



บทที่ 1

## ทฤษฎีเกี่ยวกับโคโพลินสารไดอิเล็กตริก

### 1.1 บทนำ

ในการนำสารไดอิเล็กตริกไปใช้งานด้านต่าง ๆ นั้น เราจำเป็นต้องศึกษาสมบัติของสารนั้น ๆ ก่อน สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของสารจำพวกนี้ ได้แก่ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่ต่ำ ค่าคงที่นี้จะทำให้เราทราบสมบัติด้านอื่น ๆ ของสาร เช่น โมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้าของสาร และโครงสร้างของโมเลกุลอย่างคร่าว ๆ นอกจากนี้ยังเป็นแนวทางที่จะใช้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูงขึ้นไปอีกด้วย

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะสร้างเครื่องมือวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารที่เป็นของเหลวจากวัสดุที่หาได้ง่ายภายในประเทศโดยอาศัยหลักของตัวเก็บประจุ (capacitor) คือวัดความจุของตัวเก็บประจุเปล่าที่สร้างขึ้น และค่าความจุของตัวเก็บประจุเมื่อบรรจุสารไดอิเล็กตริกด้วยวงจรบริดจ์ซึ่งประกอบด้วยตัวเก็บประจุกับตัวต้านทาน (R-C bridge) ที่ความถี่ในช่วง 1000 ถึง 2000 เฮิซ แล้วคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจากอัตราส่วนระหว่างความจุของตัวเก็บประจุที่บรรจุสารไดอิเล็กตริกกับความจุของตัวเก็บประจุเปล่า

เราอาจวัดค่าโมเมนต์ไดโพลถาวรทางไฟฟ้า (permanent electric dipole moment) ของผลึกเหลวโคโพลินที่โคโพลินของสารละลายผลึกเหลวในเบนซีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เช่น 0.010, 0.015 และ 0.020 เศษส่วนโมล (mole fraction) เพื่อให้เบนซีนทำหน้าที่แยกโมเลกุลของผลึกเหลวซึ่งเป็นโมเลกุลชนิดมีขั้วออกจากกัน เมื่อวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\kappa$ ) ได้แล้ว นำสารละลายที่ใช้ไปวัดค่าดัชนีหักเห (refractive index -  $n$ ) ด้วยเครื่องมือวัดดัชนีหักเห ในที่สุดเราสามารถคำนวณค่าโมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้าของผลึกเหลวโคโพลินโดยอาศัยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\kappa - n^2$  กับ

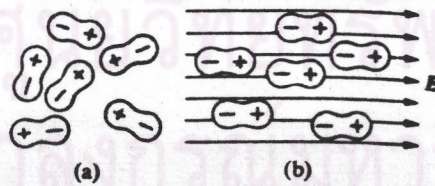
ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยโมลต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร วิธีการคำนวณจะได้อีกว่า  
ถึงในรายละเอียดตอนต่อไป

ค่าโมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้านี้จะเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการศึกษาโครงสร้าง  
โมเลกุลของผลึกเหลว และอันตรกิริยา (interaction) ของผลึกเหลวกับโมเลกุลที่อยู่  
ข้างเคียง

### 1.2 ไดโพลทางไฟฟ้าและโมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้า<sup>1,2</sup>

ไดโพลทางไฟฟ้า (electric dipole) หมายถึง ประจุไฟฟ้าคู่หนึ่งซึ่งมี  
ปริมาณเท่ากัน แยกอยู่ห่างกันน้อยมาก ไดโพลในสารไดอิเล็กตริกแบ่งออกได้เป็น  
2 ชนิดด้วยกัน คือ

1.2.1 ไดโพลแบบถาวร (permanent electric dipole) มักจะพบใน  
สารประกอบที่โมเลกุลของมันเป็นชนิดมีขั้ว (polar molecule) คือโมเลกุลที่มีปลายทั้ง  
สองข้างเป็นประจุบวกและลบปริมาณเท่า ๆ กัน หรือเป็นโมเลกุลที่ศูนย์กลางของประจุ  
บวกและลบไม่ทับกันสนิท โมเลกุลแบบนี้เกิดจากอะตอมของธาตุที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตี  
(electronegativity) ต่างกันมากมารวมกัน เช่น น้ำ ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl)  
ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) เป็นต้น ลักษณะของโมเลกุลชนิดมีขั้วแสดงไว้ในรูปที่ 1.1

