

สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวัดค่า เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันนี้จะต้องพยายามปรับฟิลล์ 180 องศาให้ ถูกต้องที่สุด เพราะถ้า เริ่มต้นด้วยการให้ฟิลล์ 180 องศาไม่ถูกต้องแล้วจะทำให้วัดค่า เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันได้น้อยกว่าที่ควรจะเป็น เนื่องจากสัญญาณที่วัดได้ในการ ทดลองมีขนาดเล็กโดยเฉพาะเมื่อผลึกเหลวอยู่ในสถานะคอเลสเทอร์ริก ซึ่งทำให้เป็นการ ยากในการหาค่า t_{null} ทำให้ข้อมูลที่ได้มาผิดพลาดได้บ้าง ค่าผิดพลาดของข้อมูลใน ช่วงสถานะไอโซโทรปิคประมาณว่าไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์ และในช่วงสถานะคอเลส เทอริกประมาณว่าไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์

4.1 เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันของผลึกเหลวซีเอ็น

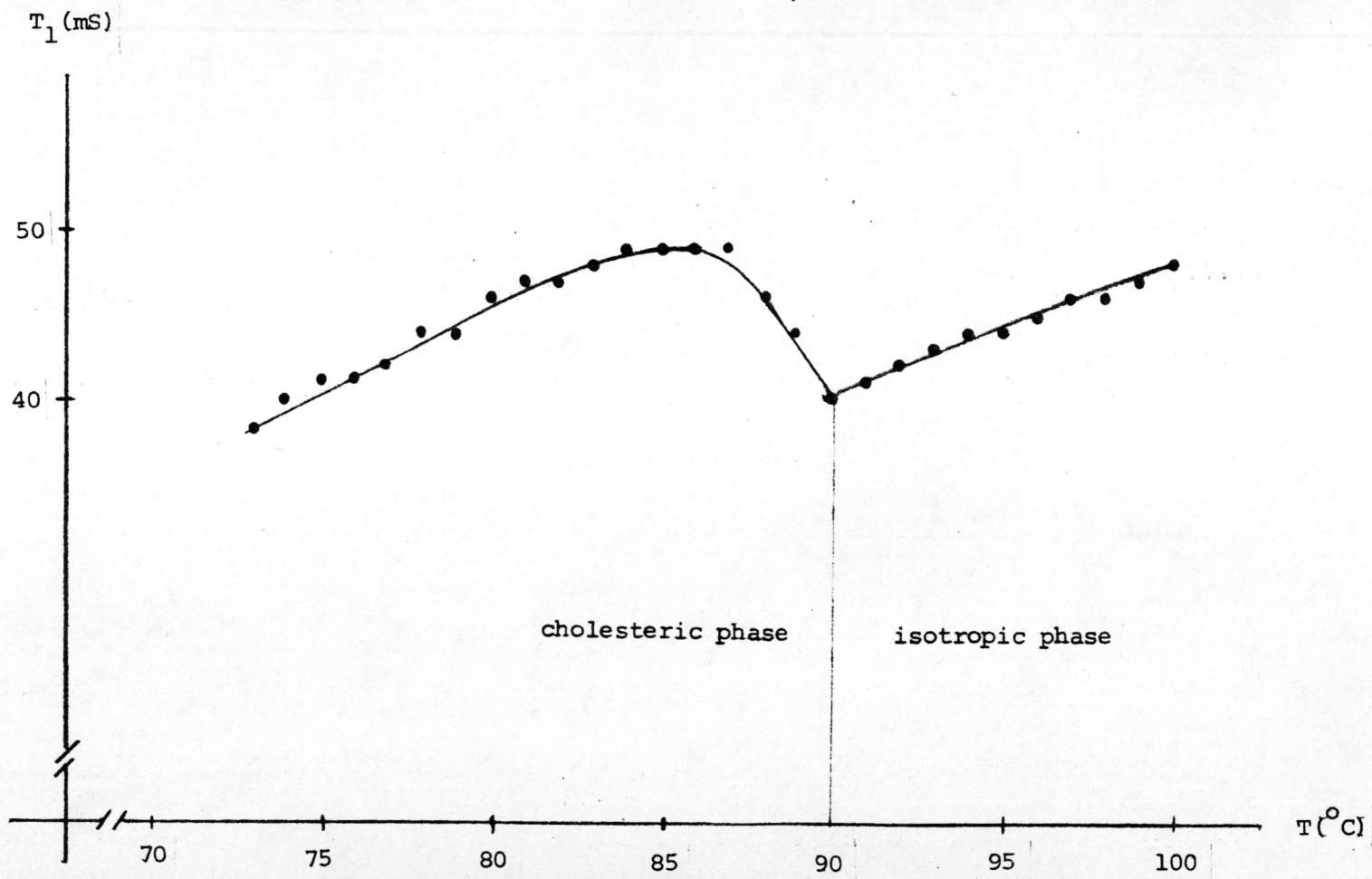
ค่าเฉลี่ยของ เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันของผลึกเหลวคอเลสเทอร์ริกซีเอ็นที่ อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อเริ่มต้นวัดในช่วงสถานะไอโซโทรปิค แล้วค่อย ๆ ลดอุณหภูมิลงมา จนอยู่ในช่วงอุณหภูมิสถานะคอเลสเทอร์ริก แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 และเขียนเป็น กราฟไว้ในรูปที่ 4.1

