

การวิเคราะห์ข้อมูลและผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์หาค่า $2DK^2$

ในการวิเคราะห์หาค่า $2DK^2$ เพื่อนำไปสู่ค่า D นั้น ได้ใช้สมการที่ 2.29 เป็นสมการในการวิเคราะห์ ซึ่งสมการที่ 2.29 เป็นสมการที่นอร์มอไลซ์ค่าฟังก์ชันความสัมพันธ์แล้ว แต่เนื่องจากเครื่องสร้างความสัมพันธ์ให้ข้อมูลของฟังก์ชันความสัมพันธ์ที่ยังไม่ได้นอร์มอไลซ์ ดังนั้นจึงเขียนสมการที่ 2.29 เป็น

$$\frac{G^{(2)}(\tau)}{F} = 1 + Ae^{-2DK^2\tau} \quad (4.1)$$

เมื่อ F คือ นอร์มอไลเซชันแฟกเตอร์ (Normalization Factor) หรือถ้าเขียนในรูปทั่วไป ๆ ไปของซิงเกิลเอ็กซ์โพเนนเชียลก็เขียนได้ว่า

$$Y(I) = Ae^{-BX(I)} + C \quad (4.2)$$

เมื่อ $B = 2DK^2$

A, C คือ ค่าคงที่ใด ๆ

$Y(I)$ คือ ฟังก์ชันความสัมพันธ์ที่ยังไม่ได้นอร์มอไลซ์ $[G^{(2)}(\tau)]$

$X(I)$ คือ เวลาหน่วง (τ)

เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์แบบกำหนดค่าจะสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์ในลักษณะซิงเกิลเอ็กซ์โพเนนเชียลตามสมการที่ 4.2 ดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.1 รูปนี้เป็นข้อมูลจากการทดลอง ณ ความเข้มข้นของสารละลายเป็น 10 mg/cc ที่อุณหภูมิ 42.96°C

ในการวิเคราะห์หาค่า A, B, C และความคลาดเคลื่อนของค่า B ใช้โปรแกรมไมโครคอมพิวเตอร์ซึ่งแสดงในภาคผนวก ข โดย $X(I)$ คือ $\tau = jT$ เมื่อ j มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 48 T คือช่วงเวลาในการนับสัญญาณโฟตอนแต่ละครั้ง ขั้นตอนการวิเคราะห์มีดังนี้คือ

เครื่องสร้างฟังก์ชันความสัมพันธ์จะสร้างความสัมพันธ์ของ $Y(I) = \langle n(o)n(U) \rangle$ หากค่านอร์มอลไลซ์ของ $Y(I)$ โดยเอาค่า F หรือค่า $Y(I)$ ค่า F หาได้ดังนี้คือ จากสมการที่ 2.26

$$F = \frac{\bar{n}_k}{\bar{n}}$$

ซึ่งในการทดลองจริง ๆ แล้วไม่สามารถจะวัดค่าเฉลี่ยได้โดยตรง แต่เป็นค่าประมาณออกมาจากข้อมูลทั้งหมด (Total Samples) ดังนี้

$$F = \frac{[\text{Total Unclipped Counts}] \times [\text{Total Clipped Counts}]}{\text{Total Samples}}$$

ซึ่งในโปรแกรมก็คือ $T(1) \times T(2)/T(4)$ ค่า $Y(I)$ ทั้งหมดที่นอร์มอลไลซ์แล้วก็จะนำไปไรต์ต่อไป

สำหรับค่า C หาได้จากค่าเฉลี่ยของ $Y(I)$ เมื่อ I มีค่าตั้งแต่ 39 T ถึง 48 T (ค่าเฉลี่ยของ $Y(I)$ ใน 10 หน่วยสะสมข้อมูลนับจากข้อมูลสุดท้าย) จากค่า C ที่ได้นี้จะนำไปประมาณหาค่า A และ B ขึ้นต้นดังนี้ จากสมการที่ 4.2

$$Y(I) - C = Ae^{-BX(I)}$$

$$\ln [Y(I) - C] = \ln A - BX(I)$$

เมื่อแทน I เป็น 1 T และ 10 T จะได้อ่า A และ B ดังนี้คือ

$$A = \frac{Y(1T) - Y(10T)}{\exp BX(1T) - \exp BX(10T)}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

$$B = \frac{\ln [Y(1T) - C] - \ln [Y(10T) - C]}{X(1T) - X(10T)}$$

$$Y(I) = (A + \Delta A)e^{-(B + \Delta B)X(I)} + (C + \Delta C)$$

โดยที่ ΔA , ΔB และ ΔC เป็นค่าที่เกิดจากความคลาดเคลื่อนของการประมาณครั้งแรก จากนั้นใช้วิธี Regression Analysis หาค่า ΔA , ΔB และ ΔC ออกมาได้โดยการกำหนดค่า sum deviation square (SDS) โดยที่

$$SDS = \sum \left[Y(I) - \left\{ (A + \Delta A)e^{-(B + \Delta B)X(I)} + (C + \Delta C) \right\} \right]^2$$

ในโปรแกรมกำหนดให้ใช้ SDS มีค่าน้อยกว่า 10^{-8} ดังนั้นจะได้ค่า $A + \Delta A$, $B + \Delta B$ และ $C + \Delta C$ ซึ่งเป็นค่า A , B และ C ที่ต้องการ สำหรับค่า B นั้นเป็นค่าที่จะนำไปหาค่า D ต่อไป

4.2 การวิเคราะห์หาค่า D

จากสมการที่ 2.2 ค่าเวฟเวกเตอร์ K หาได้จาก

$$K = 4\pi n \sin \frac{\theta}{\lambda}$$

ในการทดลองนี้ $\theta = 90^\circ$

$$\lambda = 632.8 \text{ nm}$$

$n =$ ดัชนีหักเหของคาร์บอนเตตระคลอไรด์

$$= 1.46$$

$$\pi = 3.1428$$

จะได้ $K = 2.0510 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

และ $2K^2 = 8.4128 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$

ดังนั้น $D = \frac{B}{2K^2}$

4.3 การทดลอง

ในการทดลองนี้ทำการทดลองเพื่อหาค่า D ของสารละลายโพลีสไตรีนในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไป ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้มี 7 ค่าคือ 10, 15, 20, 25, 30, 35 และ 40 mg/cc โดยแต่ละความเข้มข้นทำการทดลองหาค่า $2DK^2$ ณ จุดมุมคองที่ 7 จุดมุมคองคือ 35.87, 38.42, 40.75, 42.96, 45.20, 47.16 และ 49.49 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ทำการทดลองโดยนำเซลล์บรรจุสารละลายใส่ลงไปในส่วนควบคุม
อุณหภูมิ ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ตั้งอุณหภูมิที่ต้องการ ใช้เวลาให้อุณหภูมิคงที่
ประมาณ 2 ชั่วโมง จึงเริ่มต้นการทดลอง โดยตั้งเวลาหน่วงและกำหนดระดับ
การ clip เก็บข้อมูลโดยใช้โปรแกรมไมโครคอมพิวเตอร์ตั้งแสดงในภาคผนวก
ก การวิเคราะห์หาค่า B จากโปรแกรมที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1 ค่า
B จะเริ่มคงที่ในช่วงที่ 5-6 ดังนั้น ค่า B ในแต่ละความเข้มข้นจึงเป็นค่า B
เฉลี่ยในช่วงที่ 5-6

4.4 ผลการทดลอง

ค่า B ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.1
ซึ่งจะเห็นว่า ณ อุณหภูมิคงที่ใด ๆ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นค่า B จะเพิ่มขึ้นด้วย
ค่า D คำนวณจากความสัมพันธ์ $B = 2DK^2$ แสดงในตารางที่ 4.2

เมื่อนำค่าความเข้มข้นของสารละลายและค่า D ที่ได้ ณ อุณหภูมิ
ต่าง ๆ ไปเขียนกราฟจะโครูปความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ถึงรูปที่ 4.8
ซึ่งความสัมพันธ์ที่ได้ อาศัยโปรแกรมวิเคราะห์กราฟแบบโพลีโนเมียล พบว่า
สมการที่วิเคราะห์ได้ที่ดีที่สุดคือ

$$Y = A + BX + EX^2$$

เมื่อ Y คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย : D

X คือ ความเข้มข้นของสารละลาย : c

A คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายเมื่อ $c \rightarrow 0$: D_0

B, E คือ ค่าคงที่ใด ๆ : $k_D D_0, k'_D D_0$

ดังนั้น รูปสมการที่วิเคราะห์โคคัทีสก็คือ

$$D = D_0 (1 + k_D c + k'_D c^2)$$

รูปความสัมพันธ์ทั้ง 7 รูป (4.2-4.8) นำมารวมกันดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิค่า D ก็ต่ำด้วย สำหรับรูปกราฟความสัมพันธ์ของค่า D กับอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 4.10 กราฟทุกเส้นเป็นเส้นตรงวิเคราะห์โดยโปรแกรมการวิเคราะห์เส้นตรง ซึ่งค่าความชันของกราฟทุก ๆ ความเข้มข้นมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นมากขึ้น แสดงในรูปที่ 4.11

ค่า D_0 , k_D และ k'_D ที่ได้จากการวิเคราะห์รูปกราฟที่ 4.2-4.8 แสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งเมื่อนำค่าทั้ง 3 นี้ไปเขียนกราฟเทียบกับอุณหภูมิจะได้ความสัมพันธ์ในรูปที่ 4.12-4.14 ตามลำดับ โดยที่ค่า D_0 และ k_D มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในขณะที่ k'_D เกือบจะคงที่ จากค่า D_0 ที่ทุก ๆ อุณหภูมินำไปคำนวณค่า hydrodynamic radius ได้โดยพิจารณาสมการที่ 2.33 และ 2.34 ดังนี้

$$f_0 = 6\pi\eta r_h \quad \text{และ} \quad D_0 = \frac{kT}{f_0}$$

ดังนั้น

$$r_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0}$$

เมื่อ k คือ Boltzmann Constant

$$= 1.3805 \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

T คือ อุณหภูมิของสารละลาย

η คือ ความหนืดของตัวทำละลาย

r_h คือ hydrodynamic radius ของโพลีสไตรีนอิสระ

ซึ่งความหนืด η อุณหภูมิต่าง ๆ ของ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ แสดงการวิเคราะห์ในภาคผนวก ก และค่า r_h ที่ได้ แสดงในตารางที่ 4.3 ได้รูปกราฟความสัมพันธ์ของ r_h และอุณหภูมิในรูปที่ 4.15 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า r_h มีความมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