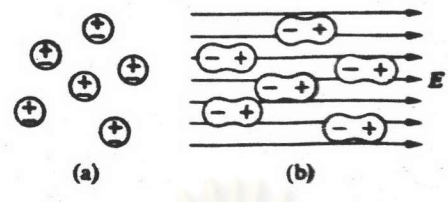


รูปที่ 1.1 แสดงลักษณะของโมเลกุลมีขั้ว  
และการเรียงตัวในสนามไฟฟ้า

1.2.2 ไดโพลที่เกิดจากการเหนี่ยวนำ (induced electric dipole)  
เกิดจากการที่โมเลกุลของสารซึ่งเป็นโมเลกุลชนิดไม่มีขั้ว (nonpolar molecule) ได้รับ  
อิทธิพลจากสนามไฟฟ้าภายนอก ทำให้โมเลกุลเหล่านี้มีการยึดตัวออกจากกัน ประจุ

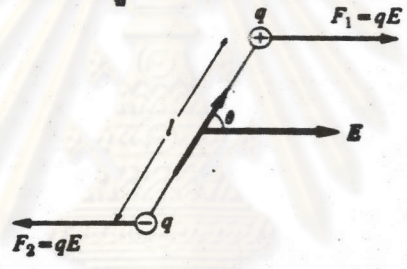


ไฟฟ้าต่างชนิดจึงแยกออกไปคนละทาง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงการเกิดไดโพลจากการเหนี่ยวนำ และลักษณะการเรียงตัวในสนามไฟฟ้า

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเมื่อสารไดอิเล็กทริกได้รับอิทธิพลจากสนามไฟฟ้าภายนอก จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดไดโพลขึ้น และถ้าสารนั้นมีไดโพลชนิดถาวรอยู่ด้วยแล้ว สนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดโมเมนต์ของแรงกู่ควบบิดให้แกนของไดโพลขนานกับแนวของสนาม ไฟฟ้าดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงแรงกู่ควบที่กระทำต่อ ไดโพลในสนามไฟฟ้า

ถ้าโมเมนต์ของแรงกู่ควบที่เกิดขึ้นนี้สามารถหาได้จากสมการ (1-1)

$$\vec{C} = \vec{\mu} \times \vec{E} \tag{1-1}$$

- โดย  $\vec{C}$  = เวกเตอร์โมเมนต์ของแรงกู่ควบ
- $\vec{E}$  = เวกเตอร์สนามไฟฟ้าจากภายนอก
- $\vec{\mu}$  = เวกเตอร์โมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้า มีทิศทางจากประจุลบไปยังประจุบวก

ขนาดของโมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้ากำหนดขึ้นจากผลคูณระหว่างปริมาณประจุ ไฟฟ้าตัวใดตัวหนึ่งในไดโพลกับระยะระหว่างประจุไฟฟ้าในไดโพลนั่นเอง

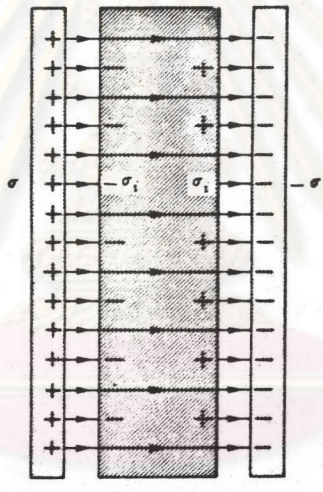
1.3 โพลาริเซชันและการขจัดทางไฟฟ้าในสารไดอิเล็กตริก

เมื่อต่อแผ่นโลหะขนานคู่หนึ่งซึ่งมีพื้นที่แผ่นละ A และวางห่างกันเป็นระยะ 1 เข้ากับความต่างศักย์  $V_0$  จะเกิดสนามไฟฟ้าระหว่างแผ่นขนานมีความเข้มเป็น  $E_0$  ความเข้มของสนามไฟฟ้าเขียนได้ดังสมการ (1-2)