4.2 เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันของผลึกเหลวซีพี

ค่าเฉลี่ยของ เวลาสปีนแล็ททิสรีแล็ค เซชันของผลึกเหลวคอเลส เทอริกซีพีที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ เมื่อเริ่มต้นวัดในช่วงสถานะไอโซโทรปิค แล้วค่อย ๆ ลดอุณหภูมิลงมาจนอยู่ในช่วง อุณหภูมิสถานะคอเลสเทอร์ริก แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 และเขียนเป็นกราฟไว้ในรูปที่ 4.2

T (°C)	T ₁ (mS)	ค่าผิดพลาด
100	48	} 5 %
99	47	
98	46	
97	46	
96	45	
95	44	
94	44	
93	43	
92	42	
91	41	
90	40	
89	44	} 10 %
88	46	
87	49	
86	49	
85	49	
84	49	
83	48	
82	47	
81	47	
80	46	
79	44	
78	44	
77	42	
76	41	
75	41	
74	40	
73	38	

ตารางที่ 4.1 ค่าเวลาบินแล้ทพิซซ์แล้คเซชันของผลึกเหลวซีเอ็น

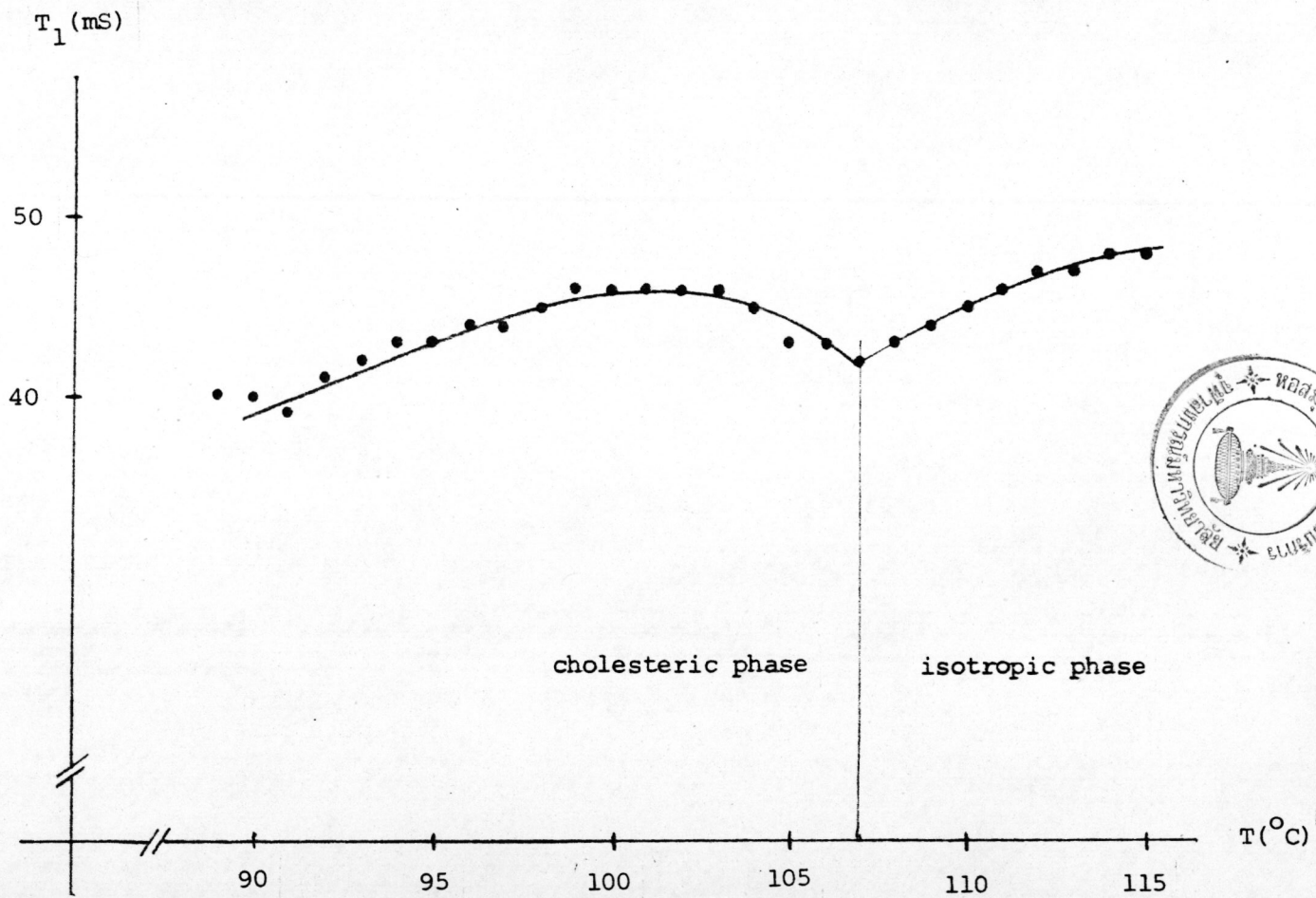


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง T_1 กับอุณหภูมิของผลึกเหลวซีเอ็น

01/15/2019/1

T (°C)	T ₁ (mS)	ค่าผิดพลาด
115	48	} 5 %
114	48	
113	47	
112	47	
111	46	
110	45	
109	44	
108	43	
107	42	
106	43	} 10 %
105	43	
104	45	
103	46	
102	46	
101	46	
100	46	
99	46	
98	45	
97	44	
