หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การนำไฟฟ้าของสารละลายต่างจากการนำไฟฟ้าของของแข็งเพราะว่าการนำไฟฟ้าของของแข็งนั้นอีเลคตรอนเป็นตัวนำไฟฟ้าส่วนในสารละลายนั้นอิออนจะเป็นตัวนำไฟฟ้า ฉะนั้นการนำไฟฟ้าของของแข็งจึงดีกว่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเพราะอีเลคตรอนมีขนาดเล็กกว่าอิออนและคล่องในการนำไฟฟ้าของของแข็งมีส่วนช่วยส่งเสริมดีกว่าด้วย สำหรับการนำไฟฟ้าในสารละลายนั้นเด่นเด็งมาที่อิออนในสารละลาย นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงลักษณะของตัวถูกละลายและตัวทำละลายด้วย สารละลายของพวกอีเลคโตรไลท์แก่จะแตกตัวอย่างสมบูรณ์หรือเกือบสมบูรณ์ทำให้การนำไฟฟ้าแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย แต่ถ้าเป็นสารละลายอีเลคโตรไลท์อ่อนดังเช่นระบบของกรดน้ำส้มผสมน้ำจะมีการแตกตัวไม่สมบูรณ์ ดังนั้นการนำไฟฟ้าอาจจะไม่แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น แต่จะขึ้นกับปริมาณของอิออนที่แตกตัวและลักษณะของอิออนนั้น เช่น ในบางอิออนมีขนาดหรือรูปทรงที่ถูกห่อหุ้มด้วยตัวทำละลายได้ดี(solvated)ก็จะทำให้การนำไฟฟ้าไม่ดี ส่วนตัวทำละลายนั้นมีอิทธิพลต่อการนำไฟฟ้าของสารละลายมากเช่นกันเพราะจะมีผลต่อการแตกตัวหรือการรวมตัวของอีเลคโตรไลท์ดังที่พิจารณาได้จากค่าคงที่ไดอีเลคตริก(ε)ของตัวทำละลาย ถ้าค่าคงที่ไดอีเลคตริกของตัวทำละลายสูงก็จะทำให้อีเลคโตรไลท์แตกตัวได้ดีและถ้าค่าคงที่ไดอีเลคตริกต่ำการแตกตัวของอีเลคโตรไลท์มีค่าน้อย นอกจากนี้แล้วตัวทำละลายที่ค่าคงที่ไดอีเลคตริกต่ำยังทำให้เกิดเป็นอิออนคู่หรือการรวมตัวอื่นๆ ซึ่งเจอร์รัม(Bjerrum)[14] ได้แสดงความสัมพันธ์ไว้ดังนี้

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\varepsilon kT} \qquad (2.1)$$

เมื่อ q เป็นระยะทางที่เมื่ออิออนซึ่งมีประจุต่างชนิดกันเมื่อเข้ามาใกล้กันถึงระยะ q แล้วเกิดแรงระหว่างประจุขึ้นเป็นผลให้คุณสมบัติของอิออนเปลี่ยนไปคือไม่เป็นทั้งคุณสมบัติของอิออนและโมเลกุลซึ่งระยะทางนี้เรียกว่าระยะทางวิกฤตสำหรับการเกิดอิออนคู่(critical distance for ion-pair formation)จากสมการของเจอร์รัมจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่ค่า q จะ

แปรผันผกผันกับค่า ε เมื่อค่าคงที่ไดอีเลคตริก(ε) ของตัวทำละลายต่ำ ก่า q จะมากเมื่อค่า q มากก็จะเกิดอิออนคู่ได้มากเป็นผลให้การนำไฟฟ้าน้อยลง สำหรับโมเดล(model)ของเจอร์รัมนี้เป็นโมเดลหนึ่งที่ใช้อธิบายปรากฏการบางอย่างของสารละลายอีเลคโตรไลท์ซึ่งใช้ค่อนข้างจะได้ผลดีเพราะเป็นจริงเกือบทุกกรณี เช่น ในกรดน้ำส้มเข้มข้นซึ่งมีค่าคงที่ไดอีเลคตริกต่ำกว่ากรดน้ำส้มผสมน้ำโอกาสที่กรดน้ำส้มเข้มข้นจะเกิดอิออนคู่จึงมีมากกว่าการนำไฟฟ้าในกรดน้ำส้มเข้มข้นจึงน่าจะต่ำกว่าการนำไฟฟ้าในกรดน้ำส้มผสมน้ำ จึงเห็นได้ว่าการที่จะบอกว่าอีเลคโตรไลท์ตัวใดตัวหนึ่งเป็นอีเลคโตรไลต์แก่หรืออ่อนจะต้องระบุไปด้วยว่าอีเลคโตรไลท์นั้นอยู่ในตัวทำละลายอะไรเพราะการแตกตัวของอีเลคโตรไลท์ในตัวทำละลายต่างชนิดกันจะไม่เหมือนกัน

