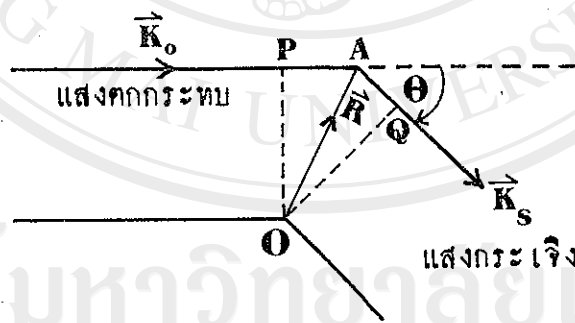


2.1 การกระเจิงของแสง

เมื่อโฟตอนซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดอันตรกิริยากับสารตัวกลางหรือโมเลกุลใด ๆ อาจเกิดขบวนการได้ 2 ขบวนการคือ การดูดกลืนซึ่งพลังงานของโฟตอนทั้งหมด หรือบางส่วนจะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานของอนุภาค และการกระเจิงซึ่งเป็นขบวนการที่โฟตอนเบนออกจากลำแสงในการศึกษานี้เป็นการศึกษาโฟตอนที่กระเจิงออกมา ซึ่งสำหรับในช่วงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองเห็นได้พบว่าการกระเจิงที่เกิดขึ้นมีการส่งผ่านโมเมนตัมน้อยมาก และอยู่ในช่วงที่การส่งผ่านพลังงานน้อยด้วย การกระเจิงในลักษณะนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบเรเลย์ (Rayleigh Scattering) กล่าวได้อีกอย่างก็คือ แสงกระเจิงยังคงมีความถี่เท่ากับแสงตกกระทบ สำหรับรายละเอียดที่จะกล่าวต่อไปนี้จะกล่าวถึงเฉพาะการกระเจิงแบบเรเลย์เท่านั้น โดยคลื่นแสงที่ตกกระทบอนุภาคคือ แสงเลเซอร์

พิจารณาลักษณะการกระเจิงดังแสดงในรูปที่ 2.1 แสงตกกระทบมีความเวฟเวกเตอร์ \vec{k}_0 ตกกระทบบนอนุภาค A ณ ตำแหน่ง R เทียบกับจุดกำเนิด (origin) O ใด ๆ แสงกระเจิงมีความเวฟเวกเตอร์ \vec{k}_s

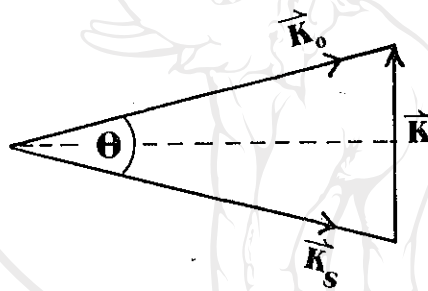


รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะแสงตกกระทบและแสงกระเจิงจากอนุภาค A โดยมี O เป็นจุดกำเนิด

ณ ที่ระยะไกล ๆ ความแตกต่างของเฟส ϕ เมื่อเทียบกับจุดกำเนิด 0
 ณ มุมกระเจิงเป็น θ หาค่าได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\phi &= (PA + AQ) \times \frac{2\pi}{\lambda} \\ &= \vec{k}_0 \cdot \vec{R} - \vec{k}_s \cdot \vec{R} \\ &= (\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{R} \\ &= \vec{k} \cdot \vec{R}\end{aligned}$$

เมื่อ $\vec{k} = (\vec{k}_0 - \vec{k}_s)$ จากความสัมพันธ์นี้เมื่อเขียนให้อยู่ในรูปการรวม
 เวกเตอร์จะได้ลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.2 เมื่อ θ คือ มุมกระเจิง



