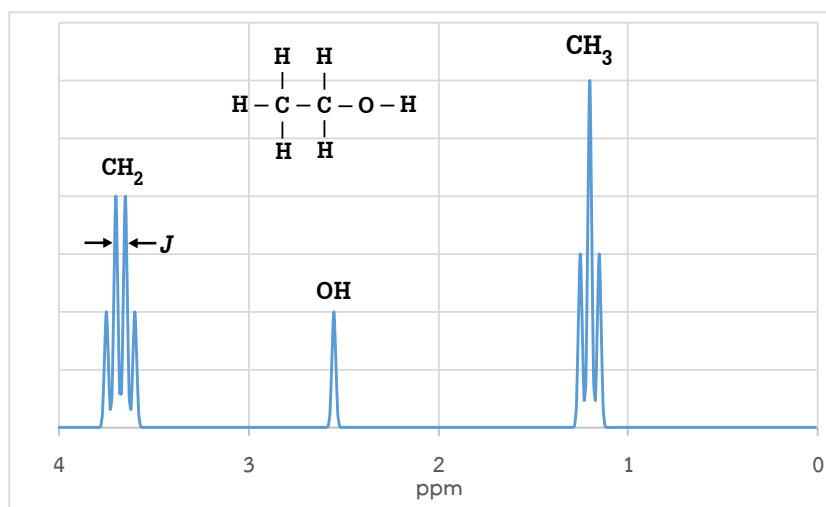
$$\Delta\omega = \gamma\Delta B_0 \quad 8.5$$

ถ้าสนามแม่เหล็กหลักมีความสม่ำเสมอต่ำจะทำให้พีดทั้งสามพีดในรูปที่ 8.3 กว้างมาก (Broad) และเนื่องจากพีดทั้งสามอยู่ชิดกันมากจึงอาจจะทำให้พีดทับกันสนิท ไม่สามารถแยกจากกันได้ โดยปกติแล้วสำหรับสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำ สนามแม่เหล็กหลักที่ใช้ต้องมีความสม่ำเสมอประมาณ $\delta B_0 \sim 10^{-7}$ (0.1 ppm) ส่วนสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูง สนามแม่เหล็กหลักที่ใช้ต้องมีความสม่ำเสมอประมาณ $\delta B_0 \sim 10^{-9}$ (0.001 ppm) เนื่องจากการปรับลดความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กเป็น ΔB_0 ในบริเวณที่เราใช้งานเป็นสิ่งที่ทำได้ยากมากและสุดท้ายก็จะมีข้อจำกัด ดังนั้นการเพิ่มความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กจึงทำได้โดยการเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็กหลัก B_0 หรือการเพิ่มความห่างของพีดนั่นเอง การจำแนกความละเอียดของสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์จึงอาจจำแนกได้จากความเข้มสนามแม่เหล็กหลักที่ใช้ กล่าวคือ สเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำจะใช้เวลา

เข้มของสนามแม่เหล็กต่ำกว่าประมาณ 7 T และสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูง จะต้องใช้ความเข้มของสนามแม่เหล็กสูงกว่า 7 T

8.3. การคู่ควบสปิน-สปินทางอ้อม (Indirect Spin-Spin Coupling)

สำหรับอันตรกิริยาแม่เหล็กการคู่ควบสปิน-สปินทางอ้อมนั้นได้กล่าวถึงมาก่อนหน้านี้แล้วในหัวข้อที่ 6.5.4 ซึ่งเป็นอันตรกิริยาการคู่ควบแบบสเกลาร์หรือการคู่ควบเจนนเอง การคู่ควบเจเป็นอันตรกิริยาแม่เหล็ก จากนิวเคลียสของอะตอมหนึ่งผ่านทางอิเล็กตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะไปยังนิวเคลียสของอีกอะตอมหนึ่งในโมเลกุล (Nucleus $\rightarrow$ binding electron $\rightarrow$ nucleus) ดังนั้น อันตรกิริยาแม่เหล็กนี้จึงเป็นอันตรกิริยาแม่เหล็กภายในโมเลกุล (Intramolecular interaction) ไม่ใช่ระหว่างโมเลกุล นอกจากนั้นยังเป็นอันตรกิริยาแม่เหล็กที่ไม่ขึ้นกับขนาดและทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอก (สนามแม่เหล็กหลัก) จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างว่าการคู่ควบสเกลาร์ แฟกเตอร์การบิดบัง σ ของหมอกอิเล็กตรอนเป็นกลไกทำให้เกิดการเลื่อนของเส้นเรโซแนนซ์ของเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำ ส่วนการควบคู่สปิน-สปินทางอ้อมเป็นอันตรกิริยาแม่เหล็กอันดับที่สองที่เป็นกลไกที่ทำให้เกิดสิ่งที่เรียกว่า **โครงสร้างไฮเปอร์ไฟน์ (Hyperfine structure)** ในสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูง



รูปที่ 8.5 ลักษณะของสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูงของเอทานอล

รูปที่ 8.5 แสดงลักษณะของสเปกตรัมสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูงของเอทานอลซึ่งมีฟิควอยู่สามกลุ่ม โดยแต่ละกลุ่มคือหนึ่งฟิควในสเปกตรัมสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำในรูปที่ 8.3 นั่นเอง ระยะหรือความถี่ของการเลื่อนและแยกออกจากกันของเส้นเรโซแนนซ์เนื่องจากการคู่ควบสปิน-สปินทางอ้อมจะเรียกว่า **ค่าเจ (J-value)** ซึ่งจะมีค่าประมาณ 1-18 Hz ขึ้นกับชนิดของพันธะเคมีของแต่ละโมเลกุล (ดูรูปที่ 8.5 ประกอบ) ส่วนจำนวนฟิควที่แยกออกมานั้นจะขึ้นอยู่กับการวางตำแหน่งของแต่ละกลุ่ม ^1H โดยที่อันตรกิริยาแม่เหล็กการคู่ควบสปิน-สปินทางอ้อมจะเกิดขึ้นเฉพาะกับกลุ่ม ^1H ที่อยู่ติดกันเท่านั้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

เพื่อที่จะให้เข้าใจอันตรกิริยาแม่เหล็กการคู่ควบสปิน-สปินและการเกิดฟิควย่อยจะขอยกตัวอย่างสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูงของไตรคลอโรอีเทน (Trichloroethane, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_3$) ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 8.6 ในรูปที่ 8.6(ก) คือสเปกตรัมเคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำซึ่งประกอบด้วยสองฟิควของกลุ่ม CH (ฟิควเล็กทางด้านซ้ายมือ) และ CH_2 (ฟิควใหญ่ทางด้านขวามือ) เมื่อพิจารณานิวเคลียร์สปินของ ^1H สองตัวในกลุ่ม CH_2 จะพบว่าสามารถจัดเรียงตัวได้ 4 แบบดังนี้

1. สปินขึ้น (spin up) ทั้งคู่ ดังรูปที่ 8.6(ข) จะส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH เลื่อนไปทางซ้าย
2. สปินลง (spin down) ทั้งคู่ ดังรูปที่ 8.6(ค) จะส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH เลื่อนไปทางขวา
3. สปินขึ้นและลง ดังรูปที่ 8.6(ง) จะไม่ส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH เลื่อน
4. สปินลงและขึ้น ดังรูปที่ 8.6(จ) จะไม่ส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH เลื่อน

สิ่งที่เกิดขึ้นก็คือฟิควของกลุ่ม CH จะถูกแยกออกเป็นสามฟิคว ทางซ้าย ทางขวา และ ที่เดิม ดังในรูปที่ 8.6(ข) โดยฟิควที่อยู่เดิมจะมีขนาดเป็นสองเท่าของฟิควทางซ้ายและฟิควทางขวา เนื่องจากฟิควที่อยู่ตรงกลางเกิดได้จากสองเงื่อนไข ในทางกลับกันเมื่อพิจารณานิวเคลียร์สปินของ ^1H ของกลุ่ม CH จะพบว่าสามารถจัดเรียงตัวได้ 2 แบบดังนี้

1. สปินขึ้น ดังรูปที่ 8.6(ฉ) จะส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH_2 เลื่อนไปทางขวา
2. สปินลง ดังรูปที่ 8.6(ช) จะส่งผลให้ฟิควของกลุ่ม CH_2 เลื่อนไปทางซ้าย

ดังนั้น ผลของนิวเคลียสสปิน ^1H ของกลุ่ม CH จึงทำให้พีคของกลุ่ม CH_2 แยกออกเป็นสองพีคทางซ้ายและทางขวา โดยทั้งสองพีคนี้จะมีขนาดเท่ากันตามจำนวนเงื่อนไขซึ่งมี 2 เงื่อนไข โดยอันตรกิริยาลักษณะนี้จะเกิดขึ้นเฉพาะกับกลุ่มฟังก์ชันที่อยู่ติดกันในโครงสร้างของโมเลกุลเท่านั้น ซึ่งทำให้เกิดการแยกของเส้นเรโซแนนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็ก การคู่ควบสปิน-สปินจะมีความสมมาตร (ซ้าย-ขวา) เสมอ พีคละเอียดที่แยกออกมาจากพีคหลักนี้เราเรียกว่า มัลติเพลต (Multiplet) เราสามารถทำนายหรือคำนวณจำนวนมัลติเพลต (จำนวนพีคย่อย) ที่เกิดจาก จำนวนนิวเคลียสของกลุ่มฟังก์ชันที่อยู่ติดกันได้จากหลักการที่อธิบายมาเบื้องต้นนี้ได้ดังสมการที่ 8.6