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \tag{1-2}$$

โดย  $\sigma$  = ความหนาแน่นผิวของประจุอิสระบนแผ่นขนานแต่ละแผ่น (surface density)

ถ้าสอดแผ่นสารไดอิเล็กตริกเข้าไประหว่างแผ่นขนาน ความเข้มของสนามไฟฟ้าระหว่างแผ่นจะลดลงเนื่องจากเกิดการเหนี่ยวนำประจุไฟฟ้าขึ้นที่ผิวของสารไดอิเล็กตริกดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 แสดงการเหนี่ยวนำประจุไฟฟ้าบนผิวของสารไดอิเล็กตริก

ประจุเหนี่ยวนำที่เกิดขึ้นนี้จะหักล้างกับประจุอิสระที่มีอยู่บนแผ่นขนานไปบางส่วน ถ้าความหนาแน่นผิวของประจุที่เกิดจากการเหนี่ยวนำมีค่าเป็น  $\sigma_i$  แล้ว สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างแผ่นขนานหลังจากสอดแผ่นสารเข้าไปจะเขียนได้ดังสมการ (1-3)

$$E = \frac{\sigma - \sigma_i}{\epsilon_0} \tag{1-3}$$

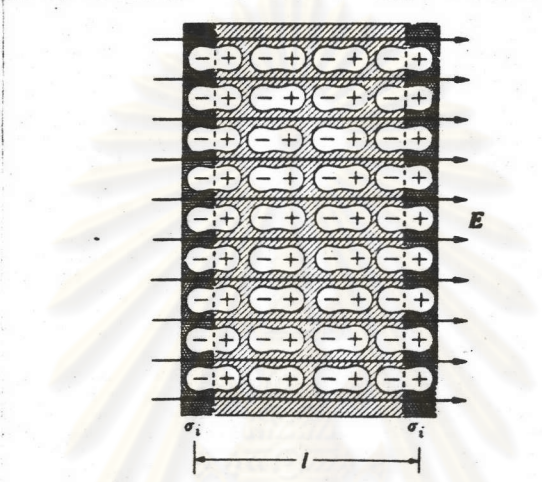
จากสมการ (1-2) และ (1-3) จะได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารดังสมการ (1-4)



$$K = \frac{E}{E_0} = \frac{\sigma}{\sigma - \sigma_i} \quad (1-4)$$

โดย K = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสาร

ถ้าพิจารณาโมเลกุลของสารไดอิเล็กตริกที่สอดเข้าไประหว่างแผ่นขนาน จะพบว่าโมเลกุลมีการเรียงตัวขนานกับทิศทางของสนามไฟฟ้าดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 แสดงการเรียงตัวของโมเลกุลของสารไดอิเล็กตริก

ดังนั้นแผ่นสารไดอิเล็กตริกทั้งแผ่นจะทำตัวเป็นเสมือนไดโพลทางไฟฟ้าขนาดใหญ่ ซึ่งมีค่าโมเมนต์ไดโพลเท่ากับ  $\sigma_i A l$  สภาพเช่นนี้เราเรียกว่าเกิดการโพลาริเซชันในสารไดอิเล็กตริก ปริมาณที่ใช้อธิบายขอบเขตของการเกิดโพลาริเซชันเรียกว่า โพลาริเซชัน (polarization) กำหนดขึ้นจากโมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้าที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยปริมาตรของสาร ค่าโพลาริเซชันจึงเขียนได้ดังสมการ (1-5)

$$P = \frac{\sigma_i A l}{A l} = \sigma_i \quad (1-5)$$

โดย P = โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กตริก

จากสมการ (1-3), (1-4) และ (1-5) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณต่าง ๆ ได้ดังนี้

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0}$$

$$1 = \frac{E_0}{E} - \frac{P}{\epsilon_0 E}$$

$$1 = K - \frac{P}{\epsilon_0 E}$$

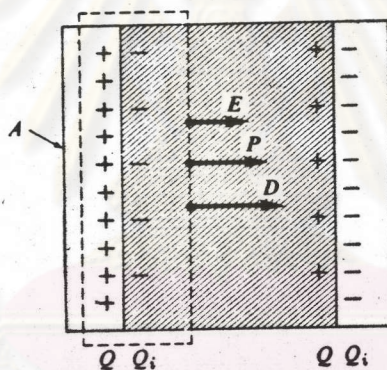
$$\epsilon_0 K E = \epsilon_0 E + P \quad (1-6)$$

