

Rozhledy matematicko-fyzikální

Václav Šebelík

Jak změřit difuzní koeficient pomocí laseru?

Rozhledy matematicko-fyzikální, Vol. 99 (2024), No. 1, 47–56

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/152337>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2024

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ*:
The Czech Digital Mathematics Library <http://dml.cz>

Jak změřit difuzní koeficient pomocí laseru?

Václav Šebelík, PŘF JU, České Budějovice

Abstrakt. Článek popisuje sestavení jednoduchého experimentu pro měření difuzního koeficientu. Při analýze tohoto pokusu je třeba spojit znalosti z informatiky, matematiky i fyziky. Vzhledem k tomu, že difuzi se na středních školách věnuje většinou relativně málo prostoru a žáci tomuto tématu často dostatečně neporozumí, je popisovaný pokus vhodný k doplnění těchto znalostí.

Úvod

Difuze je proces, při kterém se částice (atomy, molekuly) samovolně rozptylují v prostoru, a to z oblastí s vyšší koncentrací do oblastí s koncentrací nižší. Uplatňuje se v mnoha odvětvích, jako např. v technických oborech (desalinizace, ředění plynů), ve farmakologii (farmakokinetika) nebo v medicíně (transport léčiv a škodlivin). Pro charakterizaci, jak snadno daná látka difunduje daným prostředím, se používá konstanta zvaná difuzní koeficient D . Ten udává počet molů dané složky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém spádu koncentrace složky.

Na středních školách se studenti s pojmem difuze setkají kromě fyziky většinou i v biologii a chemii. V biologii je difuze klíčová pro pochopení základních procesů v buňkách a ve tkáních, zatímco v chemii je výklad difuze často spojen s učivem o osmóze. Navzdory svému významu pro velké množství oborů není difuzi při výuce věnováno mnoho prostoru. Podle výzkumu provedeného mezi studenty prvního ročníku vysoké školy je velmi omezená nejen představa studentů o difuzních jevech, ale i jejich znalosti základních veličin a pojmů spojených s difuzí, jako např. Fickův zákon nebo pojem gradient [1].

Experimentálně je difuze na středních školách obvykle předvedena pomocí inkoustu nebo potravinářského barviva kápnutého do sklenice vody. Bohužel v tomto experimentu není hlavní příčinou smíchání difuze. Molekuly vody na hladině se odpařují, a tím se ochlazuje voda, která je blíže povrchu. Studenější voda je hustější, a tak se začne pohybovat směrem dolů. To způsobí proudění, které je z velké části zodpovědné za promíchání vody a barviva. Tento proces je na rozdíl od difuze relativně rychlý

a voda v nádobě bývá inkoustem zcela obarvena během několika desítek minut. Druhým experimentem prováděným na školách je ponoření jednoho čajového sáčku do sklenice s teplou vodou a druhého čajového sáčku do sklenice se studenou vodou. Cílem tohoto pokusu je ukázat, že difuze probíhá rychleji při vyšší teplotě. I v tomto případě ale není difuze jediným jevem, který nastává. Ve sklenici s teplou vodou navíc hrají větší roli při míchání turbulentní a konvektivní proudění, způsobené různými teplotami v různých částech nádoby, popř. vložením pytlíku čaje.

V dalších částech si ukážeme, čemu je nutné se při pokusech s difuzí vyhnout, na co si dát pozor a jak je možné pomoci velmi jednoduchého experimentu s laserem difuzi popsat i kvantitativně.

Princip experimentu

Je všeobecně známo, že světelný paprsek se láme na rozhraní dvou prostředí o různém indexu lomu. K ohybu paprsku ale dochází i tehdy, když neexistuje ostré rozhraní mezi prostředími. Klasickým příkladem je např. zrcadlení nad horkou vozovkou nebo pískem (*fata morgana*). To je způsobeno vznikem vzájemně stabilních tenkých vrstev vzduchu s rozdílnými teplotami, což ale zároveň znamená, že každá vrstva má různý index lomu. Takto je sluneční paprsek odkloněn směrem k pozorovateli a tomu se zdá, že nad povrchem se zrcadlí voda. Ve skutečnosti je to však obraz oblohy.

