# บทที่ 1

# ทฤษฎีทั่วไปของสารไดอิเลกตริก

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 1.1 บทนำ

ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสาร ค่าไดอิเลกตริกเป็นปริมาณที่สำคัญอย่างหนึ่ง ซึ่งทำให้เราทราบความสามารถในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกของสารนั้น รวมทั้งอันตรกิริยาของโมเลกุลของสารนั้นต่อโมเลกุลอื่นซึ่งอยู่ใกล้เคียง ค่าไดอิเลกตริกที่วัดได้ในสนามไฟฟ้าสลับที่มีความถี่ค่าต่าง ๆ สามารถนำไปใช้คำนวณหาปริมาณต่าง ๆ ทางฟิสิกส์ได้ เช่น ค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าและเวลาผ่อนคลายของโมเลกุลเป็นต้น ซึ่งจะเป็นประโยชน์อย่างมากในการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุล ลักษณะการรวมกลุ่มของโมเลกุล และขนาดของโมเลกุล สำหรับโมเลกุลที่มีขนาดยาว เช่นโมเลกุลของผลึกเหลวซึ่งเป็นสารที่ใช้เป็นส่วนสำคัญในการสร้างระบบแสดงภาพ จึงจำเป็นต้องทราบปริมาณที่แสดงความสามารถในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเหล่านี้เป็นอย่างดี การวัดค่าไดอิเลกตริกจึงเป็นเทคนิคสำคัญในทางด้านวิทยาศาสตร์ประยุกต์อีกด้วย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาเทคนิคในการวัดค่าไดอิเลกตริกของสารประกอบชนิดต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาพของสารละลาย โดยใช้สนามไฟฟ้าสลับที่มีความถี่ค่าต่าง ๆ แล้วนำค่าที่ได้จากการวัดมาใช้คำนวณหาเวลาผ่อนคลายของโมเลกุล ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลที่มีไดโพลทางไฟฟ้า โดยเลือกสารที่หาได้ง่าย เช่น คลอโรเบนซีน ($C_6H_5Cl$) โบรโมเบนซีน ($C_6H_5Br$) และโบรโมอีเธน ($C_6H_5Br$) หรือผลึกเหลวต่าง ๆ เป็นต้น จากการวัดเราสามารถทราบค่าไดโพลโมเมนต์ และเวลาผ่อนคลายของโมเลกุลเหล่านี้

## 1.2 ไดโพลทางไฟฟ้า[1]

โมเลกุลของสารประกอบหลายชนิดเกิดจากอะตอมหลายอะตอมมารวมกัน โดยมากเป็นอะตอมของธาตุคนละชนิดกัน ทำให้มีค่าอิเลกโตรเนกกะติวิตี้ต่างกัน เมื่อรวมกันเป็นโมเลกุล ทำให้ศูนย์กลางของประจุบวกและประจุลบไม่ได้อยู่ที่เดียวกัน ทำให้เกิดไดโพลทางไฟฟ้า ค่าโมเมนต์ของไดโพลทางไฟฟ้า $\mu$ หาได้จากสมการ

$$\mu = q\ell \qquad (1.2.1)$$

โดย $q$ เป็นประจุ $\ell$ เป็นระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางประจุบวกและประจุลบ ค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้านี้เป็นปริมาณเวคเตอร์มีทิศจากประจุลบไปยังประจุบวก ถ้าโมเลกุลใดมีไดโพลมากกว่า 1 คู่แล้วค่าไดโพลโมเมนต์ลัพธ์ของโมเลกุลนั้นจะเป็นผลรวมทางเวคเตอร์ของไดโพลโมเมนต์ย่อย เราจะเรียกไดโพลโมเมนต์ย่อยเหล่านี้ว่าโมเมนต์ของพันธะ (Bond moment)

บางครั้งเราอาจพบโมเลกุลที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ แต่เมื่อโมเลกุลเหล่านี้ได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกจะเกิดการเคลื่อนที่ของกลุ่มอนุภาคมีประจุทำให้เกิดไดโพลขึ้นได้เช่นเดียวกัน เรียกว่า ไดโพลเหนี่ยวนำ (Induced dipole) ถ้าโมเลกุลที่เดิมมีไดโพลอยู่แล้ว เรียกว่าไดโพลถาวร (permanent dipole) ได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกบ้าง จะเกิดแรงคู่ควบ $c$ กระทำต่อโมเลกุลตามสมการ

$$\vec{c} = \vec{\mu} \times \vec{E} \qquad (1.2.2)$$

เมื่อ $E$ เป็นค่าสนามไฟฟ้าภายนอก ค่าไดโพลของโมเลกุลที่อยู่ในสนามไฟฟ้าจะเป็นผลรวมของไดโพลเหนี่ยวนำและไดโพลถาวร

## 1.3 ค่าไดอิเลกตริก[2]

ประจุไฟฟ้าสามารถทำให้เกิดการขจัดทางไฟฟ้า โดยมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าของประจุในอากาศตามสมการ