ปริมาณ  $\epsilon_0 E + P$  มีชื่อเรียกว่า การขจัดทางไฟฟ้า (electric displacement) ดังนั้นจึงเขียนสมการ (1-6) ได้ว่า

$$D = \epsilon_0 K E = \epsilon_0 E + P \quad (1-7)$$

โดย  $D =$  การขจัดทางไฟฟ้าในสารไดอิเล็กตริก

เนื่องจากสนามไฟฟ้าและโมเมนต์ไดโพลเป็นปริมาณเวกเตอร์ จึงทำให้โพลาริเซชันและการขจัดทางไฟฟ้าเป็นปริมาณเวกเตอร์ด้วย ทิศทางของปริมาณทั้งสามในสารไดอิเล็กตริกแสดงไว้ดังรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 แสดงเวกเตอร์สนามไฟฟ้า โพลาริเซชันและการขจัด

#### 1.4 โมลาร์โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กตริก

เมื่อวางสารไดอิเล็กตริกทรงกลมซึ่งมีรัศมี  $a_s$  ไว้ในสนามไฟฟ้าสม่ำเสมอ ความเข้ม  $F$  เราพบว่าความเข้มของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารจะเป็นไปตามสมการ (1-8)<sup>3</sup>

$$E = \frac{3}{K + 2} F \quad (1-8)$$

ถ้าโมเลกุลของสารไดอิเล็กตริกเป็นโมเลกุลชนิดไม่มีขั้ว ไดโพลที่เกิดขึ้น



ภายในสารจะมาจาก การเหนี่ยวนำแต่เพียงอย่างเดียว โมเมนต์ไดโพลจากการเหนี่ยวนำเขียนได้ดังสมการ (1-9)

$$m_s = \alpha_s F \quad (1-9)$$

โดย  $m_s$  = โมเมนต์ไดโพลจากการเหนี่ยวนำ

$\alpha_s$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซชันของสาร (polarizability)

จากสมการ (1-7) และปริมาตรของสาร  $V = \frac{4\pi a^3}{3}$  จะได้ว่า

$$m_s = PV = \frac{(K-1)a^3}{3} \cdot E \cdot 4\pi\epsilon_0 \quad (1-10)$$

แทนค่า E จากสมการ (1-8) ลงในสมการ (1-10) ได้

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{\alpha_s}{\frac{4\pi a^3}{3}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (1-11)$$

ให้  $N_s$  = จำนวนโมเลกุลของสารที่มีอยู่ในทรงกลม

$\alpha_0$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซชันของแต่ละโมเลกุล

a = รัศมีโดยประมาณของโมเลกุล

$$\alpha_s = N_s \alpha_0 \quad (1-12)$$

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{V}{N_s} = \frac{4\pi a^3}{3N_s} \quad (1-13)$$

จากสมการ (1-11), (1-12) และ (1-13) สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{\alpha_0}{4\pi a^3 \epsilon_0} \quad (1-14)$$

ให้ M = มวลโมเลกุลของสารโคอีเลคตริก

d = ความหนาแน่นของสารโคอีเลคตริก

N = เลขอโวกาโดร (Avogadro's number)

$$\frac{4\pi a^3}{3} = \frac{M}{dN} \quad (1-15)$$

แทนค่าที่ได้จากสมการ (1-15) ลงในสมการ (1-14) ได้

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_0 \quad (1-16)$$

ปริมาณในสมการ (1-16) เรียกว่า โมลาร์โพลาริซชันในสารโคอีเลคตริก (molar polarization) ปริมาณนี้แตกต่างกับโพลาริซชันในหัวข้อ 1.3 ที่กล่าวมา