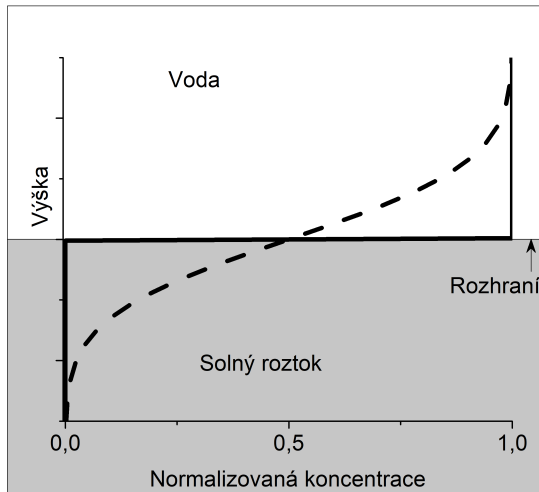
O výše zmíněných vrstvách nad vozovkou s různou teplotou můžeme říct, že tvoří teplotní gradient, potažmo gradient indexu lomu. A co že je to vlastně gradient? Gradient je vektorové pole, které ukazuje směr a velikost nejvyššího nárůstu hodnoty funkce v daném bodě. Matematicky je gradient funkce f v bodě definován jako vektor jeho parciálních derivací, tj.

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \quad (1)$$

Teplotní gradient (resp. gradient indexu lomu), který způsobuje *fata morgana*, je tedy míra změny teploty (indexu lomu) se vzdáleností v daném směru, typicky vyjádřená jako stupně na jednotku délky. Gradient a difuzní koeficient úzce souvisí v procesech difuze, kde difuzní koeficient určuje rychlost, s jakou se látka šíří (difunduje) prostředím, a gradient (např. koncentrační nebo teplotní) udává směr a intenzitu tohoto šíření. Při difuzi je tok látky přes oblast přímo úměrný gradientu koncentrace, přičemž difuzní koeficient je mírou této úměrnosti (první Fickův zákon).

V případě difuze tedy gradient udává, jak rychle a jakým směrem se látka šíří, zatímco difuzní koeficient kvantifikuje, jak snadno se látka šíří prostředím.

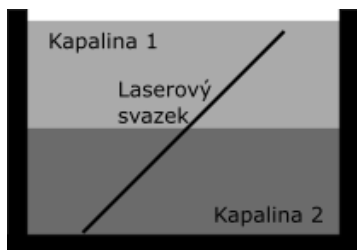
Gradientu indexu lomu lze využít i pro studium difuze. Představme si, že máme v nádobě dvě mísitelné kapaliny tak, že hustší kapalina je na dně. Pokud bychom měli ideální podmínky, dělilo by je v čase nula ostré horizontální rozhraní. Pokud bychom si normalizovali koncentraci horní kapaliny (nejnižší hodnota je tudíž 0, zatímco nejvyšší hodnota je 1), získali bychom stejný profil, který je na obr. 1 zobrazen plnou čarou. Po určitém čase se ale kvůli difuzi ostrý přechod mezi kapalinami začne rozměšňovat, a tudíž se změní i profil koncentrace horní kapaliny (obr. 1, přerušovaná čára). Proces difuze pokračuje až do okamžiku, kdy obě kapaliny mají v celém objemu nádoby normalizovanou koncentraci 0,5.



Obr. 1: Schematické znázornění počátečního profilu koncentrace (plná čára) a koncentračního profilu po určitém čase difundování rozpuštěné látky přes rozhraní (přerušovaná čára)

Pokud mají kapaliny různý index lomu a začnou se kvůli difuzi mísit, bude mít každá vertikální pozice v nádobě jiný index lomu – vytvoří se gradient. Index lomu můžeme měřit pomocí světelného svazku dopadající kolmo na vzorek. Kdybychom lom změřili pro různé výšky ve vzorku a opakovali tento experiment v různých časech, viděli bychom, jak se

s postupující difuzí mění index lomu každé vertikální pozice. Index lomu tedy závisí na vertikální poloze, neboli na výšce, ve které svazek vstupuje do vzorku. Abychom si práci ulehčili, nebudeme posouvat světelným svazkem nahoru nebo dolů, ale rozložíme si ho do výšece roviny tak, že bude pod úhlem 45° procházet vzorkem (viz obr. 2 a část textu Popis experimentu). Na každé x -ové pozici tudíž bude mít jinou výšku.