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} \qquad (1.3.1)$$

โดย $D$ เป็นค่าการขจัดทางไฟฟ้า

$\epsilon_o$ เป็นสภาพยอม (Permittivity) ของสูญญากาศ

$E$ เป็นค่าสนามไฟฟ้าของประจุ

เมื่อประจุไฟฟ้าอยู่ภายในสารไดอิเลกตริก ค่าการขจัดทางไฟฟ้าจะเปลี่ยนเป็นสมการ

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \qquad (1.3.2)$$

โดย $\epsilon$ เป็นค่าสภาพยอมของสารไดอิเลกตริก

ทำให้เราเขียนความสัมพันธ์กับค่าไดอิเลกตริก $K$ ได้ตามสมการ

$$K = \epsilon/\epsilon_o \qquad (1.3.3)$$

สารไดอิเลกตริกเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า $E$ จะมีค่าโพลาไรเซชัน $P$ ตามสมการ

$$\vec{P} = \chi \epsilon_o \vec{E} \qquad (1.3.4)$$

โดย $\chi$ เป็นค่าความไหวตัวทางไฟฟ้า (Electric Susceptibilty) ของสารไดอิเลกตริก

ค่าการขจัดทางไฟฟ้าในสารไดอิเลกตริกจะมีความสัมพันธ์กับค่าโพลาไรเซชันตามสมการ

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P} \qquad (1.3.5)$$

จากสมการ (1.3.2), (1.3.3), (1.3.4) และ (1.3.5) จะได้สมการ

$$K = 1 + \chi \qquad (1.3.6)$$

และ

$$\vec{P} = (K-1)\epsilon_o \vec{E} \qquad (1.3.7)$$

สารไดอิเลกตริกที่อยู่ในสนามไฟฟ้า โมเลกุลที่มีไดโพลถาวรจะถูกแรงกระทำเนื่องจากสนามไฟฟ้า แรงนี้จะพยายามทำให้แนวของไดโพลถาวรเบนไปในแนวเดียวกันกับสนามไฟฟ้า ถ้าสนามไฟฟ้าดังกล่าวมีลักษณะเป็นสนามไฟฟ้าสลับที่มีความถี่สูง การเบนตามสนามไฟฟ้าของแกนของไดโพลถาวรจะน้อยลง เนื่องจากไดโพลถาวรไม่สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าสลับที่มีความถี่สูงได้ จึงเหลือแต่ไดโพลเหนี่ยวนำที่เปลี่ยนทิศตามอิทธิพลของสนามไฟฟ้าได้ทัน ดังนั้นค่าโพลาไรเซชันที่แสดงความสามารถในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าภายนอกจึงมีค่าลดลง ซึ่งทำให้ค่าไดอิเลกตริกลดลงด้วย สนามไฟฟ้าสลับเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{i\omega t} \qquad (1.3.8)$$

โดย $E_o$ เป็นแอมปลิจูดของสนามไฟฟ้า และ $\omega$ เป็นความถี่เชิงมุม ค่าการขจัดทางไฟฟ้าจะมีความต่างเฟสกับสนามไฟฟ้าเป็น $\delta$ ตามสมการ

$$\vec{D} = \vec{D}_o e^{i(\omega t - \delta)} \qquad (1.3.9)$$

โดย $D_o$ เป็นแอมปลิจูดของการขจัดทางไฟฟ้า

เราสามารถเขียนค่าสภาพยอม $\varepsilon$ ของสารไดอิเลกตริกในรูปจำนวนเชิงซ้อนได้เป็น

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad (1.3.10)$$

และค่าไดอิเลกตริกจึงเขียนในรูปจำนวนเชิงซ้อนได้ตามสมการ

$$K^* = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_o} - i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o} = K' - iK'' \qquad (1.3.11)$$

โดย $$\tan\delta = K''/K' \qquad (1.3.12)$$

ถ้าสนามไฟฟ้าสลับมีความถี่สูงมากจนถึงความถี่ของแสงซึ่งมากกว่า $10^{12}$ Hz ค่าไดอิเลกตริก $K'' = 0$ และ $K' = K$ ซึ่ง $K$ หาได้จากดัชนีหักเห $n$ ตามสมการ

$$n = \frac{c}{v} \qquad (1.3.13)$$

เมื่อ c และ v เป็นอัตราเร็วของแสงในสูญญากาศและในสารไดอิเลกตริกตามลำดับ

c และ v จะมีค่าตามสมการ

$$c = \frac{1}{\epsilon_o \mu_o} \quad , \quad v = \frac{1}{\epsilon \mu_o} \qquad (1.3.14)$$

เมื่อ $\mu_o$ เป็นค่าความซาบซึมได้ (Permeability) ของสูญญากาศ

ค่าไดอิเลกตริก K จึงมีความสัมพันธ์กับดัชนีหักเห n ดังนี้

$$K = n^2 = \epsilon/\epsilon_o \qquad (1.3.15)$$

## 1.4 โมลาร์โพลาไรเซชันในสารไดอิเลกตริก

ค่าโมลาร์โพลาไรเซชันหมายถึงค่าโพลาไรซ์ของสารไดอิเลกตริก 1 โมลซึ่งเราหาได้โดยเริ่มจากการพิจารณาสารไดอิเลกตริกที่มีรูปร่างทรงกลม มีรัศมี $a_s$ ซึ่งมีสนามไฟฟ้าภายนอกสม่ำเสมอความเข้ม F กระทำกับทรงกลมนี้ สนามไฟฟ้าภายในสารนี้จะมีค่าตามสมการ[3]

$$\vec{E} = \frac{3}{K + 2} \vec{F} \qquad (1.4.1)$$

และค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าภายในสารไดอิเลกตริกมีค่าเป็น $m_s$

ซึ่ง $$\vec{m}_s = \alpha_s \vec{F} \qquad (1.4.2)$$

โดยให้ $\alpha_s$ เป็นค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ของสมการ (Polarizability)

ค่า $m_s$ สามารถหาได้จากปริมาตรของสาร (V) ตามสมการ[4]

$$\vec{m}_s = \vec{P}V = (K-1)\epsilon_o \vec{E} \left(\frac{4}{3} \pi a_s^3\right) \qquad (1.4.3)$$

จากสมการ (1.4.1) และ (1.4.2) จะได้ค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ต่อปริมาตรเป็น

$$\frac{\alpha_s}{4\pi\epsilon_o a_s^3} = \frac{K-1}{K+2} \qquad (1.4.4)$$

ในทำนองเดียวกัน สำหรับโมเลกุลที่มีแบบจำลองเป็นทรงกลมรัศมี a และมีค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ $\alpha$ สมการ (1.4.4) จะเขียนได้เป็น

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_o a^3} = \frac{K-1}{K+2} \qquad (1.4.5)$$

ปริมาตรของโมเลกุลนี้จะมีค่า

$$\frac{4}{3}\pi a^3 = \frac{M}{dN} \qquad (1.4.6)$$

เมื่อ M เป็นมวลโมเลกุล d เป็นความหนาแน่น และ N เป็นเลขอาโวกาโดร จากสมการ (1.4.5) และ (1.4.6) จะได้ค่าโมลาร์โพลาไรเซชัน (Molar polarization) เป็น

$$\left(\frac{K-1}{K+2}\right)\frac{M}{d} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_o} \qquad (1.4.7)$$

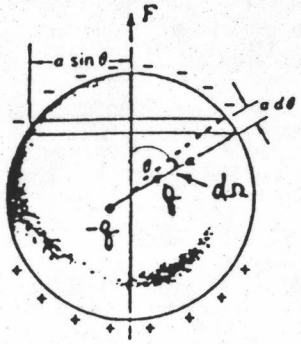
1.5 <u>สมการของเคอบาย</u> [1]

พิจารณาสารไดอิเลกตริกที่โมเลกุลมีไดโพลแบบถาวร เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าจะเกิดแรงกระทำต่อโมเลกุล ซึ่งทำให้เราหาพลังงานศักย์ U ของโมเลกุลได้เป็น

$$U = -\mu F\cos\theta \qquad (1.5.1)$$

โดย F เป็นสนามไฟฟ้าภายนอก

$\theta$ เป็นมุมที่แกนของไดโพลกระทำกับแนวของสนามไฟฟ้า




รูปที่ 1.1 แสดงไดโพลที่มีแนวแกนทำมุม θ กับสนามไฟฟ้าในมุมตัน

จากทฤษฎีของโบลท์ซมานน์ จำนวนโมเลกุลที่แนวแกนของไดโพลถาวรอยู่ในช่วงมุมตัน $d\Omega$ เขียนได้เป็น

$$dN = A\, e^{-U/k_B T}\, d\Omega \qquad (1.5.2)$$

โดย $k_B$ เป็นค่าคงที่ของโบลท์ซมานน์

$T$ เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์

และ $A$ เป็นค่าคงที่

เราสามารถหาค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าเฉลี่ยต่อโมเลกุล ในแนวของสนามไฟฟ้าได้จากสมการ

$$\bar{m} = \frac{\int \mu \cos\theta \, dN}{\int dN} \qquad (1.5.3)$$

โดยอาศัยเทคนิคการอินทิเกรต จะได้คำตอบเป็นฟังก์ชันของแลงเกวิน[2]ตามสมการ

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \coth(\mu F/k_B T) - \frac{1}{(\mu F/k_B T)} = L(\mu F/k_B T) \qquad (1.5.4)$$

ฟังก์ชันนี้เมื่อกระจายออกเป็นอนุกรมจะได้

$$L(\mu F/k_B T) = \frac{\mu F}{3k_B T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\mu F}{k_B T}\right)^3 + \cdots$$