จากสมการที่ 2.33 ($D = \frac{kT}{f}$) คำนวณหาค่า f ได้ แสดงในตารางที่ 4.4 เมื่อนำค่า f และความเข้มข้น η อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟจะได้รูปความสัมพันธ์ในรูปที่ 4.16 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นค่า f จะลดลง และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า f ลดลงด้วย ซึ่งความสัมพันธ์ที่ได้อาศัยโปรแกรมวิเคราะห์พบว่าสมการที่วิเคราะห์ได้คือ

$$Y = A + BX$$

ซึ่งก็คือสมการที่ 2.36

$$f = f_0(1 + k_f c)$$

ค่า k_f , f_0 ที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.5 โดยค่า f_0 แสดงเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในสมการที่ 2.33

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า $2DK^2$ ของโมเมนต์กูดโพสิทีฟที่รับในสารละลายคาร์บอนเทระคลอไรด์ ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นต่าง ๆ

อุณหภูมิ ความ เข้มข้น (mg/cc)		$B \times 10^3 \text{ s}^{-1}$							
		35.87	38.42	40.75	42.96	45.20	47.16	49.49	
10	14.6011	15.2054	15.4614	15.9547	16.2893	16.7568	17.7054		
15	16.2383	16.1863	16.8497	17.1647	17.3826	17.7787	18.1989		
20	16.2246	17.0744	17.4345	17.8773	18.3569	18.9221	18.9631		
25	16.8243	17.4995	17.8148	18.4538	19.0132	19.5746	20.1045		
30	17.7169	18.6985	19.0831	19.6123	20.1513	20.6633	21.1162		
35	19.6957	20.2148	20.9435	21.1019	22.4177	22.7841	23.1936		
40	21.1366	21.8457	22.4329	22.8559	23.3801	23.3427	24.6444		

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (D) ของโมเลกุลโพลีไทรีนในสารละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์
ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	D × 10 ¹² ส ⁻¹										49.49
	35.87	38.42	40.75	42.96	45.20	47.16					
10	17.3558	18.0741	18.3784	18.9648	19.3625	19.9182	21.0458				
15	19.3019	19.2401	20.0286	20.4028	20.6621	21.1329	21.6324				
20	19.2856	20.2957	20.7238	21.2501	21.8202	22.4920	22.5408				
25	19.9985	20.8010	21.1758	21.9354	22.6003	23.2676	23.8975				
30	21.0595	22.2262	22.6834	23.3125	23.9532	24.5617	25.1001				
35	23.4116	24.0286	24.8948	25.0831	26.6471	27.0826	27.5694				
40	25.1243	25.9672	26.6652	27.1680	27.7911	27.7466	29.2939				

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า D_o , k_D และ r_h ที่ได้จากกราฟและได้จากกราคำนวณ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารละลาย

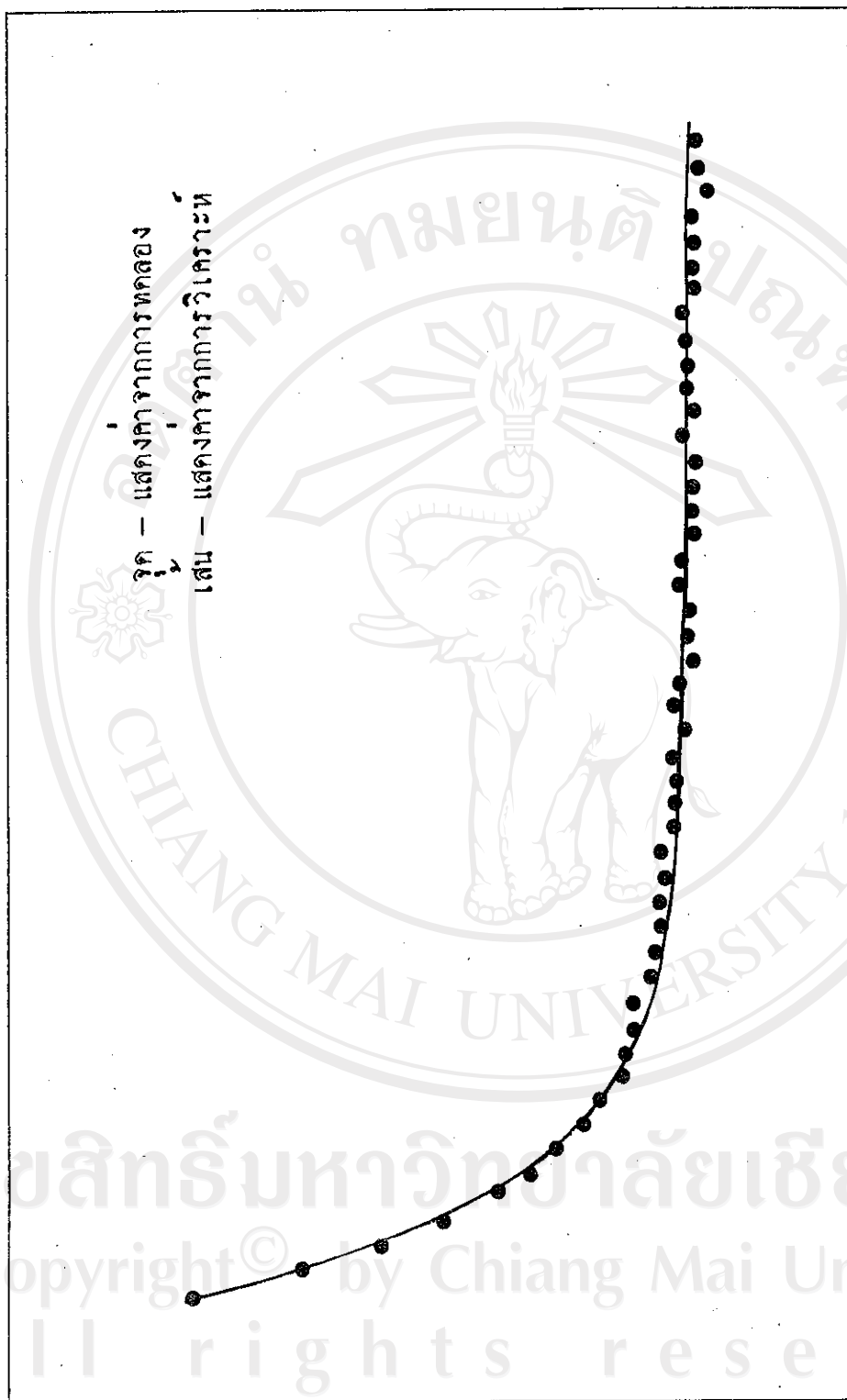
อุณหภูมิ (°C)	$D_o \times 10^{12}$ ($m^2 s^{-1}$)	k_D ($m^3 kg^{-1}$)	k_D ($m^3 kg^{-1}$)	$r_h \times 10^8$ (m)
35.87	17.6876 ± 0.1234	-1.8597×10^{-3}	3.0614×10^{-4}	1.6477 ± 0.0115
38.42	17.5948 ± 0.1411	1.5147×10^{-3}	2.5540×10^{-4}	1.7269 ± 0.0138
40.75	18.1246 ± 0.1903	0.8835×10^{-3}	2.7043×10^{-4}	1.7408 ± 0.0183
42.96	18.4624 ± 0.1036	2.0314×10^{-3}	2.3818×10^{-4}	1.7699 ± 0.0099
45.20	18.2403 ± 0.1468	4.9211×10^{-3}	2.1007×10^{-4}	1.8550 ± 0.0149
47.16	18.0779 ± 0.1331	9.4087×10^{-3}	1.0780×10^{-4}	1.9286 ± 0.0142
49.49	20.7404 ± 0.1114	-1.6445×10^{-3}	3.0274×10^{-4}	1.7409 ± 0.0094

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า f ของสารละลายไฮโดรไลซิสในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้น (mg/cc)	$f \times 10^{10} \text{ kg s}^{-1}$							
	35.87	38.42	40.75	42.96	45.20	47.16	49.49	
10	2.4568	2.3786	2.3567	2.2999	2.2687	2.2190	2.1154	
15	2.2091	2.2345	2.1626	2.1378	2.1260	2.0914	2.0580	
20	2.2110	2.1183	2.0900	2.0526	2.0132	1.9650	1.9751	
25	2.1322	2.0668	2.0454	1.9885	1.9437	1.8996	1.8630	
30	2.0247	1.9343	1.9095	1.8710	1.8339	1.7995	1.7737	
35	1.8213	1.7892	1.7398	1.7389	1.6485	1.6320	1.6148	
40	1.6970	1.6556	1.6243	1.6055	1.5806	1.5929	1.5198	

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า k_f , f_o จากทฤษฎีการวิเคราะห์กราฟ, f_o จากสมการที่ 2.33 ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ของสารละลาย

อุณหภูมิ (°C)	$k_f \times 10^3$ ($m^3 \text{ kg}^{-1}$)	จากกราฟ $f_o \times 10^{10}$ (kg s^{-1})	จากการคำนวณ $f_o \times 10^{10}$ (kg s^{-1})
35.87	-8.7105 ± 1.1097	2.6577 ± 0.0643	2.4107 ± 0.0168
38.42	-8.8961 ± 0.5030	2.6045 ± 0.0285	2.4434 ± 0.0196
40.75	-8.9736 ± 0.2145	2.5653 ± 0.0434	2.3897 ± 0.0251
42.96	-8.7408 ± 0.5229	2.5032 ± 0.0285	2.3625 ± 0.0133
45.20	-9.1856 ± 0.5431	2.4876 ± 0.0292	2.4083 ± 0.0194
47.16	-8.7630 ± 0.5433	2.4147 ± 0.0286	2.4449 ± 0.0180
49.49	-8.7098 ± 0.5917	2.3594 ± 0.0206	2.1465 ± 0.0115

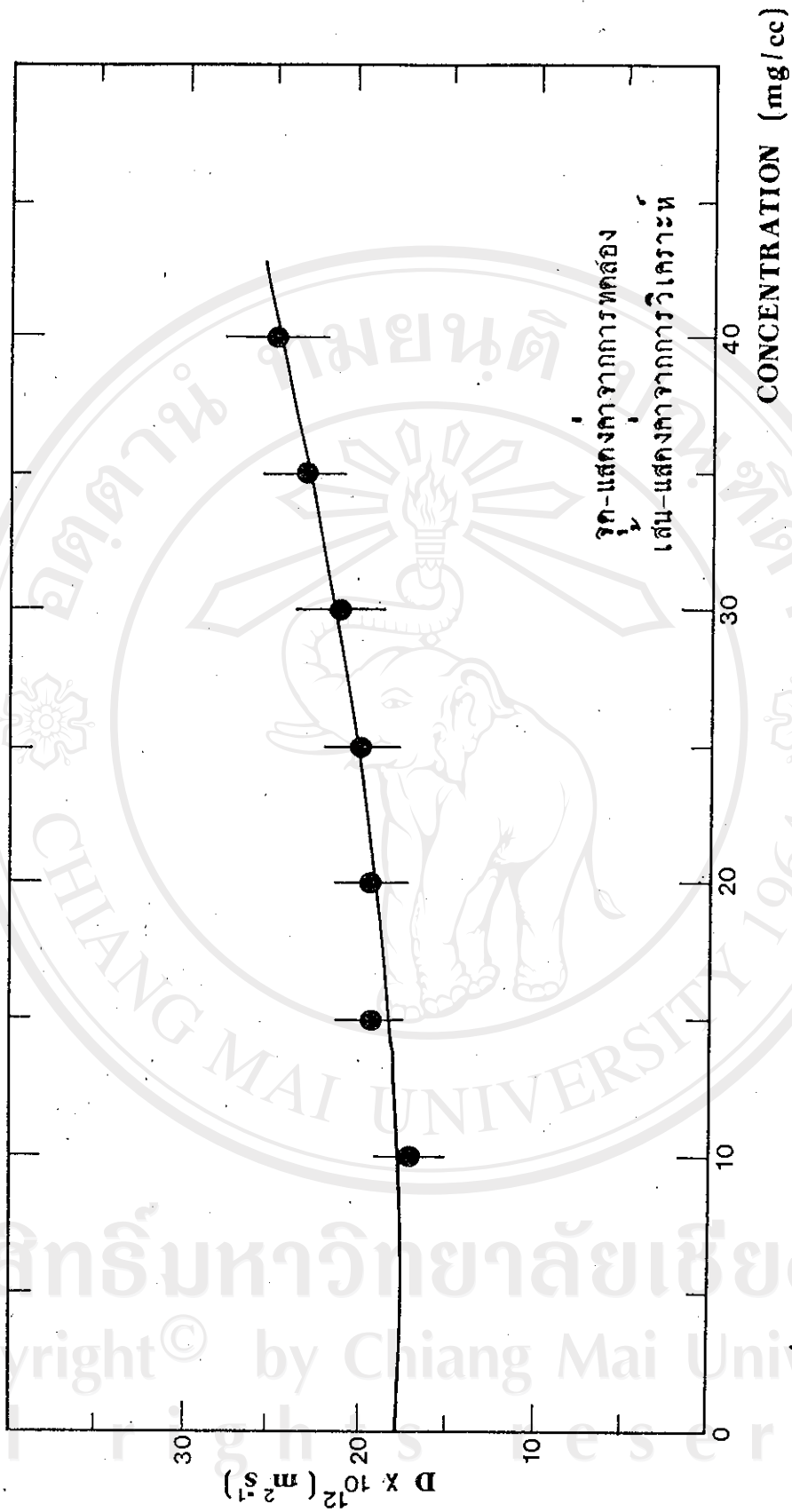


DELAY TIME (μsec)

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะความสัมพันธ์แบบซิงเกิลเอ็กซ์โพเนนเชียล ตามสมการที่ 4.2

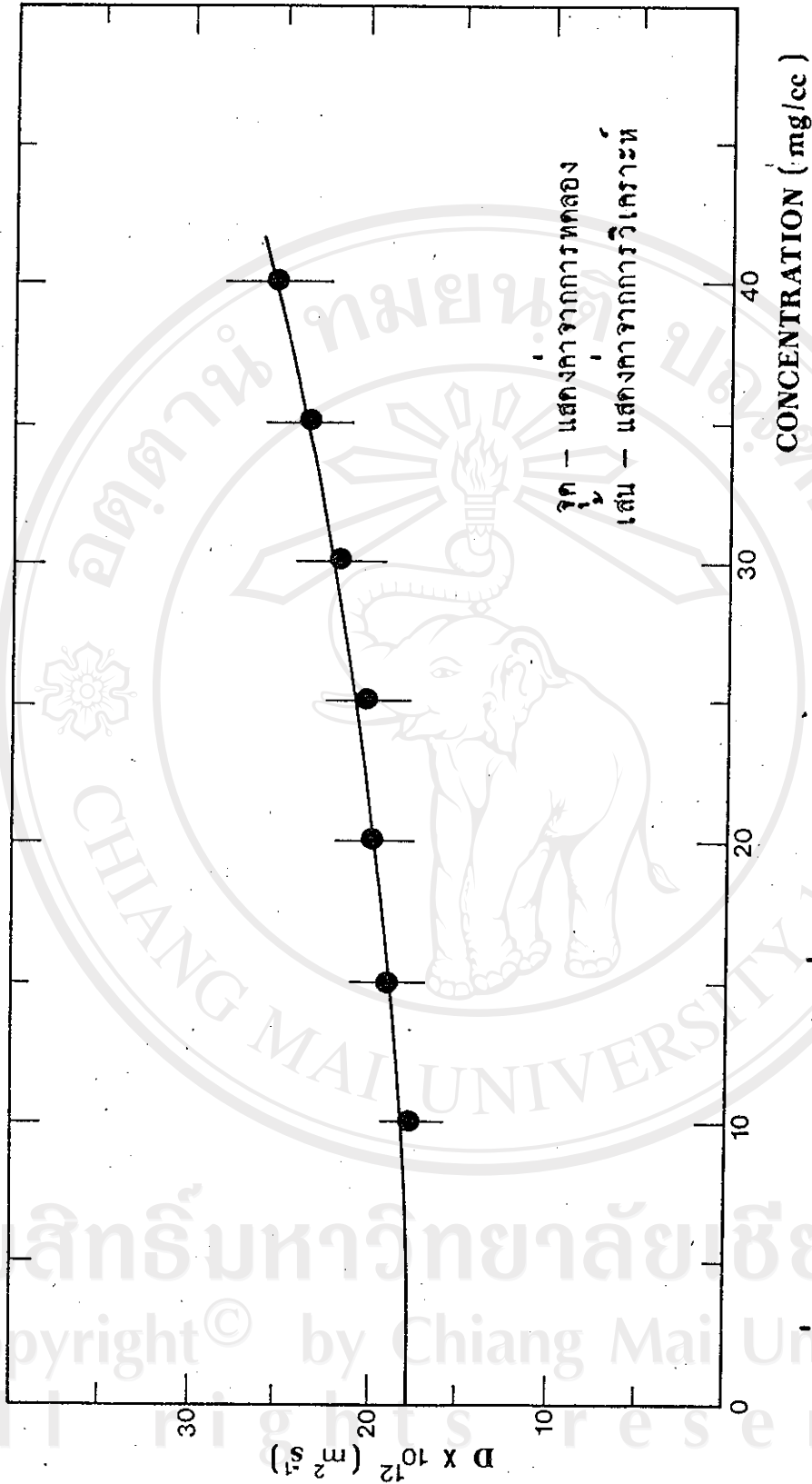
CORRELATION FUNCTION (arbitrary unit)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