ปกติแล้วการวัดคุณสมบัติของไดอีเลคตริก(หรือวัตถุฉนวน)นิยมวัดด้วยค่าที่เรียกว่าเปอมิตติวิตี(permittivity , p) ถ้าตัวกลางเป็นสูญญากาศปริมาณนี้มีค่าเท่ากับ $p_o = 8.854 \times 10^{-12}$ ฟารัดต่อเมตร ถ้าตัวกลางเป็นไดอีเลคตริกเปอมิตติวิตีจะมากขึ้นซึ่งอัตราส่วนของเปอมิตติวิตีของไดอีเลคตริกต่อเปอมิตติวิตีของสูญญากาศเรียกว่า ค่าคงที่ไดอีเลคตริก(dielectric constant) หรือค่าคงที่ฉนวนไฟฟ้า(electrical insulating constant) คือ

$$\varepsilon = P/P_o \qquad (2.2)$$

ค่าคงที่ไดอีเลคตริกเป็นค่าประจำตัวของสารแต่ละชนิดซึ่งจะขึ้นกับองค์ประกอบภายในของสาร อุณหภูมิ ความกัน และความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้ศึกษา โดยที่ค่าคงที่ไดอีเลคตริกของสูญญากาศเท่ากับหนึ่งแต่เมื่อไม่ใช่สูญญากาศจะมีค่าคงที่ไดอีเลคตริกมากกว่าหนึ่ง การศึกษาค่าคงที่ไดอีเลคตริกของสารจะช่วยให้เกิดความเข้าใจในโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารนั้นดีขึ้น เช่น ถ้าสอดใส่ไดอีเลคตริกต่างกันเข้าไปในระหว่างแผ่นโลหะของคาปาซิเตอร์(capacitor)ตัวเดียวกันจะทำให้ความจุของคาปาซิเตอร์ต่างกัน เนื่องจากค่าคงที่ไดอีเลคตริกของไดอีเลคตริกต่างกันนั่นเอง แล้วยังทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้ามีค่าน้อยลงเพราะสนามไฟฟ้ากระแสตรงทำให้โมเลกุลของไดอีเลคตริกกลายเป็นโมเลกุลมีขั้วซึ่งจะสร้างสนามไฟฟ้าออกต้านกับสนามไฟฟ้ากระแสตรง แต่ถ้าต่อไฟฟ้า

กระแสสลับเข้ากับแผ่นโลหะทั้งสองของคาปาซิเตอร์ซึ่งมีไดอิเลคตริกสอดใส่ไว้ที่ส่วนของขั้ว ของโมเลกุลจะเปลี่ยนกลับไปกลับมาตามไฟฟ้ากระแสสลับนั้นด้วยเพื่อสร้างสนามไฟฟ้ามาต้านกับสนามไฟฟ้ากระแสสลับ แต่ถ้าความถี่สูงพอโมเลกุลจะไม่สามารถกลับขั้วได้ทันทำให้ไม่สามารถจะสร้างสนามไฟฟ้าต้านสนามไฟฟ้าสลับนี้ได้ ในกรณีนี้ค่าคงที่ไดอิเลคตริกจะลดลงยิ่งความถี่สูงขึ้นยิ่งลดลงมาก

การหาค่าคงที่ไดอิเลคตริกจึงแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 พวกใหญ่ๆ คือการหาค่าคงที่ไดอิเลคตริกในสนามที่มีความถี่ต่ำซึ่งจะเรียกค่าคงที่ไดอิเลคตริกแบบนี้ว่าค่าคงที่ไดอิเลคตริกสะแตติก(static dielectric constant) และการหาค่าคงที่ไดอิเลคตริกในสนามที่มีความถี่สูงซึ่งจะเรียกค่าคงที่ไดอิเลคตริกที่หาด้วยวิธีนี้ว่าค่าคงที่ไดอิเลคตริกไดนามิค(dynamic dielectric constant) สำหรับโมเดล(model)ต่างๆ ของค่าคงที่ไดอิเลคตริกสะแตติกมีหลายโมเดลด้วยกัน โดยที่โมเดลที่เกิดขึ้นที่หลังได้พยายามปรับปรุงให้ใช้ได้กว้างขวางขึ้น ซึ่งจะนำมากล่าวย่อๆ ดังนี้

คลอเซียส และ โมซอตติ(Clausius and Mosotti)[15] ได้แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเลคตริกกับค่าต่างๆ ไว้ดังนี้

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\alpha \qquad (2.3)$$

เมื่อ N คือจำนวนของอะโวกาโดร์(Avogadro's number)และ α คือโพลาไรซ์อะบิลิตี้ (polarizability) ต่อโมเลกุลซึ่งใช้ได้ดีกับสารประกอบไม่มีขั้ว เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเลคตริกเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวของโพลาไรเซชั่น(distortion polarization) เมื่อลอร์เรนซ์(Lorenz)[16] และลอร์เรนทซ์(Lorentz)[17] นำเอาทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าแมกซ์เวลล์(Maxwell's electromagnetic theory)[18] คือ $\varepsilon = n^2$ เมื่อ n คือดัชนีหักเห ถ้านำไปแทนในสมการของคลอเซียสและโมซอตติก็จะได้

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{m}{d} = \frac{4\pi N}{3}\alpha \qquad (2.4)$$

ต่อมาเคอบาย[19] ได้ปรับปรุงสมการของคลอเซียสและโมซอตติโดยกำหนดว่าโพลาไรซ์อะบิลิตี้(polarizability) ของโมเลกุลมี 2 อย่างคือ โพลาไรซ์อะบิลิตี้ที่เกิดจากการ

บิดเบี้ยว(distortion) คือ α_oและ โพลาไรซ์ออบิลิตี้ที่เกิดจากการจัดตัวใหม่(orientation) คือ $\mu^2/3kT$ ฉะนั้น

$$\alpha = \alpha_o + \mu^2/3kT \qquad (2.5)$$

เมื่อ μเป็นไดโพลโมเมนต์ถาวรของโมเลกุล
ดังนั้นสมการที่ได้จะเป็น

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} (\alpha_o + \mu^2/3kT) \qquad (2.6)$$

สมการของเคอบายใช้ได้ดีกับสารละลายที่เจือจางและกาซที่มีขั้ว(polar gases) สำหรับของเหลวที่มีขั้วออนซาเกอร์(Onsager)[20] ได้กำหนดสมการไว้ดังนี้

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \frac{m}{d} = \frac{3\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)}{(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \qquad (2.7)$$

เมื่อ ε_∞ในสมการ(2.7)เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเลกตริก ออพติกอล และจะเท่ากับ n^2 สมการของออนซาเกอร์ใช้ได้ดีกับสารประกอบที่มีขั้วและสารประกอบที่มีขั้วละลายในสารประกอบที่ไม่มีขั้วอย่างเจือจาง ต่อมาเคอร์กวูด(Kirkwood)[21] ได้ขยายสมการของออนซาเกอร์โดยเพิ่มเทอมอันเกี่ยวกับการเกิดแรงระยะสั้นแก่กัน(short range interaction) ดังนี้

$$\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{9\varepsilon} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_o + \frac{g\mu^2}{3kT} \right) \qquad (2.8)$$

ในเมื่อ g คือ คอร์รีเลชั่น พารามิเตอร์ (correlation parameter) สำหรับสมการของเคอร์กวูดใช้กับสารประกอบมีขั้วได้ดีพอสมควร

โฟรห์ลิช(Fröhlich)[22] ได้ปรับปรุงสมการของเคอบายเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเลกตริกไดนามิก(ε') กับค่าคงที่ไดอิเลกตริกสะแตติก(ε_o) ซึ่งเรียกว่าสมการเคอบาย(Debye equation)[19] คือ

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \qquad (2.9)$$

เมื่อ i คือค่าจินตภาพ

ε^* คือค่าคงที่ไดอีเลกตริกเชิงซ้อน

ω คือความถี่เชิงมุมซึ่งเท่ากับ $2\pi f$

τ คือระยะเวลาการผ่อนคลายของเดอบาย(Debye relaxation time)ซึ่งหมายถึงช่วงเวลาที่ระบบซึ่งถูกรบกวนด้วยอะไรก็ตามจะต้องใช้เพื่อกลับมาสู่สภาพเดิมหลังจากที่นำเอาสิ่งที่มารบกวนนั้นออกไป ในที่นี้สิ่งที่มารบกวนคือสนามแม่เหล็กไฟฟ้า

จากการที่

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \tag{2.10}$$

ฉะนั้นจะได้

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.11}$$

และ

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.12}$$

เมื่อความถี่ย่างเข้าสู่ศูนย์ ค่า ε''จะย่างเข้าสู่ศูนย์ด้วย และ ε'ย่างเข้าสู่ ε_o
เมื่อความถี่ย่างเข้าสู่อนันต์(∞) ค่า ε''จะย่างเข้าสู่ศูนย์แต่ค่า ε'จะย่างเข้าสู่ ε_∞

τ อาจหาได้จากสมการข้างบน คือค่า ε''สูงสุดเมื่อ $\omega\tau = 1$ นั่นคือ

$$\omega_m = 1/\tau \tag{2.13}$$

หรืออาจจะหาได้จาก

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \tag{2.14}$$

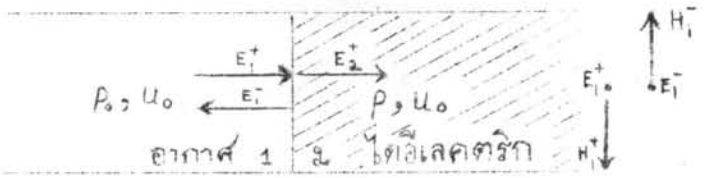
เมื่อ a เป็นรัศมีวงกลมของโมเลกุล

η คือความหนืด(viscosity)

การหาค่าคงที่ไดอีเลกตริกมีหลายวิธีด้วยกัน การจะเลือกใช้วิธีใดนั้นต้องพิจารณาถึงลักษณะและธรรมชาติของสารที่จะหาค่าคงที่ไดอีเลกตริกเป็นสำคัญ เช่น กรดของกรดน้ำส้มผสมน้ำจะเลือกใช้วิธีไมโครเวฟ(microwave method) ทั้งนี้เพราะเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็ก ความหนืดต่ำ เป็นสารประกอบที่มีขั้ว มีการแตกตัวและมีการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง

(เมื่อเทียบกับแสงไดอิเลคตริก) ซึ่งไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีแถบความถี่เริ่มประมาณ 10^9 เฮิรซ์ ไปจนถึงความถี่ประมาณ 10^{12} เฮิรซ์ ในการส่งคลื่นไมโครเวฟนิยมส่งไปตามสายส่ง(transmission line)ซึ่งทำด้วยโลหะ สายส่งที่ใช้กันทั่วๆ ไปก็คือท่อนำคลื่น(waveguide) ท่อนำคลื่นที่มีภาคตัดขวางเป็นวงกลมในที่นี้จะเรียกว่าท่อกลม และท่อนำคลื่นที่มีภาคตัดขวางเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าจะเรียกว่าท่อเหลี่ยม ดังนั้นการวัดค่าคงที่ไดอิเลคตริกเมื่อมีสารที่ต้องการวัดบรรจุอยู่ในท่อที่ใช้เป็นสายส่งของไมโครเวฟจึงเรียกว่าวิธีนำคลื่น(waveguide method)

ในการวัดค่าคงที่ไดอิเลคตริกด้วยวิธีนำคลื่นนั้นมีหลายเทคนิค แต่จะขอกล่าวถึงเทคนิคที่เรียกว่าการวัดสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนซึ่งมีทฤษฎีที่เกี่ยวข้องดังนี้



รูปที่ 2.1 การสะท้อนของไมโครเวฟที่ผิวหน้าของไดอิเลคตริกที่ยาวมากในท่อนำคลื่นชนิดท่อเหลี่ยม

จากรูปที่ 2.1 ρ_0 และ ρ เป็นเปอมิตติวิตีของอากาศและไดอิเลคตริกตามลำดับ

u_0 คือ เปอมีอะบิลิตีของสูญญากาศ

เครื่องหมายบวก(+) และลบ(−) แสดงถึงทิศทางการเคลื่อนที่ไปทางขวาและซ้ายตามลำดับ

ถ้า $H_1^+ E_1^+$และ $H_1^- E_1^-$ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ตกกระทบและสะท้อนออกจากผิวของสารตัวอย่างตามลำดับ ส่วน H_2^+และ E_2^+ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในเนื้อสารตัวอย่างและในกรณีนี้จะไม่มี H_2^-, E_2^-เพราะไม่มีการสะท้อนกลับในสารตัวอย่าง ฉะนั้นจะได้

$$E_1^+ + E_1^- = E_2^+ \qquad (2.15)$$

$$H_1^+ - H_1^- = H_2^+ \qquad (2.16)$$

จากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าพบว่า

$$\frac{E_1^+}{H_1^+} = \frac{E_1^-}{H_1^-} = \frac{\omega U_o}{\beta_o} \qquad (2.17)$$

เมื่อ β_o คือตัวประกอบของการแผ่ในสูญญากาศ และ $\omega = 2\pi f$

$$\frac{E_2^+}{H_2^+} = \frac{\omega U_o}{\beta} \qquad (2.18)$$

เมื่อ β คือตัวประกอบของการแผ่ในไดอีเลคทริกซึ่งเท่ากับ 2π
โดยอาศัยสมการ (2.17) (2.18) และ (2.16) ทำให้ได้

$$E_1^+ - E_1^- = (\beta/\beta_o) E_2^+ \qquad (2.19)$$

จากสมการ (2.15) และ (2.19) ทำให้สามารถหาค่าของ E_1^+ และ E_1^- ออกมาในเทอมของ E_2^+ ได้ดังนี้

$$E_1^+ = (E_2^+/2)\left[1 + (\beta/\beta_o)\right] \qquad (2.20)$$

$$E_1^- = (E_2^+/2)\left[1 - (\beta/\beta_o)\right] \qquad (2.21)$$

เพราะว่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนคืออัตราส่วนระหว่างกลื่นที่ตกกระทบถ้า Γ คือสัมประสิทธิ์ของการสะท้อน ฉะนั้นจะหาค่า Γ ได้โดยเอาสมการ (2.20) ไปหารสมการ (2.21) นั่นคือ

$$\Gamma = \frac{E_1^-}{E_1^+} = \frac{\beta_o - \beta}{\beta_o + \beta} \qquad (2.22)$$

จากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าสามารถเขียนได้ว่า

$$\beta_o = (\omega^2 U_o \rho_o - \pi^2/a^2)^{1/2} = (\omega^2/c^2 - \pi^2/a^2)^{\frac{1}{2}} \qquad (2.23)$$

และ

$$\beta^2 = \omega^2 U_o \rho' - \pi^2/a^2 - i\omega^2 U_o \rho'' \qquad (2.24)$$

แต่เพราะว่า $\beta = \beta' - i\beta''$ ดังนั้นเขียนสมการ (2.24) ใหม่จะได้

$$(\beta'^2 - \beta''^2) - i2\beta'\beta'' = (\omega^2 U_o \rho' - \pi^2/a^2) - i\omega^2 U_o \rho'' \qquad (2.25)$$

ฉะนั้น

$$\beta'^2 - \beta''^2 = \omega^2 U_o \rho' - \pi^2/a^2 \qquad (2.26)$$

เพราะว่า $\rho' = \varepsilon' \rho_0$ ดังนั้น

$$\varepsilon' = (\beta'^2 - \beta''^2 + \pi^2/a^2)(c^2/\omega^2) \qquad (2.27)$$

จากสมการ (2.27) ถ้าหากทราบค่า β' และ β'' ก็จะหาค่าคงที่ไดอิเลคตริกไดนามิกได้ ฉะนั้นสมการต่อจากนี้ไปก็จะเป็นเทคนิคการหาค่า β' และ β''

จากสมการที่ (2.22) เมื่อแทนค่า β ลงไปจะได้

$$\tau = \frac{(\beta_0 - \beta') + i\beta''}{(\beta_0 + \beta') - i\beta''} \qquad (2.28)$$

จากสูตรทางตรีโกณมิติที่ว่า $a + ib = (a^2 + b^2)^{1/2} e^{i\tan^{-1}(b/a)}$ และ

$\tan(A - B) = \frac{\tan A - \tan B}{1 + \tan A \tan B}$ ทำให้ได้

005410

$$\tau = \left[\frac{(\beta_0 - \beta')^2 + \beta''^2}{(\beta_0 + \beta')^2 + \beta''^2}\right]^{1/2} e^{i\tan^{-1}\left(\frac{2\beta_0\beta''}{\beta_0^2 - \beta'^2 - \beta''^2}\right)} \qquad (2.29)$$

จะเห็นว่าในสมการ (2.29) เมื่อจัดรูปแล้วก็เป็นสมการมาตรฐานในการหาค่าคงที่ไดอิเลคตริกโดยใช้เทคนิคการหาสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนได้ คือ

$$\tau = \rho e^{i\nu} \qquad (2.30)$$

ในเมื่อ ρ หมายถึงอัตราส่วนระหว่างอำพนที่สะท้อนออกต่ออำพนที่ตกกระทบ ซึ่งสามารถหาค่าได้จากการทดลอง ($\rho = 1/\log^{-1}\frac{DB}{10}$ เมื่อ DB หมายถึงค่าแอทเทนูเอชันที่วัดได้ในหน่วยของเดซิเบล) เมื่อพิจารณาจากสมการ (2.29) และ (2.30) จะเห็นว่า

$$\rho = \left[\frac{(\beta_0 - \beta')^2 + \beta''^2}{(\beta_0 + \beta')^2 + \beta''^2}\right]^{1/2} \qquad (2.31ก)$$

หรือ

$$\rho^2 = \left[\frac{(\beta_0 - \beta')^2 + \beta''^2}{(\beta_0 + \beta')^2 + \beta''^2}\right] \qquad (2.31ข)$$

จากสมการ (2.31ข) จัดรูปใหม่ แล้วยกกำลังสองทั้งสองข้างจะได้

$$4\beta_0^2\beta'^2\omega^2 = (\beta''^2 + \beta'^2 + \beta_0^2)^2 \qquad (2.32)$$

i 17910638

ในเมื่อ $$\Omega = (1+\rho^2)/(1-\rho^2) \qquad (2.33)$$

ส่วน ν ในสมการ (2.30) หมายถึงเฟสชิฟท์(phase shift)
เมื่อเปรียบเทียบสมการ(2.29) กับสมการ (2.30) จะเห็นว่า

$$\nu = \tan^{-1} \frac{2\beta_0\beta''}{\beta_0^2-\beta'^2-\beta''^2} \qquad (2.34)$$

และ

$$\tan\nu = \frac{2\beta_0\beta''}{\beta_0^2-\beta'^2-\beta''^2} = \Omega \qquad (2.35)$$

จัดรูปสมการ(2.35) ใหม่ จะได้

$$\beta'^2 = \beta_0^2-\beta''^2-\frac{2\beta_0\beta''}{\Omega} \qquad (2.36)$$

แทนค่า β'^2 จากสมการ(2.36) ลงในสมการ(2.32) จะเป็นผลทำให้ได้

$$\left(\frac{1}{\Omega^2}+\Omega^2\right)\beta''^2+\frac{2\beta_0}{\Omega}\left(\Omega^2-1\right)\beta''-(\Omega^2-1)\beta_0^2=0 \qquad (2.37)$$

ดังที่กล่าวมาแล้วในตอนต้นถึงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอีเลคตริคกับดัชนีหักเห คือ $\epsilon=n^2$ ซึ่งได้มาจากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าของแสงของแมกซ์เวลล์ โดยที่ดัชนีหักเหในตัวกลางหนึ่งหมายถึงอัตราเร็วของแสงในสูญญากาศต่ออัตราเร็วของแสงในตัวกลางนั้น และเมื่อสนามแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านเข้าไปในเนื้อของไดอีเลคตริก(หรือตัวกลาง) จะทำให้ไดอีเลคตริกเกิดโพลาไรซ์(polarize) ขึ้นเพื่อต้านกับสนามนี้ เมื่อโพลาไรเซชัน(polarization) เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอีเลคตริกสูงขึ้นด้วย จึงเห็นได้ว่าเนื้อไดอีเลคตริกจะมีปฏิกริยาต่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งรายละเอียดของทฤษฎีนี้นำไปสู่ความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์คือ $\epsilon = n^2$ และความสัมพันธ์นี้จะเป็นจริงเมื่อตัวกลางเป็นสารที่ไม่มีไดโพลโมเมนต์ถาวร จึงนับว่ามีประโยชน์มากและถึงแม้จากความสัมพันธ์นี้เมื่อผู้วิจัยทำการทดลองหาค่าหนึ่งได้แล้วก็สามารถทราบค่าที่มาสัมพันธ์กันได้ เช่น ทราบค่าดัชนีหักเหก็จะทราบค่าคงที่ไดอีเลคตริก หรือกลับกัน แต่ทางปฏิบัติถ้าเป็นไปได้ก็ควรจะทำการวัดทั้งสองค่าเพื่อการวิเคราะห์เปรียบเทียบ

ในการทดลองหาค่าคงที่ไดอีเลคตริกนั้นใช้แสงที่มีความยาวคลื่นยาว ฉะนั้นเพื่อการเทียบเคียงกันได้การวัดค่าดัชนีหักเหจึงต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นขนาดเดียวกันกับที่ใช้หาค่าคงที่ไดอีเลคตริกด้วย และยังจะต้องเลือกใช้ความยาวคลื่นที่ไม่ใกล้เคียงกับความยาวคลื่นที่ตัวกลางจะดูดกลืนได้

ในปี ค.ศ. 1880 ลอเรนซ์[16] และลอเรนทซ์[17] ได้กำหนดสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหกับความหนาแน่นคือ

$$r = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \qquad (2.38)$$

r คือการหักเหจำเพาะ (specific refraction) และโมลาร์รีแฟรกชัน (molar refraction, R) ซึ่งเป็นการหักเหของสาร 1 หน่วยน้ำหนักโมเลกุล(M) ซึ่งใช้กับสารบริสุทธิ์ หาความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$R = r \cdot M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} \qquad (2.39)$$

ลอเรนซ์[16] เป็นคนแรกที่ชี้ให้เห็นว่าสำหรับสารบริสุทธิ์ส่วนมากค่า R จะลดลงเมื่อเปลี่ยนสถานะจากกาซไปเป็นของเหลวหรือเมื่ออุณหภูมิของของเหลวลดลง แต่สำหรับกรดน้ำส้มนั้นโกลส์ชมิดต์และโฮเลมานน์ (Goldschmidt and Hoelemann)[23] ได้แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมที่ผิดปกติของมันคือระหว่างอุณหภูมิ 190°C และ 300°C ไอของมันเป็นโมโนเมอร์เกือบทั้งหมดและมีการหักเห 13.216 ± 0.002 ที่ 546.1 nm แต่ในระหว่าง 190°C และ 120°C (ใกล้จุดเดือดของกรดน้ำส้ม) อัตราการรวมตัวเป็นไดเมอร์ $((CH_3COOH)_2)$ เพิ่มขึ้นเป็น 0.17 จะมีการหักเหของ $R_{1/2\ dimer}$ = 13.416 ± 0.002 ดังนั้นค่า $\Delta R = +0.20$ ต่อโมลของ CH_3COOH โดยปกติไอของสารจะควบแน่นที่ค่าการหักเหเท่ากับ 13.05 จะเห็นว่าการหักเหของกรดน้ำส้มมีสิ่งผิดปกติเกิดขึ้นคือการเพิ่มค่าของการหักเหทั้งนี้เนื่องจากแรงปฏิกริยาระหว่างโมเลกุลในการเป็นไดเมอร์ของกรดน้ำส้มไปลดประจุไฟฟ้าของโมโนเมอร์เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจน

ถ้านำเอาค่าการหักเหของส่วนที่ประกอบขึ้นเป็นโมเลกุล เช่น อะตอม กลุ่มอะตอมหรืออิออนมารวมกันก็จะเท่ากับ R ของโมเลกุลจึงเรียกดัชนีหักเหว่าเป็นคุณสมบัติที่บวก

ได้(additive property)แต่ก็มีหลายกรณีในของผสมได้เกิดการบ่ายเบนของค่า R ไปจากคุณสมบัติของการบวก ถ้า ΔR เป็นค่าบ่ายเบน $R_{exp.}$ เป็นค่าที่ได้จากการทดลองและ $R_{add.}$ เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณ ดังนั้น

$$\Delta R = R_{exp.} - R_{add.} \qquad (2.40)$$

ในเมื่อ

$$R_{exp.} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{x_1 M_1 + (1-x_1) M_0}{d} \qquad (2.41)$$

และ

$$R_{add.} = x_1 \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{M_1}{d_1} + (1-x_1) \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \frac{M_0}{d_0} \qquad (2.42)$$

$\Delta R > 0.1$ มักเกิดกับของผสมที่มีสารประกอบมีขั้วเป็นองค์ประกอบเพราะมันจะเกิดการเปลี่ยนทางไฟฟ้าของโครงสร้างเนื่องจากมีแรงระหว่างกันมาก เช่น ระบบของ $H_2O - CHCl_2COOH$ [24] และ $LiClO_4$ - ether [25]

สำหรับการหักเหในสารละลายจะพิจารณา แอพแพเรนท์ โมลาร์ รีแฟรกชัน(apparent molar refraction ,$R_{app.}$) ซึ่ง $R_{app.}$ ของตัวถูกละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น M_1 นั้นให้นิยามได้ด้วยเงื่อนไขที่ว่า การหักเหรวม(R) ของสารละลายที่มีตัวถูกละลายอยู่ 1 โมล เป็นผลบวกของ $R_{app.}$ และการหักเหของตัวทำละลาย(จำนวน W กรัม) เมื่อเป็นสารบริสุทธิ์ นั่นคือ

$$R = R_{app.} + r_0 W_0 \qquad (2.43)$$

โดยที่

$$R_{app} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M_1 + W_0}{d} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{W_0}{d_0} \qquad (2.44)$$

$R_{app.}$ จะไม่เหมือนกับโมลาร์ รีแฟรกชัน ของตัวถูกละลาย(R_1) ที่เป็นสารบริสุทธิ์ ค่าความแตกต่างของมันคือ $R_{app} - R_1$ เป็นการบ่ายเบนไปจากการบวกที่เป็นจริง(exact additivity)ในของผสม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลายเมื่อผสมกันแล้วเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการหักเหขึ้น ค่า $R_{app.} - R_1$ จะน้อยเมื่อสารที่เป็นองค์ประกอบ

ของของผสมมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์เหมือนๆ กันหรือไม่มีแรงกระทำต่อกันมากนัก

เมื่อใช้ความเข้มข้นเป็นโมลแฟรกชัน(molo fraction)คือ X เราจะได้สูตร

$$X_1 R_{app.} = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_0 M_0}{d}\right] - \left[\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{X_0 M_0}{d_0}\right] \qquad (2.45)$$

โดยที่

$$R = X_1 R_{app.} + X_0 R_0 \qquad (2.46)$$

สำหรับการหักเหตามกฎของลอเรนซ์ และ ลอเรนทซ์ที่ความยาวคลื่นอนันต์($\lambda = \infty$) จะเป็นสัดส่วนกับค่าเฉลี่ยของ โพลาไรซ์อะบิลิตี (α) ขององค์ประกอบต่างๆ คือ อะตอม อิออน หรือโมเลกุล โดยที่ n_∞ หมายถึงดัชนีหักเหที่มีความยาวคลื่นอนันต์

$$R_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot V = \frac{4}{3}\pi N\alpha = 2.522 \times 10^{24}\alpha \qquad (2.47)$$

เมื่อ V คือปริมาตรเมื่อมีสาร 1 โมล

$$\alpha = \mu/E$$

ดังนั้นค่าเฉลี่ยของโพลาไรซ์อะบิลิตี(α) ก็คือค่าเฉลี่ยของ ไดโพลโมเมนต์(μ) ที่เกิดจากอนุภาคซึ่งอยู่ในความเข้มของสนามไฟฟ้า $E = 1$

เมื่อลอเรนซ์[16] และลอเรนทซ์[17] ใช้ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์[18] คือ $\epsilon = n_\infty^2$ แทนลงไปจะได้สมการเป็น

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \qquad (2.48)$$

ซึ่งเป็นสมการของ กลอเซียส และโมซอตติ(Clausius and Mosotti)[15] สำหรับสาร-ประกอบที่ไม่มีขั้ว และสำหรับของเหลวที่เป็นสารประกอบที่มีขั้ว $\epsilon_\infty = n^2$ ดังนั้น

$$R = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \qquad (2.49)$$

โดยที่ ϵ_∞ เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอีเลคตริกออพติคอล(optical dielectric constant) ซึ่งเป็นค่าที่วัดที่ความถี่สูงมากๆ จนโมเลกุลไม่สามารถจะกลับขั้วในสนามแม่-

เหล็กไฟฟ้าได้ทันทำให้ค่าไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์

ในการหาค่าดัชนีหักเหของของผสมในบางกรณีไม่จำเป็นจะต้องไปทำการวัดแต่อาจจะคำนวณได้จากสูตร

$$n = (n_A V_A + n_B V_B) / (V_A + V_B) \qquad (2.50)$$

แต่มีข้อแม้ว่าปริมาตรของของผสม(V) จะต้องเท่ากับผลบวกของปริมาตรของสาร A และสาร B นั่นคือ $V = V_A + V_B$ ดังนั้นถ้าจะใช้สูตรนี้จึงตรวจสอบเสียก่อนว่า $V = V_A + V_B$ หรือไม่แล้วจึงตัดสินใจได้

สำหรับของเหลวที่เป็นของผสมที่เกิดจากสารประกอบ 2 ชนิดนั้น ปริมาตรของของผสมจะเท่ากับผลบวกของปริมาตรของสารประกอบ 2 ชนิดได้ก็ต่อเมื่อสารทั้งสองชนิดมีโครงสร้างคล้ายกัน เป็นสารประกอบไม่มีขั้ว(nonpolar compound) และเป็นสารประกอบที่อิ่มตัว(saturated compound) หรืออาจเรียกว่าเป็นของผสมสมมติ(ideal mixture)แต่ถ้าสารประกอบตัวใดตัวหนึ่งหรือทั้งสองตัวเป็นสารประกอบมีขั้ว(polar compound)ผลบวกของปริมาตรของสารประกอบทั้งสองจะไม่เท่ากับปริมาตรของของผสม เรียกว่าเป็นของผสมจริง(real mixture) อย่างกรณีที่จะศึกษาคือกรดน้ำส้มกับน้ำต่างก็เป็นสารประกอบมีขั้วดังนั้นปริมาตรของของผสมจึงไม่เท่ากับผลบวกของปริมาตรของกรดน้ำส้มและน้ำที่นำมาผสมกัน เนื่องจากปริมาตรมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่น ดังนั้นวิธีหนึ่งที่เราสามารถจะหาปริมาตรของของผสมได้จากการหาความหนาแน่นของของผสม ดังนี้

$$V_1 = (d_2 V_2 + d_3 V_3) / d_1 \qquad (2.51)$$

เมื่อ V_1 , V_2 และ V_3 หมายถึงปริมาตรของของผสมซึ่งในที่นี้จะเรียกว่าปริมาตรที่ปรากฏ(apparent volume , $V_{app.}$) ,กรดน้ำส้ม และน้ำตามลำดับ d_1, d_2, d_3 หมายถึงความหนาแน่นของของผสม ,กรดน้ำส้ม และน้ำตามลำดับเปอร์เซนต์ของปริมาตรที่เปลี่ยนแปลง($\% V_{ch.}$) หาได้จากสมการข้างล่างนี้

$$\% V_{ch.} = \frac{[V_1 + (V_2 + V_3)]}{V_2 + V_3} \times 100 \qquad (2.52)$$