รูปที่ 2.2 แสดงเรขาคณิตของเวกเตอร์การกระเจิง \vec{k}

เนื่องจาก การกระเจิงเป็นการกระเจิงแบบเรเลย์ นั่นคือ

$$|\vec{k}_s| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi n}{\lambda}$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ

n คือ คำนีหักเหของตัวกลางที่อยู่ล้อมรอบตัวกระเจิง

ดังนั้น ขนาดของ \vec{k} จากรูปที่ 2.2 จะมีค่าดังนี้

$$|\vec{k}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta/2 \quad (2.1)$$

$$= \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta/2 \quad (2.2)$$

เมื่อมีคลื่นแสงซึ่งเป็นคลื่นระนาบมีค่าสนามเป็น

$$E = E_0 \exp (i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t])$$

ตกกระทบบนตัวกระจเง จำนวน N ตัว ณ ระยะไกล ๆ R_0 ค่าสนามของการกระจเงจะหาได้จากผลรวมของสนามของคลื่นกระจเงที่มาถึงจุดนั้นคือ

$$E_S(t) = \frac{\tilde{A} E_0}{R_0} \sum_{i=1}^N \exp (i[\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t) - \omega_0 t]) \quad (2.3)$$

เมื่อ \tilde{A} คือ อัมพลิจูดของคลื่นที่กระจเงจากตัวกระจเง 1 ตัว ณ ตำแหน่ง \vec{r}_i

ฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดี่ยว (Autocorrelation Function) ของสนามไฟฟ้ากระจเง เขียนได้จากนิยามดังนี้

$$G_S^{(1)}(\tau) = \langle E_S^*(t) E_S(t + \tau) \rangle \quad \text{เมื่อ } \tau \text{ คือ เวลาหน่วง (delay time)}$$

$$= \left\langle \frac{\tilde{A}^2 E_0^2}{R_0^2} \sum_{i=1}^N \exp (-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t) - \omega_0 t)) \times \sum_{j=1}^N \exp (+i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t + \tau) - \omega_0(t + \tau))) \right\rangle \quad (2.4)$$

ในกรณีที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของตัวกระเจิงในสารละลายไม่มีความสัมพันธ์ต่อกันแล้ว และเมื่อ $i \neq j$ ผลรวมของผลคูณในสมการที่ 2.4 จึงเป็นศูนย์ไป ดังนั้น

$$G_S^{(1)}(\tau) = N \left(\frac{\Delta E_0}{R_0} \right)^2 \langle e^{iK \cdot (\hat{r}(t) - \hat{r}(t+\tau))} \rangle e^{-i\omega_0 \tau} \quad (2.5)$$

นั่นคือ $G_S^{(1)}(\tau)$ มีค่าเป็น N เท่าของฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของแต่ละตัวกระเจิง ค่าเฉลี่ยในสมการที่ 2.5 จึงเขียนแทนได้โดย

$$\langle e^{iK \cdot (\hat{r}(t) - \hat{r}(t+\tau))} \rangle = \int G_S(\vec{R}, \tau) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} d^3R \quad (2.6)$$

$$= G_S(K, \tau) \quad (2.7)$$

เมื่อ $G_S(\vec{R}, \tau)$ คือ เงื่อนไขของความเป็นไปพร้อม (Joint Probability) ที่ จะพบอนุภาค หรือตัวกระเจิงตรงตำแหน่ง \vec{R} ณ เวลา $t + \tau$ ในขณะที่เมื่อเวลา t อนุภาคหรือตัวกระเจิงนั้นอยู่ที่จุดกำเนิด และ $G_S(K, \tau)$ คือ ค่าที่ได้จากการแปรรูปแบบฟูเรียร์ (Fourier Transform) ของ $G_S(\vec{R}, \tau)$

สำหรับโมเลกุลที่มีการแพร่กระจายอย่างอิสระ $G_S(K, \tau)$ ก็จะเป็นไปตามสมการของการแพร่กระจายดังนี้

$$\frac{\partial G_S(K, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 G_S(K, \tau) \quad (2.8)$$

เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของการเคลื่อนที่ (Translational Diffusion Coefficient) ของโมเลกุล การหาผลลัพธ์ของสมการที่ 2.8 ทำได้โดยการแยก $G_S(K, \tau)$ ออกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งขึ้นกับตำแหน่งและอีกส่วนหนึ่งขึ้นกับเวลา ได้ออกมาดังนี้

$$G_S(\tilde{R}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \exp(-R^2/4D\tau) \quad (2.9)$$

จากการแปรรูปแบบฟูเรียร์ของ

$$f(r) = A_f e^{-a^2 r^2}$$

ได้ผลลัพธ์เป็น

$$F(K) = (A_f \pi^{3/2}/a^3) e^{-K^2/4a^2}$$

ดังนั้น

$$G_S(\tilde{K}, \tau) = e^{-DK^2\tau} \quad (2.10)$$

จากสมการที่ (2.5) และ (2.7)

$$G_S^{(1)}(\tau) = N \left(\frac{\tilde{A}E_0}{R_0}\right)^2 e^{-DK^2\tau} e^{-1W_0\tau} \quad (2.11)$$

เมื่อ نرمอไลซ์ (normalized) ฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดี่ยว
 $G_S^{(1)}(\tau)$ จะได้ความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของสนาม نرمอไลซ์ $g^{(1)}(\tau)$ เป็น

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t) E(t + \tau) \rangle}{\langle E^*(t) E(t) \rangle} \quad (2.12)$$

$$= e^{-DK^2\tau} e^{-1W_0\tau} \quad (2.13)$$

จากทฤษฎีของ Wiener-Khinchine คาสเปคตรัมของอิมพัลส์แสง
 กระเจิง $I(\omega_S)$ เป็นการแปรรูปแบบฟูเรียร์ของ $G_S^{(1)}(\tau)$ นั่นคือ

$$I(\omega_S) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_S^{(1)}(\tau) \exp(i\omega_S \tau) d\tau \quad (2.14)$$

แต่ในทางปฏิบัติสนามไฟฟ้ากระแสเชิงไม่สามารรถจะวัดได้โดยตรง ดังนั้น จึงอาศัยการวัดปริมาณความเข้มของแสงกระแสเชิง $I(t)$ โดยใช้เครื่องมือเช่น หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier Tube หรือ PMT) ฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของความเข้ม $g^{(2)}(\tau)$ (หรือค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของสนามลำดับที่สอง) ก็ถูกนิยามเช่นเดียวกับความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของสนาม นั่นคือ

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle \quad (2.15)$$

ซึ่งเมื่อเขียนให้อยู่ในรูปของสนามไฟฟ้า เขียนได้เป็น

$$g^{(2)}(\tau) = \langle E^*(t)E(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle \quad (2.16)$$

และค่านอร์มอลไลซ์ของ $g^{(2)}(\tau)$ เป็น $g^{(2)}(\tau)$ มีค่า

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2} \quad (2.17)$$

สำหรับกรณีที่มีปริมาณความเข้มของแสงกระแสเชิง มีความสัมพันธ์อย่างอิสระแบบเกาส์เซียน (Gaussian) แล้ว สมการที่ 2.17 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันนอร์มอลไลซ์ของความสัมพันธ์เชิงเดี่ยวของสนาม $g^{(1)}(\tau)$ ได้ดังนี้

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (2.18)$$

ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.18 นี้ เรียกว่า Siegert Relation ดังนั้น เมื่อเขียนสมการนี้ในรูปของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย D ได้ว่า

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2DK^2\tau} \quad (2.19)$$

ในการทดลองจะวัดค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ของความเข้ม $g^{(2)}(\tau)$ ในรูปความสัมพันธ์กับ τ โดยใช้เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ของโฟตอน (Digital Photon Correlator) แล้วจึงวิเคราะห์หาค่า D ออกมา