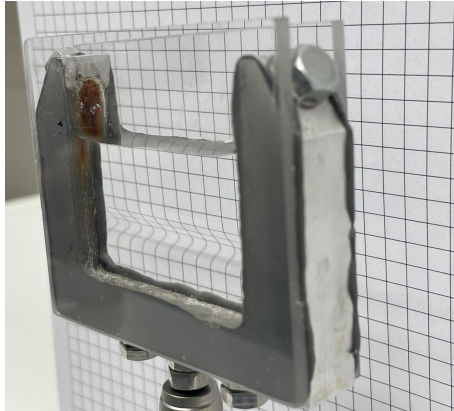
Obr. 2: Schéma umístění průchodu laserového svazku vzorkem

Takovýto experiment byl proveden a popsán už v roce 1893 Ottou Wienerem [2]. Ten pro svůj experiment ještě samozřejmě nemohl využít laser, musel tudíž svůj zdroj světla udělat monochromatickým a poté použít štěrbinu, která svazku vymezila rovinu pod úhlem 45° . Pokud by totiž využil nemonochromatické světlo, každá vlnová délka by měla jiný úhel lomu a na stínítku by se vytvořily křivky tvořené různými barvami. To by sice vypadalo vizuálně velmi esteticky, ale ztížilo by to odečtení výsledků. V dnešní době je vhodné využít laser, který je ze své podstaty monochromatický, a rozložit ho pomocí cylindrické čočky do výšece roviny.

Popis experimentu

Jako vzorek byla vybrána voda a roztok soli ve vodě (0,2 g/ml). Jejich rozdílné indexy lomu nám umožní pozorovat na jejich rozhraní ohyb paprsku a zároveň je možné je relativně jednoduše transportovat do kyvety tak, aby se nepromíchaly. Kyveta v našem experimentu má rozměry $5 \times 5 \times 1$ cm. Její spodní a boční stěny byly vytištěny na 3D tiskárně a na tuto kostru pak byla z obou stran přilepena dvousložkovým epoxidovým lepidlem plexiskla o tloušťce 2 mm. Do kyvety nejprve nalijeme vodu, a to do necelé půlky kyvety. Nyní nabereme roztok soli do pipety, popř. do injekční stříkačky s dostatečně dlouhou a tenkou jehlou, opatrně konec pipety vložíme na dno kyvety a solný roztok jemně vypustíme. To

opakujeme, dokud nemáme v kyvetě přibližně stejně vody a roztoku soli. Protože má solný roztok vyšší hustotu než voda, zůstane u dna nádoby, dokud se difuzí obě kapaliny nepromíchají. Při práci s kyvetou je nutné pracovat opravdu pomalu a jemně, neboť při neopatrném postupu by se nevytvořil ostrý přechod mezi vodou a roztokem soli, který se bude postupně kvůli difuzi „rozměšňovat“. Všimněte si, že tento přechod je možné vidět i pouhým okem (obr. 3).

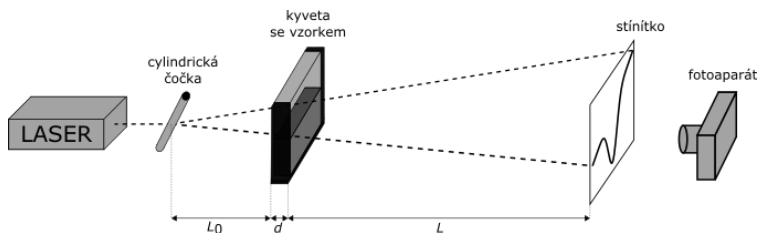


Obr. 3: Kyveta se vzorky. Prohlé čáry na papíru v pozadí ukazují, kde je přechod mezi vzorky

Při experimentu samotném je nutné omezit výpar a tím zamezit víření kapalin. To je možné zajistit dvěma jednoduchými úkony. Zaprvé je třeba zmenšit plochu výparu. Volíme tudíž nádobu, ve které bude mít hladina kapaliny co nejmenší povrch. Zadruhé je nutné omezit proudění vzduchu nad hladinou. Toho dosáhneme jednoduchým zakrytím nádoby, např. pomocí víčka, nebo parafilmu. Ověření toho, že nám ve vzorku nevzniká žádné proudění, můžeme udělat jednoduše tím, že roztok se solí obarvíme pomocí inkoustu a uděláme časosběrné video kyvety se vzorky. Proudění by bylo na takto vytvořeném videu vidět. Je také vhodné kyvetu už před plněním umístit na místo, kde bude po dobu experimentu, abychom zabránili zbytečnému pohybu, který by při transportu kyvety mohl způsobovat promíchávání vzorku.

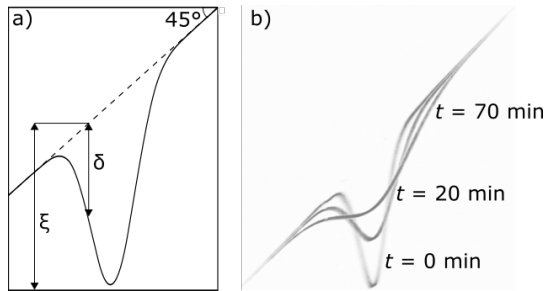
Schéma experimentu je znázorněno na obr. 4. Pozor, při práci s laserovým zářením je vždy nutné dbát zvýšené opatrnosti a používat ochranné pomůcky! Laser (v našem případě He-Ne) je v držáku umístěn tak, aby

svazek, který z něj vychází, byl vodorovný. Tento svazek následně prochází cylindrickou čočkou o průměru 6 mm (je možné použít skleněnou chemickou tyčinku, nebo si objednat skleněné tyčinky s různým průměrem z e-shopu s optickým sklem a dárkovými předměty). Ta je upevněna pod úhlem 45° vůči podložce. Po průchodu cylindrickou čočkou je laserový svazek rozložen do výšece roviny. Tento rozložený svazek poté necháme procházet skrz kyvetu tak, aby přibližně polovina svazku vedla nad rozhraním kapalin a polovina pod ním (obr. 2). Svazek po průchodu kyvetou pokračuje na pevný papír (čtvrtku), který nám poslouží jako stínítko. Na papír si ještě před jeho umístěním uděláme pomocí pravítka a tužky několik čar o námi vybrané délce (např. 1 cm), abychom při pozdějším zpracování dokázali určit poměr mezi pixely a skutečnou délkou. Za stínítkem umístíme fotoaparát, kterým budeme snímat data. Je vhodné mít k fotoaparátu připojenu dálkovou spoušť umožňující nastavení doby expozice, počtu snímků a času mezi jednotlivými snímky. Zároveň je kvůli zpracování dat nejlepší fotit v zatemněné místnosti.



Obr. 4: Schéma experimentu

Parametry snímků v experimentu byly tyto: expoziční čas: $1/80$ s, clona: $f/4$, ISO: 200, velikost: 6016×4000 px. Snímky byly zachyceny každých 10 minut po dobu 70. minut. Celkem tedy bylo vyfotografováno 8 snímků. Navíc byl vytvořen jeden kalibrační snímek při rozsvíceném světle, abychom při zpracování dat mohli převést pixely na cm. Po sestavení experimentu můžeme na stínítku pozorovat křivku zobrazenou na obr. 5a plnou čarou. Čárkovanou čarou je naznačena pozice svazku, pokud by v kyvetě procházel homogenním prostředím. Parametry ξ a δ , jejichž odečtení je naznačeno na obr. 5a, budou využity při zpracování obdržených dat. Tyto hodnoty se musí odečíst pro všechny x -ové polohy. Příklady obdržených křivek v různých časech jsou ukázány na obr. 5b.



Obr. 5: (a) Schematické zobrazení zakřivené laserové stopy objevující se na stínítku (plná čára). Pomocí parametrů δ a ξ je možné určit gradient indexu lomu $\frac{dn}{dy_i}$ v dané vertikální poloze y_i v květě. (b) Příklad naměřených dat (snímky byly převedeny do odstínů šedi, byly jim invertovány barvy a poté byly přeloženy přes sebe)

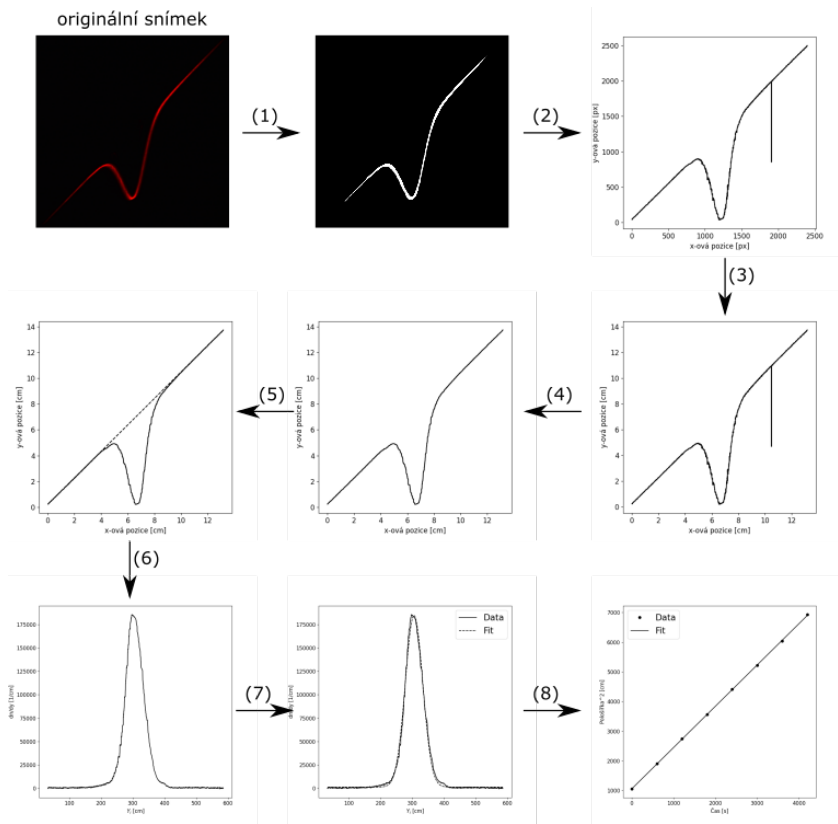
Zpracování dat

Obdržená data byla zpracována v prostředí Python 3.6. Použitý skript spolu s daty je dostupný na adrese:

http://www.polivkalab.cz/cz_diffusion.html

Všechny snímky byly nejprve oříznuty pomocí stejných parametrů a to tak, aby obsahovaly celou křivku, ale zároveň co nejméně jejího okolí. Na obr. 6 je zobrazen následný postup zpracování dat, který nyní krok po kroku popíšeme. Začínáme s oříznutým obrázkem, který převedeme do stupňů šedi (1). Poté u každého snímku najdeme indexy maximálních hodnot podél osy y (2). Tím si vlastně převedeme obrázky na grafy. Tento krok je samozřejmě možné provést i „ručně“, ale výhodnější a přesnější je použití softwaru. Můžeme využít jak volně dostupný software (např. Engauge Digitizer), tak námi vytvořený program. Všimněte si, že stále máme hodnoty na osách x a y v pixelech. Je jasné, že pro výpočet budeme potřebovat na obou osách jednotku vzdálenosti. Dle definice v úvodu a z Fickova zákona je patrné, že difúzní koeficient je možné vyjádřit v jednotkách cm^2/s , a proto si nyní převedeme pixely na cm . To uděláme tak, že na kalibračním snímku změříme počet pixelů na jeden cm a touto hodnotou vydělíme obě osy (3). Při pohledu na získaná data je jasné, že minimálně jedna hodnota se odchyluje od námi získané křivky. Tu můžeme odstranit buď ručně, nebo pomocí algoritmu, který tuto odchylku dokáže najít a odstranit/opravit (4). Dále je třeba určit

úsečku, kterou by vykreslil laserový svazek na stínítku, pokud procházel skrze homogenní prostředí. V našem případě jsme použili vždy první a poslední bod grafu a mezi nimi jsme proložili přímkou (5).