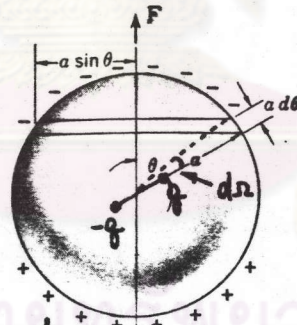
แล้ว เพราะเป็นปริมาณสเกลาร์และมีหน่วยเป็นหน่วยปริมาตร

$$p = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_0 \quad (1-17)$$

โดย  $p$  = โมลาร์โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กตริก

### 1.5 สมการของเดอบาย<sup>1</sup>

สำหรับสารไดอิเล็กตริกที่มีโมเลกุลชนิดไม่มีขั้วนั้น เราสามารถหาค่าโมลาร์โพลาริเซชันได้ตามสมการ (1-16) ที่กล่าวแล้ว เดอบาย (Debye) พบว่าถ้าสารมีโมเลกุลชนิดมีขั้วอยู่ด้วย จะทำให้สมการ (1-16) เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เพราะโมเลกุลชนิดมีขั้วจะได้รับแรงกั้วบิกให้แกนไดโพลอยู่ในแนวขนานกับสนามไฟฟ้า ขณะที่แกนไดโพลวางทำมุม  $\theta$  กับแนวสนามไฟฟ้า ไดโพลนั้นจะมีพลังงานศักย์ (potential energy)  $U = -\mu F \cos\theta$  ตามกฎทางสถิติของโบลซ์มานน์ (Boltzmann) จะได้ว่า จำนวนของไดโพลวางหรือโมเลกุลชนิดมีขั้วที่มีพลังงานศักย์  $U$  ภายในบริเวณมุมตัน (solid angle)  $d\Omega$  ตามรูปที่ 1.7 จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $e^{-U/kT}$



รูปที่ 1.7 แสดงไดโพลวางทำมุม  $\theta$  กับสนามไฟฟ้า  
ภายในบริเวณมุมตัน  $d\Omega$

$$dN = A e^{-U/kT} d\Omega = A e^{\mu F \cos\theta / kT} d\Omega \quad (1-18)$$

โดย  $A$  = ค่าคงที่ของการแปรผัน

$k$  = ค่าคงที่ของโบลซ์มานน์ (Boltzmann constant)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของสาร (Kelvin temperature)



ดังนั้นค่าโมเมนต์ไดโพลถาวรในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าจะเขียนได้ดังสมการ

(1-19)

$$\begin{aligned}\bar{m} &= \frac{\int \mu \cos \theta \cdot dN}{\int dN} \\ \bar{m} &= \frac{\int_{Ae} F \cos \theta / kT \mu \cos \theta d\Omega}{\int_{Ae} F \cos \theta / kT d\Omega}\end{aligned}\quad (1-19)$$

แทนค่า  $X = \frac{\mu F}{kT}$ ,  $\xi = \cos \theta$  และ  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  ลงในสมการ (1-19)

$$\begin{aligned}\frac{\bar{m}}{\mu} &= \frac{\int_{-1}^1 e^{X\xi} \xi d\xi}{\int_{-1}^1 e^{X\xi} d\xi} \\ &= \frac{e^X + e^{-X}}{e^X - e^{-X}} - \frac{1}{X}\end{aligned}$$

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \coth X - \frac{1}{X} = L(X) \quad (1-20)$$

$L(X)$  ตามสมการ (1-20) คือฟังก์ชันของแลงเวิน (Langevin's function) ซึ่งสามารถกระจายออกเป็นอนุกรมได้ดังนี้

$$L(X) = \frac{X}{3} - \frac{X^3}{45} + \dots$$

ดังนั้นเมื่อ  $X$  มีค่าน้อย ๆ สามารถประมาณฟังก์ชันของแลงเวินได้ตามสมการ

(1-21)

$$L(X) = \frac{X}{3} = \frac{\mu F}{3kT} \quad (1-21)$$

แทนค่า  $L(X)$  จากสมการ (1-21) ลงในสมการ (1-20) ได้

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT}$$

ถ้ารวมค่าโมเมนต์ไดโพลที่เกิดจากการเหนี่ยวนำด้วย จะได้ค่าโมเมนต์ไดโพลรวมทั้งหมดดังนี้

$$\bar{m} = \alpha_0 F + \frac{\mu^2 F}{3kT} = \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F$$

ให้  $\alpha$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซั่มทั้งหมดของสาร

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1-22)$$

โดย  $\alpha_0$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซั่มของสารโดยการเหนี่ยวนำ