96	44	
95	43	
94	43	
93	42	
92	41	
91	39	
90	40	
89	40	

ตารางที่ 4.2 ค่าเวลาสปินแล็คทอซรีแล็ค เซชันของผลึกเทลลูไรต์



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง T_1 กับอุณหภูมิของผลึกเหลวซีซี

4.3 สรุปผลการทดลอง

เวลาสับนัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวคอเลส เทอริคซีเอ็นและซีพีทีวคได้มีค่าประมาณ 40-50 มิลลิวินาที โดยมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้น แต่ก่อนที่อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นถึงจุดเปลี่ยนสถานะจากสถานะคอเลสเทอริคไปสู่สถานะไอโซโทรปิก ค่าเวลาสับนัลลิทชิรแล็ค เซชันจะลดลง เมื่ออุณหภูมิมากขึ้น โดยที่ของผลึกเหลวซีเอ็นจะเริ่มลดลงที่อุณหภูมิประมาณ 86°C และของผลึกเหลวซีพีทีวคจะเริ่มลดลงที่อุณหภูมิประมาณ 102°C จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ หลังจากนั้นในช่วงอุณหภูมิสถานะไอโซโทรปิกค่า เวลาสับนัลลิทชิรแล็ค เซชันจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอีก โดยที่อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะของผลึกเหลวซีเอ็นมีค่าประมาณ 90°C และของผลึกเหลวซีพีทีวคมีค่าประมาณ 107°C