Obr. 6: Postup zpracování dat. Detailněji jsou všechny kroky popsány v textu

U následujících kroků nebudeme výsledky odvozovat, detaily odvození je možné nalézt např. v [3, 4, 5, 6].

Nyní je třeba určit vztah mezi každou vertikální pozicí svazku ve vzorku (budeme značit y_i) a každou vertikální pozicí svazku na stínítku (ξ):

$$y_i = \frac{\xi L_0}{L_0 + d + L}. \quad (2)$$

Hodnotu ξ určíme, jak je znázorněno na obr. 5, zatímco hodnoty L_0 , d a L jsou vyznačeny na obr. 4 a v našem případě byly následující: $L_0 = 20$ cm, $d = 1$ cm a $L = 60$ cm. Tloušťka stěn kyvety byla při výpočtech zanedbána.

Nyní musíme matematicky propojit výchylku svazku označenou na obr. 5 jako δ s gradientem $\frac{dn}{dy_i}$, kde n je index lomu:

$$\frac{dn}{dy_i} = \frac{\delta}{dL}. \quad (3)$$

Závislost $\frac{dn}{dy_i}$ na y_i by měla odpovídat Gaussově funkci. V dalším kroku tedy vypočítaná data nafitujeme právě jí (7). Z parametrů fitu si vybereme plnou šířku v polovině výšky (*full width at half maximum, zkráceně FWHM*). Toto číslo vydělíme dvěma, umocníme na druhou a označíme si ho jako $y_{1/2}^2$.

Celý postup od (1) do (7) opakujeme pro všechny zbývající obrázky. Poté si vyneseme závislost všech $y_{1/2}^2$ na čase (v našem případě 0 s, 600 s, 1200 s, ...). Tato data by měla vykazovat lineární závislost, proto je proložíme přímkou. Z tohoto fitu získáme sklon (neboli směrnici) s proložené přímkou. Difuzní koeficient poté už získáme velmi jednoduše pomocí vztahu

$$D = \frac{s}{4\ln 2}. \quad (4)$$

Pro naše data (koncentrace 3,4 mol/l) vychází difuzní koeficient $1,514 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Podle [7] je difuzní koeficient $1,565 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pro koncentraci 3 mol/l a $1,594 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pro koncentraci 4 mol/l.

Závěr

Tento experiment umožňuje spojit a prohloubit znalosti z různých předmětů a oborů, jako např. chemie (používání chemických látek, příprava solného roztoku o dané koncentraci), fyzika (sestavení experimentu a používání optických členů) nebo informatika (sběr dat a jejich následné zpracování). Vzhledem k malé dotaci hodin středoškolské výuky na probrání difuze, a to v kterémkoliv předmětu, je představený pokus vhodným nástrojem na prohloubení tohoto učiva. Zároveň může být vzhledem ke kombinaci teoretických i praktických znalostí atraktivní pro širokou škálu studentů nebo jejich skupin.

Literatura

- [1] Skopalík, J., Sekora, J., Belza, J., Horák, T., Parák, T.: *Částice + difuze fluorescence – aneb co často chybí středoškolákům pro zoládnutí technických a biomedicínských oborů*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2022.
- [2] Wiener, O.: Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung. *Annalen der Physik*, roč. 285 (1893), s. 105–149.
- [3] Swapna, M. N. S., Anitha, M. J., Sankararaman, S. I.: Study of drug diffusion rate by laser beam deflection technique. *Journal of Biomedical Optics*, roč. 22 (2017), 068001.
- [4] Cadavid, A., Garzón, J.: Optical Method For Liquid Diffusional Coefficients Calculation. *Revista Colombiana de Física*, roč. 43 (2011), s. 507–512.
- [5] Barnard, A. J., Ahlborn, B.: Measurement of refractive index gradients by deflection of a laser beam. *American Journal of Physics*, roč. 43 (1975), s. 573–574.
- [6] Gaffney, C., Chau, Ch.-K.: Using refractive index gradients to measure diffusivity between liquids. *American Journal of Physics*, roč. 69 (2001), s. 821–825.
- [7] Vitagliano, V., Lyons, P. A.: Diffusion Coefficients for Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Barium Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, roč. 78 (1956), s. 1549–1552.



Foto z akce Matematika pro život 2024 (zpráva na str. 57)