$\frac{\mu^2}{3kT}$  = ความสามารถในการเกิดโพลารไรซ์ของสารโดยโคโพลดาร์

สำหรับสารไดอิเล็กตริกที่ประกอบด้วยโคโพลทั้งสองชนิดนั้น เราสามารถเขียนสมการของโมลาร์โพลารไรเซชันได้ใหม่โดยอาศัยสมการ (1-17) ดังนี้

$$p = \frac{K - 1}{K + 2} \frac{\mu}{d} = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \alpha = \frac{N}{3\epsilon_0} \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1-23)$$

สมการ (1-23) เรียกว่า สมการของเดอบาย ซึ่งเป็นประโยชน์ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับค่าโมเมนต์โคโพลทางไฟฟ้าในสารต่าง ๆ เทอมแรกในสมการ คือ  $\frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_0$  คือ โมลาร์โพลารไรเซชันจากการเหนี่ยวนำ ซึ่งจากการศึกษาโดยละเอียดพบว่าโมลาร์โพลารไรเซชันส่วนนี้ยังแบ่งย่อยได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในสาร เรียกว่า  $p_E$  และส่วนที่เกิดจากการเคลื่อนย้ายของกลุ่มอะตอมในสารเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า เรียกว่า  $p_A$  ดังนั้นจะได้ว่า

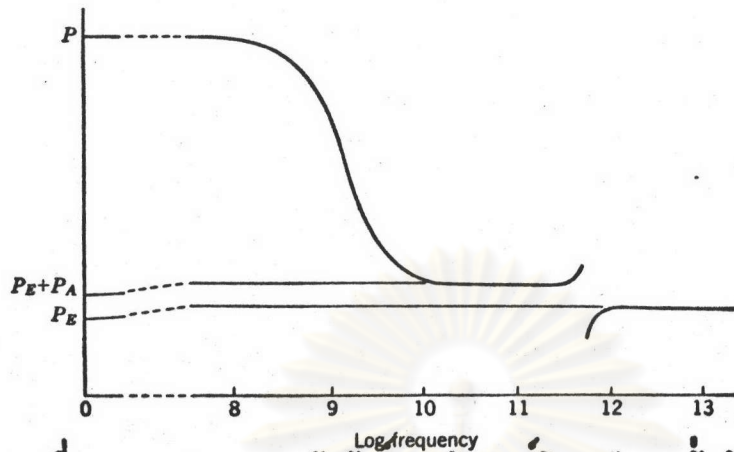
$$p_E + p_A = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_0 \quad (1-24)$$

สำหรับเทอมที่สองในสมการ คือ  $\frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$  นั้น เป็นโมลาร์โพลารไรเซชันที่เกิดจากโคโพลชนิดดวรวางตัวในแนวสนามไฟฟ้า เรียกว่า  $p_M$  จะเห็นได้ว่าถ้าสารมีอุณหภูมิสูง ๆ โมลาร์โพลารไรเซชันส่วนนี้จะลดลงเนื่องจากโมเลกุลมีพลังงานจลน์สูง ทำให้วางตัวตามแนวสนามไฟฟ้าได้ยาก

$$p_M = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{N\mu^2}{9kT\epsilon_0} \quad (1-25)$$

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าโมลาร์โพลารไรเซชันของสารยังมีการเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ของสนามไฟฟ้าสลับ (**alternating electric field**) ที่ผ่านเข้าไปในสารอีกด้วย ดังรูปที่ 1.8 รูปนี้อธิบายได้ว่า ขณะที่สนามไฟฟ้ามีความถี่ต่ำกว่า  $10^6$  เฮิรตซ์ ถ้าโมลาร์โพลารไรเซชันจะเกิดจากโคโพลทั้งสองชนิด คือ ทั้งชนิดดวรวางและชนิดเหนี่ยวนำ เมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าสูงกว่า  $10^8$  เฮิรตซ์ โมลาร์โพลารไรเซชันจะเริ่มลดลงเรื่อย ๆ เนื่องจากโคโพลชนิดดวรวางมีโมเมนต์ความเฉื่อย (**moment of inertia**) จึงกลับตัวตามสนามไฟฟ้าไม่ทัน จนกระทั่งสนามไฟฟ้ามีความถี่ประมาณ  $10^{10}$  ถึง  $10^{12}$  เฮิรตซ์