4.4 วิเคราะห์ผลการทดลอง

จากผลการทดลองที่ได้แสดงว่าค่า เวลาสับนัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวซีเอ็นและซีพีทีวคมีลักษณะการ เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในลักษณะเดียวกัน และเมื่อเทียบกับผลการทดลองของผลึก เหลวชนิดอื่นก็พบว่ามีการ เปลี่ยนแปลงในทำนองเดียวกันด้วย คือของผลึกเหลวไมมาติก¹⁷ และของผลึกเหลวส เมคติก¹⁸ แสดงว่านิว เคลียร์สปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวทั้งสามชนิดนี้น่าจะเกิดขึ้น เนื่องจากกลไกที่คล้ายคลึงกัน

เนื่องจากยังไม่มีทฤษฎี เกี่ยวกับนิว เคลียร์สปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวชนิด คอเลส เทอริคโดย เฉพาะ จึงไม่อาจสรุปได้ว่ากลไกของนิว เคลียร์สปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวคอเลส เทอริคนี้คืออะไร แต่เนื่องจากสปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันนี้ เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างไดโพลแม่เหล็กซึ่ง เป็นสัดส่วนผกผันกับระยะห่างสัมพัทธ์กำลังสาม นั่นคือไดโพลแม่เหล็กจะมีแรงกระทำต่อกันมาก เฉพาะกลุ่มที่มีระยะห่างสัมพัทธ์น้อย ๆ ซึ่งในระดับปริมาณ เล็ก ๆ นี้ผลึกเหลวคอเลส เทอริคมีลักษณะใกล้เคียงกับผลึก เหลวไมมาติก มาก เพราะช่วงระยะการปิดตัวของการกีดขวางการวางตัวของโมเลกุลในผลึก เหลว คอเลส เทอริคโดยทั่ว ๆ ไปมีค่าประมาณ 3000 \AA ซึ่งมากกว่าความยาวของโมเลกุลของผลึก เหลวมาก¹⁹ ดังนั้นนิว เคลียร์สปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันของผลึก เหลวคอเลส เทอริค จึงควรจะ เกิดขึ้นจากกลไกแบบเดียวกันกับของผลึก เหลวไมมาติกซึ่งมีทฤษฎี เกี่ยวกับนิว เคลียร์ สปีน นัลลิทชิรแล็ค เซชันแล้ว

เวลานิวเคลียร์สปินแล็ททิซรีแล็คเซชัน T_1 ของผลึกเหลวมีค่าขึ้นกับความถี่ไอโซแนนซ์^{6,7,20} ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากมีกลไกที่สำคัญสองอย่างคือ เนื่องจากการแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุล และเนื่องจากการแพร่กระจายของโมเลกุล ถ้าคิดว่ากลไกแบบแรกเป็นกลไกสำคัญจะได้อัตรารีแล็คเซชันมีค่าเป็น⁶

$$T_1^{-1} = A\omega^{-\frac{1}{2}} + B \quad (4.1)$$

แต่ถ้าคิดว่ากลไกแบบหลัง เป็นกลไกสำคัญจะได้ว่า^{21,22}

$$T_1^{-1} = C - F\omega^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

แต่กลไกทั้งสองแบบนี้มีความสำคัญมากขึ้นอยู่กับผลึกเหลวที่ใช้เป็นสารทดลองด้วย¹⁰ เป็นต้นว่าผลึกเหลวพีเอเอ (P-Azoxyanisole) อธิบายได้ด้วยสมการ (4.1) แต่ถ้าเป็นผลึกเหลวเอ็มบีบีเอ (4-n-Methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline) กลับใช้สมการ (4.2) อธิบายได้ดีกว่า

สำหรับสปีนชนิดเดียวกันที่มีระยะห่างกัน r และมีอัตราส่วนแม็กนีโตไจริค γ อันตรกิริยาระหว่างไดโพลแม่เหล็กซึ่งเปลี่ยนแปลงอยู่เสมอเนื่องจากการแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุลจะก่อให้เกิดรีแล็คเซชันซึ่งมีอัตรา สปินแล็ททิซรีแล็คเซชันที่คำนวณจากสมการ (2.41) ดังนี้⁴

$$T_1^{-1} = \frac{C_1}{\sqrt{\omega}} \left[f_1(\Delta) g(a) + \frac{1}{\sqrt{2}} f_2(\Delta) g(\sqrt{2}a) \right] \quad (4.3)$$

โดยที่

$$C_1 = \frac{9\sqrt{2} \gamma^4 \hbar^2 \cdot S^2 \cdot kT}{16\pi^2 \cdot r^6 K} \cdot \sqrt{\frac{\eta}{K}}$$

$$f_1(\Delta) = \frac{1}{2}(1 - 3 \cos^2 \Delta + 4 \cos^4 \Delta)$$

$$f_2(\Delta) = 2(1 - \cos^4 \Delta)$$

เมื่อ Δ เป็นมุมระหว่างทิศทางการวางตัวของโมเลกุลกับสนามแม่เหล็ก H_0

$$g(\sqrt{p \cdot a}) = \pi - \frac{1}{2} \ln \frac{pa^2 + \sqrt{(2p) \cdot a + 1}}{pa^2 - \sqrt{(2p) \cdot a + 1}} \\ - \operatorname{arctg}(\sqrt{(2p) \cdot a + 1}) - \operatorname{arctg}(\sqrt{(2p) \cdot a - 1})$$

และ

$$a = \sqrt{\omega/\omega_c}$$

เมื่อ ω_c คือความถี่คัทออฟ (Cut - off Frequency)

$$\omega_c = K \cdot q_c^2/\eta$$

$$q_c \approx \pi/l$$

เมื่อ l คือความยาวประมาณความยาวของโมเลกุล สมการ (4.3) จะลดรูปไปสู่สมการ (4.1) ได้ในกรณีที่ $\omega \ll \omega_c$ เมื่อเปรียบเทียบสมการ (4.3) กับผลการทดลองปรากฏว่าสามารถเข้ากับข้อมูลได้ดีกว่าสมการ (4.1) แสดงว่าการแปรปรวนของทิศทางของการวางตัวของโมเลกุลผลึกเหลว เป็นกลไกสำคัญอันหนึ่งที่เกิดนิวเคลียร์สปินแอลลิททรีแอลลิก เซชัน

สำหรับทฤษฎีนิวเคลียร์สปินแอลลิททรีแอลลิก เซชันที่เกิดจากการแพร่กระจายของโมเลกุลนั้น ทอร์เรย์ (Torrey H.C.)²¹ ได้พัฒนาทฤษฎีรีแอลลิก เซชันเพื่อใช้กับของเหลวไอโซโทรปิกโดยคิดว่าการแพร่กระจายของโมเลกุลเป็นกลไกสำคัญที่ทำให้เกิดรีแอลลิก เซชัน ต่อมาก็มีผู้นำทฤษฎีนี้ไปพัฒนาต่อโดยการนำฟังก์ชันการกระจายในแนวรัศมีของสปีน เข้ามาคิดร่วมด้วย²² ทฤษฎีของทอร์เรย์ได้ถูกนำไปใช้เทียบกับผลการทดลองของของเหลวหลายชนิดอย่างได้ผล เช่นกับอีเทน (Ethane)²² น้ำ²³ และผลึกเหลว^{11,24} สมการแสดงอัตราการรีแอลลิก เซชันที่เกิดเนื่องจากการแพร่กระจายนี้คือ¹¹

$$T_1^{-1} = \frac{3}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 \cdot \pi \cdot n}{a^3 \cdot \omega} [f(a, x) + 2f(a, \sqrt{2} \cdot x)] \quad (4.4)$$

เมื่อ n คือจำนวนสปีนต่อหน่วยปริมาตร a คือระยะทางที่ไกลที่สุดระหว่างสปีนสองตัว

$$\alpha = \frac{v^2}{12a^2}$$

เมื่อ $\langle x^2 \rangle$ คือระยะทาง (ของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล) กำลังสองเฉลี่ยในขบวนการแพร่กระจาย

$$x = \sqrt{\frac{\omega x^2}{D}}$$

เมื่อ D คือค่าคงที่ของการแพร่กระจาย (Self-diffusion Constant) และ

$$f(\alpha, x) = \frac{2}{x^2} \left\{ v \left[1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right] + \left[v \left(1 + \frac{1}{u^2 + v^2} \right) + 2 \right] e^{-2v} \cdot \cos 2u + u \left[1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right] e^{-2v} \cdot \sin 2u \right\}$$

โดยที่

$$\frac{u}{v} = \frac{1}{2} \left[\frac{x^2}{\sqrt{(1 + \alpha^2 x^4)}} \left(1 \mp \frac{\alpha x^2}{\sqrt{(1 + \alpha^2 x^4)}} \right) \right]^{1/2}$$

ที่ความถี่ต่ำ ๆ สมการ (4.4) จะลดรูปไปสู่สมการ (4.2) ได้ เมื่อนำสมการ (4.4) ไปเทียบกับผลการทดลองในผลึกเหลว เอ็มซีซีเอที่ความถี่ต่าง ๆ กัน ปรากฏว่าเข้ากับผลการทดลองได้ดี แสดงว่าการแพร่กระจายของโมเลกุลเป็นกลไกที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่ก่อให้เกิดนิวเคลียร์สปินแล็ททิซรีแล็คเซชัน ต่อมาทฤษฎีนี้ได้ถูกนำไปพัฒนาเพิ่มเติมอีกเพื่อใช้กับผลึกเหลวโดยเฉพาะโดยการศึกษาการแพร่กระจายของโมเลกุลว่ามีค่าขึ้นกับทิศทางที่แพร่กระจายด้วย และคิดว่าโมเลกุลมีรูปร่างเป็นแท่งยาว และคิดการกระจาย

ของสปีนบนโมเลกุลร่วมด้วย²⁵ และ เมื่อนำทฤษฎีไปเทียบกับผลการทดลองแล้ว ปรากฏว่า เข้ากับผลการทดลองได้ดี เมื่อคิดกลไกในการ เกิดรีแอกชันทั้งสองแบบร่วมกัน จะได้อัตรารีแอกชันรวมมีค่าเท่ากับ

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1ODF}} + \frac{1}{T_{1SD}}$$



เมื่อ T_{1ODF} คือเวลาสปีนแอลกอฮอล์รีแอกชันที่เกิดจากการแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุล และ T_{1SD} คือเวลาสปีนแอลกอฮอล์รีแอกชันที่เกิดจากการแพร่กระจายของโมเลกุล ซึ่งจากการเทียบกับผลการทดลองของผลึกเหลวทีบีบีเอ (Terephthal-bis-Butylaniline)²⁶ แล้วจะเห็นได้ว่าในสถานะผลึกเหลวมีกลไกที่สำคัญในการเกิดรีแอกชันคือ การแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุล และมีการแพร่กระจาย เป็นกลไกที่สำคัญรองลงมา ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าในสถานะไอโซโทรปิกนั้นผลึกเหลวจะมีสปีนแอลกอฮอล์รีแอกชัน เนื่องจากการแพร่กระจายของโมเลกุล เพราะจากทฤษฎีของทอร์เรย์และทฤษฎีที่ได้พัฒนาจากทฤษฎีของทอร์เรย์สามารถใช้ได้ดีกับของเหลวไอโซโทรปิกทั่วไป และในสถานะผลึกเหลวนั้นกลไกที่สำคัญในการเกิดสปีนแอลกอฮอล์รีแอกชัน คือการแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุลและมีการแพร่กระจาย เป็นกลไกที่สำคัญรองลงมา