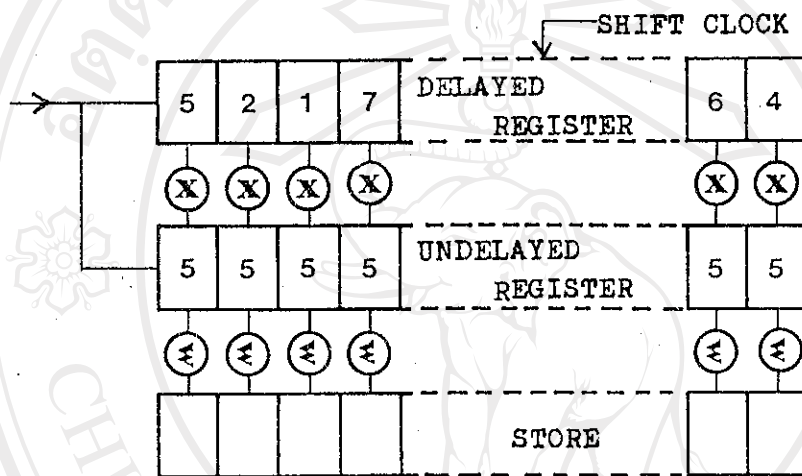
2.2 การสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ของโฟตอน

จากหัวข้อที่ผ่านมาการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย D หาได้จากฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดียวของความเข้มแสงกระเจิง หรือจำนวนโฟตอนนั่นเอง ดังนั้นในการทดลองจึงต้องเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงจำนวนโฟตอนที่กระเจิงจากตัวกระเจิง เครื่องมือที่ใช้นับจำนวนโฟตอนก็คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ โดยเมื่อมีสัญญาณโฟตอนตกกระทบบน PMT สัญญาณจาก PMT ก็จะไปเข้าสู่เครื่องขยายสัญญาณ (Amplifier) คิสคริมิเนเตอร์ (Discriminator) และวงจรสร้างลักษณะสัญญาณแบบสี่เหลี่ยม จากนั้นจะได้สัญญาณไฟฟ้าแบบสี่เหลี่ยมที่ไม่มีสัญญาณรบกวนและมีความกว้าง 25 nsec สัญญาณนี้จะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์เชิงเดียวแบบตัวเลขของบริษัทมัลเวิร์น (Malvern Digital Correlator) รุ่น K 7023 การใช้เทคนิคนี้ให้ความมั่นใจว่าสัญญาณจะไม่ถูกทำลายและเป็นขบวนการที่ให้ประสิทธิภาพสูง

การสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ของโฟตอนทำได้ในสองแบบคือ การสร้างความสัมพันธ์แบบสมบูรณ์ (Full Correlation) และการสร้างความสัมพันธ์แบบกำหนดค่า (Clipped Correlation)

การสร้างความสัมพันธ์แบบสมบูรณ์นั้นอธิบายการทำงานได้ดังนี้คือ พิจารณาจากรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงวิธีการสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ที่สมบูรณ์ของสัญญาณ

โฟตอน โดยจำนวนโฟตอนที่ถูกนับในช่วงเวลา T (ในที่นี้คือ 5) จะปรากฏลงบน
ทุกหน่วยนับ ซึ่งมีอยู่ 48 หน่วยนับของ undelayed register และในหน่วยนับ
แรกของ delayed register หน่วยนับอื่น ๆ ของ delayed register จะเป็น
จำนวนของโฟตอนที่ถูกนับในช่วงเวลาที่ผ่านไปแล้ว สัญญาณนับใน delayed register



รูปที่ 2.3 แสดงการสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบสมบูรณ

และ undelayed register จะถูกเขาค่อยกันแล้วบวกลงไปยังหน่วยสะสม
(Store) เมื่อเวลาผ่านไปทุก ๆ 1 ช่วงเวลา T shift clock จะเลื่อน
สัญญาณใน delayed register ทุกสัญญาณไปยังหน่วยนับอันต่อไปที่อยู่คานขวา
แล้วสัญญาณใหม่ในช่วงเวลา T ถัดมาจะถูกบันทึกในหน่วยนับแรกของ delayed
register และทุก ๆ หน่วยนับใน undelayed register ขบวนการคูณและ
บวกสะสมลงไปในหน่วยสะสมก็เกิดขึ้นอีก เป็นเช่นนี้ต่อไปเรื่อย ๆ คั้งนั้น เมื่อ

ขบวนการนี้เกิดขึ้นไปเรื่อย ๆ จนครบเวลาที่เหมาะสม ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของความเข้ม $G^2(\tau)$ ซึ่งแสดงในลักษณะของความสัมพันธ์ของจำนวนโฟตอนจึงถูกสร้างขึ้นอยู่ในหน่วยสะสมจากขบวนการที่กล่าวมานี้ ซึ่งอธิบายในลักษณะของสมการได้ดังต่อไปนี้

ถ้ากำหนดให้เวลาที่นับสัญญาณโฟตอนเป็นช่วง ๆ มีค่าช่วงละ T เรียกเวลานี้ว่า sample time แบ่งเป็น i ช่วง และ j คือตัวเลขแสดงหน่วยความจำ (Channel Number) ของเครื่องมือ นั่นคือ j คือ ตัวเลข 1 ถึง 48 กำหนดให้เวลาหน่วง (Delay Time) τ มีค่า $= jT$ ดังนั้น ณ ช่วงที่ i ใด ๆ เครื่องก็จะสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์จากผลคูณของ $n(iT)$ และ $n(iT + \tau)$ ซึ่งผลคูณนี้จะถูกรวมลงไป ในหน่วยสะสม เมื่อเวลาผ่านไปจาก $i = 0$ จนถึง N ประมาณค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(iT)n(iT+\tau) \quad (2.21)$$

เมื่อ n คือ จำนวนสัญญาณโฟตอน

เนื่องจากขบวนการสร้าง $G^{(2)}(\tau)$ นี้เป็นแบบคงที่ (Stationary Process) ค่าเฉลี่ยของการประมาณนี้ก็คือ

$$G^{(2)}(\tau) = \langle n(0)n(\tau) \rangle \quad (2.22)$$

และในกรณีที่ทนกำเนิดแสงเป็นอิสระจากความสัมพันธ์ใด ๆ เช่น แสงเลเซอร์ หรือแหล่งกำเนิดแสงใด ๆ ที่มีเวลาโคฮีเรนซ์สั้นมากเมื่อเทียบกับช่วงเวลาหน่วง จะได้ว่า

$$G^{(2)}(\tau) = \bar{n}^2 \quad (2.23)$$

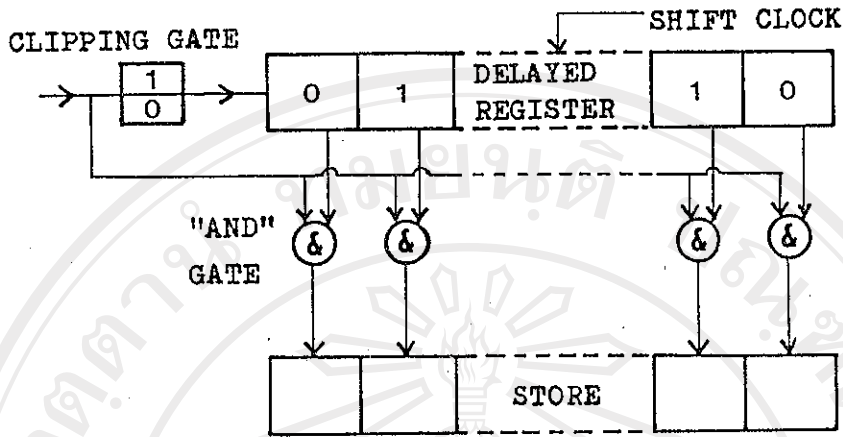
เมื่อ n คือ ค่าเฉลี่ยของจำนวนโฟตอนในช่วงเวลา T ความแตกต่าง
ใด ๆ ที่เกิดขึ้น นอกเหนือไปจากฟังก์ชัน ความสัมพันธ์ของค่าเปิดแสงนี้ขึ้นกับ
คุณสมบัติของตัวกระเจิงเอง