$$\text{Multiplet} = 2nS + 1 \quad 8.6$$

เมื่อ n คือ จำนวนนิวเคลียส ^1H ของกลุ่มฟังก์ชันที่อยู่ติดกัน และ S คือ ค่าสปินของนิวเคลียสที่กำลังพิจารณา เช่น สำหรับโปรตอน $S = 1/2$ การแยกของพีคเนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็กการควบคู่สปิน-สปิน เกิดขึ้นได้กับทั้งกลุ่มฟังก์ชันที่อยู่ทางด้านซ้ายและด้านขวา ดังนั้นกลุ่มฟังก์ชันที่อยู่ตรงกลางจึงมักจะมีการแยกออกสองรอบดังเช่นกลุ่มของพีคของเอทานอลที่อยู่ตรงกลางในรูปที่ 8.5 ซึ่งอาจจะสรุปการแยกของพีคของเอทานอลได้ดังนี้

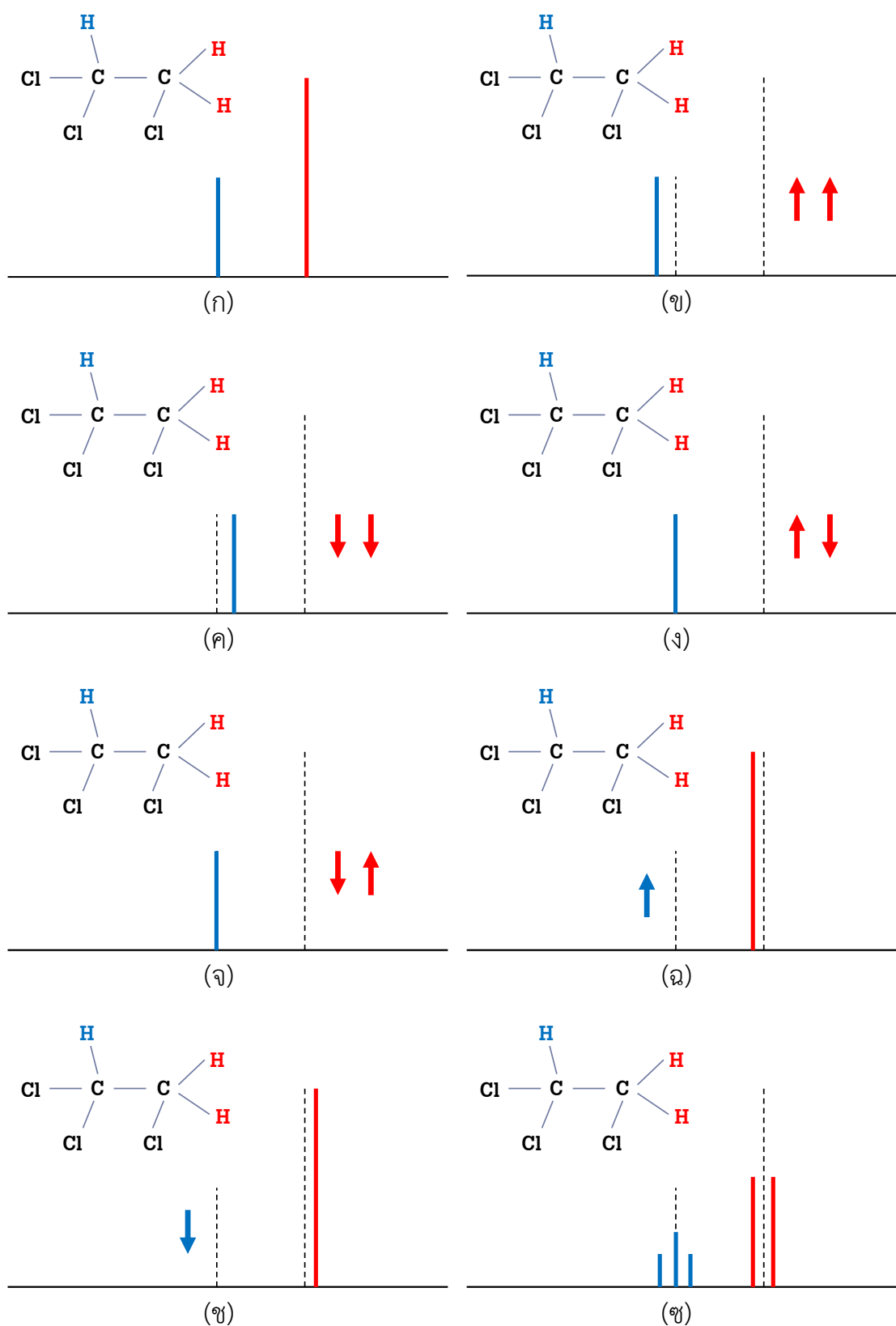
- การแยกของพีค CH_3 เนื่องจาก CH_2 ($S = 1/2$, $n = 2$)

$$\text{Multiplet} = 2nS + 1 = 2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 3$$