รูปที่ 1.8 แสดงความสัมพันธ์ของโมลาร์โพลาริเซชันกับความถี่ของสนามไฟฟ้า

โมลาร์โพลาริเซชันจะมีค่าคงที่โดยเกิดจากไดโพลซึกเหนี่ยวนำแต่เพียงอย่างเดียว ในที่สุดเมื่อความถี่ของสนามไฟฟ้าสูงกว่า  $10^{12}$  เฮิซ โมลาร์โพลาริเซชันจะลดลงอีกครั้งหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมหรือกลุ่มอะตอมของสารเคลื่อนตัวตามสนามไฟฟ้าไม่ทัน โมลาร์โพลาริเซชันในช่วงนี้จึงมาจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนในสารแต่เพียงอย่างเดียว

ดังนั้นถ้าเราวัดค่าโมลาร์โพลาริเซชันของสารโดยใช้สนามไฟฟ้าความถี่สูงมาก ๆ ถึงระดับความถี่แสง เราสามารถตัดค่าโมลาร์โพลาริเซชันส่วนที่เกิดจากไดโพลถาวรได้หมด โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ความถี่สูงมาก ๆ กับค่าดัชนีหักเหของสารตามสมการ (1-26)

$$K = n^2 \tag{1-26}$$

สามารถเขียนสมการ (1-16) ได้ใหม่ว่า

$$P_E + P_A = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{N}{n^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{1-27}$$

โดยสมการ (1-23) และ (1-27) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} + \frac{NM^2}{9kT\epsilon_0} \tag{1-28}$$

โดย  $n$  = ดัชนีหักเหของสารไดอิเล็กตริก

### 1.6 โมเมนต์ไดโพลทางไฟฟ้าในสารละลาย<sup>1</sup>

ในสารไดอิเล็กตริกที่เป็นของเหลว โมเลกุลของมันจะอยู่ใกล้กันมาก และถ้าสารนั้นมีไดโพลชนิดถาวรอยู่ด้วยแล้ว ไดโพลที่อยู่ใกล้เคียงกันก็จะมีอันตรกิริยาต่อกัน ดังนั้นเมื่อเราต้องการจะวัดค่าโมเมนต์ไดโพลถาวรทางไฟฟ้าของสารจำพวกนี้ เราจำเป็นจะต้องลดอันตรกิริยาดังกล่าวลงให้น้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้ วิธีที่ใช้กันมาก คือนำสารที่ต้องการจะศึกษามาละลายในสารที่ไม่มีไดโพลชนิดถาวร โมเลกุลของสารที่เป็นตัวทำละลายจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกไดโพลชนิดถาวรออกจากกันได้ สำหรับการคำนวณค่าโมเมนต์ไดโพลถาวรทางไฟฟ้าในสารละลายนั้น เราอาศัยสมการ (1-23) ซึ่งสามารถจัดรูปใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{K - 1}{K + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} n_1 \alpha_1 + \frac{1}{3\epsilon_0} n_2 \alpha_2 \quad (1-29)$$

โดย  $K$  = ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารละลาย

$n_1$  = จำนวนโมเลกุลของตัวทำละลาย (solvent) ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$n_2$  = จำนวนโมเลกุลของตัวถูกละลาย (solute) ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$\alpha_1$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซชันของตัวทำละลาย

$\alpha_2$  = ความสามารถในการเกิดโพลาริซชันของตัวถูกละลาย

กำหนดเศษส่วนโมลของตัวทำละลายและของตัวถูกละลายเป็น  $c_1$  และ  $c_2$

ตั้งสมการ (1-30) และ (1-31) ตามลำดับ

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1-30)$$

$$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1-31)$$

ดังนั้นค่าความหนาแน่นของสารละลายจะเป็นไปตามสมการ (1-32)

$$d = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{N} \quad (1-32)$$

โดย  $d$  = ความหนาแน่นของสารละลาย

$M_1$  = มวลโมเลกุลของตัวทำละลาย

$M_2$  = มวลโมเลกุลของตัวถูกละลาย





จากสมการ (1-30) และ (1-31) ได้  $n_1 = c_1(n_1 + n_2)$  และ  $n_2 = c_2(n_1 + n_2)$  เมื่อแทนค่า  $n_1$  และ  $n_2$  ลงในสมการ (1-32) จะได้ว่า

$$d = \frac{(n_1 + n_2)(c_1 M_1 + c_2 M_2)}{N}$$
$$\frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N}{n_1 + n_2} \quad (1-33)$$