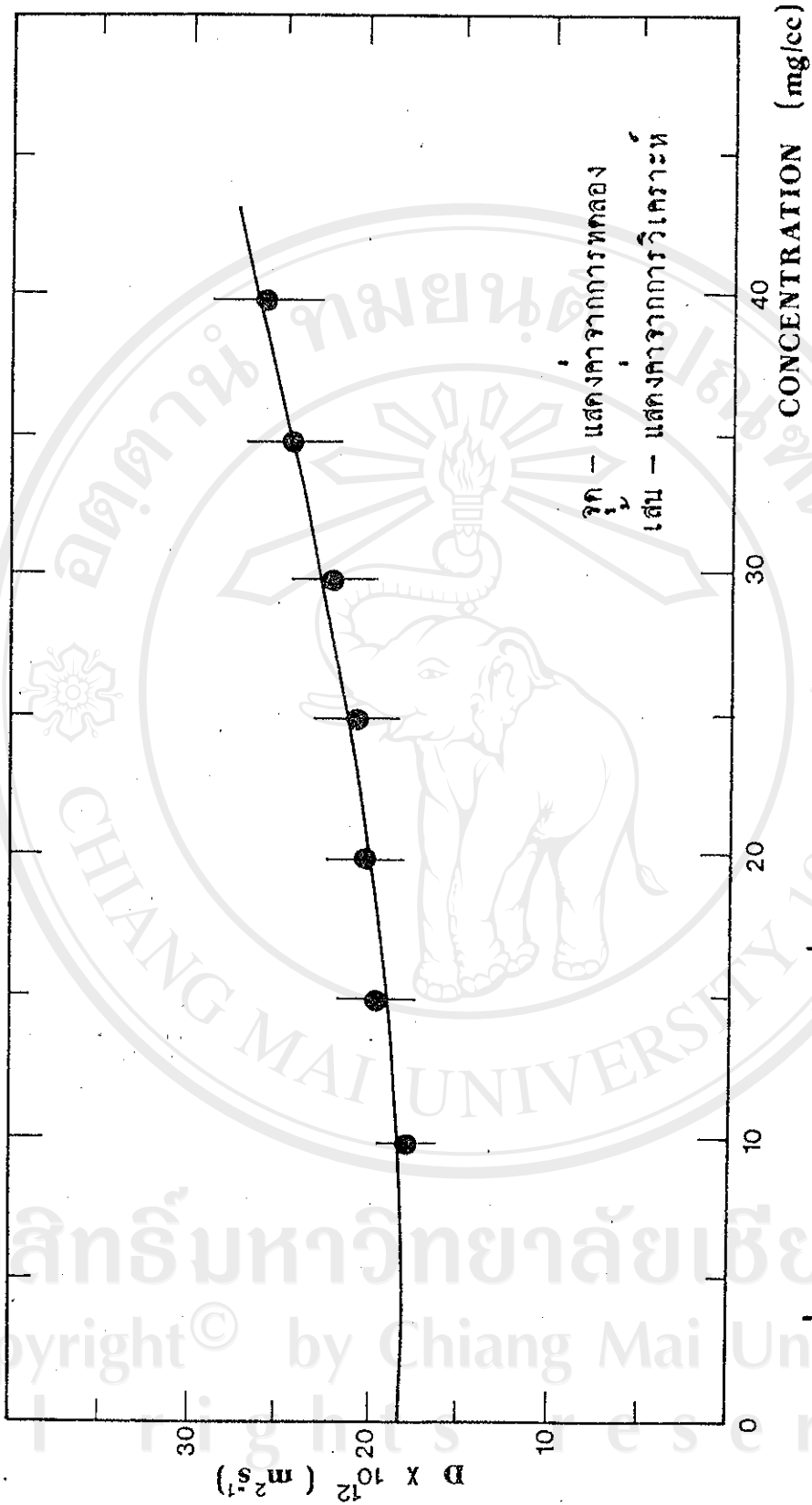


รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง D และ c ณ อุณหภูมิ 35.87 °C

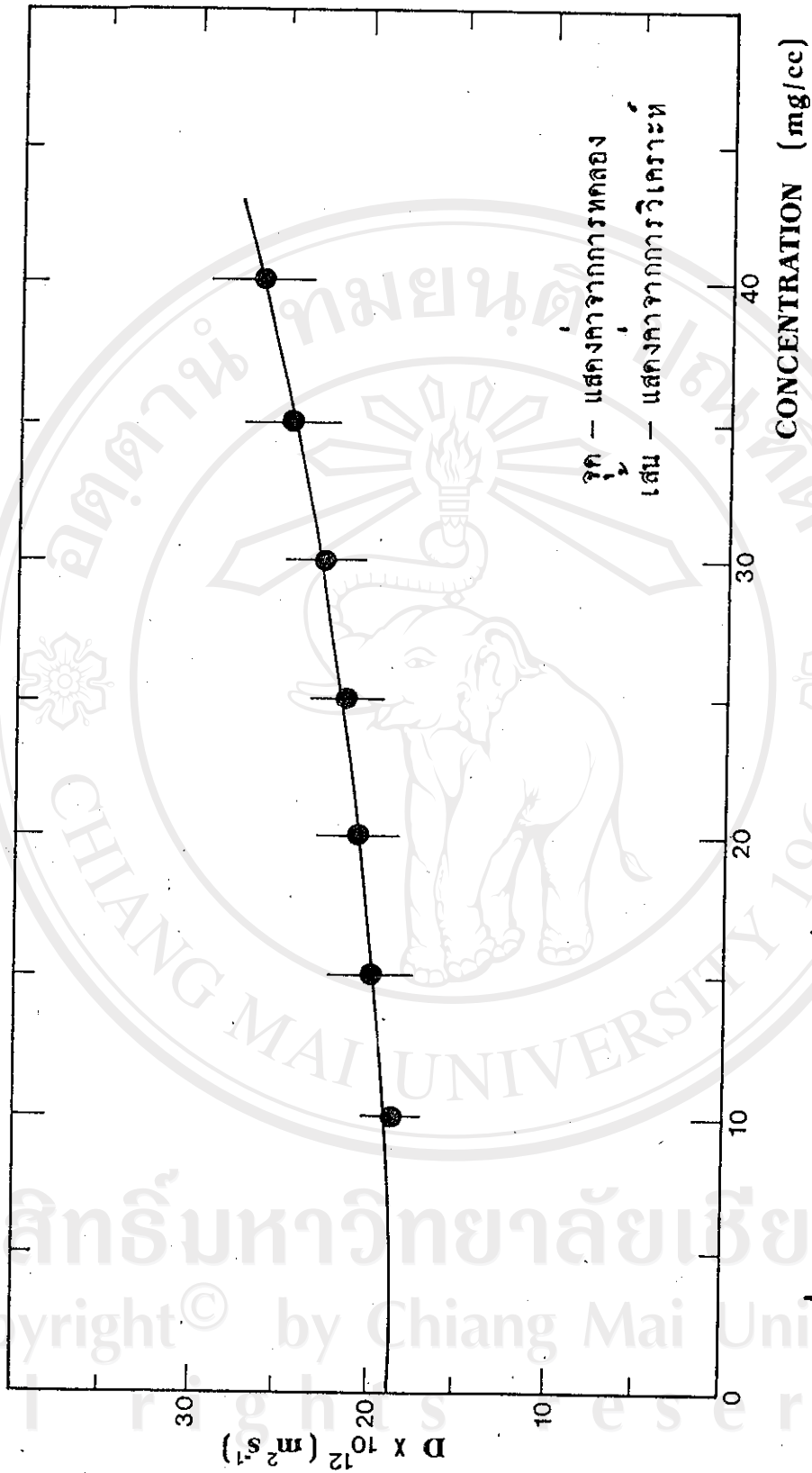
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright © by Chiang Mai University
 All rights reserved



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

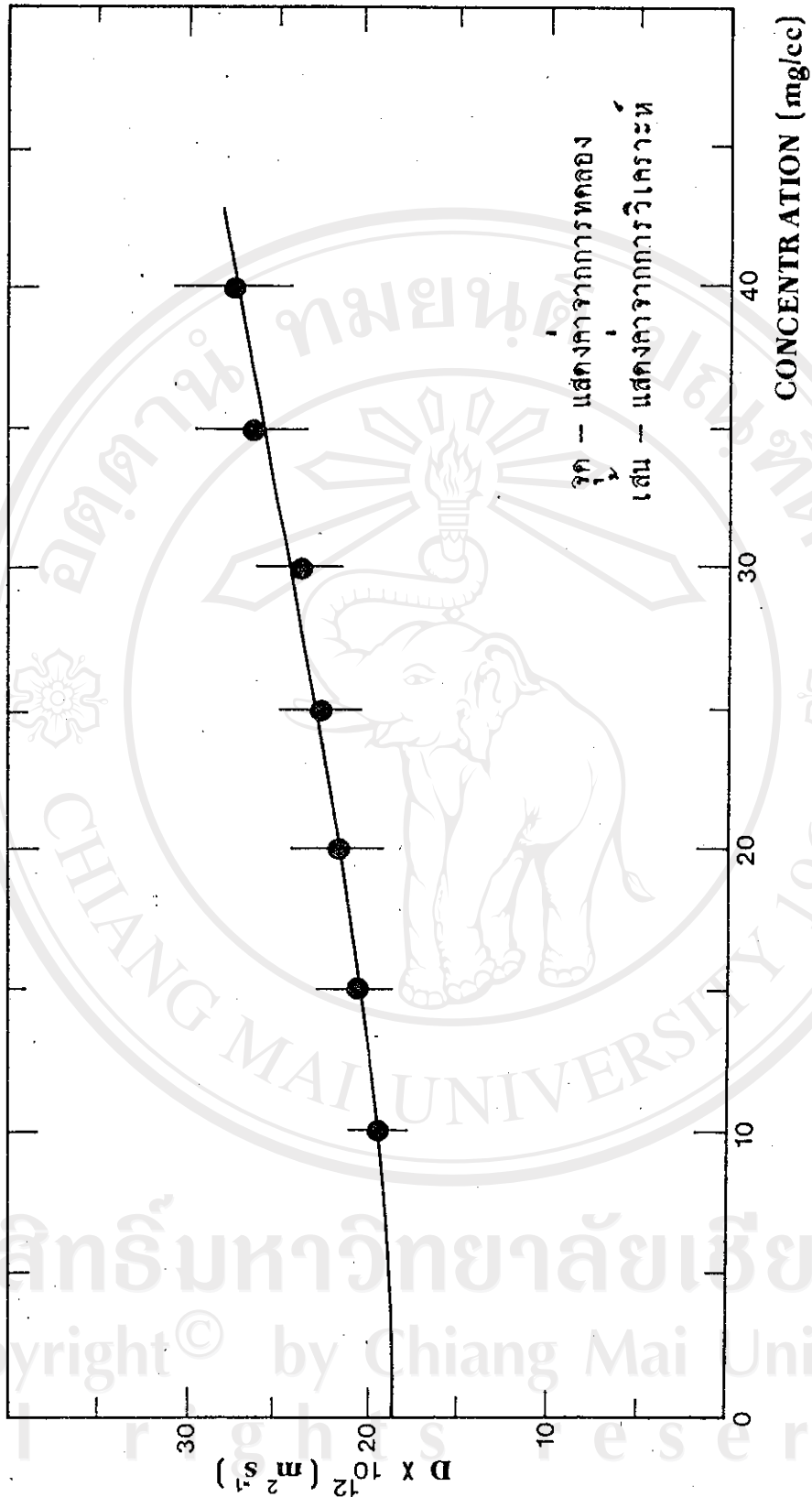


ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright © by Chiang Mai University
 All rights reserved

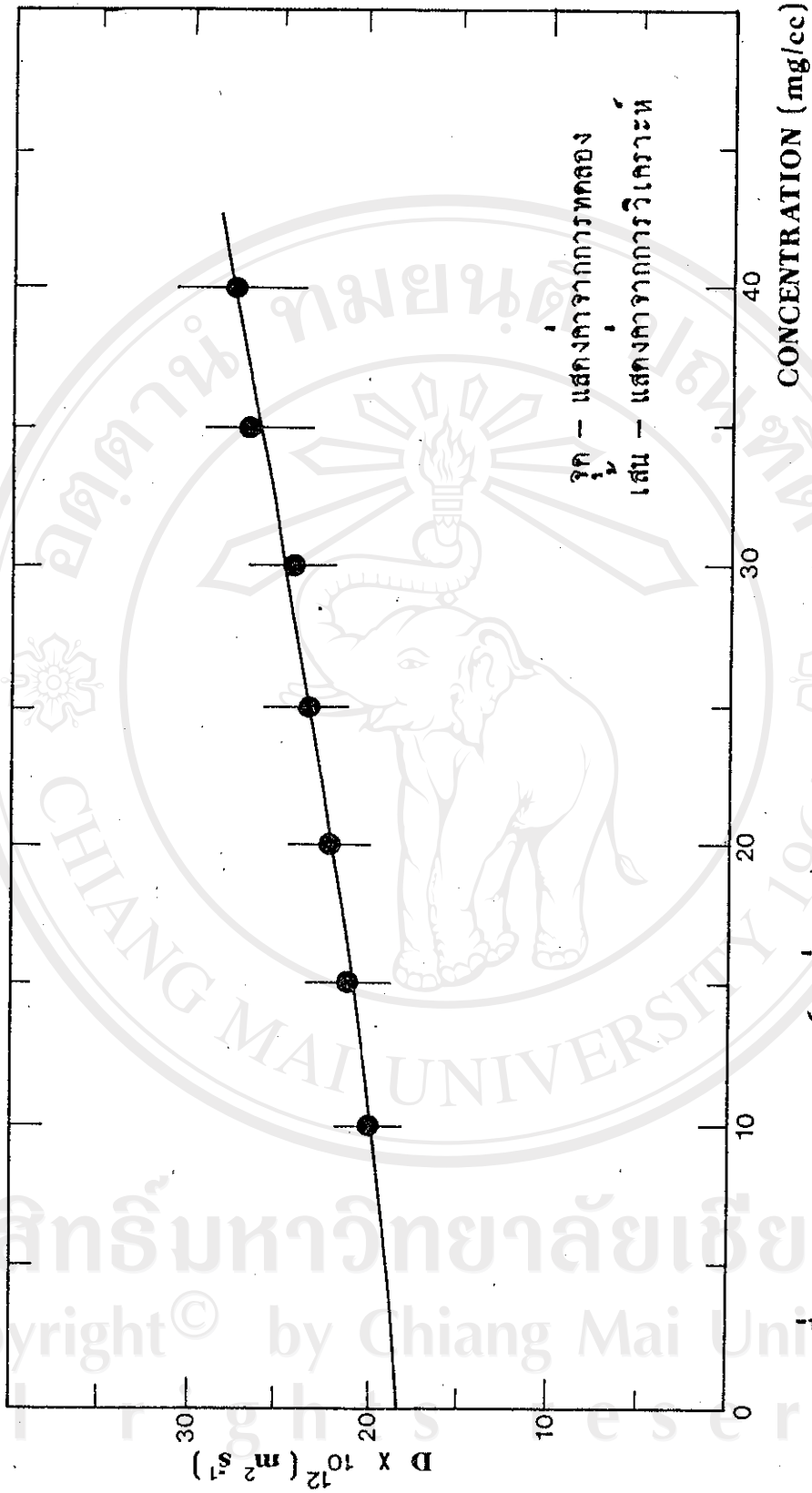


รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง D และ c ณ อุณหภูมิ 42.96°C

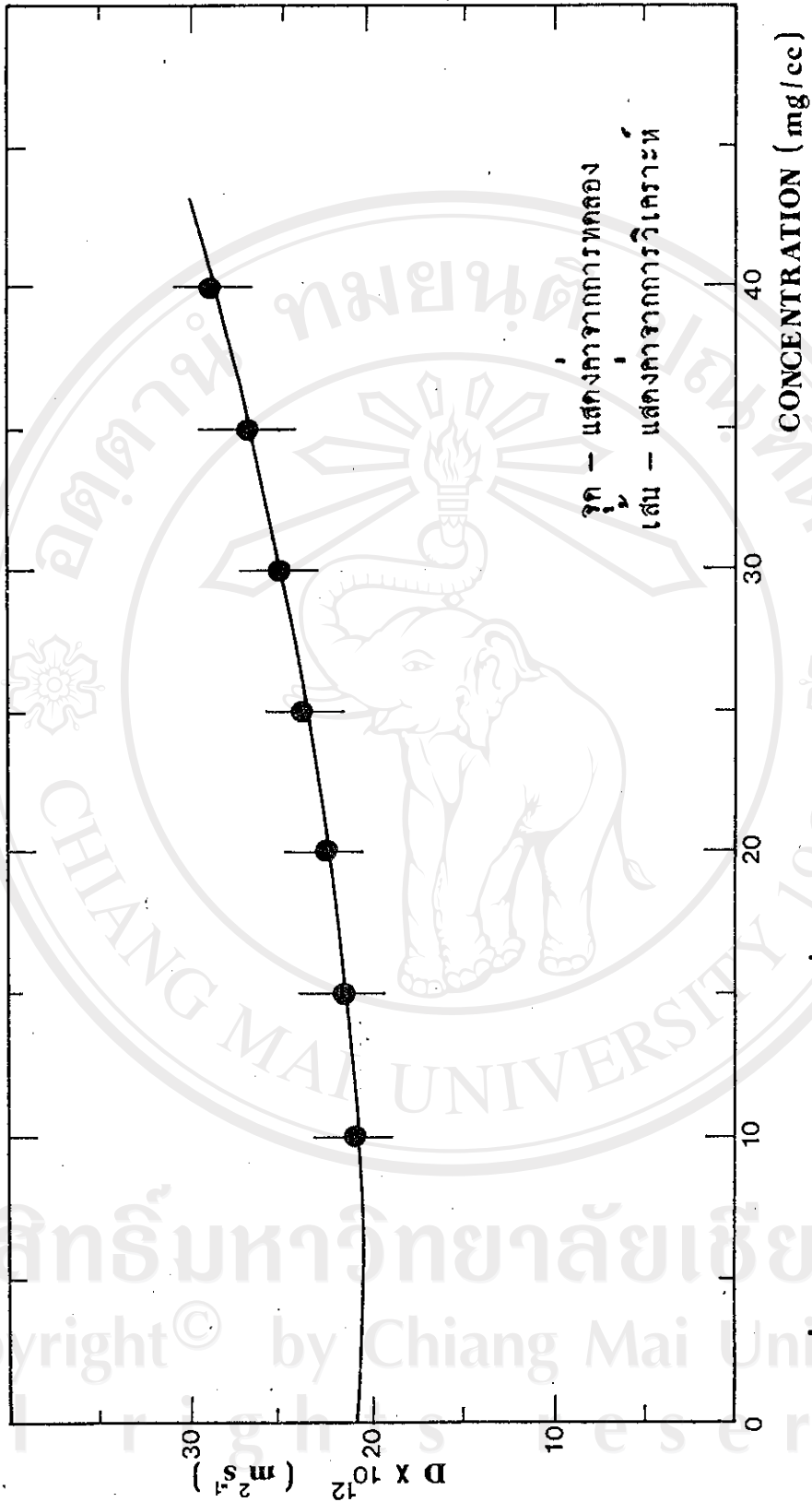
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved.



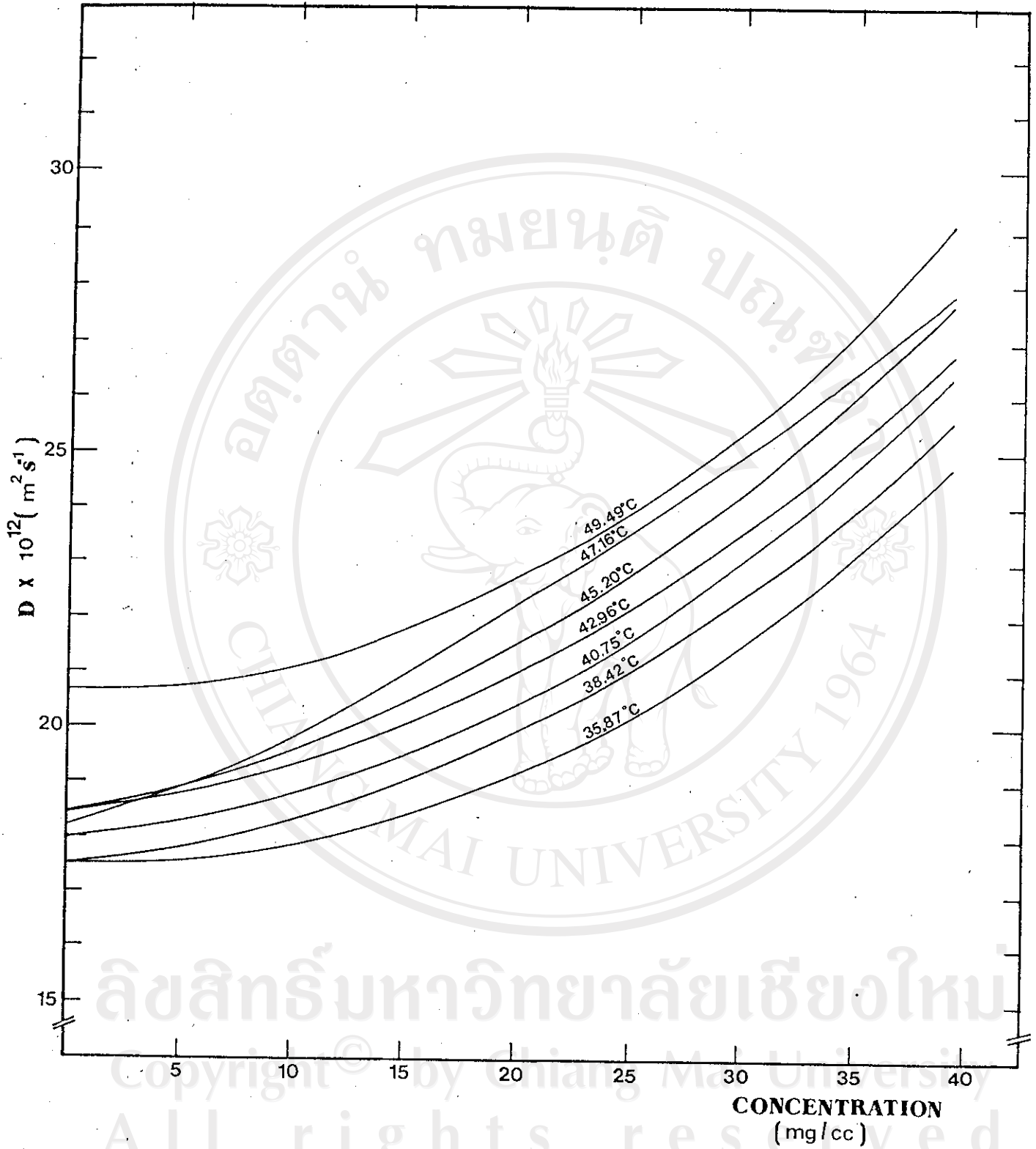
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



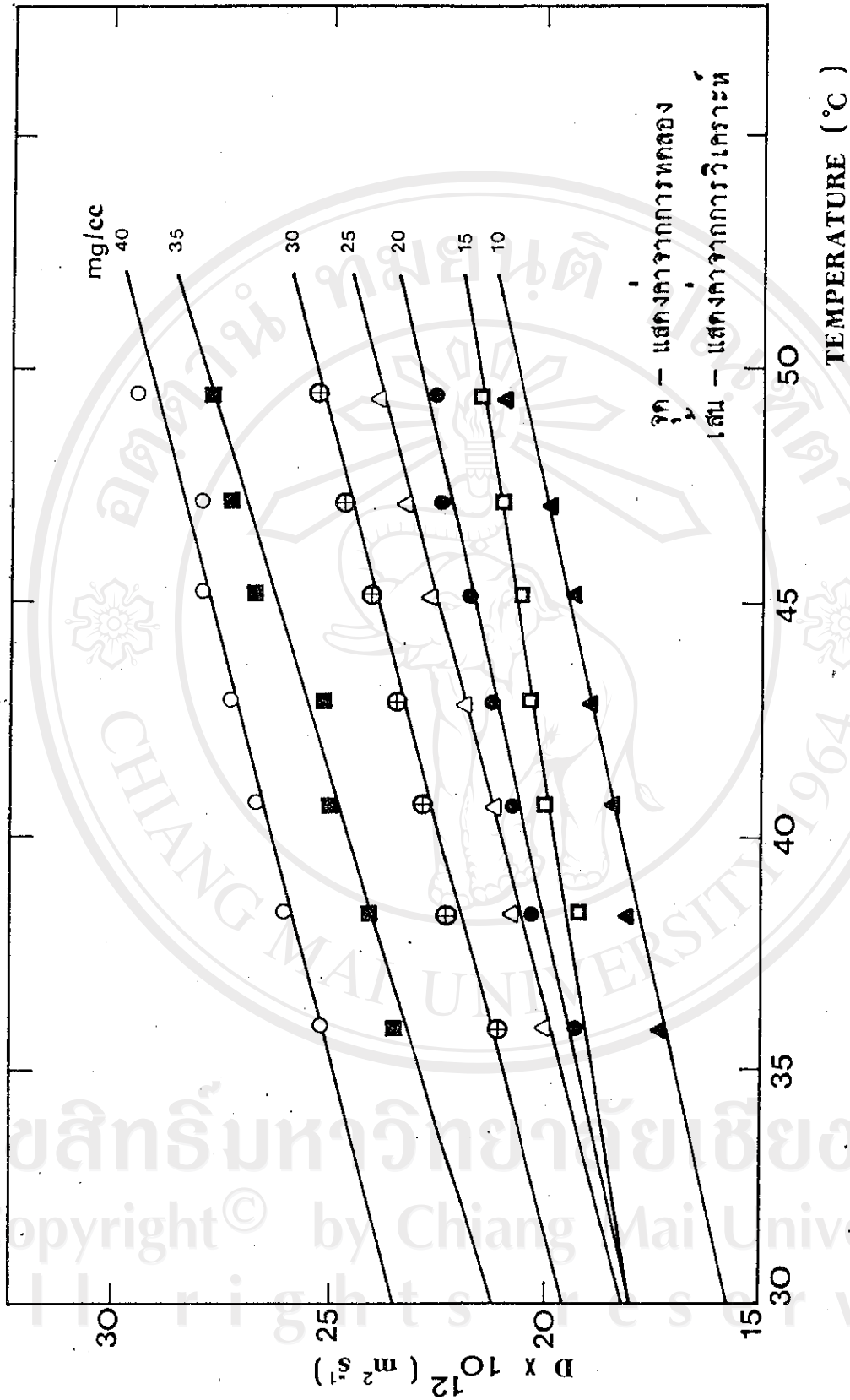
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

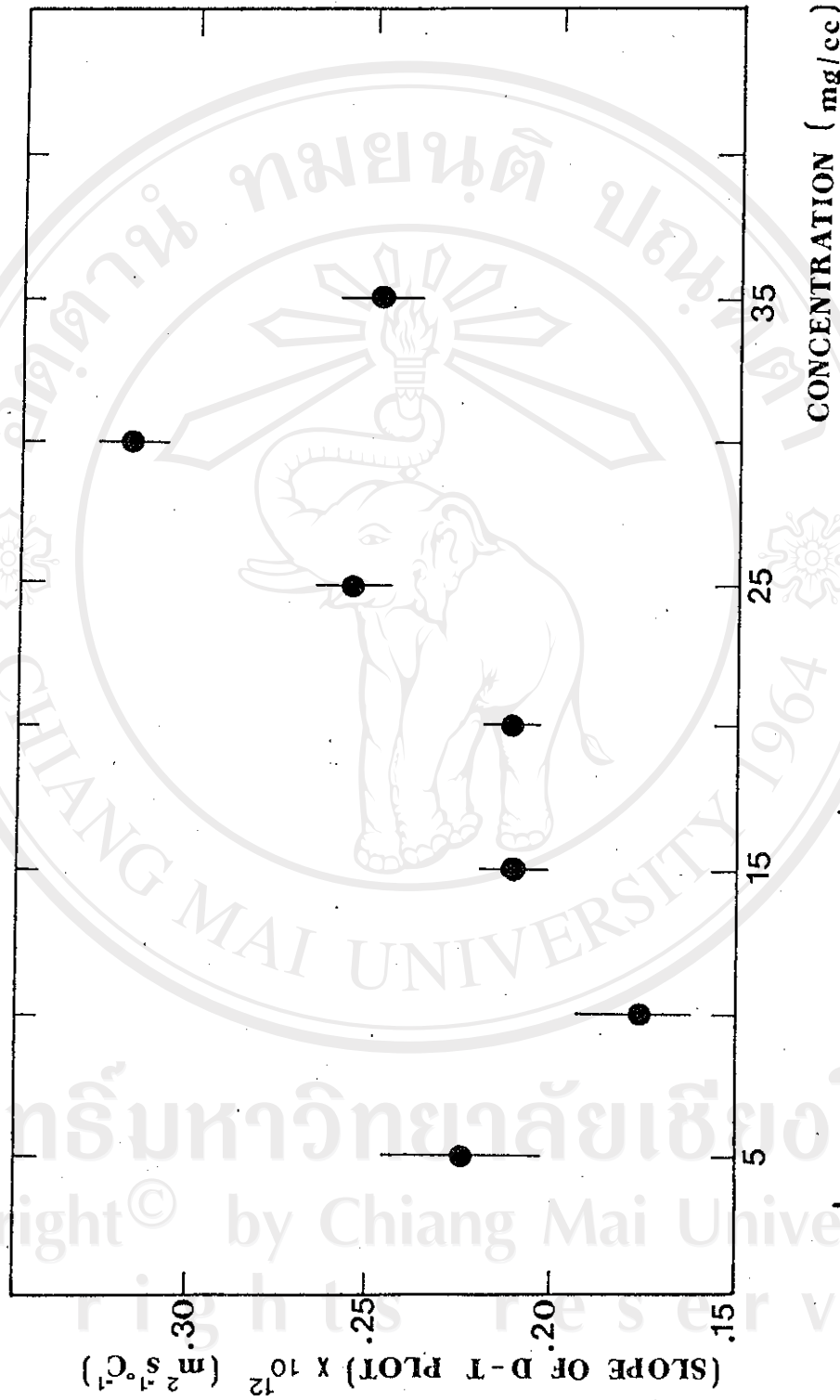


รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายและความเข้มข้น
ณ อุณหภูมิต่าง ๆ



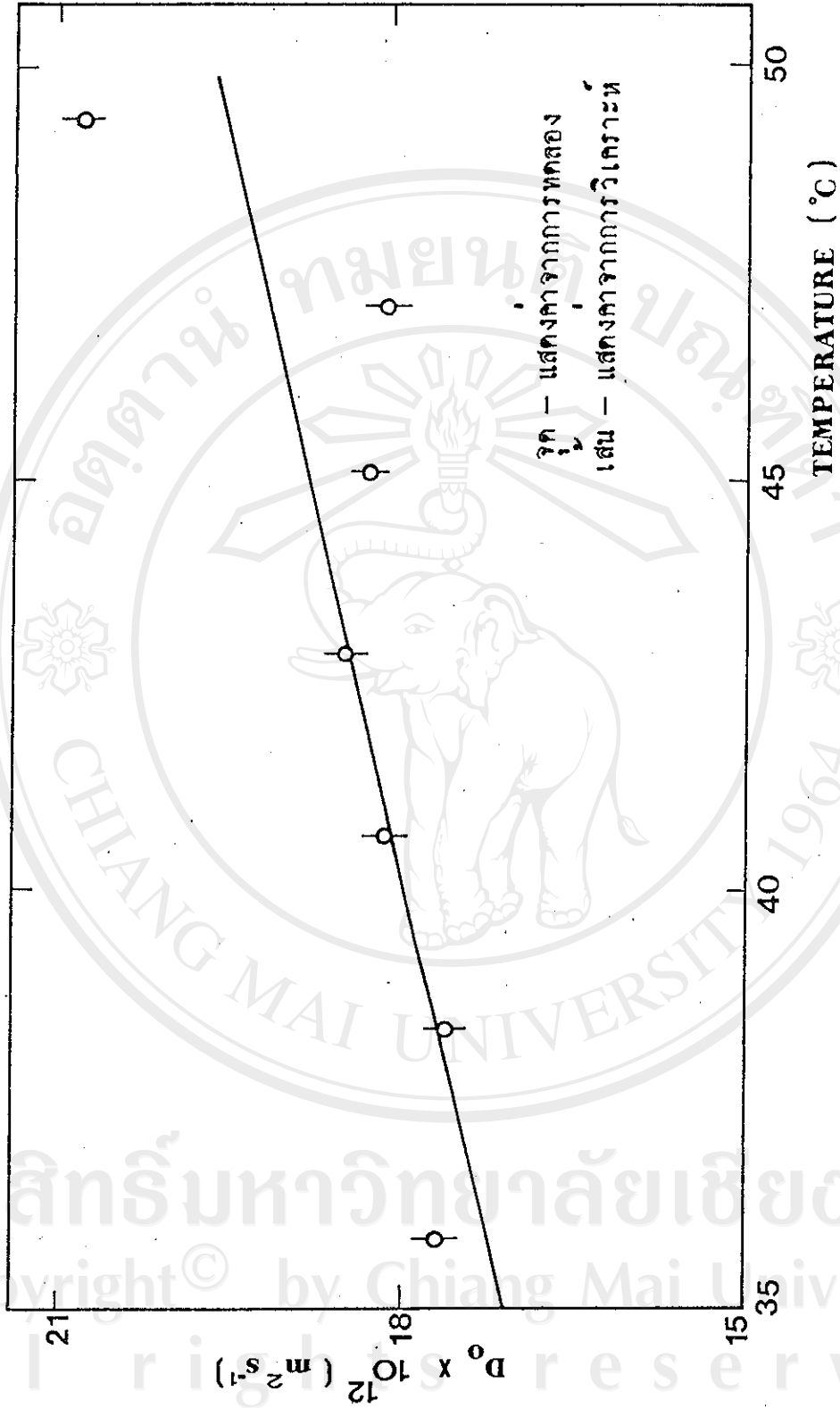
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย ณ ความเข้มข้นต่าง ๆ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



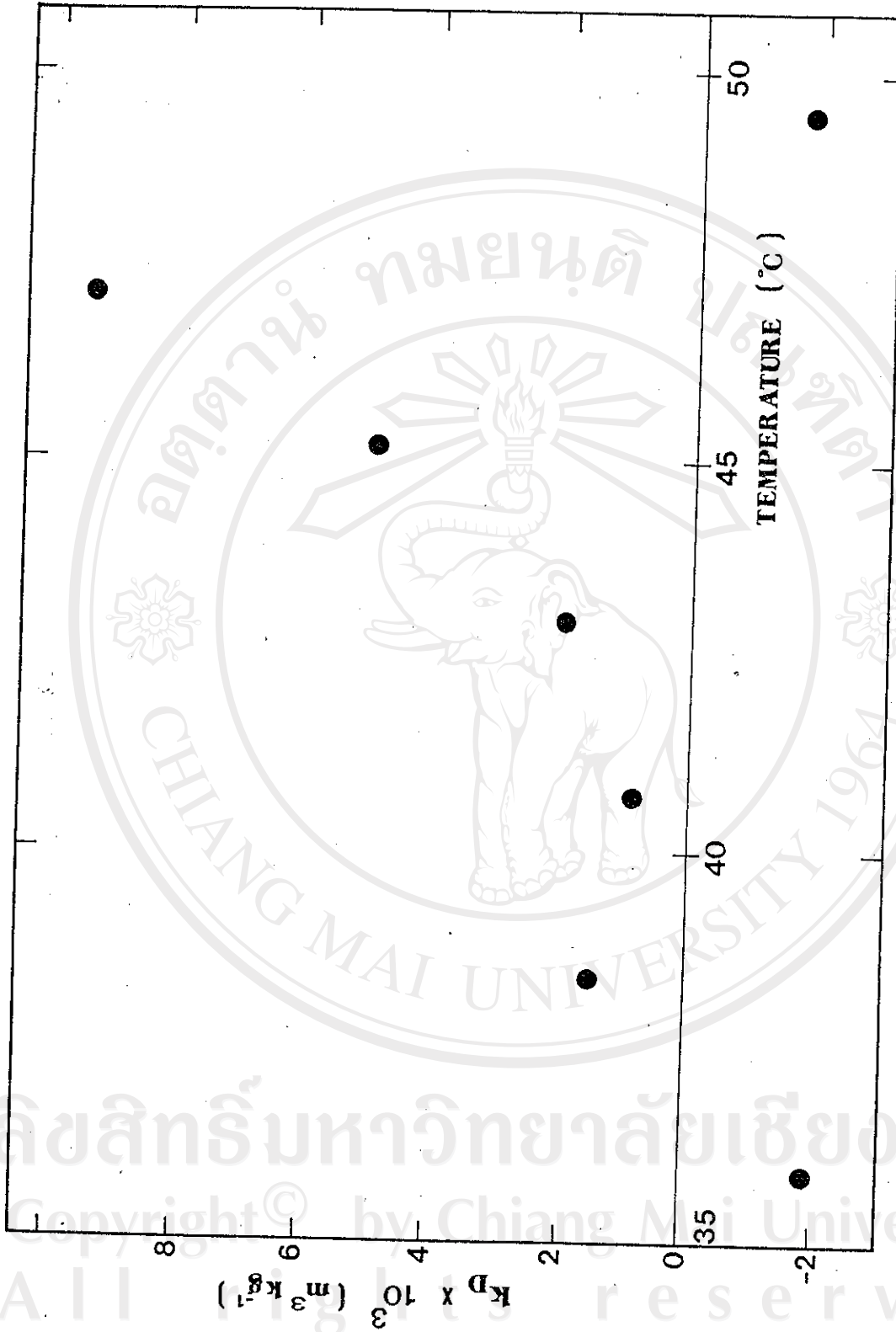
รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายและความชันของเส้นกราฟระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายและอุณหภูมิ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright © by Chiang Mai University
 All rights reserved



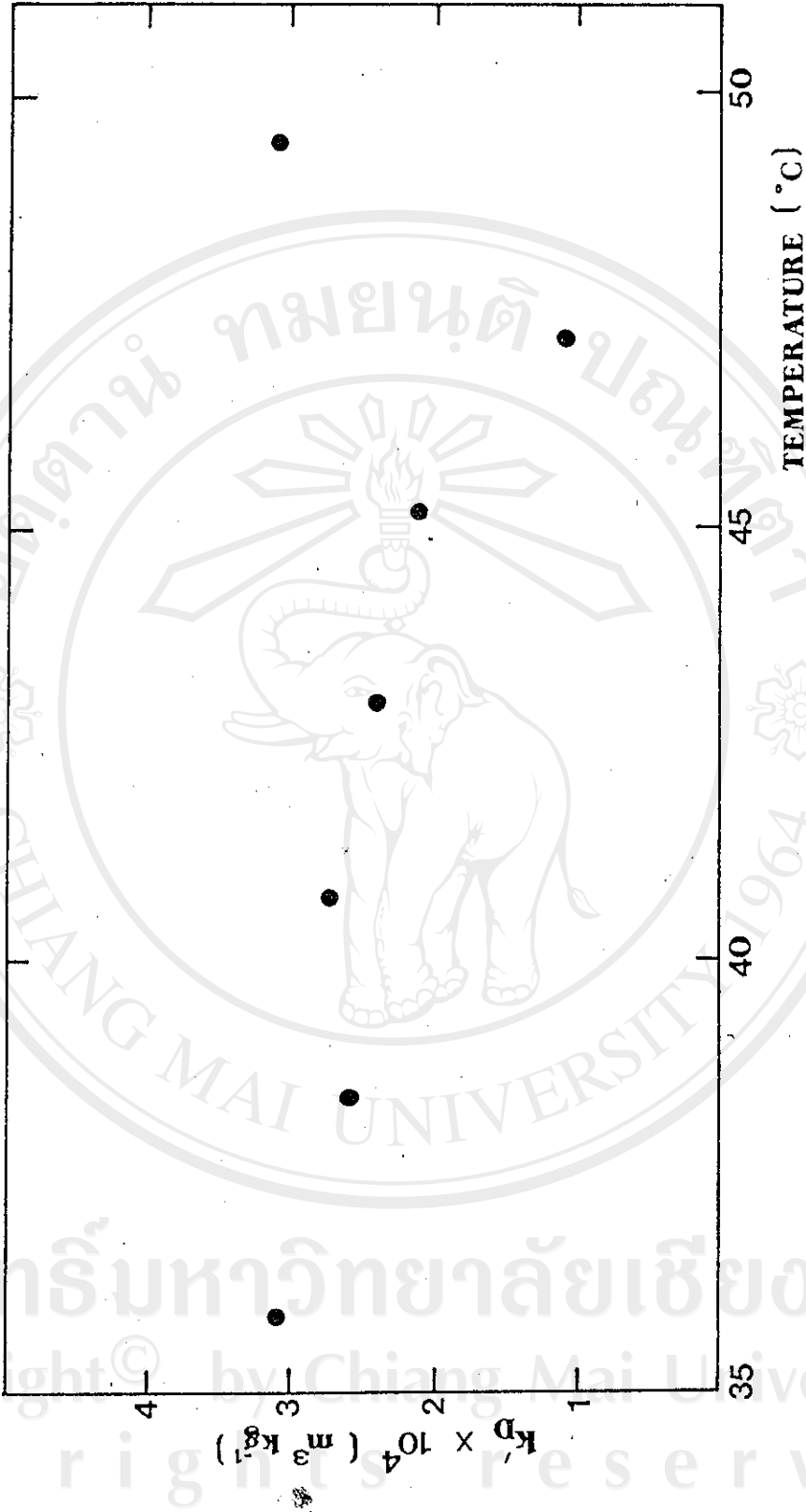
รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง D₀ กับอุณหภูมิ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



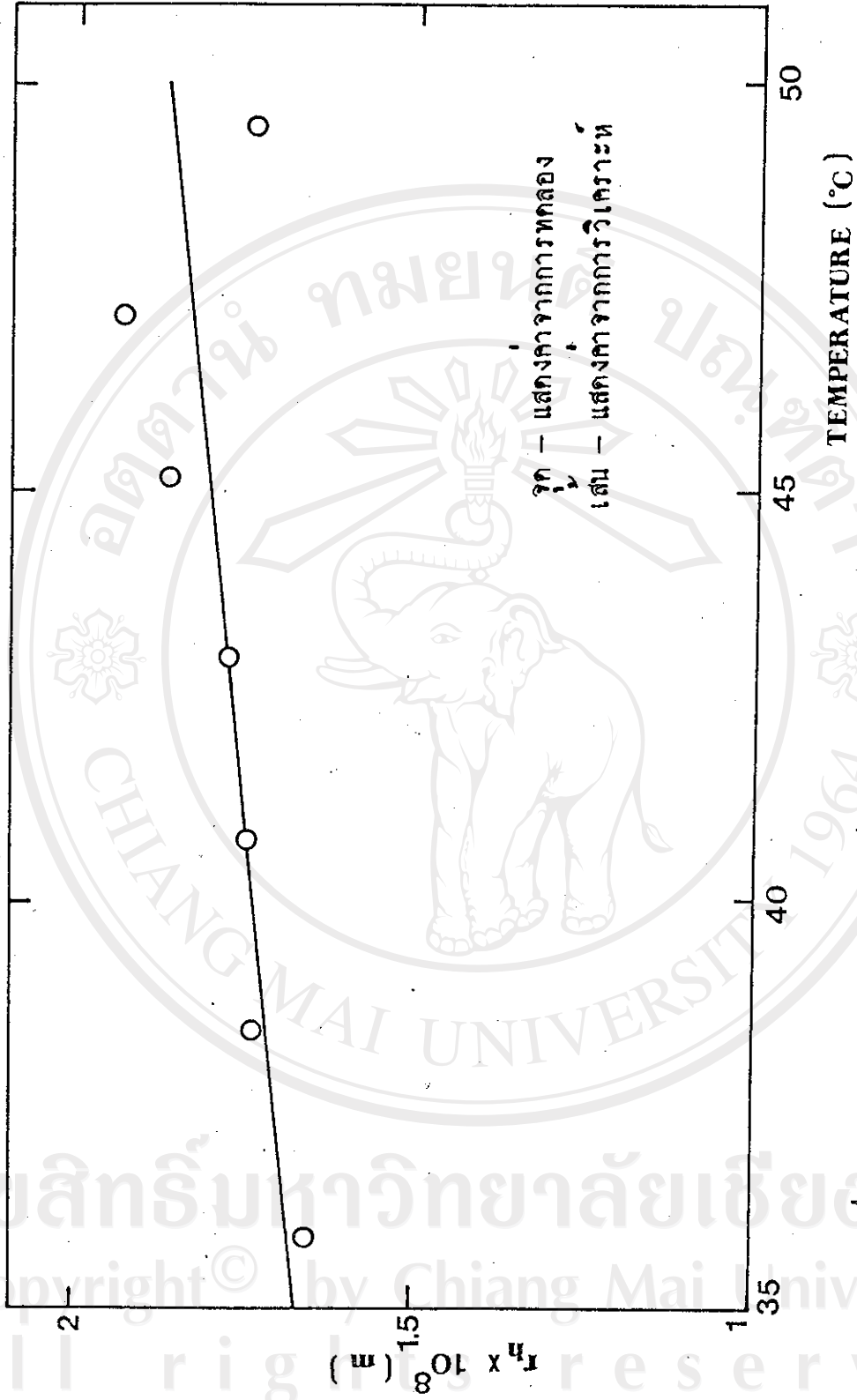
รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง k_D กับอุณหภูมิ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

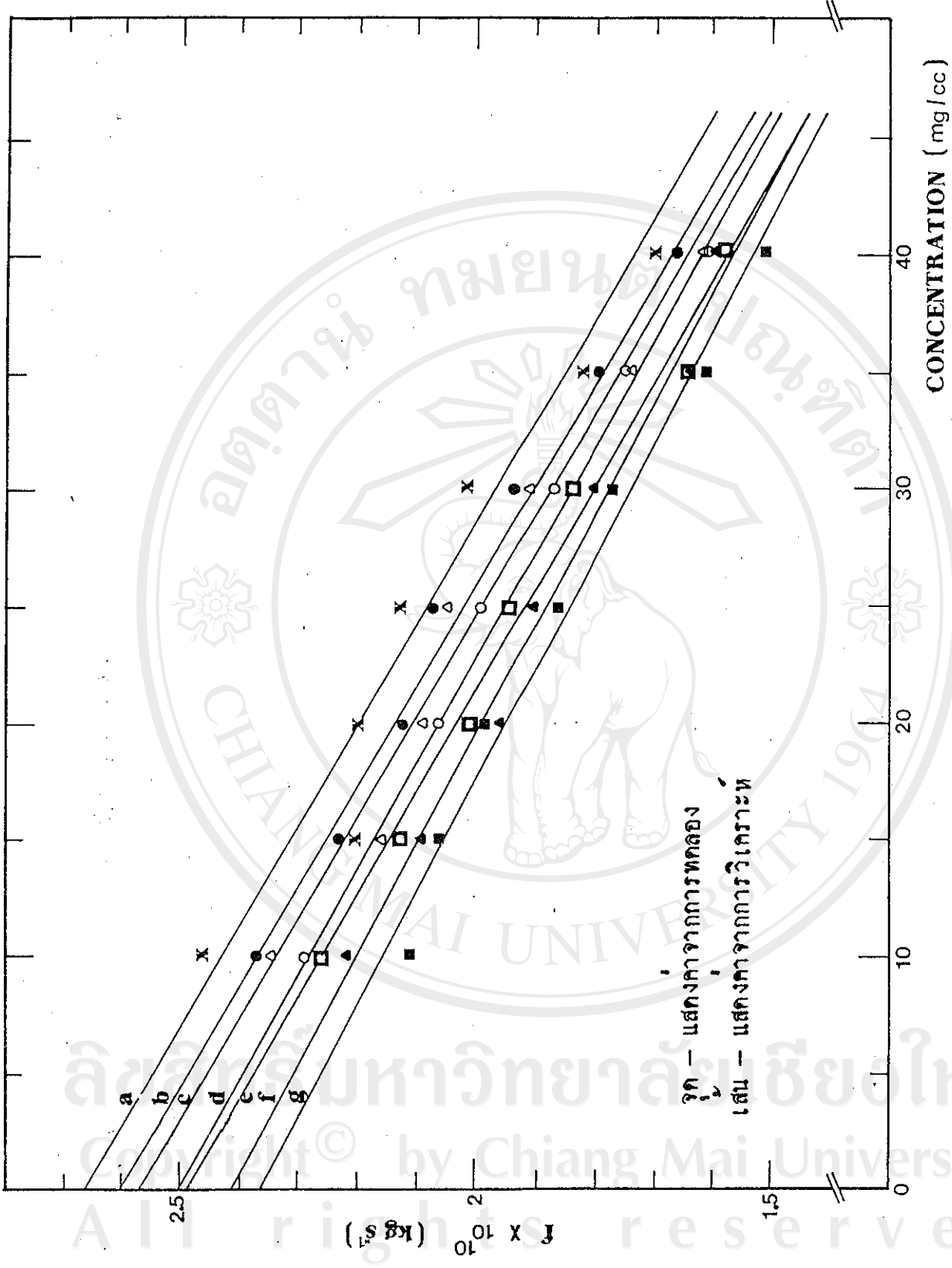


รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง k_D กับอุณหภูมิ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง hydrodynamic radius กับอุณหภูมิ



รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานและความเข้มข้น ณ อุณหภูมิของสารละลายภายใน 35.87, 38.42, 40.75, 42.96, 45.20, 47.16 และ 49.49°C ตามลำดับคือ a, b, c, d, e, f, g

ลิขสิทธิ์ © by Chiang Mai University
 All rights reserved