- การแยกของพีค CH_3 เนื่องจาก OH ไม่มี เนื่องจากไม่อยู่ติดกัน
- การแยกของพีค CH_2 เนื่องจาก CH_3 ($S = 1/2$, $n = 3$)

$$\text{Multiplet} = 2nS + 1 = 2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$$

- การแยกของพีค CH_2 เนื่องจาก OH และการแยกของพีค OH เนื่องจาก CH_2 ไม่มี ซึ่งเป็นกรณีพิเศษเนื่องจากออกซิเจน O เป็นบัฟเฟอร์ (Buffer) ของโมเมนต์แม่เหล็กไม่ให้ส่งผ่านไปได้



รูปที่ 8.6 แยกออกของเส้นเรโซแนนซ์เนื่องจากอันตรกิริยาแม่เหล็กการคู่ควบสปิน-สปินซึ่งเป็นที่มาของสเปกตรัมเคมีคลิฟต์ความละเอียดสูงของไทรคลอโรอีเทน

8.4. คำถามท้ายบทที่ 8

- 8.1. เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงาน NMR ของเอทานอลและน้ำต่างกันอย่างไร?
- 8.2. จงอธิบายการวัดสัญญาณและวิเคราะห์เคมีคัลชิฟต์อย่างคร่าวๆ
- 8.3. หมอกอิเล็กทรอนิกส์ทำให้เกิดเคมีคัลชิฟต์ได้อย่างไร?
- 8.4. ด้วยเหตุผลและความเหมาะสมอันใดที่ทำให้เคมีคัลชิฟต์ควรมีหน่วยเป็น ppm?
- 8.5. สารอ้างอิงที่ใช้ในการวัดสัญญาณเคมีคัลชิฟต์ควรมีสมบัติอย่างไร?
- 8.6. ทำไมต้องอบไล่น้ำออกจากสารตัวอย่างก่อนที่จะวัดสัญญาณเคมีคัลชิฟต์?
- 8.7. ทำไมการวัดสัญญาณเคมีคัลชิฟต์ถึงต้องใช้สนามแม่เหล็กที่มีความสม่ำเสมอสูงมาก?
- 8.8. เราได้ข้อมูลของโครงสร้างโมเลกุลอะไรบ้างจากสเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ความละเอียดต่ำ?
- 8.9. เราได้ข้อมูลของโครงสร้างโมเลกุลอะไรบ้างจากสเปกตรัมเคมีคัลชิฟต์ความละเอียดสูง?
- 8.10. จงอธิบายการเกิดมัลติเพลต

บรรณานุกรม

- Abragam A, (1961), “The principle of nuclear magnetism”, Oxford: Oxford Univ. press.
- Arnold JT, Dharmatti SS and Packard ME, (1951), j. Chem. Phys. 19, 507.
- Besghini D, Mauri M and Simonutti R, (2019), Time Domain NMR in Polymer Science: From the Laboratory to the Industry. Appl. Sci., 9, 1801.
<https://doi.org/10.3390/app9091801>
- Bloch F, (1946), "Nuclear Induction", Physical Review 70, 4604–73.
- Bloch F, Hansen WW and Packard M, (1946), Nuclear Induction. Phys Rev; 69-127.
- Brownstein KR and Tarr CE, (1979), Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. Phys. Rev. A 19, 2446–2453.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446>
- Bruker, (2020), Bruker Introduces Next-Generation 80 MHz Benchtop FT-NMR System, (n.d.), Retrieved March 4, 2020, from
<https://www.bruker.com/ru/news-and-events/news/2019/bruker-introduces-next-generation-80-mhz-benchtop-ft-nmr-system.html>.
- Bruker, (2020), GHz Class NMR | Ultra High Magnetic Field, (n.d.), Bruker, Retrieved March 4, 2020, from <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/mr/nmr/ascend-ghz-class.html>.
- Carr HY and Purcell EM, (1954), “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments”, Phys. Rev. 94, 630. DOI: 10.1103/PhysRev.94.630