โดยสมการ (1-29) และ (1-33) จะได้ดังนี้

$$\frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N}{3\epsilon_0} (c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2) = c_1 P_1 + c_2 P_2$$
$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2 \quad (1-34)$$

ปริมาณ  $P_{12}$  ในสมการ (1-34) คือ โมลาร์โพลาริเซชันของสารละลายซึ่งหาได้โดยตรงจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารละลายนั้น โดยการคำนวณค่าของ  $P_1$  เราจะได้ค่าของ  $P_2$  ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามค่า  $c_2$  ที่ใช้ จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $P_2$  กับ  $c_2$  ค่า  $P_2$  ตรงจุดที่  $c_2$  น้อยมากคือค่าโมลาร์โพลาริเซชันของตัวถูกละลายในสภาพที่ไดโพลถาวรถูกแยกให้ห่างจากกัน ในที่สุดเราสามารถคำนวณค่าโมเมนต์ไดโพลถาวรทางไฟฟ้าของตัวถูกละลายได้โดยใช้สมการ (1-23) ที่กล่าวแล้ว

วิธีหาค่าโมเมนต์ไดโพลดังกล่าวมีข้อยุ่งยากเนื่องจากจะต้องทราบความสัมพันธ์ระหว่างโมลาร์โพลาริเซชันกับส่วนกลับของอุณหภูมิสัมบูรณ์ของตัวถูกละลายด้วย ดังนั้น กุกเกนไฮม์ (Guggenheim) จึงได้นำสมการของเดอบายมาปรับปรุงให้ใช้ศึกษาปริมาณดังกล่าวได้สะดวกขึ้น สมการ (1-34) สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{K - 1}{K + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left[ c_1 \alpha_1 + c_2 \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \right] \quad (1-35)$$

เมื่อใช้สนามไฟฟ้าที่มีความถี่สูงมาก เทอมสุดท้ายในสมการ (1-35) ซึ่งเกิดจากไดโพลถาวรจะหายไป กลายเป็น

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N}{3\epsilon_0} (c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_0) \quad (1-36)$$

โดยสมการ (1-35) และ (1-36) จะได้ว่า

$$\left( \frac{K - 1}{K + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N \mu^2}{9kT\epsilon_0} \cdot c_2$$

$$\frac{3(K - n^2)}{(K + 2)(n^2 + 2)} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d} = \frac{N \mu^2}{9kT\epsilon_0} \cdot c_2 \quad (1-37)$$

จากสมการ (1-37) ทำให้เราศึกษาโมเมนต์ไดโพลถาวรทางไฟฟ้าของตัว  
 ถูกละลายได้โดยใช้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $K - n^2$  กับความเข้มข้นของสาร  
 ละลาย ถ้าโมเมนต์ไดโพลสามารถคำนวณได้โดยสมการ (1-37) ซึ่งเขียนใหม่ได้เป็น

$$\mu^2 = \frac{9kT\epsilon_0}{N} \frac{3}{(K + 2)(n^2 + 2)} \cdot \left(\frac{\Delta}{c}\right)_0 \quad (1-38)$$

โดย  $\left(\frac{\Delta}{c}\right)_0$  = ความชันของกราฟระหว่าง  $K - n^2$  กับความเข้มข้นของสารละลายตรงจุดที่  
 ความเข้มข้นมีค่าต่ำมาก

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า ค่าคงที่ไดโพลอิเล็กตริกและคี่ชนั้หักเหของสารละลายที่ความเข้ม  
 ชนต่าง ๆ เป็นปริมาณที่สำคัญที่สุดในการวิจัยที่ใช้สมการ (1-38) เป็นพื้นฐาน การวัด  
 ปริมาณดังกล่าวจะได้อกล่าวถึงในบทต่อไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย