บทที่ 1

บทนำ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.1 รีแล็คเซชัน (Relaxation)

ระบบใดก็ตามที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุลย์ความร้อน ระบบนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะสมดุลย์ความร้อน การเปลี่ยนแปลงของระบบไปสู่สภาวะสมดุลย์ความร้อนนี้เรียกว่า รีแล็คเซชัน และระยะเวลาที่ระบบนี้ใช้ในการเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะสมดุลย์ความร้อนจะมีค่ามากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติต่าง ๆ ของแต่ละระบบ ทำให้การศึกษาเกี่ยวกับเวลารีแล็คเซชันนี้สามารถนำไปใช้ในการศึกษาคุณสมบัติบางอย่างของระบบนั้น ๆ ได้

1.2 นิวเคลียร์แม็กเนติครีโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance)

รีโซแนนซ์เป็นปรากฏการณ์ที่พบได้ในระบบซึ่งมีการดูดกลืนพลังงานจากแรงกระทำจากภายนอกระบบได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความถี่ของแรงกระทำจากภายนอก และการดูดกลืนพลังงานของระบบจะมีได้มากที่สุดที่ความถี่ของแรงกระทำเท่ากับความถี่เฉพาะตัวของระบบนั้นเรียกว่าความถี่ธรรมชาติ (Natural Frequency) ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของระบบนั้น ถ้ามีระบบนิวเคลียสซึ่งมีโมเมนต์แม่เหล็กและวางอยู่ในสนามแม่เหล็กสถิต ระดับพลังงานของนิวเคลียสจะแยกออกเป็นระดับพลังงานที่มีพลังงานต่าง ๆ กัน ถ้าให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าแก่ระบบนิวเคลียสนี้ในแนวที่มีสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กสถิต นิวเคลียสจะสามารถดูดกลืนพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ดีที่สุดถ้าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นมีพลังงานเท่ากับผลต่างของพลังงานของสองระดับพลังงานของนิวเคลียส นั่นคือถ้าคลื่นแม่เหล็ก

ไฟฟ้านั้นมีความถี่เท่ากับความถี่ธรรมชาติของระบบนิวเคลียสนี้ ปรากฏการณ์ที่ได้นี้เรียกว่า นิวเคลียร์แม็กเนติครีโซแนนซ์ ซึ่งสามารถใช้ในการรบกวนระบบนิวเคลียสที่กำลังอยู่ในสภาวะสมดุลย์กับสิ่งแวดล้อม (ระบบแล็ททิซ) ให้ออกจากสภาวะสมดุลย์ได้ แล้วปล่อยให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลย์ใหม่เพื่อศึกษารีแล็คเซชันของระบบนิวเคลียสว่าใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์มากน้อยเพียงใด เวลาที่ระบบนิวเคลียสใช้ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์กับระบบแล็ททิซนี้เรียกว่า เวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชัน รายละเอียดของทฤษฎีนิวเคลียร์แม็กเนติครีโซแนนซ์และรีแล็คเซชันอยู่ในบทที่ 2

1.3 ผลึกเหลว (Liquid Crystal)[1,2]

สถานะผลึกเหลวแตกต่างจากสถานะของแข็งและสถานะของเหลว โดยที่สถานะผลึกเหลวอยู่ระหว่างสถานะของแข็งและสถานะของเหลวและมีลักษณะของทั้งสองสถานะรวมกัน กล่าวคือสารที่อยู่ในสถานะผลึกเหลวจะมีการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแบบของเหลวทำให้ผลึกเหลวมีรูปทรงภายนอกตามรูปทรงของภาชนะที่ใช้บรรจุ แต่ผลึกเหลวมีการเรียงตัวของโมเลกุลที่เป็นระเบียบกว่าของเหลวทั่ว ๆ ไป ซึ่งทำให้ผลึกเหลวมีคุณสมบัติทางแสงเป็นแบบของแข็งที่เป็นผลึก ลักษณะสำคัญของของแข็งที่เป็นผลึกคือโมเลกุลของของแข็งจะมีแรงยึดเหนี่ยวกันที่แข็งแรงทำให้เกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่เป็นระเบียบ และเมื่อผลึกมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากพอก็จะทำให้พลังงานความร้อนเฉลี่ยของโมเลกุลของผลึกมีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของโมเลกุล ดังนั้นโมเลกุลจะพ้นจากอิทธิพลการยึดเหนี่ยวต่อกันทำให้ผลึกนั้นละลายกลายเป็นของเหลว แต่มีสารเป็นจำนวนมากซึ่งเรียกว่าผลึกเหลวที่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะต่างจากนี้ กล่าวคือ เมื่อสารนี้ได้รับความร้อนจนอุณหภูมิสูงพอแทนที่สารนี้จะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวสารนี้กลับแสดงสถานะกลาง ๆ ระหว่างสถานะทั้งสอง กล่าวคือการยึดเหนี่ยวกันของโมเลกุลจะน้อยลงจนทำให้ลักษณะของสารมีรูปทรงภายนอกตามภาชนะที่ใช้บรรจุเหมือนกับของเหลวทั่ว ๆ ไป แต่การยึดเหนี่ยวกัน