- Chinwong S and Saowadee N, (2022) Investigation of Mangosteen ¹H-NMR relaxation properties aims for detection of translucent flesh disorder, Asia Pacific Journal of Science and Technology Volume 27 No 05.
- Discovery of NMR [WWW Document], n.d. Questions and Answers in MRI. Retrieved March 4, 2021, from <https://mriquestions.com/who-discovered-nmr.html>
- Elster, A.D. (n.d.), (2019), Z-gradients. Questions and Answers in MRI, Retrieved March 4, from <https://mriquestions.com/how-do-z-gradients-work.html>.
- Elster, A.D. (n.d.), (2019), MRI magnet design. Questions and Answers in MRI. Retrieved March 4, 2020, from <https://mriquestions.com/magnet-configs-extra.html>.
- Farrar TC and Becker ED, (1971), Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods, New York: Academic Press, p. 46-65.
- Goldman M, (1988), Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids; Oxford: Oxford University Press.
- Hahn EL, (1950), "Spin echoes", Physical Review. 80 (4): 580–594. DOI: 10.1103/PhysRev.80.580
- Hennel JW and Klinovski J, (1993), Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance, Hong Kong: Longman Scientific & Technical, p. 65.
- Jeol, (2019), Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR), Available from [HTTPS://www.jeol.co.jp/en/products/category_nmr.html](https://www.jeol.co.jp/en/products/category_nmr.html) (Accessed: 12/13/2019)
- Kollárová K, Zelko I, Henselová M, Capek P and Lišková D, (2012), "Growth and Anatomical Parameters of Adventitious Roots Formed on Mung Bean Hypocotyls Are Correlated with Galactoglucomannan Oligosaccharides Structure", The Scientific World Journal, vol. 2012, Article ID 797815, 7 pages, 2012. <https://doi.org/10.1100/2012/797815>

- Kloprogge JT, (2016), Chapter 6 - Characterisation of Halloysite by Spectroscopy, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Volume 7, 115-136.
- Kuhlman KL, (2013), Review of inverse Laplace transform algorithms for Laplace-space numerical approaches. *Numer Algor.* 63, 339–355.
<https://doi.org/10.1007/s11075-012-9625-3>
- Larmor J, (1897), On the theory of the magnetic influence on spectra; and on the radiation from moving ions. *Phil Mag; Series 5, Vol 44 (271):* 503-512.
- Meiboom S and Gill D, (1958), “Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times”. *Review of Scientific Instruments.* 29: 688-691. DOI: 10.1063/1.1716296
- Perkins DH, (1982), *Introduction to High Energy Physics*. Reading, Massachusetts: Addison Wesley. pp. 201–202. ISBN 978-0-201-05757-7.
- Philips, (2019), Ingenia Ambition 1.5T X. (n.d.). Retrieved March 4 2020, from <https://www.philips.co.th/healthcare/product/HC781356/ingenia-ambition-excel-in-your-daily-mr-services-helium-free>
- Provencher SW, (1982), CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comput. Phys. Commun.* 27, 229–242.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4655\(82\)90174-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4655(82)90174-6)
- Purcell EM, Torrey HC and Pound RV, (1946) Resonance absorption by nuclear moments in a solid. *Phys Rev* 1946; 69: 37-38.
- Rabi II, Zacharias JR, Millman S and Kusch P, (1938), "A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment". *Physical Review.* 53 (4): 318–327.
- Reusch W, (2013, February 5), NMR Spectroscopy. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Retrieved March 10, 2018, from <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/nmr/nmr1.htm>.

- Rinck, PA. (2017), Chapter Nineteen Non-Medical Applications of NMR and MRI. Magnetic Resonance (11 ed.). June 2017. Retrieved 2017, December 18 from <https://www.magnetic-resonance.org/ch/19-01.html>.
- SternMed. (2021, November 30). permanent magnet MRI s—canner Marcom 0.35T. Medical Device Manufacturer SternMed. Retrieved March 4, 2021, from <https://sternmed.de/en/medical-device/permanent-magnet-mri-scanner-marcom-0-35t/>.
- Uhistadmin, (2015). Sir Joseph Larmor [WWW Document]. Ulster History Circle. Retrieved March 4, 2021, from <https://ulsterhistorycircle.org.uk/sir-joseph-larmor/>
- Wikipedia contributors, (2024). Isidor Isaac Rabi [WWW Document]. Wikipedia. Retrieved March 4, 2021, from https://en.wikipedia.org/wiki/Isidor_Isaac_Rabi
- Yubonmhat, Youngdee W, Chinwong S and Saowadee N, (2019), J. Phys.: Conf. Ser. 1380 012012. doi:10.1088/1742-6596/1380/1/012012

ดัชนี

1	
180° pulse.....	32
9	
90° pulse.....	32
A	
absorption lines.....	135
active shimming.....	75
air core magnet	69
angular momentum.....	9
asymmetry parameter.....	104
B	
bi gradients.....	132
Boltzmann's constant.....	22
C	
Carr-Purcell spin echo.....	59
Carr-Purcell-Meiboom-Gill.....	62
cell size	111
chemical exchange	112
chemical shift.....	3
close loop circuit	70
CONTIN	119
continuous wave.....	29
correlation frequency	97
correlation function.....	99
correlation time.....	97
CPMG	62, 117
cryogen liquids	72
CW	29
D	
dephase	56
diffusion coefficient	114
diffusion coefficient tensor	133
dipole moment	12
display	68
E	
echo.....	127
echo time	58
<i>Edward Mills Purcell</i>	2
effective magnetic field,.....	42
electromagnetic field shielding.....	88
electron spin resonance.....	9
electrons cloud	136
Equation of motion of the magnetization	27

ESR.....	9, 29
ethanol.....	5
excitation frequency.....	33
exponential decay.....	7