ฟังก์ชันนอร์มอลไลซ์ $g^{(2)}(T)$ จากสมการที่ 2.22 เขียนได้ว่า

$$g^{(2)}(T) = \frac{\langle n(0)n(T) \rangle}{\bar{n}^2} \quad (2.24)$$

สำหรับ เครื่องสร้างความสัมพันธ์ที่มีความเร็วและประสิทธิภาพสูงแล้ว
ขบวนการทางคณิตศาสตร์ที่เกิดขึ้นในแต่ละหน่วยนับจะเกิดขึ้นอย่างพร้อมเพรียงกัน
และช่วงเวลาสุดท้ายสุดของช่วงเวลานับสัญญาณ (Sample Time) จะถูกจำกัดโดย
ความเร็วของเวลาที่ใช้ในขบวนการ โดยเฉพาะขบวนการคูณ ดังนั้น ราคาของ
เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ที่สมบูรณ์จึงสูง เพื่อให้ขบวนการง่ายขึ้นจึงมีการ
สร้างเครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบกำหนดค่าคงแสดงผังการทำงานในรูปที่
2.4 โดยการเพิ่ม clipping gate เข้าไปในวงจร โดยสัญญาณนับที่ปรากฏใน
delayed register จะถูกเปลี่ยนจาก $n(iT, L)$ ไปเป็น $n_k(iT, L)$
การทำงานจะเปลี่ยนไปดังนี้

สมมุติว่า k คือ ค่าเฉลี่ยของสัญญาณโฟตอนของแสงกระเจิงใน 1
ช่วงเวลานับสัญญาณ clipping gate จะทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณจำนวนโฟตอนที่
เข้ามาถึง delayed register ให้เป็น 0 หรือ 1 ตามเงื่อนไขที่ว่า ถ้าจำนวน
โฟตอนที่เข้ามามากกว่า k จะปรากฏสัญญาณเป็น 1 ถ้าน้อยกว่าหรือเท่ากับ k



รูปที่ 2.4 แสดงผังของการทำงานของเครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบกำหนดค่า

ก็จะปรากฏเป็น 0 ใน delayed register ซึ่งเขียนในรูปสมการได้ว่า

$$\begin{aligned}
 n_k(iT, \tau) &= 1 \quad \text{ถ้า } n(iT, \tau) > k \\
 n_k(iT, \tau) &= 0 \quad \text{ถ้า } n(iT, \tau) \leq k
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

เรียกค่า k ว่าระดับการ clip (Clip Level) ดังนั้นใน delayed register จึงจะปรากฏแต่ค่า 1 หรือ 0 ตามเงื่อนไขของสมการที่ 2.25 ส่วนใน undelayed register ก็เหมือนเดิม ขบวนการสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบนี้ก็จะเกิดเช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว นั่นคือ ค่าใน delayed register และ undelayed register ก็จะนำมาคูณกันแล้ววกสะสมไว้ในหน่วยสะสมเป็นขบวนการต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะครบเวลาที่เหมาะสม

ฟังก์ชันความสัมพันธ์นอร์มอลไลซ์เขียนได้จากนิยามดังนี้

$$g_k^{(2)}(L) = \frac{\langle n_k(iT)n_k(iT + L) \rangle}{\langle n_k \rangle \langle n \rangle} \quad (2.26)$$

โดยการใช้ generating function แก่สมการที่ 2.26 ในที่สุดจะได้สมการออกมาในลักษณะดังต่อไปนี้

$$g_k^{(2)}(L) = 1 + \frac{1+k}{1+n} |g^{(1)}(L)|^2 \quad (2.27)$$

$$\text{หรือ } g_k^{(2)}(L) = 1 + A |g^{(1)}(L)|^2 \quad (2.28)$$

$$= 1 + A e^{-2DK^2 L} \quad (2.29)$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับช่วงเวลานับสัญญาณ T ระดับการ clip และอัตราการนับ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบกำหนดค่า ดังนั้นจึงใช้สมการที่ 2.29 นี้ในการวิเคราะห์หาค่า D ซึ่งจะได้กล่าวถึงรายละเอียดในบทที่ 3

2.3 การแพร่กระจายของโมเลกุลในสารละลาย^(12, 13, 14)

ขบวนการแพร่ (Diffusion) ของโมเลกุลในสารละลายเกิดขึ้นได้เนื่องจากในสารละลายมีเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเมื่อเทียบกับระยะทาง) เกิดขึ้น โมเลกุลในสารละลายจึงเคลื่อนที่พยายามที่จะทำ