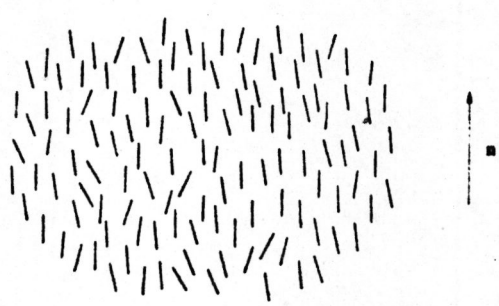
ระหว่างโมเลกุลก็ยังมากพอที่จะรักษาลักษณะของระเบียบของการเรียงตัวของโมเลกุลไว้ได้ และถ้าให้ความร้อนต่อสารต่อไปอีกเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิหนึ่งจึงจะทำให้ลักษณะระเบียบของการเรียงตัวของโมเลกุลหมดไปกลายเป็นสารที่อยู่ในสถานะของเหลว ผลึกเหลวแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

ก) ประเภทเทอร์โมโทรปิค (Thermotropic) เป็นผลึกเหลวที่แสดงคุณสมบัติเป็นผลึกเหลวได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของสารนั้นในสถานะของแข็งให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะกลายเป็นผลึกเหลว และผลึกเหลวชนิดนี้จะมีคุณสมบัติต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงไปตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ เช่น พีเอเอ (p-azoxyanisole)

ข) ประเภทไลโอโทรปิค (Lyotropic) เป็นผลึกเหลวที่เตรียมได้จากการผสมสารตั้งแต่ 2 อย่างขึ้นไปเข้าด้วยกัน และคุณสมบัติของผลึกเหลวที่ได้จะเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารที่ใช้ผสมกัน เช่นน้ำสบู่

ผลึกเหลวประเภทเทอร์โมโทรปิคถ้าแบ่งชนิดตามลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลแล้วจะแบ่งได้ 3 ชนิดคือ ชนิดนีมาติค (Nematic) สเมคติค (Smectic) และคอเลสเทอริค (Cholesteric)

1.3.1 <u>ผลึกเหลวนีมาติค</u>



รูปที่ 1.1 แสดงลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลในผลึกเหลวนีมาติค

ผลึกเหลวชนิดนี้มีลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 1.1 ซึ่งมีลักษณะสำคัญคือ

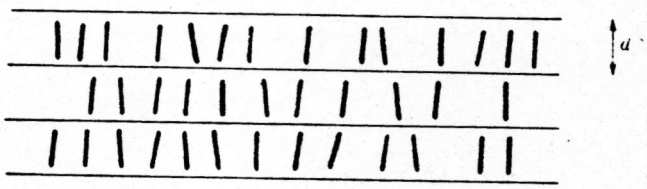
ก) จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไม่มีระเบียบในระยะไกล (No Long Range Order) และมีระยะสหสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลคล้ายกับในของเหลวธรรมดาโดยทั่ว ๆ ไป ทำให้ผลึกเหลวนี้มาติคสามารถไหลได้และมีรูปทรงภายนอกตามภาชนะที่ใช้บรรจุ

ข) ทิศทางการวางตัวของโมเลกุลเป็นระเบียบ กล่าวคือโมเลกุลมีแนวโน้มที่จะวางตัวในแนวทางขนานกับทิศทางร่วมอันหนึ่งซึ่งสามารถแทนด้วยเวคเตอร์หน่วย $\vec{n}$

ค) ทิศทางของ $\vec{n}$ มักถูกกำหนดโดยแรงภายนอกที่มีต่อผลึกเหลว เช่นแรงจากผิวของภาชนะบรรจุ และไม่มีความแตกต่างกันระหว่างทิศ $\vec{n}$ และทิศ $-\vec{n}$

1.3.2 ผลึกเหลวสเมคติค

ผลึกเหลวชนิดนี้มีการเรียงตัวคล้ายกับผลึกเหลวนีมาติคแต่จะมีการแบ่งกลุ่มโมเลกุลเป็นชั้น ๆ โดยมีระยะห่างระหว่างชั้นที่แน่นอนดังแสดงในรูปที่ 1.2 ดังนั้นผลึกเหลวสเมคติคจึงมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากกว่าผลึกเหลวนีมาติค

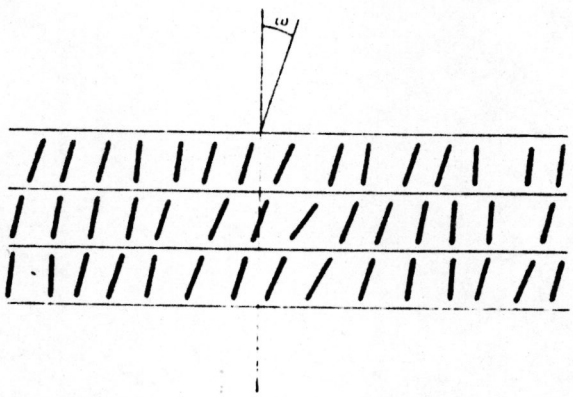


รูปที่ 1.2 แสดงลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลในผลึกเหลวสเมคติคเอ

ผลึกเหลวสเมคติคแบ่งออกได้เป็น 3 แบบใหญ่ ๆ คือ

ก) ผลึกเหลวสเมคติคเอ (Smectic A) มีลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลดังในรูปที่ 1.2 โดยมีลักษณะสำคัญคือการเรียงตัวจะเป็นชั้น ๆ ความหนาของแต่ละชั้นประมาณเท่ากับความยาวของโมเลกุล ในแต่ละชั้นจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไม่มีระเบียบในระยะไกล และทิศทาง $\vec{n}$ ไม่แตกต่างไปจากทิศทาง $-\vec{n}$

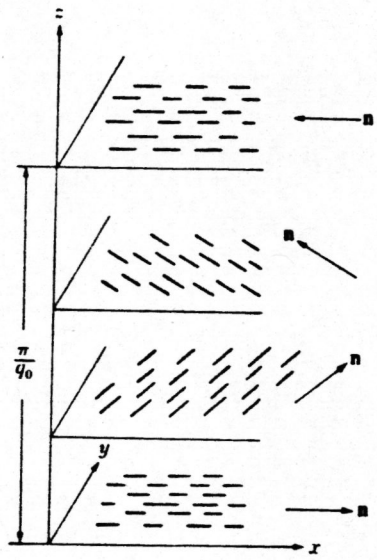
ข) ผลึกเหลวสเมคติคซี (Smectic C) มีลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลคล้ายกับแบบสเมคติคเอ แต่มี $\vec{n}$ เอียงทำมุมกับแกนของระนาบของชั้นโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลในผลึกเหลวสเมคติคซี

ค) ผลึกเหลวสเมคติคบี (Smectic B) นอกจากจะมีการเรียงตัวของโมเลกุลเป็นชั้น ๆ แล้ว ผลึกเหลวแบบนี้ยังมีระเบียบในการเรียงตัวของโมเลกุลภายในชั้นเองอีกด้วย ดังนั้นผลึกเหลวแบบนี้จึงมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากกว่าแบบสเมคติคเอและแบบสเมคติคซี

1.3.3 ผลึกเหลวคอเลสเทอริค



รูปที่ 1.4 แสดงลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลในผลึกเหลวคอเลสเทอริค (แต่ละชั้นที่แสดงในภาพเป็นเพียงแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของ $\vec{n}$ เท่านั้น ไม่ใช่เป็นชั้นที่อยู่ติดกันจริง ๆ)