F

<i>Felix Bloch</i>	2
FID.....	40
FIS.....	39
flip angle.....	32
flow and diffusion.....	111
Fluctuating Magnetic Field.....	94
Forward bias voltage.....	86
Fourier transform NMR.....	3
free induction Decay.....	40
Free Induction Signal.....	39
free radical.....	9
Fringe Field.....	69, 74
FT-NMR.....	3

G

g-factor.....	13
Golay set.....	77
gradient coils.....	67
gradient echo.....	128
gyromagnetic ratio.....	13

H

Hahn spin echo.....	57
high resolution chemical shift.....	5

high speed relay.....	86
high temperature approximation.....	22
homogeneity.....	68
Homogeneity.....	74
hyperfine structure.....	141

I

indirect coupling.....	106
intrinsic magnetic moment.....	12
inverse Laplace transform.....	7
Inversion Recovery.....	52
IR.....	52, 117
iron core magnet.....	69
<i>Isidor Isaac Rabi</i>	2

J

J coupling.....	106
<i>Joseph Larmor</i>	2
J-value.....	142

L

Laboratory frame.....	30
Langevin-Curie formula.....	25
Larmor frequency.....	2, 19
longitudinal relaxation rate.....	50
Lorentz function.....	99
low pass filter.....	51
low resolution chemical shift.....	5
low resolution NMR spectroscopy.....	140

M

magnetic circuit	69
magnetic field shielding.....	88
Magnetic Moment.....	12
Magnetic resonance imaging.....	3
magnetic susceptibility	26, 89
magnetic torque.....	16
magnetization	23
main magnet.....	1, 66
matching impedance.....	83
Maxwell pair.....	77
metabolism	136
mobility.....	101
moment of inertia.....	10
MRI	3
multi-exponential relaxation	118
multiple relaxations	115
Multiplet	143

N

NdFeB	73
negative gradient.....	126
Neodymium.....	73
NMR.....	1
NMR Relaxation	6
NMRS.....	3
NMRS แบบการแปลงฟูริเยร์	3
NMRS ในโดเมนเวลา.....	3
nuclear magnetic resonance	1

Nuclear magnetic resonance

spectroscopy.....	3
-------------------	---

Numerical Inverse Laplace transform

.....	119
-------	-----

O

orbital angular momentum	9
--------------------------------	---

organic materials.....	111
------------------------	-----

P

part per million	4
------------------------	---

passive shimming.....	75
-----------------------	----

persistent current.....	70
-------------------------	----

phosphoric acid.....	137
----------------------	-----

PIN diode switch	86
------------------------	----

porosity	111
----------------	-----

positive gradient.....	126
------------------------	-----

ppm	4
-----------	---

precession	20, 29
------------------	--------

proton density	25
----------------------	----

pulse sequences	32
-----------------------	----

Q

Q-factor	83
----------------	----

quadrupole coupling tensor.....	104
---------------------------------	-----

quadrupole moment	12
-------------------------	----

quenching.....	72
----------------	----

R

receiver	39
----------------	----

receiver and transmitter	81
relative permeability.....	26
relaxation	43
relaxation rate.....	94
resonance	33
resonance frequency.....	2
resonance lines.....	135
resonator switch	86
RF coil.....	30, 67
RF pulse.....	30
RF receiver	67
RF transmitter.....	67
rotation frame	29

S

semi-solid.....	111
shielding factors.....	105
shimming.....	75
shimming coils	66
solid state relay	86
spectrum density function	99
spin angular momentum	10
spin echo.....	57
spin echo signal	59
spin quantum number	10
spin-lattice relaxation.....	44, 50, 51
spin-lattice relaxation rate.....	50
Spin-lattice relaxation rate	95
spin-spin coupling constant	106
spin-spin relaxation.....	44

spin-spin relaxation rate	50
Spin-spin relaxation rate.....	95
stability.....	68
Stability.....	74
static magnetic field	97
Stokes-Einstein-Debye relationship	98
superconducting magnet.....	5
surface coil	82

T

T/R switch	67
T_1 relaxation Time	45
T_1 spectrum	118
T_2 relaxation Time	45
T_2 spectrum	118
TD-NMR.....	3
tetramethylsilane	137
texture characteristic.....	111
The Bloch Equations	47
time domain NMR	3
Time of flight.....	123
TMS	137
TOF.....	123
total angular momentum quantum....	11
transceiver	81
transmit/receive switch.....	67
transmitter	38
transverse relaxation rate.....	50
trichloroethane	142

U

unpair electron 9

V

valence electrons 136

viscosity 98

VOI 68

volume coil 82

volume of interest 68

เ

เกรเดียนต์คู่ 132

เคมีคัลซิฟต์ความละเอียดต่ำ 5

เคมีคัลซิฟต์ความละเอียดสูง 5

คววนซิ่ง 72

เทนเซอร์สัมประสิทธิ์การแพร่ 133

เนือมั่งคุดแก้ว 120

เนือมั่งคุดปกติ 120

เมตาโบลิซึม 136

เลขควอนตัมโมเมนต์เชิงมุมรวม 11, 107

เลขควอนตัมสปิน 10

เวลาก้อง 58

เวลาสหสัมพันธ์ 97

เสถียรภาพ 68

เส้นการดูดกลืน 135

เส้นการสั่นพ้อง 135

เส้นสเปกตรัมการดูดกลืน 145

เอทานอล 5, 139

แ

แปลงผกผันลาปลาซ 7

แฟกเตอร์บดบัง 137

แม่เหล็กแกนเหล็ก 69

แม่เหล็กแกนอากาศ 69

แม่เหล็กแบบสารตัวนำยิ่งยวด 5

แม่เหล็กหลัก 66

แมกนีไทเซชัน 23

แม็กเนไทเซชัน 40

แม่ทิงอิมีพีแดนซ์ 83

โ

โครงสร้างไฮเปอร์โพน 141

โซลิตัสเตอรีล 86

โมเมนต์แม่เหล็ก 12

โมเมนต์ขั้วคู่ 12

โมเมนต์ความเฉื่อย 10

โมเมนต์สี่ขั้ว 12

โมเมนต์เชิงมุม 9

โมเมนต์เชิงมุมของการโคจร 9

โมเมนต์เชิงมุมของการสปิน 10

ไ

ไตรคลอโรอีเทน 142

ก

กฎของโบลต์ซมันน์ 21

กรดฟอสฟอริก 137

กรอบอ้างอิงหมุน 29

กรอบอ้างอิงห้องปฏิบัติการ 30

กระแสเพอซีสเทนส์.....	70
การเชื่อมต่อเจ.....	106, 141
การเชื่อมต่อสเกลาร์.....	141
การเพิ่มความสม่ำเสมอ.....	75
การเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแพสซีฟ.....	75
การเพิ่มความสม่ำเสมอแบบแอกทีฟ.....	75
การแตกเฟส.....	56, 127
การแปลงผกผันลาปลาซ.....	118
การแปลงผกผันลาปลาซเชิงตัวเลข.....	119
การแปลงฟูริเยร์.....	136
การแปลงลาปลาซ.....	118
การไหลและการแพร่.....	111
การกรองความถี่ต่ำ.....	51
การกระจายความถี่.....	95
การก้อง.....	127
การก้องเกรเดียนต์.....	128
การก้องสปิน.....	57
การก้องสปินคาร์-เพอร์เซลล์.....	59
การก้องสปินฮัท.....	57
เรโซแนนซ์แม่เหล็กของนิวเคลียส.....	1
การคู่ควสปีน-สปีนทางอ้อม.....	141
การดูดกลืน.....	17
การประมาณค่าแบบอนุกรมสูง.....	22
การปลดปล่อย.....	17
การป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารบกวน.....	88
การป้องกันสนามแม่เหล็ก.....	88
การผ่อนคลาย.....	43
การผ่อนคลายทาง NMR.....	6
การผ่อนคลายสปีน-แลตทิซ.....	44

การผ่อนคลายสปีน-สปีน.....	44
การลดลงเหนี่ยวนำอิสระ.....	40
การสลายแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล.....	99
การสั้นพ้อง.....	33
การสั้นพ้องแม่เหล็กของสปีนอิเล็กตรอน.....	9
การหมุนควง.....	20, 29

ข

ขดลวด RF.....	67
ขดลวดแบบวงจรปิด.....	70
ขดลวดความถี่วิทยุ.....	30
ขดลวดคู่แมกซ์เวลล์.....	77
ขดลวดปริมาณ.....	82
ขดลวดพื้นผิว.....	82
ขนาดเซลล์.....	111
ขนาดโมเลกุล.....	109
ขนาดของรูพรุน.....	111

ค

ความแรงของสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์.....	130
ความแรงของอัตรากรียาแม่เหล็ก.....	95
ความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กหลัก.....	55
ความถี่กำทอน.....	2, 19
ความถี่ของการกระตุ้น.....	33
ความถี่ลามอร์.....	2, 19
ความถี่สัมพันธ์.....	97
ความถี่สั้นพ้อง.....	2
ความสม่ำเสมอ.....	68
ความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็ก.....	140

ความสัมพันธ์สโตคส์-ไฮสไตน์-เดอบาย 98,
108, 109

ความหนาแน่นโปรตอน..... 25

ความหนาแน่นของนิวเคลียส 25

ความหนืด..... 98, 109

ค่าเจ 142

ค่าคงตัว g 13

ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_1 45

ค่าคงตัวของเวลาการผ่อนคลาย T_2 45

ค่าสัดส่วนใจโรแม่เหล็ก..... 26

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ 130

คุณภาพของการสั่นพ้อง..... 83

จ

จุดทำงาน..... 86

ข

ชุดขดลวดเกรเดียนต์..... 67

ชุดขดลวดเพิ่มความสม่ำเสมอ 66

ชุดขดลวดกอลีย์ 77

ค

ตัวรับส่งสัญญาณ 39

ตัวส่งสัญญาณ..... 38

ท

ทฤษฎีของบราวน์สแตน์และทาร์ 119

ทอร์คแม่เหล็ก..... 16

น

นีโอไดมียม 73

บ

บราวน์สแตน์และทาร์..... 112

ป

ปฏิกิริยาเคมี 112

ปริมาตรใช้งาน..... 68

พ

พลังงานศักย์แม่เหล็ก..... 16

พัลส์ 180° 32

พัลส์ 90° 32

พัลส์ความถี่วิทยุ..... 30

พินไดโอดสวิตช์..... 86

ฟ

ฟังก์ชันการกระจายค่า T_1 118

ฟังก์ชันการกระจายค่า T_2 118

ฟังก์ชันความหนาแน่นสเปกตรัม..... 99

ฟังก์ชันลอเรนซ์ 99

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์..... 99

ภ

ภาครับความถี่วิทยุ 67

ภาคส่งความถี่วิทยุ..... 67

ม

มัลติเพลต 143, 145

มูมพลิก..... 32

ร

ระบบส่งและรับใช้ชุดลวดวิทยุแยกกัน.....	81
ระบบส่งและรับใช้ชุดลวดวิทยุตัวเดียว	81
รีเลย์ความเร็วสูง	86

ล

ลดลงแบบเลขชี้กำลัง.....	7
ลำดับพัลส์.....	32
ลำดับพัลส์การก้องสปีนของฮาห์น.....	127

ว

วงจร RLC.....	83
วงจรแม่เหล็ก	69
วาเลนซ์อิเล็กตรอน	136
วิธีเคลื่อนต่อเนื่อง	29
วิธีพัลส์.....	29

ส

สเปกตรัม NMR ความละเอียดต่ำ	140
สเปกตรัม NMR ความละเอียดสูง.....	140
สเปกตรัมเคมีคัลชีพต์.....	136
สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์บวก.....	126
สนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ลบ.....	126
สนามแม่เหล็กกระเพื่อม.....	94
สนามแม่เหล็กยังผล	42
สนามแม่เหล็กสถิตย์.....	97
สนามแม่เหล็กส่วนเกิน	69
สนามแม่เหล็กหลัก.....	1
สภาพเคลื่อนที่ได้	101
สภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็ก	26

สมการ BBP	109, 119
สมการการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชัน.....	27
สมการบล็อก.....	47
สวิตซ์การสั้นพ้อง	86
สวิตซ์รับ/ส่ง.....	67
สัญญาณ NMR.....	39
สัญญาณการเหนี่ยวนำอิสระ	39
สัญญาณการก้องสปีน	59
สัดส่วนใจแม่เหล็ก	13
สารกึ่งของแข็ง	111
สารหล่อเย็นยิ่งยวด	72
สารอ้างอิง.....	137
สารอินทรีย์	111

ท

หน่วยแสดงผล	68
หมอกอิเล็กตรอน	136
หรือเคมีคัลชีพต์	3

อ

อนุมูลอิสระ.....	9
อัตราการไหลของแก๊สในท่อส่งแก๊ส.....	124
อัตราการผ่อนคลาย	94
อัตราการผ่อนคลายตามขวาง.....	50
อัตราการผ่อนคลายตามยาว	50
อัตราการผ่อนคลายทาง NMR	113
อัตราการผ่อนคลายสปีน-แลตทิซ.....	95
อัตราการผ่อนคลายสปีน-แลตทิซ.....	50
อัตราการผ่อนคลายสปีน-สปีน	50, 95
อัตราส่วนของปริมาณต่อพื้นที่ผิว	115

อันตรกิริยาเชื่อมต่อแบบสเกลาร์.....	141
อันตรกิริยาแม่เหล็กข้าวคู-ข้าวคู	102

อันตรกิริยาแม่เหล็กทางอ้อม.....	106
อิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่	9

ประวัติผู้เขียน

ผศ.ดร.นาท เสาวดี

หน่วยงานที่สังกัด

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัด
ขอนแก่น

ประวัติการศึกษา

พ.ศ.2558 Ph.D. Physics and information science, Technical
University of Denmark, Denmark.

พ.ศ. 2544 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม. ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ.ศ. 2538 วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ. ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

- เรโซแนนซ์แม่เหล็กนิวเคลียร์ (NMR)
- การสร้างภาพเรโซแนนซ์แม่เหล็ก (MRI)
- โปรแกรมคอมพิวเตอร์
- อิเล็กทรอนิกส์และไมโครคอนโทรลเลอร์
- การคำนวณเชิงตัวเลข
- การประมวลผลภาพ