พบว่าเทอมที่ 2 ของอนุกรมนี้มีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ ทำให้เราได้ค่า m เป็น

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3k_B T} \qquad (1.5.5)$$

ค่าไดโพลโมเมนต์จากสมการ (1.5.5) เป็นค่าไดโพลโมเมนต์ถาวรเฉลี่ยของสารไดอิเลกตริก แต่ในโมเลกุลยังมีไดโพลเหนี่ยวนำ ซึ่งมีค่าเป็น

$$\bar{m} = \alpha_o F \qquad (1.5.6)$$

โดย $\alpha_o$ เป็นค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์เหนี่ยวนำ (Induced Polarizability) ของโมเลกุล ดังนั้นไดโพลเฉลี่ยของโมเลกุลจึงเป็นผลรวมของสมการ (1.5.5) และ (1.5.6)

$$\bar{m} = \alpha F = \left(\alpha_o + \frac{\mu^2}{3 k_B T}\right) F \qquad (1.5.7)$$

จากค่าไดโพลเฉลี่ยของโมเลกุลนี้ทำให้เราหาค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ เพื่อนำไปแทนลงในสมการ (1.4.7) และจะได้สมการของเคอบายเป็น

$$\left\{\frac{K-1}{K+2}\right\}\frac{M}{d} = \frac{N}{3\varepsilon_o}\left(\alpha_o + \frac{\mu^2}{3k_B T}\right) \qquad (1.5.8)$$

สมการนี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้า กับค่าไดอิเลกตริก ซึ่งอยู่ในรูปของโมลาร์โพลาไรเซชัน โดยแยกพิจารณาออกเป็น 2 ส่วนคือ โมลาร์โพลาไรเซชันที่เกิดจากไดโพลเหนี่ยวนำอันเนื่องมาจากการเคลื่อนย้ายของกลุ่มอะตอมหรืออิเลกตรอนในสารไดอิเลกตริกเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกและอีกส่วนหนึ่งคือโมลาร์โพลาไรเซชันที่เกิดจากไดโพลถาวร ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ โดยอุณหภูมิสูงจะมีค่าลดลง

นอกจากนี้ค่าโมลาร์โพลาไรเซชันยังขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าสลับภายนอกซึ่งจะมีค่าจะลดลงเมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าสลับสูงมากจนไดโพลถาวรไม่สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้ และถ้าสนามไฟฟ้าสลับมีความถี่สูงมากขึ้นไปอีก ไดโพลเหนี่ยวนำก็จะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าสลับได้น้อยลงอีก เนื่องจากอะตอมและกลุ่มอะตอมที่มีประจุไม่สามารถเคลื่อนตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าได้ทัน คงเหลือแต่อิเลกตรอนซึ่งยังเคลื่อนตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าได้ จึงหาค่าโมลาร์โพลาไรเซชันในสนามไฟฟ้าสลับที่มีความถี่สูงมาก เช่น ความถี่ของแสงได้เป็น

$$\left\{\frac{n^2-1}{n^2+2}\right\}\frac{M}{d} = \frac{N\alpha_o'}{3\varepsilon_o} \qquad (1.5.9)$$

จากสมการ (1.5.8) และ (1.5.9) จะได้ค่าโมลาร์โพลาไรเซชันอันเกิดจากไดโพลถาวร โดยให้ค่า $\alpha_o \simeq \alpha_o'$ ดังสมการ

$$\left(\frac{K-1}{K+2}\right) - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{M}{d} = \frac{N\mu^2}{9\varepsilon_o k_B T} \qquad (1.5.10)$$

พิจารณาสมการของเคอบายอีกครั้ง เมื่อสนามไฟฟ้าภายนอกเป็นสนามไฟฟ้าสลับแล้วค่าไดอิเลกตริกจะเป็นจำนวนเชิงซ้อนตามสมการ (1.3.11) ทำให้เราต้องเปลี่ยนสมการ (1.5.8) ให้ค่าไดอิเลกตริกเป็นจำนวนเชิงซ้อนด้วยจะได้ตามสมการ[4]

$$\left\{\frac{K^*-1}{K^*+2}\right\}\frac{M}{d} = \frac{N\alpha_o}{3\varepsilon_o} + \frac{N\mu^2}{9\varepsilon_o k_B T}\,\frac{1}{(1+i\omega\tau)} \qquad (1.5.11)$$

โดย $\omega$ เป็นความถี่เชิงมุมของสนามไฟฟ้าสลับ

และ $\tau$ เป็นเวลาผ่อนคลายของโมเลกุลที่มีไดโพล

จากสมการ (1.5.9) และ (1.5.10) จะได้

$$\left\{\frac{K^*-1}{K^*+2}\right\}\frac{M}{d} = \frac{n^2-1}{n^2+2} + \left(\frac{K-1}{K+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{1+i\omega\tau} \qquad (1.5.12)$$

จัดรูปสมการใหม่เป็น

$$\frac{K^*-1}{K^*+2} = \left\{ \frac{K-1}{K+2} + \frac{(n^2-1)}{n^2+2} i\omega\tau \right\} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \qquad (1.5.13)$$

จากสมการ (1.3.11) จะได้

$$(K'-iK"-1)(1+i\omega\tau) = (K'-K"+2) \left\{ \frac{K-1}{K+2} + \frac{in^2\omega\tau - i\omega\tau}{n^2+2} \right\} \qquad (1.5.14)$$

สมการ (1.5.14) สามารถแยกออกได้เป็นสองส่วน คือส่วนที่เป็นจำนวนจริง (Real part) และส่วนที่เป็นจำนวนจินตภาพ (Imaginary part) จากนั้นจัดรูปสมการได้เป็น

$$K' = K - K" \left(\frac{K+2}{n^2+2}\right) \omega\tau \qquad (1.5.15)$$

และ $$K" = (K'-n^2) \left(\frac{K+2}{n^2+2}\right)\omega\tau \qquad (1.5.16)$$

จากสมการ (1.5.15) และ (1.5.16) เราจะหาค่า K' และ K" ได้เป็น

$$K' = n^2 + \frac{K-n^2}{1+x^2} \qquad (1.5.17)$$

$$K" = \left(\frac{K-n^2}{1+x^2}\right)x^2 \qquad (1.5.18)$$

โดย $$x = \left(\frac{K+2}{n^2+2}\right) \omega\tau \qquad (1.5.19)$$

## 1.6 การหาค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าจากค่าไดอิเลกตริกของสารละลาย

ในการวัดไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าของโมเลกุล เราต้องพยายามลดอันตรกิริยาระหว่างไดโพลต่อไดโพลให้มากที่สุด โดยการทำให้โมเลกุลของสารที่มีไดโพลถาวรแยกอยู่ห่างกัน วิธีที่นิยมใช้กันมากคือ นำสารที่ต้องการวัดไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้ามาละลายในสาร

ที่มีโมเลกุลเป็นแบบไม่มีขั้วหรือไม่มีไดโพลถาวรนั่นเอง โมเลกุลที่ไม่มีขั้วเหล่านี้จะทำหน้าที่แยกโมเลกุลของสารตัวถูกละลายซึ่งมีไดโพลถาวรให้อยู่ห่างกัน จากสมการ (1.4.7)

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{\alpha}{3\varepsilon_o}\frac{d}{M}N = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_o} \qquad (1.6.1)$$

เมื่อ n เป็นจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร

สำหรับสารละลาย เมื่อเราแยกพิจารณาระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลายจะได้สมการเป็น

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{1}{3\varepsilon_o}(n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2) \qquad (1.6.2)$$

โดย $n_1$ เป็นจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายต่อปริมาตร

$n_2$ เป็นจำนวนโมเลกุลของตัวถูกละลายต่อปริมาตร

$\alpha_1$ เป็นค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ของตัวทำละลาย

$\alpha_2$ เป็นค่าความสามารถในการเกิดโพลาไรซ์ของตัวถูกละลาย

การหาเศษส่วนโมลของสารละลายได้จากสมการ

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (1.6.3)$$

ความหนาแน่นของสารละลาย d จะมีค่าตามสมการ

$$d = \frac{1}{N}(n_1M_1 + n_2M_2) \qquad (1.6.4)$$

เมื่อ $M_1$ เป็นมวลโมเลกุลของตัวทำละลาย

$M_2$ เป็นมวลโมเลกุลของตัวถูกละลาย

จากสมการ (1.6.2) และ (1.6.3) จะได้สมการ

$$n_1 = \frac{dNC_1}{(C_1M_1 + C_2M_2)}, \quad n_2 = \frac{dNC_2}{(C_1M_1 + C_2M_2)} \qquad (1.6.5)$$

แทนค่าที่ได้นี้ลงในสมการ (1.6.1) จะได้สมการ

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{1}{3\epsilon_o}\left(\frac{dN}{C_1M_1 + C_2M_2}\right)(C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2) \qquad (1.6.6)$$

$$\frac{K-1}{K+2}\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) = \frac{N}{3\epsilon_o}(C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2) \qquad (1.6.7)$$

สารที่เราใช้เป็นตัวทำละลายไม่มีไดโพลถาวร แต่สารที่ใช้เป็นตัวถูกละลายนั้นมีไดโพลถาวร ซึ่งเราต้องการวัดไดโพลโมเมนต์ จึงต้องพิจารณา $\alpha_2$ ตามสมการของเคอบายเป็น

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + \frac{\mu^2}{3k_BT} \qquad (1.6.8)$$

จากสมการ (1.6.8) และ (1.6.7) จะได้

$$\frac{K-1}{K+2}\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) = \frac{N}{3\epsilon_o}\left\{C_1\alpha_1 + C_2\left(\alpha_{20} + \frac{\mu^2}{3k_BT}\right)\right\} \qquad (1.6.9)$$

และค่าโมลาร์โพลาไรเซชันที่ความถี่ของแสงจะมีค่าเป็น

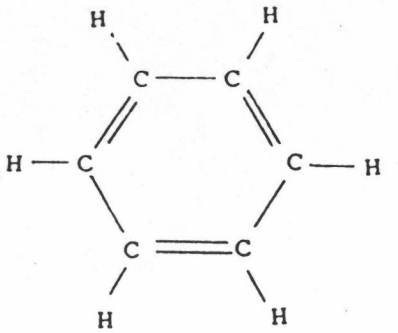
$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) = \frac{N}{3\epsilon_o}(C_1\alpha_1' + C_2\alpha_{20}') \qquad (1.6.10)$$

โดย $\alpha_1'$ เป็นค่าความสามารถในการโพลาไรซ์ของสารตัวทำละลายที่ความถี่แสง

$\alpha_{20}'$ เป็นค่าความสามารถในการโพลาไรซ์ของสารตัวถูกละลายแบบเหนี่ยวนำที่ความถี่แสง

เนื่องจากค่าความสามารถในการโพลาไรซ์ของสารตัวถูกละลายแบบเหนี่ยวนำที่ความถี่ต่ำและที่ความถี่ของแสงมีค่าใกล้เคียงกัน เราจึงพอจะประมาณให้มีค่าเท่ากันได้

สารที่ใช้เป็นตัวทำละลายในที่นี้คือ เบนซีน ($C_6H_6$) ซึ่งโมเลกุลมีลักษณะดังรูป



รูปที่ 1.2 โมเลกุลของเบนซีน ($C_6H_6$)

จะเห็นว่าเบนซีนมีโมเลกุลแบบไม่มีขั้ว คือไม่มีไดโพลถาวร เบนซีนเป็นสารที่ระเหยได้ช้าเมื่อเทียบกับตัวทำละลายอื่นซึ่งไม่มีขั้วเช่นเดียวกัน เช่น คาร์บอนเตตราคลอไรด์ ($CCl_4$) จึงทำให้การชั่งน้ำหนักได้ค่าใกล้เคียงความจริงมากขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อค่าเศษส่วนโมลอย่างมาก พิจารณาค่าโมลาร์โพลาไรเซชันของเบนซีนในสนามไฟฟ้าสลับที่ความถี่ต่ำและความถี่แสง ค่าโมลาร์โพลาไรเซชันที่ความถี่ต่ำของเบนซีนเมื่อวัดค่าไดอิเลกตริกของเบนซีนได้เป็น $K_B$ จะมีค่าดังสมการ

$$\left\{\frac{K_B-1}{K_B+2}\right\}\frac{M_1}{d} = \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_o} \qquad (1.6.11)$$

และค่าโมลาร์โพลาไรเซชันที่ความถี่แสงเมื่อวัดค่าดัชนีหักเหของเบนซีนได้เป็น $n_B$ จะมีค่าตามสมการ

$$\frac{(n_B^2-1)M_1}{(n_B^2+2)d} = \frac{N\alpha_1'}{3\epsilon_o} \qquad (1.6.12)$$

แทนสมการ (1.6.11) และ (1.6.12) ลงในสมการ (1.6.9) และ (1.6.10) จะได้

$$\frac{K-1}{K+2}\left(\frac{C_1M_1+C_2M_2}{d}\right) = C_1\left(\frac{K_B-1}{K_B+2}\right)\frac{M_1}{d} + \frac{C_2N}{3\epsilon_o}\left(\alpha_{20}+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (1.6.13)$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\left(\frac{C_1M_1+C_2M_2}{d}\right) = C_1\left(\frac{n_B^2-1}{n_B^2+2}\right)\frac{M_1}{d} + \frac{NC_2}{3\epsilon_o}\alpha_{20} \qquad (1.6.14)$$

จากสมการทั้งสองนี้เราสามารถหาค่า $\mu^2$ ได้เป็น

$$\frac{NC_2\mu^2}{9\varepsilon_o k_B T} = \left(\frac{K-1}{K+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) - \frac{M_1C_1}{d}\left(\frac{K_B-1}{K_B+2} - \frac{n_B^2-1}{n_B^2+2}\right) \qquad (1.6.15)$$

สำหรับการผสมสารละลายเพื่อวัดค่าไดอิเลกตริกในกรณีนี้ เราต้องการให้โมเลกุลตัวถูกละลายถูกแยกออกห่างจากกันมาก ๆ จึงต้องผสมให้สารละลายมีความเข้มข้นน้อยจนค่า $C_2$ น้อยมากเมื่อเทียบกับ $C_1$ สมการ (1.6.15) เราจึงตัดบางเทอมของ $C_2$ ออกได้ จะได้สมการ

$$\mu^2 = \frac{9\varepsilon_o k_B T}{N}\left\{\left(\frac{K-1}{K+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) - \left(\frac{K_B-1}{K_B+2}\right) - \frac{n_B^2-1}{n_B^2+2}\right\}\frac{C_1M_1}{dC_2} \qquad (1.6.16)$$