ผลึกเหลวชนิดนี้มีลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลคล้ายกับชนิดนีมาติคแต่ต่างกันที่ทิศทางของ $\vec{n}$ จะมีการเปลี่ยนแปลงไปเรื่อยตามระยะทางในแนวตั้งฉากกับ $\vec{n}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ผลึกเหลวชนิดนี้ไม่มีระเบียบระยะไกลของจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุล และโมเลกุลจะเรียงตัวตามแนว $\vec{n}$ ที่ไม่คงที่ในแต่ละแห่ง ถ้าให้แกน z เป็นแกนที่ตั้งฉากกับ $\vec{n}$ แล้ว การเปลี่ยนแปลงของ $\vec{n}$ สามารถแทนได้ด้วยสมการ (1.1), (1.2) และ (1.3)

$$n_x = \cos (q_o z + \phi) \qquad (1.1)$$

$$n_y = \sin (q_o z + \phi) \qquad (1.2)$$

$$n_z = 0 \qquad (1.3)$$

การเปลี่ยนแปลงของ $\vec{n}$ จะเป็นช่วงตามแกน z และเนื่องจาก $\vec{n}$ ไม่แตกต่างจาก $-\vec{n}$ ดังนั้นช่วงระยะของการบิดตัวของ $\vec{n}$ จึงมีค่าเท่ากับ

$$L = \pi / |q_o|$$

ซึ่งมีค่าเท่ากับเพียงครึ่งหนึ่งของค่าที่ควรจะเป็นถ้า $\vec{n}$ ต่างจาก $-\vec{n}$ โดยทั่ว ๆ ไป ค่า L จะมีค่าประมาณ 3000 Å ซึ่งมากกว่าความยาวของโมเลกุลของผลึกเหลวมาก

ทั้งขนาดและเครื่องหมายของ q_o มีความสำคัญ ขนาดของ q_o จะสัมพันธ์กับขนาดของ L และเครื่องหมายของ q_o จะแสดงแบบของการบิดตัวของ $\vec{n}$ ว่าหมุนไปทางซ้ายหรือทางขวา โดยที่ผลึกเหลวเดียวกันที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ จะมี q_o ที่มีเครื่องหมายเดียวกันเสมอและค่าของ q_o จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ในบางกรณี $q_o(T)$ อาจเปลี่ยนเครื่องหมายได้ที่อุณหภูมิจุดหนึ่ง คือ T^* ซึ่งที่ $T = T^*$ ผลึกเหลวนี้จะมีคุณสมบัติเหมือนกับผลึกเหลวนีมาติคทั่ว ๆ ไป และเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงผ่าน T^* คุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ เช่นความร้อนจำเพาะจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้นจึงแสดงว่าผลึกเหลวคอเลสเทอริคมีลักษณะทั่ว ๆ ไปคล้ายกับผลึกเหลวนีมาติคมากโดยเฉพาะในระดับระยะทางสั้น ๆ ภายในผลึกเหลว

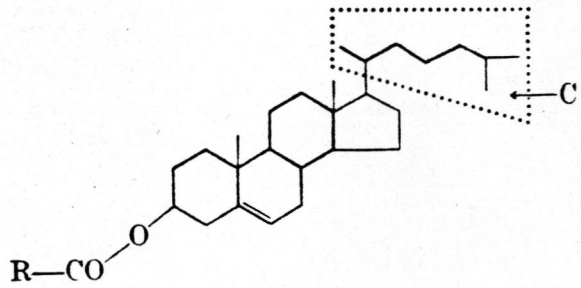
1.4 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์นี้

นิวเคลียร์สปินแม็กนีซรีแล็คเซชันสามารถใช้ในการศึกษาการเคลื่อนที่และเคลื่อนไหวของโมเลกุลของผลึกเหลวได้ และมีความสำคัญเพิ่มมากขึ้นอีกเมื่อมีวิธีการวัดเวลาสปินแล็กซ

รีแล็คเซชันได้อย่างดีขึ้นที่ความถี่ต่าง ๆ กัน[3] และที่มุมระหว่างทิศทางการวางตัวของโมเลกุล (Order Director) กับสนามแม่เหล็กต่าง ๆ กัน[4, 5] การที่จะใช้นิวเคลียร์สปินแล็ททิซรีแล็คเซชันศึกษาการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของผลึกเหลวได้นั้นก็ต่อเมื่อมีความรู้อย่างละเอียดว่าการเคลื่อนที่และเคลื่อนไหวของโมเลกุลแต่ละอย่างจะก่อให้เกิดรีแล็คเซชันได้ดีเพียงใด ในปัจจุบันการศึกษาเรื่องนี้ที่สำคัญได้แก่การพยายามอธิบายกลไกในการเกิดรีแล็คเซชันว่ามีสาเหตุมาจากอะไร เช่นเกิดจากการแปรปรวนของทิศทางการวางตัวของโมเลกุล[4,5,7,8,9] หรือเกิดจากการเปลี่ยนทิศทางของการวางตัวของโมเลกุลในปริมาตรเล็ก ๆ[8] หรือเกิดจากการแพร่กระจายของโมเลกุล[10,11] หรือเกิดจากการเคลื่อนที่ของกลุ่มโมเลกุล[12] หรือเกิดจากการเลื่อนไถลของชั้นของโมเลกุล[13] และในการทดลองส่วนมากจะทำกับผลึกเหลวชนิดนีมาติคและสเมคติคที่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับเวลารีแล็คเซชันของระบบสปินของนิวเคลียสของไฮโดรเจนในผลึกเหลวชนิดคอเลสเทอริค ซึ่งเวลารีแล็คเซชันนี้เป็นเวลาที่ใช้ในการถ่ายเทพลังงานจากระบบสปินไปสู่ระบบแล็ททิซจนระบบทั้งสองเข้าสู่สภาวะสมดุลย์กัน เรียกว่าเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชัน ในการศึกษานี้ได้ใช้วิธีนิวเคลียร์แม็กเนติคร์โซแนนซ์ในการกระตุ้นให้ระบบสปินรับพลังงานเข้าไปแล้ววัดเวลาที่ระบบสปินใช้ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลย์กับระบบแล็ททิซที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันโดยมีจุดสนใจอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนสถานะของผลึกเหลวจากสถานะคอเลสเทอริคไปสู่สถานะไอโซโทรปิค ในการวัดเวลาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันนี้ได้ใช้เทคนิคพัลส์นิวเคลียร์แม็กเนติคร์โซแนนซ์ซึ่งมีรายละเอียดของทฤษฎีอยู่ในบทที่ 2 รายละเอียดเกี่ยวกับการทดลองอยู่ในบทที่ 3 และผลการทดลองที่ได้สรุปไว้ในบทที่ 4

สำหรับผลึกเหลวคอเลสเทอริคที่ใช้ในการศึกษาสปินแล็ททิซรีแล็คเซชันนี้มี 2 ตัวอย่าง คือ Cholesteryl Nonanoate (CN) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $CH_3(CH_2)_7COOC_{27}H_{45}$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 526.89 และ Cholesteryl Propionate (CP) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $CH_3CH_2COOC_{27}H_{45}$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 442.72 ผลึกเหลวทั้งสองมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.5



หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 1.5 แสดงสูตรโครงสร้างของผลึกเหลวคอเลสเทอริคซีเอ็นและซีพี

ในรูปที่ 1.5 เป็นรูปแสดงสูตรโครงสร้างที่เขียนง่าย ๆ ตามความนิยม โดยที่อะตอมของไฮโดรเจนไม่เขียนลงในรูป เมื่อ C คือสายไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว R คือ $CH_3(CH_2)_7$ และ CH_3CH_2 สำหรับผลึกเหลวซีเอ็นและซีพีตามลำดับ กลุ่มวงแหวนตรงกลางโมเลกุลมีความแข็งเกร็ง แต่ C และ R มีความยืดหยุ่นบ้าง ผลึกเหลวซีเอ็นและซีพีมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะคอเลสเทอริคและสถานะไอโซโทรปิค (Isotropic) ที่ประมาณ 90°C และ 107°C ตามลำดับ ผลึกเหลวทั้งสองตัวนี้ซื้อจากบริษัท EASTMAN KODAK และนำมาศึกษาโดยไม่ได้ทำให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้นกว่าเดิมเสียก่อน