ให้ความเข้มข้นทุก ๆ จุดในสารละลายเท่ากัน ถ้าสมมุติว่าเกรเดียนของความเข้มข้นเกิดขึ้นในทิศทางของแกน x ความเข้มข้นของกระแส J (การไหลของโมเลกุลในสารละลายต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ที่ตั้งฉากกับแกน x) เขียนได้จากสมการของฟิค (Fick's Equation) ดังนี้

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.30)$$

เมื่อ c คือ ความเข้มข้นของโมเลกุลในสารละลาย
และ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของโมเลกุล (Translational Diffusion Coefficient)

จากสมการของความต่อเนื่อง (Equation of Continuity)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.31)$$

โดยการรวมสมการที่ 2.30 และ 2.31 เข้าด้วยกัน จะได้สมการของการแพร่กระจายว่า

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.32)$$

เนื่องจากค่า D ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย ดังนั้นจากความสัมพันธ์ของไอน์สไตน์ (Einstein's Equation).

$$D_0 = \frac{kT}{f_0} \quad (2.33)$$

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

โดยที่ D_0 คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายเมื่อ $c \rightarrow 0$

f_0 คือ สัมประสิทธิ์ความเสียดทาน (Friction Coefficient)

เมื่อ $c \rightarrow 0$ จาก Stoke's law เขียนได้ว่า

$$f_0 = 6\pi\eta r_h \quad (2.34)$$

เมื่อ η คือ ความหนืด (Viscosity) ของตัวทำละลาย

r_h คือ hydrodynamic radius

เมื่อกระจายสมการที่ 2.33 โดยเทียบเคียงกับการกระจายสมการของ non-ideal gas โดย virial expansion ในรูปที่ขึ้นกับความดัน (P)

$$PV = RT(1 + BP + CP^2 + \dots)$$

ดังนั้น จึงเขียนสมการที่ 2.33 โดยการกระจายค่า D ในรูปของค่า c ได้ว่า

$$D = \frac{kT}{f} (1 + 2Mbc + \dots) \quad (2.35)$$

เมื่อ k คือ Boltzmann's Constant

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของโมเลกุลในสารละลาย

B คือ ค่าคงที่ใด ๆ

ในทำนองเดียวกัน ค่าสัมประสิทธิ์ของความหนืดก็กระจายได้ดังนี้

$$f = f_0 (1 + k_f c + \dots) \quad (2.36)$$

เมื่อรวมสมการที่ 2.35 และ 2.36 เข้าด้วยกัน

$$\begin{aligned}
 D(c) &= \frac{kT [1 + 2 MBc + \dots]}{f_o [1 + k_f c + \dots]} \\
 &= \frac{kT}{f_o} [1 + (2MB - k_f) c + \dots] \\
 &= D_o [1 + k_D c + k_D' c^2 + \dots] \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

สมการที่ 2.37 นี้ เป็นสมการที่นำมาใช้พิจารณาความสัมพันธ์ของค่า D กับ c ที่ได้จากการทดลอง โดยที่ k_D เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับสมบัติทาง Thermodynamic และ hydrodynamic ของสารละลาย ตามสมการของ Yamakawa ดังนี้

$$k_D = 0.8 A_2 M - k_f - \bar{v} \quad (2.38)$$

เมื่อ A_2 คือ สัมประสิทธิ์การกระจายลำดับที่สองของความดันออสโมติก

(second virial coefficient of osmotic pressure) ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า $P_{os} = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 M c^2 + \dots \right)$

เมื่อ P_{os} คือ ความดันออสโมติก

และจากทฤษฎีของ Mcmillan-Mayer เมื่อโมเลกุลมีลักษณะทรงกลม

$$A_2 = \frac{4N_A V_h}{M^2} \quad (2.39)$$

เมื่อ N_A คือ ตัวเลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)

V_h คือ hydrodynamic volume

\bar{v} คือ ปริมาตรจำเพาะของโมเลกุลที่ถูกละลาย