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นและเศษส่วนโมลของสารละลาย พบว่า $C_1$ มีค่าใกล้ 1 มาก เราจึงหาค่าเศษส่วนโมลของตัวถูกละลายต่อปริมาตรได้เป็น

$$\frac{C_1M_1}{dC_2} = \frac{C_1V}{C_2} = \frac{1}{C_2/V} \qquad (1.6.17)$$

เราจะให้ความเข้มข้นของสารละลายต่อปริมาตร $C_o$ มีค่าเป็น

$$C_o = C_2/V \qquad (1.6.18)$$

และจากสมการ (1.6.16) และ (1.6.18) จะหาไดโพลถาวรทางไฟฟ้าโดยการประมาณให้ค่าไดอิเลกตริกของสารละลายที่ความถี่ต่ำและความถี่แสงมีค่าเท่ากันเพื่อความสะดวก จึงได้สมการ

$$\mu^2 = \frac{9\varepsilon_o k_B T}{N}\left\{\frac{(K-n^2)-(K_B-n_B^2)}{C_o}\right\}\frac{3}{(K_B+2)(n_B^2+2)} \qquad (1.6.19)$$

โดยให้ $\left\{\frac{(K-n^2)(K_B-n_B^2)}{C_o}\right\}$ เป็นค่าความชันของกราฟระหว่างค่าไดอิเลกตริกที่ความถี่ต่ำกับความเข้มข้นของสารละลายต่อปริมาตรลบด้วยค่าความชันของกราฟระหว่างกำลังสองของดัชนีหักเหกับความเข้มข้นของสารละลายต่อปริมาตร

## 1.7 การหาค่าเวลาผ่อนคลายจากค่าไดอิเลกตริกของสารละลาย

เวลาผ่อนคลายเป็นเวลาที่โมเลกุลกลับมาสู่สภาพสมดุลย์เดิม หลังจากที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่มากระทำกับโมเลกุลหมดไป โดยมีค่าเป็น $\tau$ เราหาได้จากสมการ (1.5.17), (1.5.18) และ (1.5.19) เมื่อสารที่เราต้องการหาค่า $\tau$ ของโมเลกุลอยู่ในสภาพสารละลาย โดยมีเบนซีนเป็นตัวทำละลาย เราจะหาค่าเวลาผ่อนคลายนี้ได้จากสมการ

$$\frac{K^*-1}{K^*+2} = \frac{1}{3\varepsilon_o}\left[n_1\alpha_1 + n_2\left\{\alpha_{20} + \frac{\mu^2}{3k_BT(1+i\omega\tau)}\right\}\right] \qquad (1.7.1)$$

จากสมการ (1.6.4) และ (1.6.5) จะได้ว่า

$$\frac{K^*-1}{K^*+2} = \frac{1}{3\varepsilon_o}\left(\frac{dN}{C_1M_1 + C_2M_2}\right)\left(C_1\alpha_1 + C_2\left\{\alpha_{20} + \frac{\mu^2}{3k_BT(1+i\omega\tau)}\right\}\right) \qquad (1.7.2)$$

หรือ $$\frac{K^*-1}{K^*+2}\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) = \frac{N}{3\varepsilon_o}\left\{C_1\alpha_1 + C_2\alpha_{20} + \frac{C_2\mu^2}{3k_BT(1+i\omega\tau)}\right\} \qquad (1.7.3)$$

เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าสลับมีค่าสูง ค่า $\omega$ จึงมีค่ามากเกือบเป็นอนันต์ทำให้ได้สมการ

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\left(\frac{C_1M_1 + C_2M_2}{d}\right) = \frac{N}{3\varepsilon_o}\left(C_1\alpha_1' + C_2\alpha_{20}'\right) \qquad (1.7.4)$$

เราสามารถหาค่าไดโพลโมเมนต์ทางไฟฟ้าสำหรับสารละลาย จากค่าไดอิเลกตริกที่วัดด้วยความถี่ไมโครเวฟ ได้ตามสมการ

$$\frac{NC_2\mu^2}{9\varepsilon_o k_BT} = (1+i\omega\tau)\left\{\left(\frac{K^*-1}{K^*+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) - \left(\frac{K_B-1}{K_B+2}\right) - \frac{n_B^2-1}{n_B^2+2}\right\}\frac{C_1M_1}{C_2d} \qquad (1.7.5)$$

ส่วนค่าเวลาผ่อนคลายของโมเลกุล เราหาจากความสัมพันธ์ระหว่าง $\tau$ กับค่าไดอิเลกตริกที่ความถี่ไมโครเวฟโดยให้

$$x = \left(\frac{K+2}{n^2+2}\right)\omega\tau = \omega\tau' \qquad (1.7.6)$$

009208

ซึ่ง $$\tau' = \left(\frac{K+2}{n^2+2}\right)\tau \qquad (1.7.7)$$

จากสมการ (1.7.7) จะเห็นว่าค่า $\tau'$ มีค่าใกล้เคียงกับค่า $\tau$ มากทำให้เราสามารถประมาณให้ค่า $\tau' = \tau$ ได้ดังนั้นสมการ (1.5.17) และ (1.5.18) จึงเขียนได้เป็น

$$K' = n^2 + \frac{K-n^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (1.7.8)$$

$$K'' = \frac{(K-n^2)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (1.7.9)$$

จากสมการทั้งสองนี้ เราสามารถหาสมการของ $\tau$ ได้เป็น

$$\frac{K'-n^2}{K''} = \frac{1}{\omega\tau} \qquad (1.7.10)$$

การวัดค่า $K'$ และ $K''$ ที่ความถี่ไมโครเวฟ โดยเปลี่ยนค่าความเข้มข้นพบว่ากราฟระหว่าง $K'$ และเศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย จะมีลักษณะทั่วไปเป็นไปตามสมการ

$$K' = K'_o + a'_1C_2 + a'_2C_2^2 + \ldots \qquad (1.7.11)$$

แต่เนื่องจากค่า $C_2$ มีค่าน้อย เมื่อหาค่ากำลังสองและกำลังสามจะมีค่าน้อยมากจนเกือบเป็นศูนย์ ทำให้เราเขียนสมการนี้ได้ดังนี้

$$K' = K'_o + a'C_2 \qquad (1.7.12)$$

เมื่อ $a'$ เป็นความชันของกราฟระหว่าง $K'$ และ $C_2$

$K'_o$ เป็นจุดตัดของกราฟ $K'$ และ $C_2$ ที่แกน $K'$ เมื่อ $C_2 = 0$

ดังนั้น $K'_o$ จึงเป็นค่าไดอิเลกตริกของตัวทำละลายเบนซีนที่ความถี่ไมโครเวฟนั่นเอง

ในทำนองเดียวกัน เราจะเขียนสมการของ K" ในรูปความเข้มข้นได้เป็น

$$K'' = K''_o + a''c_2 \qquad (1.7.13)$$

เมื่อ a" เป็นความชันของกราฟระหว่าง K" และ $c_2$

$K''_o$ เป็นจุดตัดของกราฟ K" และ $c_2$ ที่แกน K" เมื่อ $c_2 = 0$
แต่ $K''_o$ มีค่าเป็น o เพราะค่าไดอิเลกตริกของเบนซีนที่ความถี่ไมโครเวฟเป็นเลขจำนวนจริง เราจึงเขียนสมการ (1.7.13) ในรูป

$$K'' = a''c_2 \qquad (1.7.14)$$

และเมื่อเพิ่มความถี่ของสนามไฟฟ้าสลับจนถึงความถี่แสง เราพบว่าค่าไดอิเลกตริกที่วัดได้มีค่าเป็นเลขจำนวนจริงอีก จึงเขียนสมการในทำนองเดียวกันกับสมการ (1.7.12) ได้เป็น

$$n^2 = n_B^2 + a_\infty c_2 \qquad (1.7.15)$$

โดย $a_\infty$ เป็นความชันของกราฟระหว่าง $n^2$ และ $c_2$
จากสมการ (1.7.10) แทนด้วยสมการ (1.7.12), (1.7.14) และ (1.7.15) ลงไปจะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\frac{K'_o + a'c_2 - n_B^2 - a_\infty c_2}{a''c_2} = \frac{1}{\omega\tau} \qquad (1.7.16)$$

ผลต่างของ $K'_o$ และ $n_B^2$ นั้นจะน้อยเมื่อเทียบกับผลต่างของ $a'c_2$ และ $a_\infty c_2$ และสำหรับในการทดลองจุดตัดของกราฟอาจคลาดเคลื่อนเนื่องจากความผิดพลาดบางประการ เช่น ความบริสุทธิ์ของเบนซีนไม่เป็น 100 % เป็นต้น ดังนั้นเราจึงเชื่อถือผลต่างของ $a'c_2$ และ $a_\infty c_2$ ได้มากกว่า จึงทำให้เราสามารถหาค่า $\tau$ ได้ตามสมการ

$$\frac{a' - a_\infty}{a''} = \frac{1}{\omega\tau} \qquad (1.7.17)$$

จากทฤษฎีที่กล่าวทั้งหมด เราจะสามารถหาค่าไดโพลโมเมนต์ถาวรทางไฟฟ้า และเวลาผ่อนคลายของโมเลกุล จากค่าไดอิเลกตริกของสารละลายที่มีเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ซึ่งวัดในสนามไฟฟ้าสลับความถี่ต่าง ๆ เพื่อนำผลที่ได้นี้ศึกษาแบบจำลองของโมเลกุลต่อไป