

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6 สเปกโทรสโกปี

เนื้อหาประจำบท

1. คุณสมบัติของแสง
2. หลักพื้นฐานเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปี
3. เทคนิคการทดลอง
4. ความเข้มข้นและความกว้างของการทดลอง
5. สเปกโทรสโกปีของการหมุน
6. สเปกโทรสโกปีของการสั่น
7. การสั่นของโมเลกุลที่มีหลายอะตอม
8. สเปกตรารวมของการสั่นของโมเลกุล
9. อิเล็กทรอนิกส์สเปกโทรสโกปี
10. การเปล่งแสง

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาจบบทนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายและเข้าใจคุณสมบัติของแสงและพื้นฐานเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปีได้
2. อธิบายและเข้าใจเทคนิคการทดลองทางสเปกโทรสโกปี และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นและความกว้างของการทดลองได้
3. สามารถอธิบายสเปกโทรสโกปีของการหมุน
4. มีความเข้าใจพื้นฐานและบอกความสัมพันธ์ของสเปกโทรสโกปีของการสั่น และการสั่นของโมเลกุลที่มีหลายอะตอมได้
5. มีความเข้าใจพื้นฐานของสเปกตรารวมของการสั่นของโมเลกุลได้
6. มีความเข้าใจพื้นฐานและอธิบายอิเล็กทรอนิกส์สเปกโทรสโกปีได้
7. มีความเข้าใจทฤษฎีของการเปล่งแสงได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. ให้นักศึกษาเลือกประเด็นเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปีที่สนใจ แล้วศึกษารายละเอียดจากเอกสารประกอบการสอน และค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อนำมาอภิปราย และสรุปในเวลาที่กำหนด
2. ให้นักศึกษาร่วมอภิปรายในประเด็นที่ผู้สอนสมมติเรื่องสเปกโทรสโกปีหรือหลักการของเครื่องมือขั้นสูงทางสเปกโทรสโกปี
3. ให้นักศึกษาอธิบายทฤษฎีและความสัมพันธ์ของประเด็นสเปกโทรสโกปีที่สนใจ
4. อาจารย์บรรยายสรุปประเด็นเพิ่มเติม

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอน วิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ 2
2. สื่อเพาเวอร์พอยต์ สำหรับเนื้อหาประจำบท
3. สื่อวีดิทัศน์เนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับบทเรียน
4. แบบทดสอบ
5. ตำราและเอกสารอ่านประกอบ
6. ข้อสอบ

การวัดผลและการประเมินผล

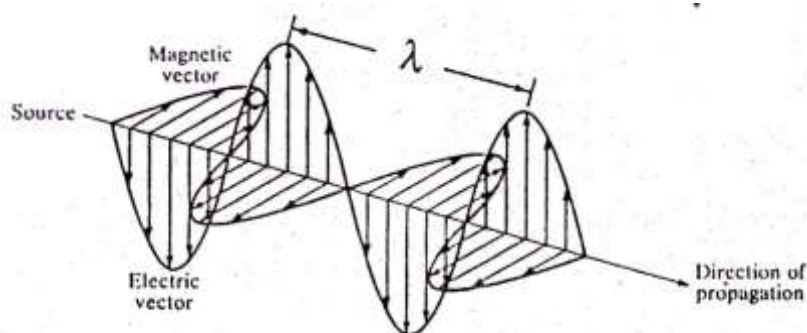
1. สังเกตจากการอภิปรายของนักศึกษา และการมีส่วนร่วมในการเสนอความเห็นในระหว่างการเรียนรู้
2. สังเกตจากความถูกต้องในการตอบปัญหาในระหว่างเรียน
3. สังเกตจากความถูกต้องของกิจกรรมประจำบท
4. ตรวจสอบความถูกต้องจากการทำแบบฝึกหัดประจำบท
5. โดยการทดสอบย่อย

บทที่ 6 สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy)

สเปกโทรสโกปีเป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง สสารกับรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) โดยมีการดูดกลืน หรือการปล่อยแสงบางส่วนในโมเลกุลของสสาร ทำให้โมเลกุลเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานในรูปแบบต่างๆ เช่นระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (electronic energy level) ซึ่งล้อมรอบอะตอมของสารนั้น ระดับพลังงานของการหมุน (rotational energy levels) การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเหล่านี้กับคุณสมบัติของโมเลกุลโดยใช้วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมสามารถอธิบายสเปกตรัมของโมเลกุล ซึ่งทำให้เราทราบข้อมูลหลายอย่างเกี่ยวกับโครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมีของโมเลกุล เช่นสเปกตรัมของการหมุนจะทำให้ทราบถึงค่าโมเมนต์ของ ความเฉื่อยและความยาวพันธะ สเปกตรัมของการสั่นทำให้ทราบถึงสเปกตรัมของการสั่นที่ความถี่หลักและค่าคงที่ของแรง (force Constants) ส่วนอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมจะทำให้ทราบถึงระดับพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ และพลังงานการแตกตัว (dissociation energies)

6.1 คุณสมบัติของแสง

แสงเป็นพลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้า และสนามแม่เหล็กเคลื่อนที่ในลักษณะเส้นโค้งที่ตั้งฉากกัน ดังรูปที่ 6.1



รูปที่ 6.1 การเคลื่อนที่ของคลื่นด้วยความยาวคลื่นเท่ากับ λ

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรถรรณ ศิริโชติ, 2549: 239.

สนามไฟฟ้าจะกระทำต่ออนุภาคที่มีประจุตั้งที่อยู่นิ่งกับที่ หรือกำลังเคลื่อนที่ ส่วนสนามแม่เหล็ก จะกระทำเฉพาะอนุภาคที่มีประจุซึ่งกำลังเคลื่อนที่ ลักษณะของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าถูกกำหนดด้วยความยาวคลื่น โดยใช้สัญลักษณ์ λ (lambda) ซึ่งหมายถึงระยะห่างระหว่างยอดคลื่นที่อยู่ติดกัน หน่วยของ λ คือ angstrom (\AA) หรือ nanometre (nm) ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ m}$ และ $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) และความถี่ (frequency) ใช้สัญลักษณ์ ν หมายถึงจำนวนรอบต่อวินาทีที่คลื่นเคลื่อนที่ผ่านจุดกำหนดจุดหนึ่งมีหน่วยเป็นรอบต่อวินาที หรือ hertz (Hz) ความยาวคลื่นและความถี่มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$c = \lambda \nu \quad (6.1)$$

เมื่อ c เป็นความเร็วของคลื่น เรียกว่าความเร็วของแสง มีค่าเท่ากับ $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ นอกจากความถี่และความยาวคลื่นแล้ว ยังมีปริมาณของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอีกอย่าง หนึ่งคือเลขคลื่น (wave number) ซึ่งหมายถึงจำนวนคลื่นต่อระยะทาง 1 cm โดยใช้สัญลักษณ์ $\bar{\nu}$ มีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่น ดังสมการต่อไปนี้

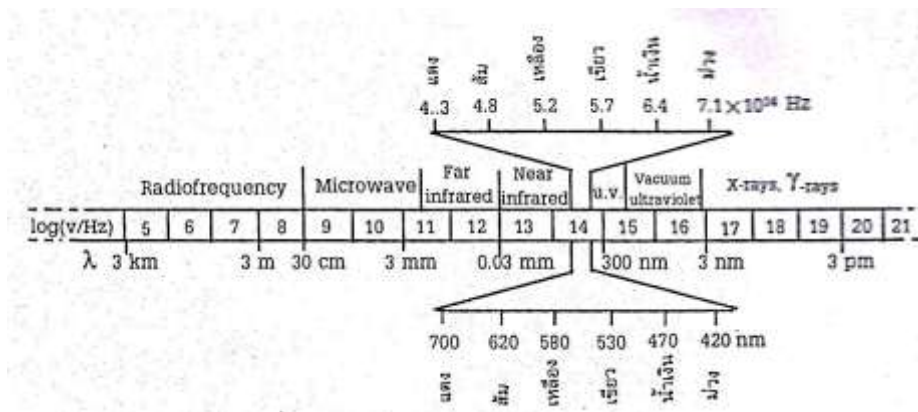
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (6.2)$$

หน่วยของ $\bar{\nu}$ คือ cm^{-1}

คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งของ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า คือเป็นอนุภาคที่ประกอบด้วยกลุ่มโฟตอนซึ่งแต่ละโฟตอนจะมีพลังงานแน่นอนที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเร็วของแสง ความถี่ และส่วนกลับของความยาวคลื่นดังนี้

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (6.3)$$

ซึ่ง h เป็นค่าคงที่ของพลังค์ มีค่าเท่ากับ $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ โดยทั่วไปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีช่วงคลื่นกว้างๆ ในช่วงคลื่นตั้งแต่ความถี่วิทยุซึ่งมีพลังงานต่ำสุด (คลื่นยาวที่สุด) ไปจนถึงรังสีแกมมา ซึ่งมีพลังงานสูงสุด (คลื่นสั้นที่สุด) เราเรียกช่วงกว้างๆของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้างี้ว่า ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 6.2



รูปที่ 6.2 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและการจัดจำพวกบริเวณของสเปกตรัม

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 240.

การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการหมุนใช้พลังงานน้อยมาก ($0.1-10 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนแสงในช่วงตั้งแต่อินฟราเรดย่านไกล (far-infrared) จนถึงไมโครเวฟ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน

ของการสั่นใช้มากขึ้น ($100-4,000 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดย่านใกล้ (near-infrared) และช่วงอินฟราเรด ส่วนการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นนอกต้องใช้พลังงานมากยิ่งขึ้น ($10,000-100,000 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนแสงในช่วงสเปกตรัมที่มองเห็นได้ (visible) และอัลตราไวโอเล็ต

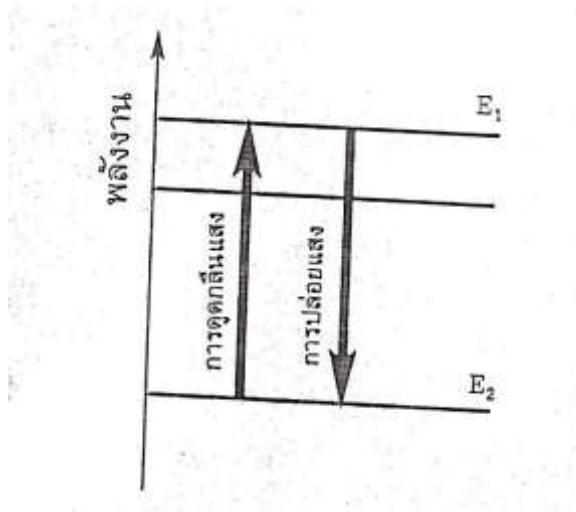
6.2 หลักพื้นฐานเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปี

(The basic ideas of spectroscopy)

โมเลกุลจะดูดกลืนแสงหรือปล่อยแสงได้นั้นเนื่องจากพลังงานของแสงที่ดูดกลืน หรือปล่อยออกมา มีค่าพอดีกับผลต่างของระดับพลังงานสองระดับ (ΔE) ดังสมการ ต่อไปนี้

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (6.4)$$

เมื่อ E_1 , E_2 เป็นระดับพลังงานภายในของโมเลกุล ถ้า $E_1 > E_2$ จะเป็นขบวนการปล่อยโฟตอน (photon emission) แต่ถ้า $E_1 < E_2$ จะเป็นขบวนการดูดโฟตอน (photon absorption) ดังแสดงในรูปที่ 6.3 การที่โมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน เรียกว่าเกิดทรานซิชันจากระดับพลังงานหนึ่งไปสู่อีกระดับพลังงานหนึ่ง ดังนั้นในขบวนการดูดกลืนแสงหรือปล่อยแสงสามารถเกิดได้หลายทรานซิชันเฉพาะที่เป็นไปตามกฎการเลือก (selection rules)



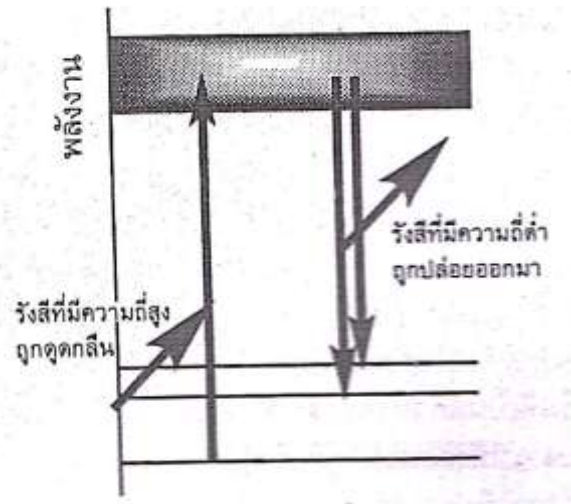
รูปที่ 6.3 ในสเปกโทรสโกปีของการปล่อยแสง โมเลกุลจะกลับสู่ระดับพลังงานต่ำกว่า จากระดับพลังงานที่สูงกว่าแล้วปล่อยพลังงานที่เกินในรูปของโฟตอนส่วนการดูดกลืนแสงโมเลกุลจะเกิดทรานซิชันแบบเดียวกัน โฟตอนจะไปกระตุ้นให้โมเลกุลจากระดับพลังงานต่ำขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานกระตุ้น

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 241.

สเปกโทรสโกปี แบ่งเป็นสองพวกใหญ่ ๆ คือ

1. สเปกโทรสโกปีของการดูดกลืน (absorption Spectroscopy) โมเลกุลเกิดทรานซิชันจากระดับพลังงานต่ำ คือ E_2 ไปยัง E_1 ซึ่งมีระดับพลังงานที่สูงกว่าดังรูปที่ 6.3

2. สเปกโทรสโกปีของการปล่อยแสง (emission spectroscopy) สสารสูญเสียพลังงานในรูปของการเปล่งแสง สำหรับระบบชีวภาพใช้ศึกษาโครงสร้างของโปรตีน ดีเอ็นเอ (DNA) และ สภาพรอบหมู่ของโมเลกุล โซ่ของกรดแอมิโนหรือส่วนประกอบที่เกิดพันธะกับดีเอ็นเอ นอกจากนี้ยังมีสเปกโทรสโกปีรามาน (Raman spectroscopy) เมื่อแสงเลเซอร์แบบเอกรงค์ (monochromatic) ในย่านที่มองเห็นผ่านสารตัวอย่าง ทำให้เกิดการกระเจิงแสงแล้ววิเคราะห์แสงกระเจิง บางกรณีมีการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล แล้วถ่ายเทพลังงานให้กับโมเลกุล หรือรับพลังงานจากโมเลกุล แล้วปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงที่มีความถี่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 6.4



รูปที่ 6.4 สำหรับสเปกโทรสโกปีรามาน โฟตอนที่ตกกระทบบนโมเลกุล ทำให้ระดับพลังงานของโมเลกุลอยู่ในสภาวะเร้าหลายสภาวะ เมื่อเปลี่ยนกลับมาสู่สภาวะที่มีพลังงานต่ำกว่าจะปล่อยพลังงานในรูปของการกระเจิงแสงที่มีความถี่ต่ำกว่า

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรรรณ ศิริโชติ, 2549: 242.

ตัวอย่างที่ 6.1 จงคำนวณพลังงานในหน่วย joule per quantum, joule per mol และ อิเล็กตรอนโวลต์ของโฟตอนที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 300 nm

วิธีทำ

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times \frac{3 \times 10^8}{300 \times 10^{-9}} = 6.626 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 6.626 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3.99 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$= 6.626 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 4.14 \text{ eV}$$

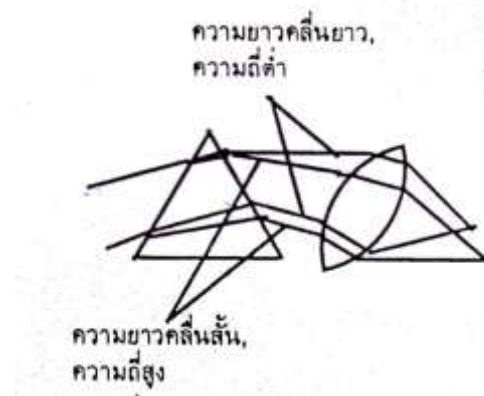
6.3 เทคนิคการทดลอง

สเปกโทรสโกปีของการปล่อยแสง การดูดกลืนแสงและรามาน ต่างก็ให้ข้อมูลเกี่ยวกับ ระยะห่างของระดับพลังงานที่เหมือนกัน แต่ในทางปฏิบัติต้องพิจารณาว่าจะใช้เทคนิคใด สเปกโทรสโกปีของการดูดกลืนแสงเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไป สำหรับสเปกโทรสโกปีของการปล่อยแสงส่วนใหญ่ใช้ในการ ศึกษาปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ในสถานะ กระตุ้น รามานสเปกโทรสโกปีจะต้องใช้รังสีเลเซอร์แบบเอกรงค์ (monochromatic)

เครื่องมือ

แหล่งกำเนิดแสง โดยทั่วไปจะให้แสงที่มีความถี่เป็นช่วง ยกเว้นบางกรณี เช่นเลเซอร์จะให้ รังสีแบบเอกรงค์ สำหรับอินฟราเรดย่านไกลจะใช้อาร์กปรอทที่อยู่ใน หลอดที่ทำด้วยควอตซ์ ควอตซ์ที่ ร้อนทำให้เกิดรังสีขึ้น เส้นใยเนินสท์ (nernst filament) ให้กำเนิดแสงในช่วงอินฟราเรดย่านใกล้ซึ่ง ประกอบด้วยเส้นใยเซรามิก (ceramic filament) ที่ประกอบด้วย rare-earth oxides ถูกทำให้ร้อน แล้วปล่อยแสงออกมา สำหรับสเปกตรัมในย่านที่มองเห็น (visible region of the spectrum) ใช้หลอดทั้งสแตนไอโอดีนซึ่งให้แสงสีขาวเข้ม การปล่อยประจุไฟฟ้าผ่านแก๊สดีวที่เรียม หรือซีซอนใน ควอตซ์ใช้สำหรับอัลตราไวโอเล็ตย่านใกล้ ส่วนเครื่องมือที่เรียกว่า klystron ใช้กำเนิดไมโครเวฟ รังสี คลื่นวิทยุที่ใช้ในนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance) ได้จากการแกว่ง กวัดของกระแสไฟฟ้าในขดลวด

ชิ้นส่วนที่ทำให้เกิดการกระเจิงแสง (dispersing element) ใช้สำหรับแยกแสงที่มีความถี่ ต่างๆ ให้อยู่ในทิศทางที่ต่างกัน ชิ้นส่วนที่ทำให้เกิดการกระจายแสงอย่างง่ายทำได้ด้วยปริซึมที่เป็นแก้ว หรือควอตซ์ ดังรูปที่ 6.5 แต่ส่วนใหญ่มักใช้เกรตติงที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (diffraction grating) ซึ่ง ประกอบเป็นแผ่นแก้วหรือเซรามิก ที่ถูกตัดให้เป็นช่องเล็กๆที่มีระยะห่างเท่ากับ 1000 nm (อยู่ในช่วง ของความยาวคลื่นของแสงที่มองเห็น) แล้วเคลือบด้วยอลูมิเนียมที่สะท้อนแสง



รูปที่ 6.5 ปริซึมสามารถแยกความถี่ต่างๆของแสงได้โดยอาศัยหลักของรังสีที่มีความถี่สูง จะมีค่าดัชนีหักเหสูง ปริซึมที่ทำด้วยแก้วสามารถแยกแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำประมาณ 400 nm ส่วนปริซึมที่ทำด้วยควอตซ์สามารถแยกแสงที่มีความถี่ต่ำถึง 180 nm
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 243.

เกรตติงทำให้เกิดการแทรกสอดระหว่างคลื่นที่สะท้อนออกจากผิวแก้วด้วยมุมเฉพาะ ซึ่งขึ้นกับความถี่ของแสงที่ใช้จึงให้แสงในแต่ละความยาวคลื่นในทิศทางเฉพาะ

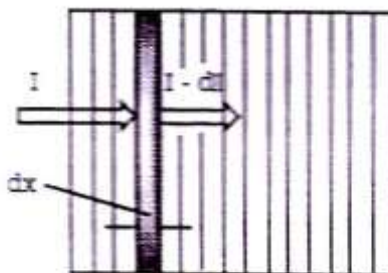
ตัวตรวจหา (detector) เป็นเครื่องมือที่เปลี่ยนแสงที่มากกระทบให้อยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้าเพื่อนำมาเขียนกราฟหรือผ่านขบวนการแปลงสัญญาณไฟฟ้า สำหรับย่านของแสงที่มองเห็นและอัลตราไวโอเล็ตมักนิยมใช้ photomultiplier เป็นตัวตรวจหาโฟตอนที่ตกกระทบบน photomultiplier จะปล่อยอิเล็กตรอนออกจากผิวที่ไวกับแสง ซึ่งถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้วปล่อยลำอิเล็กตรอนออกมาชนกับจอแล้วถูกเปลี่ยนเป็นกระแสไฟฟ้าสว่างจรรยาออก

สารตัวอย่างที่เป็นแก๊สที่มีความดันต่ำจะให้ resolution สูงสุด เนื่องจากการชนกันระหว่างโมเลกุลมีน้อย สำหรับสเปกโทรสโกปีของการหมุน หรือสำหรับไมโครเวฟต้องใช้สารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส เนื่องจากโมเลกุลสามารถหมุนได้อย่างอิสระ เพื่อให้สามารถตรวจสอบการดูดกลืนของสารตัวอย่างที่เพียงพอ แสงจะต้องเดินทางผ่านสารตัวอย่าง เป็นระยะทางที่ยาวเป็นหลายเมตร ซึ่งทำได้โดยให้ลำแสงเดินทางระหว่างแผ่นกระจกที่ขนานกันสองแผ่นอยู่ที่ปลายแต่ละด้านของช่องใส่สารตัวอย่าง

ส่วนสเปกโทรสโกปีผ่านอินฟราเรด สารตัวอย่างมักเป็นของเหลวที่หยดบนเซลล์โซเดียมคลอไรด์ซึ่งโปร่งใสได้จนถึง 700 cm^{-1} หรือโพแทสเซียมโบรไมด์ได้ถึง 400 cm^{-1} ส่วนสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งจะบดรวมกับนูนjol (nujol) ซึ่งเป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอน ให้เป็นแผ่นหรืออัดให้เป็นแผ่นของแข็งกับโพแทสเซียมโบรไมด์

การวัดความเข้มของแสง (Measuring intensity)

เมื่อรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความเข้มเท่ากับ I ผ่านชั้นของสารตัวอย่างที่หนาเท่ากับ dx ดังรูปที่ 6.6



รูปที่ 6.6 การหากฎของเบียร์-แลมเบิร์ต โดยแบ่งสารตัวอย่างออกเป็นหลายๆระนาบจำนวนมาก เมื่อแสงตกกระทบบนระนาบหนึ่ง จะแปรผันโดยตรงกับ ความเข้มชั้นของแสงที่ตกกระทบบนระนาบก่อนที่อยู่ติดกัน ความหนาของระนาบและความเข้มชั้นของสารที่ดูดกลืนแสง ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 244.

การเปลี่ยนแปลงความเข้มของแสง (dI) จะแปรผันโดยตรงกับความหนาของชั้นของสารตัวอย่าง (dx) ความเข้มชั้นของสาร J ในหน่วยโมลาร์ $[J]$ และความเข้มของแสงที่ตกกระทบบริเวณของสารตัวอย่างที่ดูดกลืน (I) ซึ่งเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์ดังนี้

$$dI = -k[I]dx \quad (6.5)$$

k คือค่าคงที่ตัวแปร เครื่องหมายลบ แสดงการลดลงของความเข้มชั้นของแสงเนื่องจากการดูดกลืนแสง จัดสมการ (6.5) ใหม่ดังนี้

$$\frac{dI}{I} = -k[J]dx \quad (6.6)$$

ถ้าต้องการหาความเข้มชั้นของแสงที่ปล่อยออกมาจากทุกชั้นของสารตัวอย่างในรูปที่ 6.7 โดยอินทิเกรตสมการ (6.6) ตั้งแต่ความเข้มชั้นของแสงเริ่มต้น เท่ากับ I_0 ตกกระทบบนสารตัวอย่างที่ตำแหน่ง $x=0$ จนถึง $x=1$ ความเข้มชั้นของแสงมีค่าเท่ากับ I

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \int_0^1 [J]dx \quad (6.7)$$

เมื่อความเข้มชั้นของแสงเป็นแบบเดียวกันหมด ดังนั้น $[J]$ ไม่ขึ้นกับ x ถือว่าเป็นค่าคงที่ เมื่ออินทิเกรตสมการ (6.7) จะได้สมการ (6.8) ดังนี้

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k[J]l \quad (6.8)$$

เปลี่ยนลอการิทึมธรรมชาติในสมการ (6.8) ให้เป็นลอการิทึมสามัญ โดยอาศัยความสัมพันธ์ดังนี้

$$\ln x = \ln 10 \times \log x \quad (6.9)$$

จะได้สมการ (6.8) ใหม่ดังนี้

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon[J]l \quad (6.10)$$

ให้ $k = \epsilon \ln 10$ แทน $T = \frac{I}{I_0}$ ลงในสมการ (6.10) จะได้สมการ (6.11) ดังนี้

$$\log T = -\epsilon[J]l \quad (6.11)$$

เรียกสมการ (6.11) ว่า กฎเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) หรือเรียกสั้นๆว่ากฎของเบียร์ T เรียกว่า transmittance เป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นของแสงที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วต่อความเข้มของแสงที่ตกกระทบ (I_0)

สัมประสิทธิ์ ϵ คือ molar absorption coefficient (หรือ extinction coefficient) ขึ้นกับความถี่ของแสงที่ตกกระทบ มีหน่วยเป็น $1/(\text{ความเข้มข้น} \times \text{ความยาวของสารตัวอย่าง})$ ปรกติมีหน่วยเป็น $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$

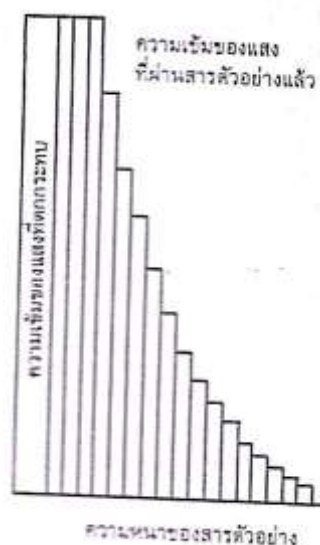
ให้ $A = -\log T$ แล้วนำไปแทนในสมการ (6.11) ดังนี้

$$A = \epsilon[J]l \quad (6.12)$$

A คือค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารตัวอย่าง
บางครั้งเราเรียกกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต ดังสมการต่อไปนี้

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon[J]l} \quad (6.13)$$

จากสมการ (6.13) ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมา ลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับความยาวของสารตัวอย่างดังรูปที่ 6.7



รูปที่ 6.7 ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจากสารตัวอย่างที่ดูดกลืนแสงจะลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับระยะทางที่ผ่านสารตัวอย่าง แสดงในรูปกราฟแท่ง ความสูงของกราฟแทนค่าความเข้มของแสงที่ความหนาต่างๆของสารตัวอย่าง
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 246.

ตัวอย่างที่ 6.2 รังสีที่มีความยาวคลื่น 256 nm ผ่านสารละลายที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.050 mol L^{-1} ยาว 1.0 nm ความเข้มข้นลดลง 16 เปอร์เซ็นต์ของค่าเริ่มต้น ($T = 0.16$) จงคำนวณค่าการดูดกลืนแสง และ molar absorption coefficient เมื่อรังสีนี้ผ่านเซลล์ขนาด 2.0 nm จะมีค่า transmittance เท่ากับเท่าไร

วิธีทำ
$$\epsilon = \frac{\log T}{[J]l}$$

$$= -\frac{\log 0.16}{(0.050 \text{ mol L}^{-1})(1.0 \text{ nm})} = 16 \text{ mol L}^{-1} \text{ nm}^{-1}$$

$$A = -\log T = \epsilon [J]l$$

$$A = -\log 0.16 = 0.80$$

ถ้า $l = 2 \text{ mm}$

$$A = (16 \text{ mol}^{-1} \text{ Lmm}^{-1}) \times (0.050 \text{ mol L}^{-1}) \times (2.0 \text{ nm})$$

$$A = 1.6$$

$$T = 10^{-A} = 10^{-1.6} = 0.025$$

นั่นคือ ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจากสารละลายลดลง 2.5 เปอร์เซ็นต์ของค่าเริ่มต้น

ค่าสูงสุดของ molar absorption coefficient (ϵ_{max}) บอกให้ทราบถึงความเข้มข้นของการเกิดทรานซิชัน สำหรับการเกิดทรานซิชันที่มีความเข้มมาก จะมีค่า molar absorption coefficient

อยู่ในระดับ $10^4 - 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ Lcm}^{-1}$ ซึ่งแสดงว่าเมื่อแสงผ่านสารละลายที่มีความเข้มข้น $0.01 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ยาว 0.1 nm ความเข้มของแสงจะลดลง 10 เปอร์เซ็นต์ของค่าเริ่มต้น

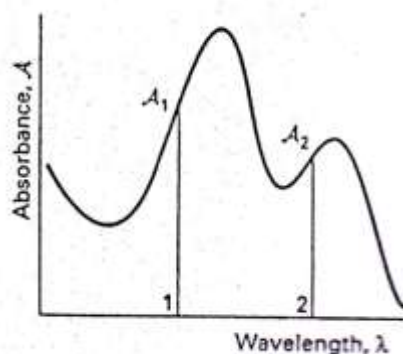
เราสามารถใช้อีกุเบียร์-แลมเบิร์ตในการหาความเข้มข้นของสารต่างๆที่ทราบค่า molar absorption coefficients โดยการวัดการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง จัดสมการ (6.12) ใหม่ดังนี้

$$[J] = \frac{A}{\epsilon l} \quad (6.14)$$

สำหรับการประยุกต์ใช้ในระบบชีวภาพที่ต้องการหาความเข้มข้นของสองคอมโพเนนท์ในสารละลาย เช่นคอมโพเนนท์ A กับ B เราเขียนค่าการดูดกลืนรวมดังนี้

$$\begin{aligned} A &= A_A + A_B = \epsilon_A [A]l + \epsilon_B [B]l \\ &= (\epsilon_A [A] + \epsilon_B [B])l \end{aligned} \quad (6.15)$$

เราสามารถหาความเข้มข้นของคอมโพเนนท์ A และ B ได้โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสองค่า โดยสาร A และสาร B มีค่า molar absorption coefficients เท่ากับ ϵ_1 และ ϵ_2 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 6.8



รูปที่ 6.8 เราสามารถหาความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงสองชนิดในสารละลายได้จากค่า molar absorption coefficients และการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างกัน 2 ค่า ซึ่งอยู่ในย่านที่มีการดูดกลืนแสงที่เชื่อมโยงกัน

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 417.

ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1 และ 2 ตามกฎของเบียร์เขียนได้ดังนี้

$$A_1 = (\epsilon_{A_1} [A] + \epsilon_{B_1} [B])l \quad (6.16)$$

$$A_2 = (\epsilon_{A_2} [A] + \epsilon_{B_2} [B])l \quad (6.17)$$

เราสามารถหาค่า [A] และ [B] จากสมการหลายชั้นสองสมการคือสมการ (6.16) และสมการ (6.17) ได้ดังนี้

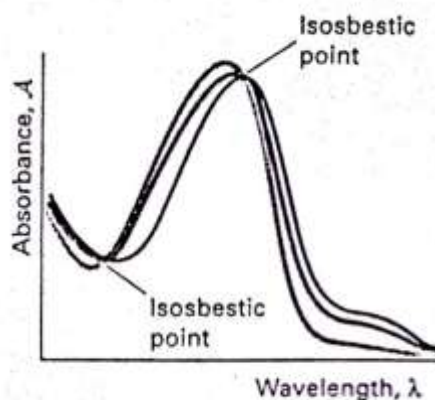
$$[A] = \frac{\epsilon_{B_2} A_1 + \epsilon_{B_1} A_2}{\left\{ \epsilon_{A_1} \epsilon_{B_2} - \epsilon_{A_2} \epsilon_{B_1} \right\}} \quad (6.18)$$

$$[B] = \frac{\epsilon_{A_1} A_2 + \epsilon_{B_2} A_1}{\left\{ \epsilon_{A_1} \epsilon_{B_2} - \epsilon_{A_2} \epsilon_{B_1} \right\}} \quad (6.19)$$

ที่ความยาวคลื่นบางค่ามีค่า molar absorption coefficient ของสารสองชนิดเท่ากัน เรียกความยาวคลื่นนี้ว่าความยาวคลื่นไอโซเบสติก (isobestic wavelength, λ°) ที่ความยาวคลื่นนี้ค่าการดูดกลืนแสงรวมของสารละลายมีค่าดังนี้

$$A^\circ = (\epsilon [A] + [B])l \quad (6.20)$$

แม้ว่าสาร A และสาร B จะเกิดสับเปลี่ยนกันอันเนื่องจาก pH ของสารละลายที่มีอินดิเคเตอร์เป็นต้นเนื่องจากความเข้มข้นทั้งหมดยังคงเท่าเดิมและค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นไอโซเบสติก (isobestic wavelength) มีค่าคงที่เช่นกันเรียกว่า จุดไอโซเบสติก (isobestic point) ซึ่งอาจมีหนึ่งจุดหรือมากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 6.9 เนื่องจากโอกาส ที่สารตั้งแต่ 3 ชนิด จะมีจุดไอโซเบสติกเพียงจุดเดียวเป็นไปได้ยาก ดังนั้นการพบจุดไอโซเบสติกเพียงจุดเดียว จึงใช้เป็นหลักฐานสนับสนุนว่าในสารละลายมีตัวถูกละลายเพียง 2 ตัว ในภาวะสมดุลโดยไม่มีสารมัธยันตร์เกิดขึ้น



รูปที่ 6.9 สำหรับแถบการดูดกลืนแสงของสารละลายที่มีสารดูดกลืนแสงสองชนิดจะให้จุดไอโซเบสติกหนึ่งจุดหรือมากกว่า

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 417.

6.4 ความเข้มและความกว้างของเส้นสเปกตรัม

(Intensities and linewidths)

ความเข้มของเส้นสเปกตรัม (Spectral line) ขึ้นกับจำนวนโมเลกุลที่สภาวะเริ่มต้น ความแรงของอันตรกิริยาระหว่างแต่ละโมเลกุลกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และการทำให้เกิดโฟตอนหรือดูดกลืน

โฟตอน ส่วนมากการดูดกลืนแบบการสั่นและการดูดกลืนแบบอิเล็กทรอนิกส์จะเกิดขึ้นที่สถานะพื้นของโมเลกุล เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ที่สถานะพื้นที่อยู่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามเราสามารถเตรียมโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นในช่วงเวลา ในกรณีนี้ได้จากผลการเกิดปฏิกิริยาเคมี การปล่อยประจุไฟฟ้า หรือโฟโตลิซิส จำนวนโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (populations) จะแตกต่างไปจากเมื่ออยู่ในสมดุลความร้อน ถ้าทำการบันทึกที่รวดเร็วจะได้สเปกตรัมของทั้งการดูดกลืนและการปล่อยแสงที่เกิดขึ้นจากแทรนซิชันของชั้นที่ถูก populated ทั้งหมด เส้นสเปกตรัมจะไม่แคบแบบอนันต์และในตัวกลางที่หนาแน่น เส้นสเปกตรัมจะแผ่กว้างเป็นหลายพันเลขคลื่น ขบวนการออกห่างหรือเคลื่อนที่เข้าหาตัวตรวจวัด เมื่อแหล่งกำเนิดแสงปล่อยแสงที่มีความถี่ ν เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว s ความถี่ที่ตรวจวัดได้มีค่าดังนี้

$$\nu' = \left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c} \right)^{1/2} \nu \quad (6.21)$$

c คือความเร็วของรังสี เช่น ความเร็วของแสงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ความเร็วเสียงสำหรับคลื่นเสียง ถ้าตรวจวัดความถี่ของรังสีเคลื่อนที่เข้าหาแหล่งกำเนิดแสงที่ปล่อยออกมา (ν') มีค่าดังนี้

$$\nu' = \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{1/2} \nu \quad (6.22)$$

ตัวอย่างที่ 6.3 เส้นสเปกตรัมของเลเซอร์ที่มีเลขคลื่นเท่ากับ 628.443 cm^{-1} ผู้สังเกตจะตรวจหาเลเซอร์ที่เลขคลื่นเท่าไร เมื่อเคลื่อนที่เข้าหาแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ เป็นระยะทาง ดังนี้

(ก) 1 ms^{-1}

(ข) 1000 ms^{-1}

วิธีทำ (ก)
$$\nu' = \left(\frac{1 + 1 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{1 - 1 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}} \right)^{1/2} \nu$$

$$\frac{c}{\lambda'} = \left(\frac{1 + 1 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{1 - 1 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}} \right)^{1/2} \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda' = \lambda = 628.443 \text{ cm}^{-1}$$

(ข)
$$\nu' = \left(\frac{1 + 1000 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{1 - 1000 \text{ms}^{-1} / 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}} \right)^{1/2} \nu$$

$$\nu' = \left(\frac{1 + 3 \times 10^{-6}}{1 - 3 \times 10^{-6}} \right)^{1/2} \nu$$

$$\frac{c}{\lambda'} = \left(\frac{1 + 3 \times 10^{-6}}{1 - 3 \times 10^{-6}} \right)^{1/2} \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda' = \left(\frac{1.00003}{0.999997} \right)^{1/2} \times 628.443 \text{ cm}^{-1} = 628.445 \text{ cm}^{-1}$$

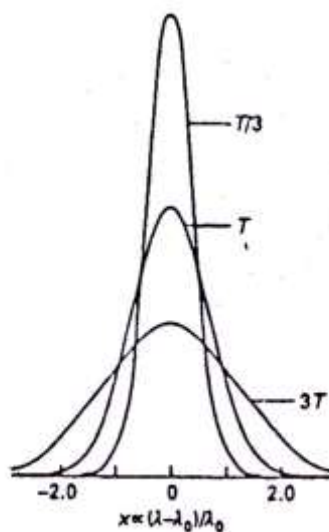
โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงในทุกทิศทาง บางโมเลกุลเคลื่อนที่เข้าหาแหล่งกำเนิดแสง และบางโมเลกุลเคลื่อนที่ออกห่างอย่างรวดเร็วหรืออย่างช้าๆ ซึ่งการปล่อยแบบโดปเปลอร์ (Doppler shifts) มีผลต่อโปรไฟล์ของการดูดกลืนหรือการปล่อยแสงเป็นกราฟเป็นกราฟแบบเกาส์เซียน ดังรูปที่ 6.11 ความกว้างของเส้นสเปกตรัมที่ความสูงเท่ากับครึ่งหนึ่งของความสูงที่สูงที่สุด มีค่าดังนี้

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (6.23)$$

T คืออุณหภูมิ

M คือมวลโมเลกุล

จากสมการ (6.23) ความกว้างของเส้นสเปกตรัมจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเร็วของโมเลกุลมีช่วงกว้างมากขึ้น ดังนั้นถ้าต้องการสเปกตรัมที่ชัดเจนจะต้องใช้สารตัวอย่างในสถานะแก๊สที่เย็น



รูปที่ 6.10 รูปร่างของแถบเส้นสเปกตรัมแบบโดปเปลอร์ เป็นไปตามแบบการกระจาย ความเร็วแบบแมกซ์เวลล์ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิที่ทดลอง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแถบ เส้นสเปกตรัมจะกว้างขึ้น ความกว้างของสเปกตรัมที่ความสูงครึ่งหนึ่งมีค่าตามสมการ (6.23)

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 419.

ตัวอย่างที่ 6.4 พระอาทิตย์ปล่อยแสงที่มีเส้นสเปกตรัมเท่ากับ 677.4 nm ซึ่งเกิดจากทรานซิชันของ ^{57}Fe ที่แตกตัวเป็นไอออน ความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของความ สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 5.3 pm จงคำนวณอุณหภูมิที่ผิวของพระอาทิตย์

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad 5.3 \times 10^{-12} \text{ m} &= \frac{2 \times 677.4 \times 10^{-9} \text{ m}}{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol} \times 0.693 \times T}{57 \times 10^{-3}}} \\ 5.3 \times 10^{-12} \text{ m} &= \frac{2 \times 677.4 \times 10^{-9} \text{ m} \times 14.218 \text{ ms}^{-1}}{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} \sqrt{T} \\ T &= 6.8 \times 10^3 \end{aligned}$$

นอกจากนี้ความกว้างของเส้นสเปกตรัมยังสัมพันธ์กับชั่วชีวิต (lifetimes) ของสถานะต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับทรานซิชัน เมื่อแก๊สมการชเรอดิงเงอร์สำหรับระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงกับเวลา จะพบว่าสถานะของระบบไม่ได้มีพลังงานที่มีค่าแน่นอน ถ้าโดยเฉลี่ยให้ τ (เป็นชั่วชีวิตของสถานะหนึ่ง) ดังนั้นระดับพลังงานต่างๆจะอยู่ในอันดับของ δE ซึ่งมีค่าดังนี้

$$\delta E = \frac{h}{2\pi\tau} \quad (6.24)$$

พลังงานกระจายอยู่ในสถานะต่างๆของระบบที่มีชั่วชีวิตที่มีค่าแน่นอนเรียกว่า lifetime broadening การกระจายของพลังงานในพจน์ของเลขคลื่น มีค่าดังนี้ $\delta E = hc\delta\bar{\nu}$ เมื่อแทน δE ในสมการ (6.24) และแทนค่าคงที่พื้นฐานต่างๆ จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\delta\bar{\nu} = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\tau / \text{ps}} \quad (6.25)$$

ถ้า τ มีค่าเป็นอนันต์ δE จะมีค่าเท่ากับ 0 แต่ในความเป็นจริงไม่มีสถานะกระตุ้นใดที่มีชั่วชีวิตเป็นอนันต์ ดังนั้นทุกสถานะ จึงมีค่า lifetime broadening สถานะที่ชั่วชีวิตในการเกิดทรานซิชันสั้นจะทำให้เส้นสเปกตรัมกว้าง

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณความกว้างในหน่วยของเลขคลื่น ซึ่งเกิดจากทรานซิชันของ สถานะที่มีชั่วชีวิต เท่ากับ 5.0 ps

$$\text{วิธีทำ} \quad \delta\bar{\nu} = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{5 \text{ ps} / \text{ps}} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$$

ชั่วชีวิตของสถานะกระตุ้นมีข้อจำกัดตามธรรมชาติซึ่งขึ้นกับอัตราการปล่อยแสงทำให้ชั่วชีวิตมีช่วงกว้างที่เรียกว่า natural linewidth ของทรานซิชันซึ่งไม่ขึ้นกับอณูหมู่ หรือความดัน แต่จะขึ้นกับความถี่ของทรานซิชันยกกำลังสาม (V) ดังนั้นทรานซิชันที่มีความถี่ต่ำ เช่น ไมโครเวฟทรานซิชันของสเปกโทรสโกปีของการหมุน จะมี natural linewidths น้อย ส่วน natural lifetimes ของ

แทรนซิชั่นแบบอเล็กทรอนิกส์ มากกว่าช่วงชีวิตของแทรนซิชั่นของการสั่นและการหมุน ดังนั้น natural linewidths ของแทรนซิชั่นแบบอเล็กทรอนิกส์จึงมากกว่าแทรนซิชั่นการสั่นและการหมุน

6.5 สเปกโทรสโกปีของการหมุน

(Rotational spectroscopy)

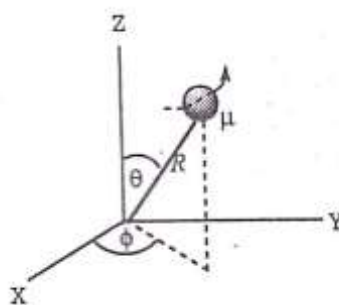
โมเลกุลของสารที่ระเหยกลายเป็นแก๊สที่มีความดันต่ำ จะเกิดการหมุนอย่างเสรี ระดับพลังงานต่างๆ ของการหมุนของโมเลกุลถูกเรียงเป็นลำดับขั้น (quantized) และ เกิดแทรนซิชั่นของระดับพลังงานเหล่านี้เกิดเป็นสเปกตรัมของการหมุนของโมเลกุลและมีการปล่อยหรือดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงไมโครเวฟ ซึ่งมีความยาวคลื่นใน อันดับของ 1 cm

6.5.1 ระดับพลังงานการหมุนของโมเลกุล

(The rotational energy levels of molecules)

อาศัยการประมาณอันแรกที่ว่าสถานะการหมุนของโมเลกุลตั้งอยู่บนพื้นฐานของ ระบบจำลองที่เรียกว่า ตัวหมุนเกร็ง (rigid rotor) นั่นคือโมเลกุลหมุนได้โดยไม่ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวหรือขนาดเพี้ยนไป ชนิดของตัวหมุนแข็งเกร็งที่ง่ายที่สุดคือตัวหมุนเชิงเส้น (linear rotor) ได้แก่โมเลกุลแนวเส้นตรงเช่น HCl CO₂ หรือ HC ≡ CH ซึ่งถือว่าไม่มีการโค้งงอหรือยืดหดได้ โดยใช้แบบจำลองที่ง่ายที่สุดเป็นตัวหมุนเกร็งของโมเลกุลอะตอมคู่ซึ่งมีมวลเท่ากับ m_1 และ m_2 ตามลำดับ พิจารณาให้มวลอะตอมหนึ่ง อยู่ที่จุดกำเนิด (origin) ห่างจากอีกอะตอมหนึ่งเป็นระยะทางเท่ากับ ความยาวพันธะ (R) มีมวลลดทอน (reduced mass) เท่ากับ μ หมุนรอบจุดกำเนิดด้วยระยะทางที่ คงที่เท่ากับ R ดังรูปที่ 6.11 ค่ามวลลดทอน (μ) ถูกกำหนดให้มีค่าดังนี้

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.26)$$



รูปที่ 6.11 การหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่ โดยให้อะตอมหนึ่งอยู่ที่จุดกำเนิด และอีกอะตอมอยู่ ห่างเป็นระยะทางเท่ากับ R ทำมุม θ กับแกน Z และมุม ϕ ในระนาบ XY

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชค, 2549: 252.

จากรูปที่ 6.11 ทิศทางของตัวหมุนเกร็งถูกระบุด้วยมุม 2 ค่าคือ θ และ ϕ ให้ $Y(\theta, \phi)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นกับค่ามุม θ และ ϕ ดังนั้นสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับตัวหมุนเชิงเส้นแบบ 3 มิติ ในรูปของพิกัดทรงกลม (Spherical coordinates) เขียนได้ดังนี้

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi) \quad (6.27)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h \text{ คือค่าคงที่พลังค์}$$

I คือโมเมนต์ความเฉื่อยของโมเลกุลซึ่งมีบทบาทต่อการหมุน คล้ายๆ กับมวลที่มีบทบาทต่อการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่ง (translation) วัตถุที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยสูง เช่นโมเลกุลที่หนักเมื่อให้แรงบิดหรือทอร์กจะหมุนด้วยความเร่งต่ำ ส่วนวัตถุที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยต่ำเมื่อให้ทอร์กค่าเดียวกันจะหมุนด้วยความเร่งที่สูงกว่า ค่าโมเมนต์ความเฉื่อยขึ้นกับมวลของอะตอมต่างๆ ในโมเลกุล และระยะห่างจากศูนย์กลางมวลของโมเลกุลซึ่งเป็นจุดหมุนรอบ กรณีของโมเลกุลอะตอมคู่ที่มีความยาวพันธะเท่ากับ R มี มวลอะตอม m_1 และ m_2 จะมีค่าโมเมนต์ความเฉื่อยดังนี้

$$I = \mu R^2 \quad (6.28)$$

เมื่อแก้สมการชเรอดิงเงอร์สำหรับตัวหมุนเชิงเส้น (6.27) ได้ผลเฉลยของระดับพลังงานการหมุน (E_J) มีค่าดังนี้

$$E_J = hcB J(J+1) \quad J = 0, 1, 2 \quad (6.29)$$

c คือความเร็วของแสง

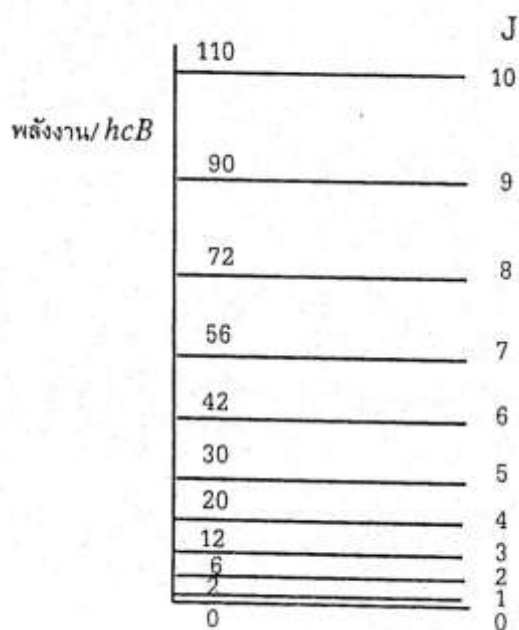
J คือเลขควอนตัมของการหมุน มีค่าเท่ากับ 0, 1, 2, 3, ...

จากรูปที่ 7.12 ซึ่งแสดงระดับพลังงานต่างๆของการหมุนจะเห็นว่าช่วงห่างของระดับพลังงานจะเพิ่มขึ้นเมื่อ J มีค่ามากขึ้น เมื่อ J มีค่าเท่ากับ 0 จะมีระดับพลังงานการหมุนเท่ากับศูนย์ นั่นคือโมเลกุลไม่มีระดับพลังงานการหมุนที่เลขควอนตัมของการหมุนมีค่าเท่ากับศูนย์ (Zero-point rotational energy)

B คือค่าคงที่ของการหมุน (rotational constant) ของโมเลกุล มีนิยามดังนี้

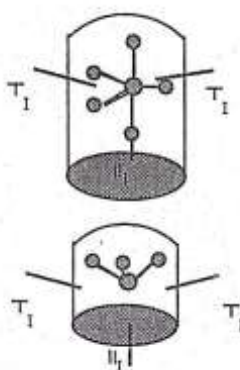
$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (6.30)$$

จากสมการ (6.30) B จะแปรผกผันตามอย่างผกผันกับ I เมื่อ I มีค่ามาก (หมายถึงโมเลกุลที่มีความยาวพันธะมากและมวลอะตอมมาก) จะมีค่า B น้อย



รูปที่ 6.12 ระดับพลังงานต่างๆของตัวหมุนเกร็งเชิงเส้นจะมีค่าเป็นจำนวนเท่าของ hcB ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 253.

ส่วนโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง จะถูกจำลองเป็นตัวหมุนสมมาตร (symmetric rotor) เป็นตัวหมุนเกร็งที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนทั้งสามแกนมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ตัวอย่างเช่น แอมโมเนีย (NH_3) และฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ (PCl_5) ดังรูปที่ 6.13



รูปที่ 6.13 ค่าโมเมนต์ความเฉื่อยที่ต่างกันสองแกนในโมเลกุลสองชนิดคือ

- โมเลกุลรูปพีระมิดทรงสามเหลี่ยม (a trigonal pyramidal molecule)
- โมเลกุลรูปพีระมิดคู่ทรงสามเหลี่ยม (a trigonal bipyramidal molecule)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 254.

ระดับพลังงานของตัวหมุนสมมาตรถูกกำหนดด้วยเลขควอนตัมสองค่าคือ J และ K มีค่าดังนี้

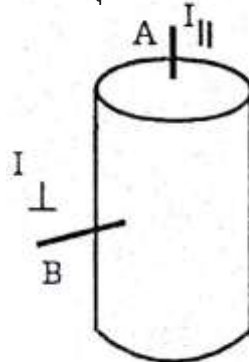
$$E_{J,k} = hcBJ(J+1) + hc(A-B)K^2 \begin{cases} J = 0, 1, 2, 3, \dots \\ K = J, J-1, \dots, -J \end{cases} \quad (6.26)$$

ค่าคงที่ของการหมุน A และ B เกี่ยวข้องกับค่าโมเมนต์ความเฉื่อยในแนวขนาน (I_{\parallel}) และตั้งฉากแนวขนาน (I_{\perp}) กับแกนของโมเลกุลตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 6.12 ตามสมการต่อไปนี้

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\parallel}}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\perp}} \quad (6.27)$$

เลขควอนตัม K บอกถึงการหมุนของโมเลกุลรอบแกนของมัน เมื่อ $K=0$ โมเลกุลรอบแกนที่ตั้งฉากกับแกนสมมาตรของตัวหมุน เมื่อ $K = V$ โมเลกุลหมุนรอบแกนสมมาตร แต่ถ้า K มีค่าอยู่ระหว่าง $0 - (\pm V)$ โมเลกุลทั้งสองแบบผสมกัน ดังรูป 6.13

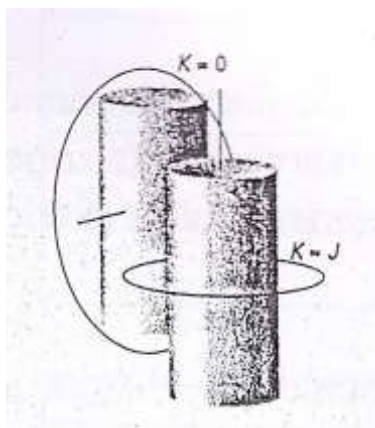
กรณีพิเศษของตัวหมุนสมมาตรคือ ตัวหมุนทรงกลม (spherical rotor) ที่มีค่าโมเมนต์ความเฉื่อยเท่ากับทั้งสามแกน ได้แก่มีเทน (CH_4) ที่มีรูปทรงแบบสี่หน้า SF_6 มีรูปทรงแปดหน้าเมื่อ $I_{\parallel} = I_{\perp}$ โดย $A=B$ ดังนั้นระดับพลังงานการหมุนมีค่าตามสมการ (6.29)



รูปที่ 6.14 ค่าคงที่ของการหมุน A และ B ของตัวหมุนสมมาตร จะแปรผันอย่างผกผันโมเมนต์

ความเฉื่อยในแนวขนานและตั้งฉากกับแกนของโมเลกุลตามลำดับ

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรธรณ ศิริโชติ, 2549: 255.



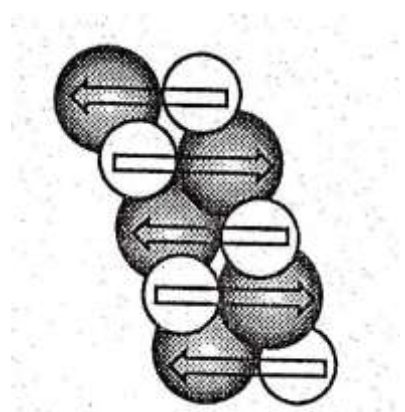
รูปที่ 6.15 กรณีของตัวหมุนสมมาตร เมื่อ $K = 0$ โมเลกุลหมุนรอบแกนที่ตั้งฉากกับแกนสมมาตรของตัวหมุน เมื่อ K เข้าใกล้ค่า J โมเลกุลจะหมุนรอบแกนสมมาตร
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 255.

6.5.2 แทรนซิชั่นของการหมุน: ไมโครเวฟสเปกโทรสโกปี

(Rotational transitions: microwave spectroscopy)

กฎการเลือกที่ใช้กับสเปกตรัมชนิดต่างๆ ของโมเลกุลจะกล่าวถึงแทรนซิชั่นที่เกิดขึ้นได้ และเกิดขึ้นไม่ได้ (forbidden) โมเลกุลที่มีอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าแล้วดูดกลืนหรือปล่อยโฟตอนที่มีความถี่เท่ากับ ν จะต้องมีการแกว่งกวัดของไดโพล ที่มีความถี่นั้นอย่างน้อยที่สุดเพียงชั่วขณะหนึ่ง โมเมนต์คู่ขั้วที่เกี่ยวข้องกับแทรนซิชั่น เรียกว่าแทรนซิชั่นโมเมนต์ (transition moment) แทรนซิชั่นโมเมนต์ที่มีค่ามากจะมีอันตรกิริยาแบบเข้มกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิดแทรนซิชั่นที่มีความเข้ม

กฎการเลือกรวม ระบุลักษณะของโมเลกุล ที่สามารถให้สเปกตรัมที่ต้องการ สำหรับการหมุนของโมเลกุลที่ให้สเปกตรัมของการดูดกลืนหรือปล่อยแสง โมเลกุลจะต้องมีขั้ว เนื่องจากตัวตรวจวัดจะเห็นโมเลกุลมีขั้วที่กำลังหมุนเป็นประจวบเหมาะที่เคลื่อนที่กลับไปกลับมาดังรูปที่ 6.16 ทำให้สนามแม่เหล็กไฟฟ้ามีการแกว่งกวัด ดังนั้นโมเลกุลที่ไม่มี ตัวเช่นโมเลกุลแบบทรงสี่หน้า ไดแกมีเทน CH_4 แบบทรงแปดหน้า SF_6 แบบแนวเส้นตรงสมมาตร CO_2 และโมเลกุลอะตอมคู่เหมือน (homonuclear diatomic molecules) H_2 จะไม่ให้สเปกตรัมของการหมุน ส่วนโมเลกุลอะตอมคู่แตกต่าง (heteronuclear diatomic molecules) เช่น HCl และโมเลกุลหลายอะตอมมีขั้วที่มีสมมาตร เช่น NH_3 ให้สเปกตรัมของการหมุน



รูปที่ 6.16 ตัวตรวจวัดจะมองเห็นโมเลกุลที่มีขั้วซึ่งกำลังหมุนเป็นข้อไฟฟ้าที่มีการแกว่งกวัดและมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กไฟฟ้า

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 256.

กฎการเลือกจำเพาะ ใช้บอกว่าจากแทรนซิชั่นที่เกิดขึ้นได้ตามกฎการเลือกรวม จะมีแทรนซิชั่นระหว่างสถานะทางควอนตัมใดบ้างที่เกิดได้ กรณีของแทรนซิชั่นของการหมุน กฎการเลือกจำเพาะคือ

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0 \quad (6.33)$$

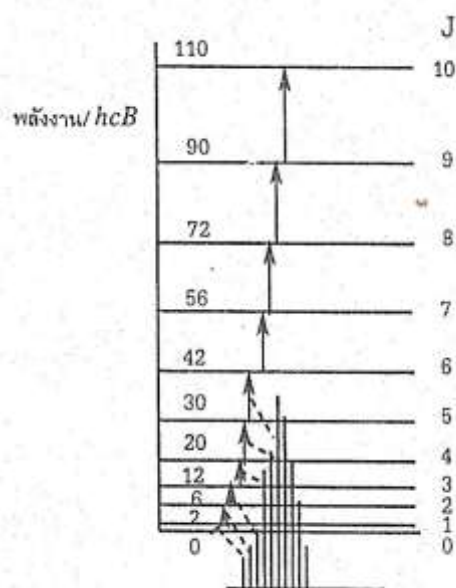
เมื่อโมเลกุลเปลี่ยนเลขควอนตัมของการหมุนจาก J เป็น $J+1$ ในการดูดกลืนการเปลี่ยนแปลงพลังงานมีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+1} - E_J = hcB \{ (J+1)(J+2) - J(J+1) \} \\ &= 2hcB(J+1) \end{aligned} \quad (6.34)$$

พลังงานของแทรนซิชั่นที่เกิดขึ้นได้มีค่าเท่ากับ $2hcB$, $4hcB$, $6hcB$, ... ดังนั้นเลขคลื่นของรังสีที่ถูกดูดกลืนมีค่าเท่ากับ $2B$, $4B$, $6B$, ... ($\Delta E = hc\bar{\nu}$, $\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$) สเปกตรัมของการหมุนของโมเลกุล

แนวเส้นตรงที่มีขั้ว (HCl) และโมเลกุลที่เป็นตัวหมุนสมมาตรมีขั้ว เช่น NH_3 ประกอบด้วยชุดของเส้นสเปกตรัมที่ห่างกันเท่ากับ $2B$ ดังรูปที่ 6.17 เมื่อแทนค่า B สำหรับโมเลกุลแสดงว่าการดูดกลืนพลังงานจากแสงเนื่องจากการหมุนเกิดขึ้นในช่วงไมโครเวฟ ดังนั้นจึงเรียกสเปกโทรสโกปีของการหมุนว่าไมโครเวฟสเปกโทรสโกปี

เมื่อวัดช่วงห่างของเส้นสเปกตรัมที่อยู่ติดกันสามารถทราบค่า B ได้ แล้วนำไปหาค่าโมเมนต์ของความเฉื่อย (I_{\perp}) สำหรับโมเลกุลอะตอมคู่สามารถหาค่าความยาวพันธะได้จากสมการ (6.28) วิธีนี้ให้ค่าความยาวพันธะที่มีความแม่นยำสูง



รูปที่ 6.17 แทรนซิชั่นของการหมุนที่เกิดขึ้นได้ สำหรับโมเลกุลแนวเส้นตรงที่มีขั้ว
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 257.

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณเลขคลื่นและความถี่ของแทรนซิชั่นจาก $J=0 \rightarrow 1$ ของโมเลกุล $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ มวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากับ 1.673×10^{-27} kg และ 5.807×10^{-26} kg ตามลำดับ ความยาวพันธะที่จุดสมดุลมีค่าเท่ากับ 127.4 pm

วิธีทำ

$$I = \mu R^2$$

$$= \frac{(1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (5.807 \times 10^{-26} \text{ kg})}{(1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}) + (5.807 \times 10^{-26} \text{ kg})} \times (1.274 \times 10^{-12} \text{ m})^2$$

$$= 2.639 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

$$= \frac{(1.05457 \times 10^{-34} \text{ Js})}{4 \times \frac{22}{7} \times (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) \times (2.639 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2)}$$

$$= 1.061 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$$

$$= 10.60 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = 2B = 21.22 \text{ cm}^{-1}$$

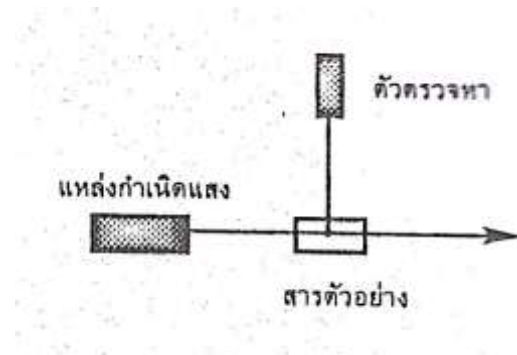
$$= 6.366 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$= 63.66 \text{ GHz}$$

6 5.3 สเปกตราแบบรามานของการหมุน

(Rotational Raman spectra)

สำหรับรามานสเปกตรัม แสงที่ตกกระทบจะเป็นแสงสีน้ำเงินหรืออัลตราไวโอเล็ต จากเลเซอร์แบบเอกรงค์ (monochromatic) จะถูกกระเจิงโดยโมเลกุลในสารตัวอย่าง และถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัดที่อยู่ในตำแหน่งทำมุม 90° กับแสงที่ตกกระทบดังรูปที่ 6.18



รูปที่ 6.18 การทดลองตรวจวัดรามานสเปกตราโดยแสดงตำแหน่งของแหล่งกำเนิดแสง ที่เป็นเลเซอร์ และการตรวจวัดแสงที่กระเจิงโดยอาศัยอิเล็กทรอนิกส์

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรรรณ ศิริโชติ, 2549: 258.

ค่าความถี่ของแสงที่กระเจิงจะเลื่อนไปและมีหลายความถี่ เส้นสเปกตราที่เลื่อนไปที่ความถี่ต่ำกว่า เรียกว่าสโตกส์ไลน์ (Stokes lines) ส่วนเส้นที่เลื่อนไปที่ความถี่สูงกว่า เรียกว่าแอนติ-สโตกส์ไลน์ (anti-stokes lines) เส้นสโตกส์เกิดขึ้นเนื่องจากการชนกันของโฟตอนกับโมเลกุล ทำให้เกิดการกระตุ้นของการหมุน โดยโฟตอนจะสูญเสียพลังงานให้กับโมเลกุลแล้วเคลื่อนที่ไปยังตัวตรวจวัดด้วยพลังงานที่ต่ำกว่า ทำให้ตรวจวัดโฟตอนที่มีความถี่ต่ำกว่า ส่วนเส้นแอนติสโตกส์เกิดจากการชนกันของโฟตอนกับโมเลกุล โดยโฟตอนรับพลังงานของการหมุนจากโมเลกุลแล้วเคลื่อนที่ไปยังตัวตรวจวัดด้วยพลังงานที่สูงกว่าทำให้ตรวจวัดได้ที่มีความถี่สูงกว่า

กฎการเลือกรวมสำหรับสเปกตรัมแบบรามานของการหมุน คือสภาพมีขั้วได้ของโมเลกุลจะต้องเป็นแอนไอโซทรอปิก สภาพมีขั้วได้ (polarizability) ของโมเลกุลเป็นค่าของโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้าที่ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าที่ให้กับโมเลกุล แอนไอโซทรอปิกของสภาพมีขั้วได้คือการแปรผันของสภาพมีขั้วได้กับทิศทางของโมเลกุล เทียบกับสนามไฟฟ้าที่ให้โมเลกุลทรงสี่หน้า (CH_4) ทรงแปดหน้า (SF_6) และ icosahedral (C_{60}) มีค่าสภาพมีขั้วได้ที่เท่ากัน โดยไม่คำนึงถึงทิศทางของโมเลกุล ดังนั้นโมเลกุลพวกนี้ จึงไม่ให้สเปกตรัมแบบรามานของการหมุน (rotationally Raman inactive) ส่วนโมเลกุลอะตอมคู่เหมือน เช่น H_2 จะให้สเปกตรัมแบบรามานของการหมุน (rotationally Raman active) เพราะสามารถเกิดสภาพมีขั้วได้ เมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า

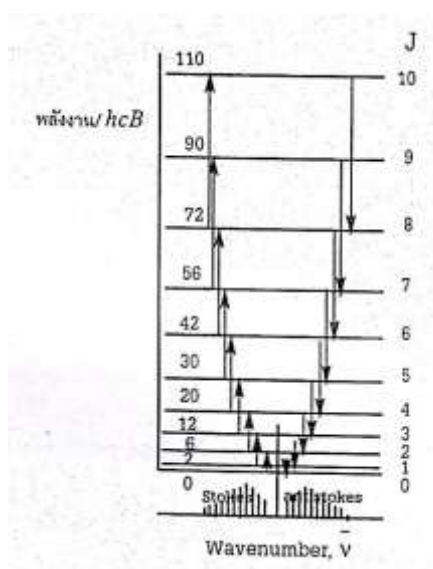
กฎการเลือกจำเพาะ สำหรับแทรนซิชันของการหมุนแบบรามานของโมเลกุล แนวเส้นตรงที่เราพิจารณาเพียงชนิดเดียวในที่นี้คือ

$$\Delta J = +2 \text{ (สต็อกส์ไลน์)} \quad \Delta J = -2 \text{ (แอนตี้-สต็อกส์ไลน์)} \quad (6.35)$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อมีแทรนซิชันจาก $J \rightarrow J + 2$ มีค่าดังนี้

$$\Delta E = hcB(J+2)(J+3) - hcB(J+1) = 2hcB(2J+3) \quad (6.36)$$

เมื่อโฟตอนเกิดการกระเจิงจากโมเลกุลที่มีสถานะการหมุน $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ แล้วถ่ายเทพลังงานให้กับโมเลกุล ทำให้พลังงานของโฟตอนมีค่าลดลง เท่ากับผลต่างของระดับพลังงานการหมุนระหว่าง J และ $J + 2$ คือ $6hcB, 10hcB, 14hcB, \dots$ และเลขคลื่นที่ลดลงจากเลขคลื่นของแสงที่ตกกระทบเท่ากับ $6B, 10B, 14B, \dots$ ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลในระหว่างการชนกัน แอนตี้-สต็อกส์จะเกิดที่เลขคลื่นเท่ากับ $6B, 10B, 14B, \dots$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าเลขคลื่นของแสงที่ตกกระทบ ดังรูปที่ 6.17 ค่าของ B หาได้จากการวัดระยะห่างของเส้นสเปกตรัมที่อยู่ติดกัน และทำให้คำนวณหาความยาวพันธะของโมเลกุลอะตอมคู่เหมือนได้ สำหรับการวิเคราะห์สเปกตรัมนี้แสงที่ตกกระทบจะต้องมีความเป็นเอกรงค์สูง (highly monochromatic) เพื่อไม่ให้บังบังสเปกตรารวมกัน



รูปที่ 6.19 แทรนซิชันของการเกิดสต็อกส์ไลน์และแอนตี้-สต็อกส์ไลน์ของสเปกตรัมแบบ รามานของการหมุนของโมเลกุลแนวเส้นตรง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 259.

6.6 สเปกโทรสโกปีของการสั่น

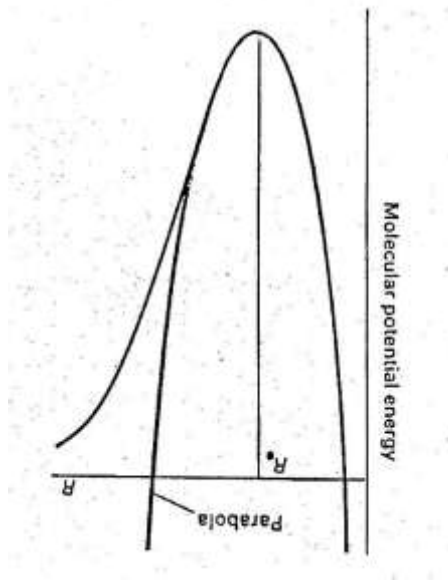
(Vibrational spectroscopy)

ทุกโมเลกุลสามารถเกิดการสั่น และโมเลกุลที่ซับซ้อน มีการสั่นหลายแบบจำนวนมาก แม้แต่เบนซีนซึ่งมี 12 อะตอม สามารถสั่นได้ 30 แบบต่างกัน บางแบบมีการหดและ ขยายของวงแหวนเป็นระยะ บางแบบมีการโค้งงอที่มีรูปร่างผิผื่น ส่วนโมเลกุลใหญ่ อย่างโปรตีนสามารถสั่นได้หลายแบบ มีการบิด การยืด และโค้งงอตรงบริเวณต่างๆ ในลักษณะที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามจากหลักกลศาสตร์

ควอนตัม การสั่นจะไม่ถูกกระตุ้นถ้าโมเลกุลไม่ได้รับพลังงานที่ต่ำที่สุด การสั่นถูกกระตุ้นโดยการดูดกลืนแสงแม่เหล็กไฟฟ้า ค่าความถี่ที่ถูกดูดกลืนจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการบดงอได้ของพันธะ

การสั่นของโมเลกุล (The vibration of molecule)

เมื่อพันธะของโมเลกุลอะตอมคู่ถูกทำให้ยาวขึ้น โดยการดึงอะตอมหนึ่งออกจาก อีกอะตอมหนึ่งหรือทำให้พันธะสั้นลงโดยการผลักอะตอมหนึ่งเข้าหาอีกอะตอมหนึ่งค่า พลังงานศักย์ของโมเลกุลจะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 6.20



รูปที่ 6.20 กราฟพลังงานศักย์ของโมเลกุลซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลา ที่บริเวณใกล้จุดต่ำสุดของกราฟ ซึ่งมีค่าระดับพลังงานของการสั่นต่ำ โดยการสั่นเป็นแบบฮาร์มอนิก ส่วนที่ระดับพลังงานการสั่นสูงๆในสถานะกระตุ้นกราฟจะไม่เป็นพาราโบลา

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 426.

บริเวณที่ใกล้กับความยาวพันธะสมดุล (R) ที่จุดต่ำสุดของกราฟ พลังงานศักย์เป็นแบบพาราโบลา

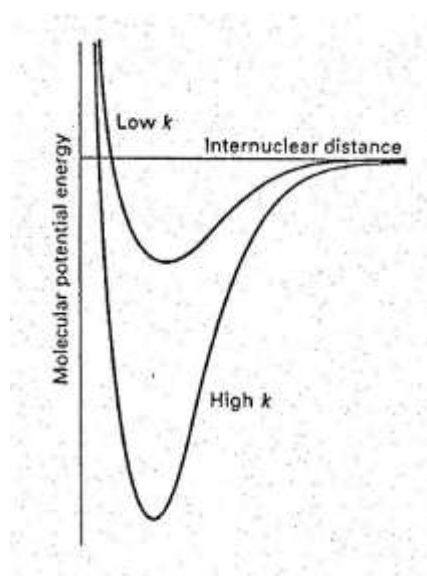
$$V = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (6.37)$$

V คือพลังงานศักย์มีหน่วยเป็นจูล (joules)

K คือค่าคงที่ของแรง (force constant) ของพันธะ มีหน่วยเป็น Nm^{-1} k เป็นค่าคงที่ตัวแปรระหว่างระยะห่างจากจุดสมดุลกับความแรงของแรงรักษาสภาพสมดุล (restoring force), F ดังสมการ (6.38)

$$F = -k(R - R_e) \quad (6.38)$$

โมเลกุลที่มีพันธะแข็งตึง กราฟพลังงานศักย์จะมีความสูงชัน ดังนั้นค่าคงที่ของแรง จะมีค่ามากขึ้น ดังรูปที่ 6.21 การโค้งงอของพันธะโดยทั่วไปมีค่าคงที่ของแรงน้อยกว่าการยึดของพันธะ



รูปที่ 6.21 กราฟของพลังงานศักย์กับระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของสองอะตอมมีความชันมาก แสดงว่ามีค่าคงที่ของแรงมากหมายถึงเป็นพันธะที่แข็งแรง ส่วนพันธะที่อ่อนมีค่าคงที่ของแรงน้อย

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 427.

ระดับพลังงานของการสั่น (Vibrating energy levels)

ระดับพลังงานของการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ได้จากการแก้สมการชเรอดิงเงอร์ สำหรับการเคลื่อนที่ของสองอะตอมที่มีมวลเท่ากับ m_1 และ m_2 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าพลังงานศักย์ตามสมการ (6.39) ดังนี้

$$\frac{h^2}{8\pi\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 = E\psi(x) \quad (6.39)$$

ได้ค่าระดับพลังงานดังนี้

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.40)$$

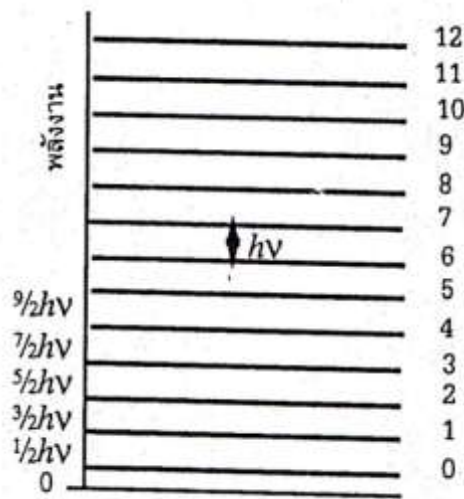
v คือเลขควอนตัมของการสั่น

ν (อ่านว่า นิว (nu)) คือความถี่ มีค่าดังนี้

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.41)$$

หน่วยของ v เฮิรตซ์ หรือ รอบต่อวินาที

ระดับพลังงานของการสั่นต่างๆ แสดงในรูปที่ 6.22 มีลักษณะเป็นแบบขั้นบันไดที่มีความสูงแต่ละขั้นเท่ากัน มีระยะห่างระหว่างขั้นที่อยู่ติดกันเท่ากับ $h v$ ระดับพลังงาน ของการสั่นขึ้นกับมวลลดทอน (μ) ของโมเลกุลไม่ใช่ผลรวมของมวลทั้งหมด ถ้าอะตอม หนึ่งมีมวลมากกว่าอีกอะตอมหนึ่งมากๆ ($m_1 \gg m_2$) เราสามารถตัดค่า m_2 ในพจน์ของส่วนที่ใต้ ดังนั้น $\mu \approx m_2$ ซึ่งเป็นมวลของอะตอมที่เบากว่านั่นคือ มวลลดทอนจะขึ้นกับ m_2 ตัวอย่างเช่น HI อะตอม I ไม่ค่อยเคลื่อนที่และ $\mu \approx m_H$ ส่วนโมเลกุลอะตอมคู่ เหมือนมีค่า $m_1 = m_2 = m$ ดังนั้นมวลลดทอนจะเท่ากับครึ่งหนึ่งของมวลอะตอม $\mu = \frac{1}{2}m$



รูปที่ 6.22 ระดับพลังงานของตัวแกว่งกวัดแบบฮาร์มอนิก เลขควอนตัม v มีค่าจาก 0 ถึงอนันต์และระดับพลังงานมีลักษณะเป็นขั้นบันไดที่มีความสูงเท่าๆกัน เท่ากับ $h v$ โมเลกุลมีพลังงานที่จุดศูนย์ (zero-point energy) เท่ากับ $\frac{1}{2} h v$ ซึ่งไม่สามารถกำจัดหรือทำให้เป็นศูนย์ได้

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 262.

ตัวอย่างที่ 6.6 โมเลกุล HCl มีค่าคงที่ของแรงเท่ากับ 516 Nm^{-1} จงคำนวณความถี่ของการสั่นของโมเลกุล และผลต่างของพลังงานระหว่างระดับพลังงานของการสั่นที่อยู่ติดกัน

วิธีทำ
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

จากตัวอย่างที่ 6.5

$$\mu = \frac{(1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (5.807 \times 10^{-26} \text{ kg})}{(1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}) + (5.807 \times 10^{-26} \text{ kg})} = 1.626 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$v = \frac{1}{2 \times \frac{22}{7}} \times \sqrt{\frac{516 \text{ Nm}^{-1}}{1.626 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 8.96 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 8.96 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 5.94 \times 10^{-20} \text{ J}$$

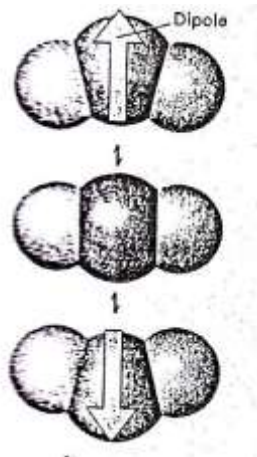
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถกระตุ้นการสั่นของโมเลกุลได้เมื่อโฟตอน มีพลังงาน เท่ากับผลต่างของระดับพลังงานการสั่น ที่สถานะกระตุ้น กับระดับพลังงานการสั่น ที่สถานะพื้นซึ่งมีค่าอยู่ในอันดับของ $10^{-20} - 10^{-19} \text{ J}$ (จากตัวอย่างที่ 6.6) ความถี่ของรังสีมี ค่าอยู่ในอันดับเท่ากับ $10^{13} - 10^{14} \text{ Hz}$ (จาก $\Delta E = h\nu$) ซึ่งอยู่ในช่วงของรังสีอินฟราเรด ดังนั้นจึงสามารถตรวจสอบแทรนซิชันของการสั่น โดยใช้สเปกโทรสโกปีแบบอินฟราเรด (infrared spectroscopy)

จากสมการ (6.40) ที่สถานการณ์สั่นที่ต่ำสุดคือที่ $v=0$ มีค่าพลังงานเท่ากับ $\frac{1}{2}h\nu$ แสดงว่าที่

สถานะพื้นโมเลกุลไม่สามารถหยุดสั่นได้ (แม้แต่ที่อุณหภูมิ $T = 0$) โมเลกุลก็ยังมี การสั่นของความยาวพันธะ และมุมพันธะที่อยู่ในสมดุล กรณีของโมเลกุล อะตอมคู่ ค่าของพลังงานการสั่นที่สถานะพื้นมีค่าน้อย ส่วนโมเลกุลขนาดใหญ่มีการสั่น หลายหมื่นแบบค่าพลังงานการสั่นจึงมีค่ามาก

แทรนซิชันที่เกิดขึ้นได้ (The allowed transitions)

กฎการเลือกกรมสำหรับการสั่นของโมเลกุล ที่ทำให้เกิดสเปกตรัมการดูดกลืนได้ คือโมเลกุลจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วไฟฟ้าในระหว่างการสั่น ซึ่งมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กไฟฟ้าดังรูปที่ 6.23 โมเลกุลไม่จำเป็นต้องมีไดโพลแบบถาวร แต่ต้อง มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วไฟฟ้าเท่านั้น ซึ่งอาจจะเปลี่ยนจากค่าที่เป็นศูนย์ก็ได้ การสั่นบางแบบไม่มีผลของค่าโมเมนต์ขั้วคู่ เช่นการยืดหดของโมเลกุลอะตอมคู่เหมือน ดังนั้นจึงไม่มีการดูดกลืนหรือปล่อยแสง เรียกว่า infrared inactive เนื่องจากค่า โมเมนต์ขั้วคู่ยังคงเป็นศูนย์เหมือนเดิม แม้ว่าพันธะจะยาวขึ้น ส่วนโมเลกุลอะตอมคู่ต่าง มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่เมื่อพันธะมีการยืดและหดเรียกว่า infrared active



รูปที่ 6.23 การแกว่งกวัดของโมเลกุลไม่มีขั้ว อาจทำให้เกิดการแกว่งกวัดของไดโพลซึ่งสามารถมีอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กไฟฟ้าได้แก่การโค้งงอของโมเลกุล CO_2

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 428.

ตัวอย่างที่ 6.7 จงใช้กฎการเลือกกรมในการพิจารณาว่าโมเลกุลต่อไปนี้ มีสเปกตรัม การดูดกลืนของการสั่นหรือไม่ N_2 , CO_2 , OCS , H_2O , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_2H_6

วิธีทำ อธิบายได้ดังนี้ เนื่องจากโมเลกุลที่ให้สเปกตรัมของการสั่นจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ ในระหว่างการสั่น จึงพิจารณาว่าเมื่อโมเลกุลบิดเบี้ยวไปทำให้โมเมนต์ขั้วคู่เปลี่ยนหรือไม่ (รวมทั้งการเปลี่ยนจากค่าที่เป็นศูนย์) จะเห็นว่าทุกโมเลกุลยกเว้น N_2 มีการสั่นอย่างน้อยหนึ่งแบบที่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่นั้นทุกโมเลกุลยกเว้น N_2 จะให้สเปกตรัมการดูดกลืนของการสั่น สำหรับโมเลกุลที่ซับซ้อนขึ้น การสั่นบางแบบก็ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่และไม่ให้สเปกตรัม เช่นการสั่นของ CO_2 แบบที่พันธะ O-C-O ยืด และหดอย่างมีสมมาตร จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ จึงไม่ให้สเปกตรัมของการสั่น

กฎการเลือกจำเพาะสำหรับแทรนซิชันของการสั่นคือ

$$\Delta v = \pm 1 \quad (6.42)$$

จากสมการ (6.42) $\Delta v = \pm 1$ หมายถึงการดูดกลืน และ $\Delta v = -1$ หมายถึงการปล่อยแสง การเปลี่ยนแปลงพลังงานจากสถานะที่มีเลขควอนตัม v ไปยัง $v + 1$ มีค่าดังนี้

$$\Delta E = \left(v + \frac{3}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = h\nu \quad (6.43)$$

ความถี่ของโฟตอนที่ถูกระคาย (ν ในหน่วยของเฮิรตซ์)

โมเลกุลที่มีพันธะแข็งตึง (ค่า k มาก) เชื่อมระหว่างอะตอมที่มีมวลต่ำๆ (ค่า μ น้อย) จะมีความถี่ของการสั่นสูง แบบการสั่นแบบโค้งงอมีความแข็งตึงน้อยกว่าการยืด หด ดังนั้นการสั่นแบบโค้งงอเกิดที่ความถี่ต่ำกว่าการสั่นแบบยืดหด

ที่อุณหภูมิห้อง โมเลกุลเกือบทั้งหมดมีระดับพลังงานการสั่นเริ่มต้นที่ระดับพื้น ดังนั้นสเปกตรัมของแทรนซิชันจาก $v = 0$ ถึง $v = 1$ จึงเห็นชัดมาก จากการคำนวณ ค่า ν ของ HCl ในตัวอย่างที่ 6.6 มีค่าเท่ากับ 8.96×10^{13} Hz ดังนั้นสเปกตรัมของโมเลกุลจะมีการดูดกลืนที่ความถี่นี้ซึ่งมีเลขคลื่นเท่ากับ 2990 cm^{-1} และความยาวคลื่นเท่ากับ $3.35 \text{ }\mu\text{m}$

ตัวอย่างที่ 6.8 ค่าคงที่ของแรง (k) ของหมู่ CO ในโซเพปไทด์ มีค่าประมาณ 1.2 kNm^{-1} จงคำนวณเลขคลื่นที่ถูกระคาย โดยให้คิดมวลลดทอนของโมเลกุล CO สำหรับหมู่ CO

วิธีทำ

$$\mu = \frac{(1.994 \times 10^{-26} \text{ kg}) \times (2.657 \times 10^{-26} \text{ kg})}{(1.994 \times 10^{-26} \text{ kg}) + (2.657 \times 10^{-26} \text{ kg})}$$

$$= 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2 \times \frac{22}{7}} \times \sqrt{\frac{1.2 \text{ kNm}^{-1}}{1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 5.166 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{5.166 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}}{3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$$

สเปกตราแบบรามานของการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่

(Vibrational Raman spectra of diatomic molecules)

กฎการเลือกสรรสำหรับแทรนซิชันของการสั่นแบบรามานคือมีการเปลี่ยนแปลง สภาวะขั้วได้ของโมเลกุลขณะที่โมเลกุลสั่น สภาวะขั้วได้มีความสำคัญมากต่อสเปกโทรสโกปีแบบรามาน ของการสั่น เนื่องจากโมเลกุลมีการหดและยืดออกโดยแสงที่ตกกระทบ เพื่อให้เกิดการกระตุ้นของการสั่นในระหว่างการชนกันของโฟตอนกับโมเลกุล ทั้งโมเลกุล อะตอมคู่เหมือน และโมเลกุลอะตอมคู่ต่างมีการขยายหรือหดตัวระหว่างการสั่น มีการควบคุมอิเล็กตรอนโดยนิวเคลียส ทำให้เกิดสภาวะขั้วได้ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลง ดังนั้นโมเลกุลอะตอมคู่ทั้งสองแบบ จึงให้สเปกตรัมแบบรามานของการสั่น (Vibrationally Raman active)

กฎการเลือกจำเพาะ สำหรับแทรนซิชันของการสั่นแบบรามาน จะเหมือนกับกฎการเลือกสำหรับแทรนซิชันแบบอินฟราเรดคือ $\Delta V = +1$ โฟตอนที่กระเจิงด้วยเลขคลื่นที่ต่ำกว่าแสงที่ตกกระทบมีค่า $\Delta V = -1$ เป็นสโตกส์ไลน์ มีความเข้มมากกว่าแอนติสโตกส์ไลน์ ซึ่งเกิดจากการกระเจิงของแสงที่เลขคลื่นสูงกว่า และเกิดขึ้นจากแทรนซิชันที่มีค่า $\Delta V = -1$ เนื่องจากตอนเริ่มต้นมีโมเลกุลจำนวนน้อยที่อยู่ในสถานะกระตุ้น

สเปกตรัมแบบรามานของการสั่น ให้ข้อมูลเพิ่มเติมจาก สเปกโทรสโกปีแบบอินฟราเรดในส่วนโมเลกุลอะตอมคู่เหมือน จากสเปกตรัสสามารถนำไปหาค่าคงที่ของแรง พลังงานการแตกตัว (dissociation energies) และความยาวพันธะ ดังแสดงข้อมูลของโมเลกุลบางชนิดในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 คุณสมบัติของโมเลกุลอะตอมคู่

	$\bar{\nu} = \text{cm}^{-1}$	r/pm	k/(Nm ⁻¹)	D/(kJmol ⁻¹)
¹ H ₂ ⁺	2333	106	160	256
¹ H ₂	4400	74	575	432
² H ₂	3118	74	577	440
¹ H ¹⁹ F	4138	92	955	564
¹ H ³⁵ Cl	2991	127	516	428
¹ H ⁸¹ Br	2649	141	412	363
¹ H ¹²⁷ I	2308	161	314	295
¹⁴ N ₂	2358	110	2294	942
¹⁶ O ₂	1580	121	1177	494
¹⁹ F ₂	892	142	445	154
³⁵ Cl ₂	560	199	323	239

ที่มา: ดัดแปลงจาก P.W Atkins, 1996: 430.

6.7 การสั่นของโมเลกุลที่มีหลายอะตอม

(The vibrations of polyatomic molecules)

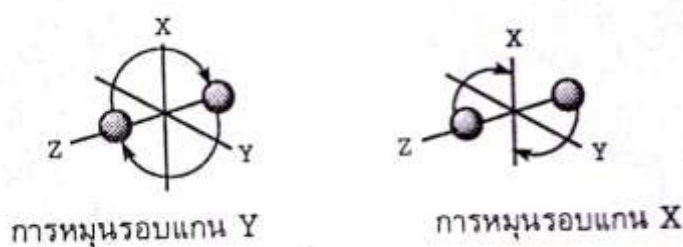
จำนวนแบบของการสั่นปกติของโมเลกุล

การที่อินฟราเรดสเปกตรัมของแต่ละโมเลกุลมีลักษณะต่างกัน แบบของการสั่นหลักของแต่ละโมเลกุลไม่เท่ากัน โมเลกุลที่ประกอบด้วย N การบอกตำแหน่งของอะตอมในพื้นที่ว่าง (space) จะต้องใช้พิกัดทั้งหมด 3N คือค่า X_j, Y_j และ Z_j ของแต่ละ N อะตอม จำนวนพิกัดที่ต้องระบุตำแหน่งของแต่ละอะตอมในโมเลกุล เรียกว่าระดับขั้นความเสรี (degrees of freedom) เพราะฉะนั้นโมเลกุล

ที่มี N ใน อะตอมจะมีระดับชั้นความเสรีเท่ากับ $3N$ เราสามารถใช้จุดศูนย์กลางมวล (center of mass) แทนการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่ง (translational motion) ซึ่งต้องระบุด้วย 3 พิกัด ในการบอกตำแหน่งของจุดศูนย์กลางมวล เพราะฉะนั้นจะเหลือระดับชั้นความเสรีภายใน (internal degree of freedom) เท่ากับ $3N-3$ ซึ่งแบ่งเป็นการสั่นกับการหมุน การเคลื่อนที่ทั้งสองแบบนี้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของโมเลกุล ระดับชั้นความเสรีของการเคลื่อนที่ทั้งสองแบบสรุปได้ดังนี้

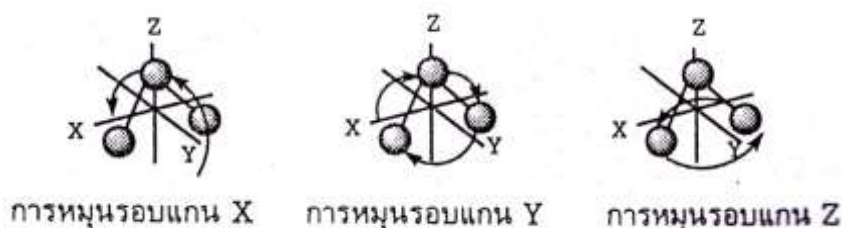
โมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง	โมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรง
3 แบบของการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่ง	3 แบบของการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่ง
2 แบบของการหมุน	3 แบบของการหมุน
$3N - 5$ แบบของการสั่น	$3N - 6$ แบบของการสั่น

รูปที่ 6.24 การหมุนของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง และรูปที่ 6.25 การหมุนของโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรง



รูปที่ 6.24 การหมุนของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงรอบแกนที่ตั้งฉากกับพันธะ ของโมเลกุล (อยู่ในแนวแกน Z) คือแกน X และแกน y

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 466.



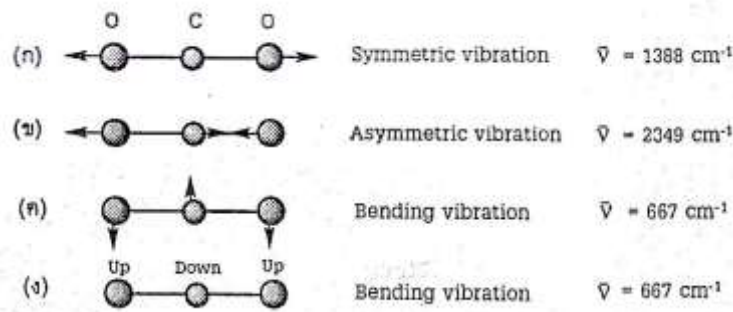
รูปที่ 6.25 การหมุนของโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรงรอบแกน Z, X และ y

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 466.

ส่วนการพิจารณาจำนวนแบบของการสั่นปกติ (normal modes of vibration) ของโมเลกุลต่างๆ สำหรับโมเลกุลอะตอมคู่จะมีจำนวนแบบของการสั่นเพียงหนึ่งแบบเท่า นั้น

$(3 \times 2 - 5 = 1)$ ส่วนโมเลกุลหลายอะตอมและโค้ง ตัวอย่างเช่น H_2O หรือ SO_2 มีจำนวนแบบของการสั่นเท่ากับ 3 แบบ $(3 \times 3 - 6 = 3)$

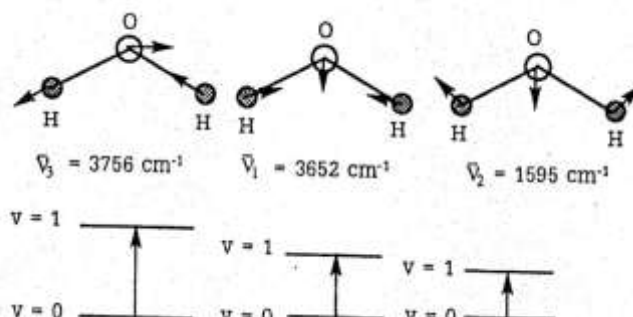
พิจารณากรณีของโมเลกุลแนวเส้นตรงและมีสมมาตรที่ภาวะสมดุลอย่าง CO_2 ซึ่งมีจำนวนแบบของการสั่นเท่ากับ 4 แบบ $(3 \times 3 - 5 = 4)$ แม้ว่าโมเลกุลของ CO_2 เป็นโมเลกุลที่ไม่มีโมเมนต์ขั้วคู่แบบถาวรแต่ให้อินฟราเรดสเปกตรัมของจำนวนการสั่น 3 แบบ การสั่นแบบยืดออกและสมมาตร (symmetrical stretching vibration) เป็นการยืดหดของพันธะ C-O ที่เท่ากันในทิศทางตรงข้าม ดังรูปที่ 6.26 (ก) จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงไป โมเมนต์ขั้วคู่ค่านั้นจะไม่ให้อินฟราเรดสเปกตรัม ส่วนการสั่นแบบยืดออกและไม่สมมาตร (asymmetrical stretching vibration) O อะตอมทั้งสองจะเคลื่อนไปในทิศทางเดียว กันแต่ตรงข้ามกับ C อะตอมดังรูปที่ 6.26 (ข) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่จึงให้อินฟราเรดสเปกตรัมและการสั่นแบบงอ (bending vibration) มีสองแบบดังรูป 6.26 (ค) และรูป 6.26 (ง) อะตอม C และสองอะตอม O จะสั่นในทิศทางตรงข้ามกัน ทั้งสองแบบนี้จะมีความถี่เดียวกันเนื่องจากมีสมมาตรเหมือนกัน ต่างกันตรงที่สั่นในระนาบที่ต่างกัน การสั่นแบบงอจะมีค่าคงที่ของแรงรักษาสภาพสมดุลน้อยกว่าการสั่นแบบยืดออกดังนั้นความถี่ของการสั่นแบบงอจึงต่ำกว่า



รูป 6.26 จำนวนแบบของการสั่นปกติของ CO_2

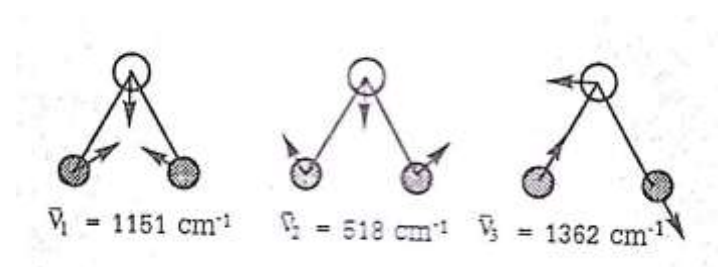
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 267.

ส่วน H_2O หรือ SO_2 มีจำนวนแบบของการสั่นปกติเท่ากับ 3 แบบซึ่งให้อินฟราเรดสเปกตรัม เนื่องจากการสั่นในแต่ละแบบทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ดังแสดงในรูปที่ 6.27 และรูปที่ 6.28 ตามลำดับ



รูปที่ 6.27 จำนวนแบบของการสั่นปรกติของ H_2O (ไม่เป็นเส้นตรง) และตำแหน่งของการเกิดอินฟราเรดสเปกตรัม

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 268.



รูปที่ 6.28 จำนวนแบบการสั่นปรกติของ SO_2 (ไม่เป็นเส้นตรง) ทั้งสามอะตอมเคลื่อนที่ในระนาบของกระดาษ (แทนด้วยลูกศร)

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 268.

- 1) แอซีทิลีน ($\text{HC} \equiv \text{CH}$)
- 2) โมเลกุลของโปรตีนที่ประกอบด้วย 4000 อะตอมสามารถอธิบายได้ดังนี้

- 1) จำนวนการสั่นแบบการสั่นปรกติของแอซีทิลีน = $3(4) - 5 = 7$ แบบ
- 2) จำนวนการสั่นแบบการสั่นปรกติของโปรตีน = $3(4000) - 6 = 11994$ แบบ

จากสมการ (6.43) พลังงานของการเกิดแทรนซิชันสำหรับสองระดับพลังงานที่อยู่ติดกัน ($V = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, \dots$) จะมีค่าเท่ากันเสมอ ซึ่งทำให้เกิดเส้นสเปกตรัมดูดกลืนเพียงเส้นเดียวที่จำนวนคลื่นค่าเดียว

โดยความเป็นจริงเมื่อเรายืดพันธะออกยาวกว่าพันธะเดิม 2-3 เท่า พันธะจะสลายเพราะฉะนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานศักย์ของโมเลกุลแบบพาราโบลาที่สมมาตร จึงใช้อธิบายการ

สั้นของโมเลกุลเฉพาะที่ตรงระดับค่าต่ำเท่านั้น เส้นโค้งที่ใช้แทนการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ของโมเลกุลได้อย่างถูกต้องตรงกับความเป็นจริง เราเรียกว่าเส้นโค้งพลังงานศักย์ของมอร์ส (Morse Potential Energy Curve)

ค่าพลังงานศักย์จากเส้นโค้งพลังงานศักย์ของมอร์ส มีค่าดังนี้

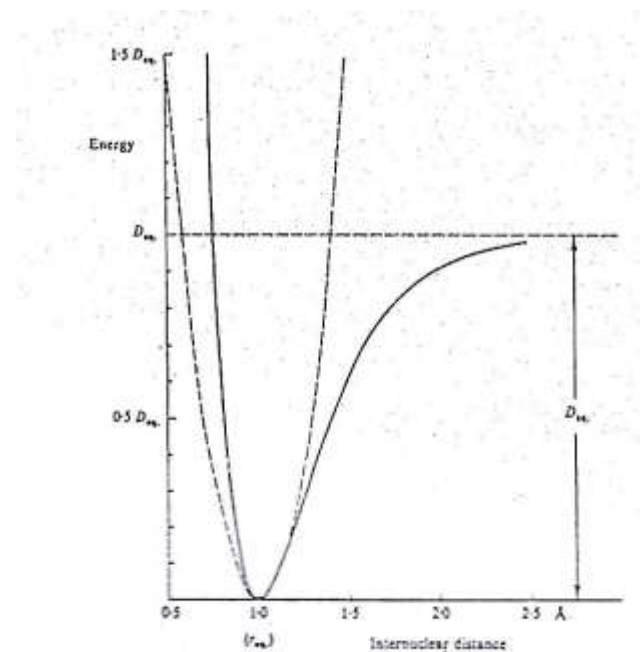
$$U = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad U = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}] \quad (6.45)$$

D_e คือพลังงานสลายพันธะ

$R - R_e$ คือระยะการแทนที่

a คือค่าคงที่ของโมเลกุล

จากสมการ (6.45) เมื่อ $R \rightarrow \infty, U = D_e$ นั่นคือพันธะในโมเลกุลถูกทำให้สลายกลายเป็นอะตอมแยกจากกัน เมื่อ $R \rightarrow R_e, U = 0$ นั่นคือที่ระยะสมดุลพลังงานศักย์มีค่าเป็นศูนย์



รูปที่ 6.29 เส้นโค้งพลังงานศักย์ของมอร์สสำหรับตัวสั้นแอนฮาร์โมนิก เส้นทึบ (—) แสดงพลังงานศักย์ของมอร์ส

ที่มา: ดัดแปลงจาก C. N. Banwell, 1972: 70.

โมเลกุลที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ตามเส้นโค้งพลังงานศักย์ของมอร์สจะมีพฤติกรรมแบบใหม่ที่เรียกว่าตัวสั้นแอนฮาร์โมนิก (anharmonic oscillator) ซึ่งจะมีพลังงานของการเกิดทรานซิชันสำหรับสองระดับพลังงานที่อยู่ติดกันแต่ละคู่ เนื่องจาก ผลต่างระหว่างระดับพลังงานคู่ใดๆ ที่อยู่ติดกันมีค่าไม่เท่ากันแต่แคบลง เมื่อเลขควอนตัมของการสั่น (v) มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก v มีค่า

เพิ่มขึ้น เป็นเพราะระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวพันธะยิ่งยาวขึ้น ความแข็งแรงของพันธะจะยิ่งน้อยลง การเคลื่อนไหวของอะตอมในโมเลกุลจึงเป็นอิสระมากขึ้น ทำให้พลังงานการสั่นต่ำลงกว่าที่คาดหวังไว้จากตัวสั่นแบบฮาร์โมนิกอย่างง่าย ซึ่งมีค่าดังนี้

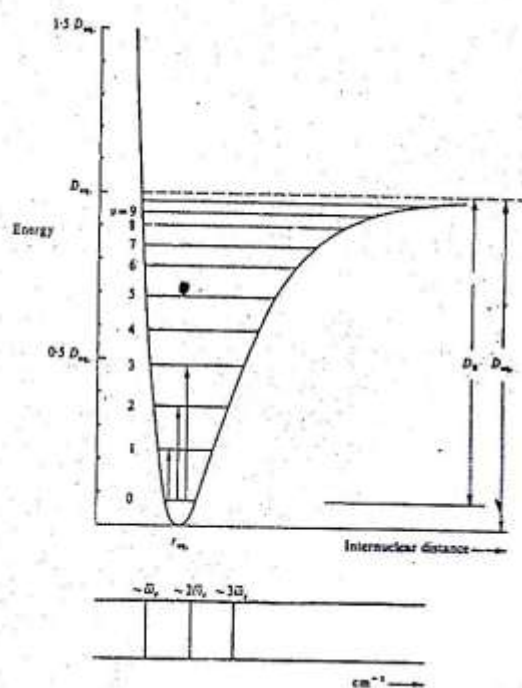
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu\chi_e \quad (6.46)$$

เมื่อ χ_e คือค่าคงที่แอนฮาร์โมนิซิตี (anharmonicity constant)

กฎการเลือกสำหรับทรานซิชันของตัวสั่นแบบแอนฮาร์โมนิกคือ

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

ทรานซิชันจากระดับ $v = 0 \rightarrow 1$ จะให้แถบที่มีความเข้มสูงที่สุด เรียกว่าแถบหลัก (fundamental band) ทรานซิชันจากระดับ $v = 0 \rightarrow 2$ ให้แถบที่เรียกว่า แถบโอเวอร์โทนแถบที่หนึ่ง (first overtone) และทรานซิชันจากระดับ $v = 0 \rightarrow 3$ ให้แถบที่เรียกว่า แถบโอเวอร์โทนแถบที่สอง (second overtone) โดยทั่วไปแถบโอเวอร์โทนมีความเข้มขึ้นน้อยกว่าแถบหลักเป็น 10 หรือ 100 เท่า ดังนั้นบางครั้งเราจึงไม่สามารถสังเกตเห็นแถบโอเวอร์โทนได้ ดังรูปที่ 6.30



รูปที่ 6.30 อินฟราเรดสเปกตรัมที่แสดงแถบหลักและแถบโอเวอร์โทน

ที่มา: ดัดแปลงจาก C. N. Banwell, 1972: 70

(จาก C. N. Banwell, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 2nd ed., Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd., New Delhi, 1972, หน้า 72.)

การสั่นปรกติบางแบบของโมเลกุลอินทรีย์ถือว่าการเคลื่อนที่ของหมู่ฟังก์ชัน แต่ละหมู่ ส่วนแบบการสั่นแบบอื่นไม่สามารถจะอยู่เฉพาะที่แต่เป็นการเคลื่อนที่หลายๆ แบบของทั้งโมเลกุลซึ่งมีความถี่ต่ำ และเกิดสเปกตรัมต่ำกว่า 1500 cm^{-1} บริเวณที่เป็นสเปกตรัมของการดูดกลืนของทั้งโมเลกุลนี้ เรียกว่า ย่านรอยนิ้วมือ (finger print) การเทียบบริเวณรอยนิ้วมือกับสเปกตรัม region ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโมเลกุล ของสารที่ทราบจากข้อมูลของอินฟราเรดสเปกตราเป็นการยืนยันชนิดของสารได้ การสั่นของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่มีลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นนอกบริเวณของย่านรอยนิ้วมือ ประโยชน์มากในการหาสารตัวอย่าง ค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันบางหมู่แสดงในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 เลขคลื่นหลักของการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน

ชนิดของการสั่น $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
C-H stretch	2850-2960
C-H bend	1340-1465
C-C stretch bend	700-1250
C-C stretch	1620-1680
C=C stretch	2100-2260
O-H stretch	3590-3650
C=O stretch	1640-1780
$\text{C}\equiv\text{N}$	2215-3500
N-H stretch	3200-3500
Hydrogen bonds	3200-3570

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 432

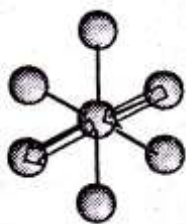
6.8 สเปกตราแบบรามานของการสั่นของโมเลกุลที่มีหลายอะตอม

(Vibrational Raman spectra of polyatomic molecules)

เมื่อโฟตอนชนกับโมเลกุลที่มีหลายอะตอม อาจถ่ายเทพลังงานการสั่นให้กับโมเลกุลหรือรับพลังงานนี้จากโมเลกุลและโฟตอนที่ตกกระทบ อาจเกิดการกระเจิงแบบรามานออกจากโมเลกุลด้วยความถี่ที่ลดลงหรือเพิ่มขึ้น ถ้าการสั่นปรกติมีการเปลี่ยนแปลงสภาพมีขั้วได้จะให้สเปกตรัมแบบรามาน (Raman active) ซึ่งค่อนข้างลำบากในการตรวจพินิจ เช่น การยึดออกแบบสมมาตรของ CO_2 ซึ่งมีการขยายออก และหดตัวของโมเลกุลการเคลื่อนที่ในลักษณะนี้ จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสภาพมีขั้ว

ได้ จึงให้สเปกตรัมแบบรามาน ส่วนการสั่นแบบอื่นของ CO_2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสภาพมีขั้วได้ (ซึ่งยากในการตัดสินจากการมองภาพ) จะไม่มีสเปกตรัมแบบรามาน (Raman inactive)

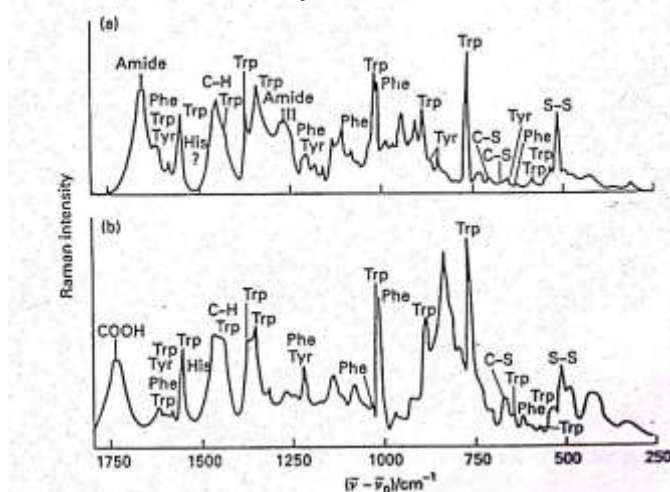
กฎทั่วไปที่ใช้พิจารณาเกี่ยวกับแบบการสั่นของอินฟราเรดและรามานคือโมเลกุลที่มีสมมาตรภายใต้การทำ inversion โมเลกุลนั้นจะไม่มีแบบการสั่นที่ให้ทั้งสเปกตรัมของอินฟราเรดและรามาน กฎทั่วไปดังกล่าว ใช้พิจารณาได้สำหรับโมเลกุลที่มี centre of inversion เท่านั้น ดังรูปที่ 6.30 ซึ่งเป็นจุดที่เมื่อฉายอะตอมผ่านจุดนี้ไปยังด้านตรงข้าม ด้วยระยะทางที่เท่ากับอะตอมนั้นอยู่ห่างจากจุด centre of inversion จะมีอะตอมชนิดเดียวกันอยู่ที่ตำแหน่งนั้น



รูปที่ 6.31 การทำ inversion โดยพิจารณาทุกจุดแล้ว project แต่ละจุดผ่านจุดศูนย์กลางโมเลกุล ด้วยระยะที่ห่างจากจุดศูนย์กลางโมเลกุลเท่ากัน

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 272.

สเปกโทรสโกปีแบบรามานของการสั่น สามารถนำไปประยุกต์ใช้หาโครงสร้างของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เช่น XeF_4 และ XeF_6 หรือการหาชนิดของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ ในสารละลาย เช่น การหาองค์ประกอบของสารชนิดต่างๆในสารละลายในน้ำของไลโซไซม์ (lysozyme) โดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมรามานกับของกรดแอมิโนชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 6.32



รูปที่ 6.32 สเปกตรัมแบบรามานของการสั่น ของไลโซไซม์ในน้ำเทียบกับสเปกตรัมรามานของกรดแอมิโนที่เป็นองค์ประกอบ

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 435.

6.9 อิเล็กทรอนิกส์เปกโทรสโกปี

(Electronic spectroscopy)

ทรานซิชันระหว่างระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล ทำให้เกิดการดูดกลืน หรือปล่อยแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible) และอัลตราไวโอเล็ต เลขคลื่นของช่วงที่มองเห็นได้มีค่าประมาณ 14000 cm^{-1} สำหรับแสงสีแดงจนถึง 20000 cm^{-1} สำหรับแสงสีน้ำเงินและ 50000 cm^{-1} สำหรับรังสีอัลตราไวโอเล็ตดังแสดงในตารางที่ 6.3 ซึ่งมีค่าอยู่ในอันดับของหลายอิเล็กทรอนิกส์โวลท์ ($1 \text{ eV} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$)

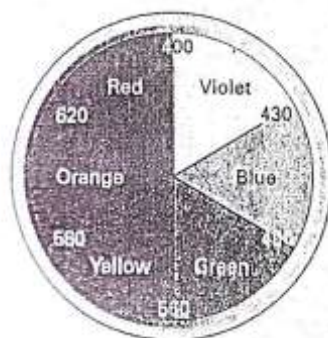
ตารางที่ 6.3 สี ความถี่และพลังงานของแสง

สี	λ/nm	$\nu/10^4 \text{ Hz}$	$\bar{\nu}/10^4 \text{ cm}^{-1}$	E/eV	E/kJmol ⁻¹
อินฟราเรด	1000	3.00	1.00	1.24	120
แดง	700	4.28	1.43	1.77	171
ส้ม	620	4.84	1.61	2.00	193
เหลือง	580	5.17	1.72	2.14	206
เขียว	530	5.66	1.89	2.34	226
น้ำเงิน	470	6.38	2.13	2.64	254
ม่วง	420	7.14	2.38	2.95	285
อัลตราไวโอเล็ตย่านใกล้	300	10.0	3.33	4.15	400
อัลตราไวโอเล็ตย่านไกล	200	15.0	5.00	6.20	598

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 436.

สีของวัตถุต่างๆในโลกรอบตัวเรารวมทั้งพืชผักมีสีเขียวเนื่องจาก chlorophyll ดูดกลืนแสงสีแดงและสีน้ำเงิน แล้วสะท้อนสีเขียวออกมาทำให้เห็นใบไม้เป็นสีเขียว สีดอกไม้ สีย้อมผ้า สีของสารมีสี และแร่ธาตุเหล่านี้เกิดจากทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล หนึ่งของโมเลกุลหรือไอออนไปยังอีกออร์บิทัลหนึ่ง

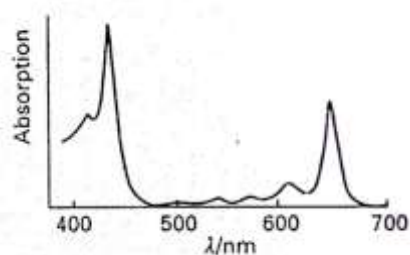
ในการทำความเข้าใจเกี่ยวกับการเกิดสีของวัตถุ เนื่องจากทรานซิชันของอิเล็กตรอน เราจะต้องทราบว่าแสงสีขาวเกิดจากการผสมของหลายสี เมื่อมีการดูดกลืนแสง สีใดสีหนึ่งของแสงสีขาวจะทำให้มองเห็นเป็นสี complementary ตัวอย่างเช่นวัตถุ หนึ่งดูดกลืนแสงสีแดงของแสงสีขาวจะทำให้วัตถุนั้นมีสีเขียวซึ่งเป็น complementary colour ของแสงสีแดง ในทางกลับกันถ้าวัตถุดูดกลืนแสงสีเขียวจะทำให้วัตถุนั้นมีสีแดง คู่ของ complementary colour สามารถแสดงด้วยวงล้อสีของสีดังรูปที่ 6.33



รูปที่ 6.33 วงล้อสีของสีแดง complementary colours ระหว่างสีที่อยู่ตรงกันข้ามบน
เส้นผ่าศูนย์กลาง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 273

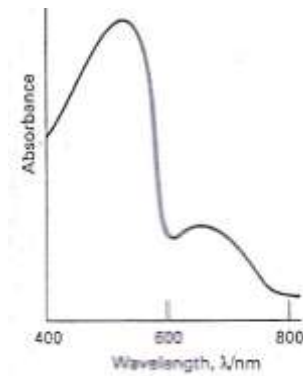
การที่วัตถุมีสีเขียวอาจเนื่องจากการดูดกลืนแสงสีแดงหรือดูดกลืนแสงทุก สียกเว้นสีเขียว พวกพืชผักมีสีเขียวเนื่องจากคลอโรฟิลล์ดูดกลืนแสง สีแดง และสีน้ำเงิน ดังแสดงในรูปที่ 6.34



รูปที่ 6.34 สเปกตรัมการดูดกลืนของคลอโรฟิลล์ในบริเวณที่มองเห็นได้ โดยมีการ ดูดกลืนสีแดงและสี
น้ำเงินแต่ไม่ดูดกลืนสีเขียว

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 437.

นอกจากนี้แถบการดูดกลืนอาจกว้างมาก แม้ว่าจะมีการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาว คลื่นหนึ่งก็
ตาม แต่มีการดูดกลืนในช่วงอื่นๆเป็นแถบยาว ดังแสดงในรูปที่ 6.35 จึงทำให้ยากที่จะทำนายสีของ
สารจากตำแหน่งการดูดกลืนสูงสุด

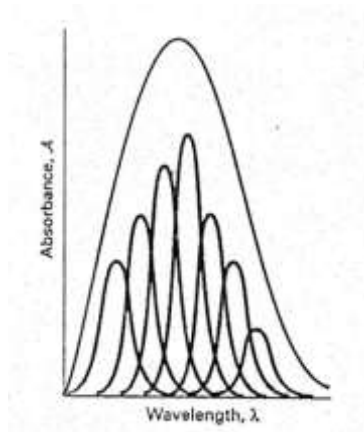


รูปที่ 6.35 การดูดกลืนแบบอิเล็กทรอนิกส์ของสารในสารละลายที่เป็นแถบกว้างประกอบด้วยหลายแถบ

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 437

หลักของแฟรงค์คอนดอน (The Frank-Condon principle)

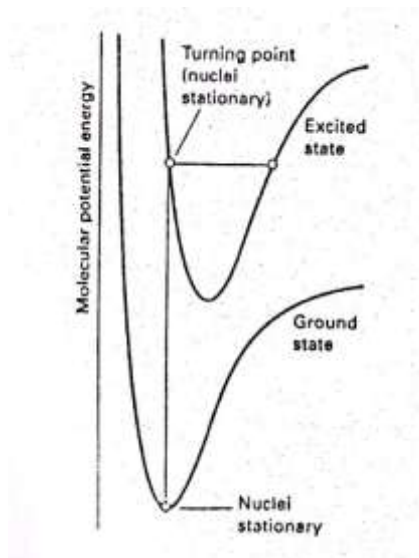
โมเลกุลที่อยู่ที่ระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ นิวเคลียสจะมีแรงคูลอมบ์กับอิเล็กตรอนและนิวเคลียสอื่นๆ หลังจากเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน อิเล็กตรอนของโมเลกุล นิวเคลียสจะเกิดแรงคูลอมบ์กับอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบ ซึ่งมีค่าต่างกันและมีการสั่น พลังงานบางส่วนใช้ในการจัดตัวของอิเล็กตรอนใหม่จะกระตุ้นให้ เกิดการสั่นของโมเลกุลที่ดูดกลืนแสง ดังนั้นสเปกตรัมการดูดกลืนจะประกอบด้วยหลายเส้น สำหรับโครงสร้างการสั่นของทรานซิชันของอิเล็กตรอนสำหรับสารตัวอย่างที่เป็น แก๊สสามารถแยกให้เห็นได้ แต่สำหรับของเหลวหรือของแข็งเส้นสเปกตรัมมักรวมกัน เป็นแถบกว้างดังรูปที่ 6.36



รูปที่ 6.36 แถบการดูดกลืนของอิเล็กตรอนประกอบด้วยหลายแถบซ้อนกันอยู่รวมกัน เป็นแถบกว้าง แถบเดี่ยวและไม่สามารถจะแยกโครงสร้างของการสั่นได้

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 438.

การสรุปเกี่ยวกับสเปกตราริเล็กทรอนิกส์จะต้องใช้ **หลักของแฟรงค์คอนดอน** ซึ่งกล่าวว่า แทรนซิชันของอิเล็กตรอนเกิดเร็วขึ้นกว่าการปรับตัวของนิวเคลียสเข้าสู่ตำแหน่งใหม่ นั่นคือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่านิวเคลียส ดังนั้นจึงสมมติว่าการเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนจะไม่ทำให้นิวเคลียสเปลี่ยนตำแหน่งทรานซิชันของอิเล็กตรอนเกิดตาม เส้นโค้งที่ระดับอิเล็กตรอนิกพื้นไปยังระดับอิเล็กตรอนิกกระตุ้น ดังรูปที่ 6.37



รูปที่ 6.37 แทรนซิชันของอิเล็กตรอนจากระดับพื้นของการสั่นของระดับอิเล็กตรอนิกพื้นจะเป็นแนวตั้ง ขึ้นไปยัง ระดับการสั่นของระดับอิเล็กตรอนิกกระตุ้น ตามหลักของแฟรงค์ คอนดอนจะมีความเข้มสูงสุดกว่าทรานซิชันไปสู่ระดับการสั่นอื่น ๆ

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 438.

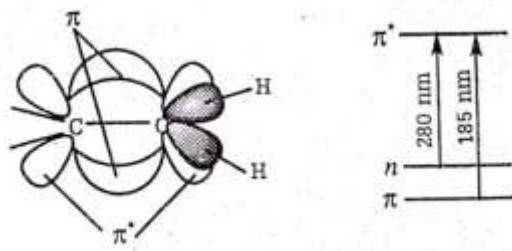
ชนิดของทรานซิชัน

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้หรืออัลตราไวโอเล็ต จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนิกมักอธิบายในพจน์ของ σ และ π คอมโพเนนต์ของพันธะ ตัวอย่างเช่น

ทรานซิชัน	ตัวอย่าง
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	ออร์บิทัลของพันธะ H-H หรือ -C-C- ดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตย่านไกล
$\pi \rightarrow \pi^*$	สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ เช่น C=C ดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่น 200 nm

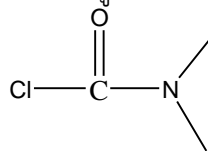
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 276

ส่วนหมู่คาร์บอนิล (C=O) พบในระบบชีวภาพจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบน O อะตอมซึ่งอิเล็กตรอนตัวหนึ่งสามารถถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ ออร์บิทัลที่วางอยู่ ทำให้เกิดแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ ที่ 280 nm การดูดกลืนจึงมี 2 แบบคือ
 ที่ 185 nm: แทรนซิชัน $\pi \rightarrow \pi^*$
 ที่ 280 nm: แทรนซิชัน $n \rightarrow \pi^*$
 แสดงในรูปที่ 6.38

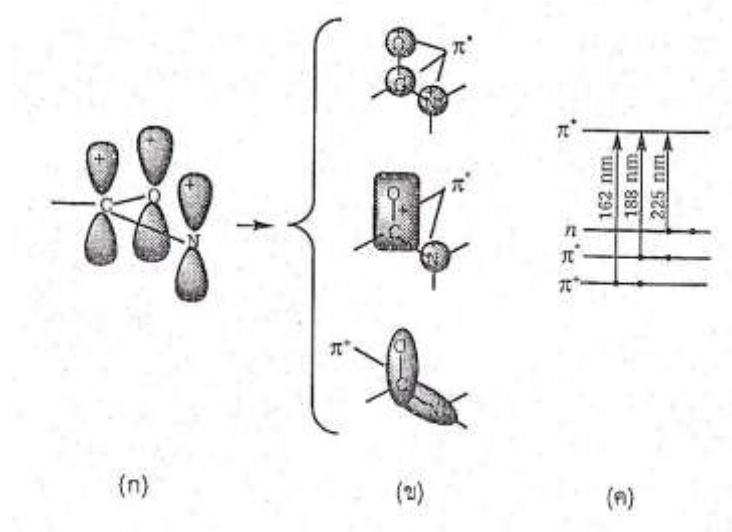


รูปที่ 6.38 ออร์บิทัลของหมู่คาร์บอนิลที่มีสเปกตรัมของแทรนซิชันในช่วงอัลตราไวโอเล็ต
 ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 276

ส่วนพันธะเพปไทด์ (peptide) ของโปรตีนจะมีหมู่ฟังก์ชันดังนี้



ออร์บิทัล p ของ O, C และ N อะตอมสร้างพันธะ π สองพันธะ และหนึ่งออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะ (antibonding orbital) π^* จึงเกิดแทรนซิชันได้สามแบบคือ $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
 ดังแสดงในรูปที่ 6.39



รูปที่ 6.39 (ก) สามออร์บิทัลเชิงอะตอม p_z ตั้งฉากกับระนาบของหมู่คาร์บอนิล

(ข) สาม π ออร์บิทัล ที่เกิดจากการสร้างพันธะของออร์บิทัลเชิงอะตอม p_z ของหมู่เพปไทด์

(ค) แทรนซิชันเชิงสเปกตรัม (spectral transitions) ที่เกิดขึ้น

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 277

พวกระบบพันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated-double bond systems) จะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นมากขึ้น เช่น butadiene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ดูดกลืนแสงที่ 220 nm β -carotene ที่อยู่ในใบของพืชผักสีเขียวมีพันธะคู่ $\text{C}=\text{C}$ 11 พันธะ ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 451 nm ในช่วงที่มองเห็นได้ สำหรับระบบพันธะคู่สลับเดี่ยว มีข้อสังเกตว่ายังมีการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนมากเท่าใดระดับพลังงานอิเล็กตรอนิก (electronic energy levels) จะอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้มีแถบการดูดกลืน (absorption bands) ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่มองเห็นได้ที่ยาวขึ้น

6.10 การเปล่งแสง

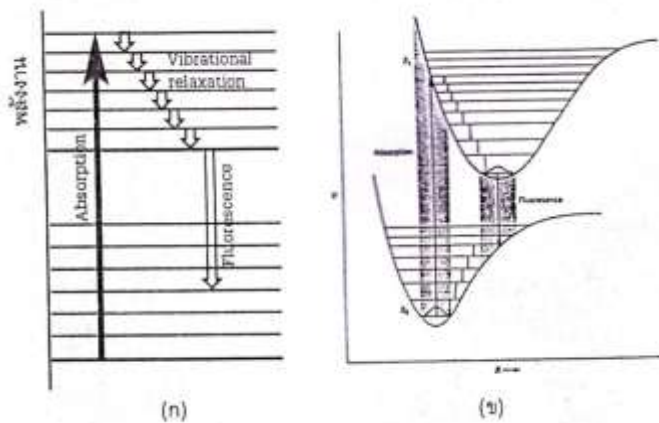
(Radiative Decay)

โมเลกุลที่ดูดกลืนโฟตอนขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น พลังงานกระตุ้นจะสลายสู่สิ่งแวดล้อมในรูปของการเคลื่อนที่ด้วยความร้อนอย่างไม่เป็นระเบียบ กระบวนการหนึ่งที่โมเลกุลซึ่งอยู่ในระดับอิเล็กตรอนิกกระตุ้นสามารถปล่อยพลังงานที่มากเกินไปในรูปของโฟตอนคือการเปล่งแสง โดยอิเล็กตรอนจะกลับสู่ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่า

ฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์

การเปล่งแสงมีสองแบบหลัก คือ ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) กับฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นแสงที่เปล่งออกมาได้เองซึ่งจะหยุดทันทีเมื่อหยุดฉายแสงที่กระตุ้น ช่วงเวลาของการเปล่งแสงจะสั้นมาก อยู่ในอันดับของ 10^{-8} s ส่วนฟอสฟอเรสเซนซ์มีการเปล่งแสงออกมาได้เอง เป็นช่วงเวลานาน (ปรกติเป็นวินาที เศษส่วนของวินาทีหรือเป็นชั่วโมง)

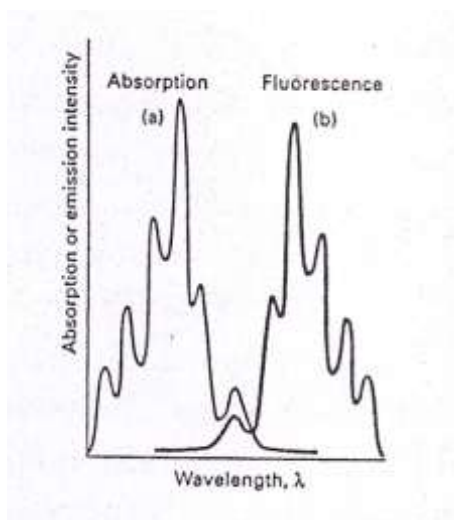
รูปที่ 6.40 เป็น Jablonski diagram ซึ่งเป็นแผนภาพของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์และระดับพลังงานการสั่นที่แสดงลำดับขั้นตอนของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ การดูดกลืนแสงเริ่มต้นเกิดขึ้นในโมเลกุลที่มีระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์พื้นไปยัง ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้นและเกิดเป็นสเปกตรัมของการดูดกลืนดังรูปที่ 6.41 โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะชนกับโมเลกุลของสิ่งแวดล้อม มีการปล่อยพลังงานออกมาแบบขึ้นบันไดของระดับพลังงานการสั่น สู่ระดับพื้นของการสั่นของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้นแล้ว เกิดแทรนซิชันโดยปล่อยแสงฟลูออเรสเซนซ์เพื่อกลับสู่ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์พื้น



รูปที่ 6.40 Jablonski diagram แสดงลำดับขั้นตอนของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 278

จากภาพเมื่อเริ่มต้นมีการดูดกลืนแสงเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนไปสู่ ระดับพลังงานการสั่นที่สูงกว่าในชั้นของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้นแล้วปล่อยพลังงานออกมา ซึ่งเป็นขบวนการผ่อนคลายแบบสั่น (Vibrational relaxation) โดยการให้พลังงานแก่สิ่งแวดล้อม จากนั้นอิเล็กตรอนจะเกิดแทรนซิชันโดยการปล่อยพลังงานในรูปของแสง จากระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้นสู่ระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ปรกติระยะห่างระหว่างระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กับระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้น (เส้นทึบ) จะมากกว่าระยะห่างระหว่างระดับพลังงานการสั่นประมาณ 10-100 เท่า



รูปที่ 6.41 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสดงลักษณะโครงสร้างการสั่นของระดับพลังงานกระตุ้น

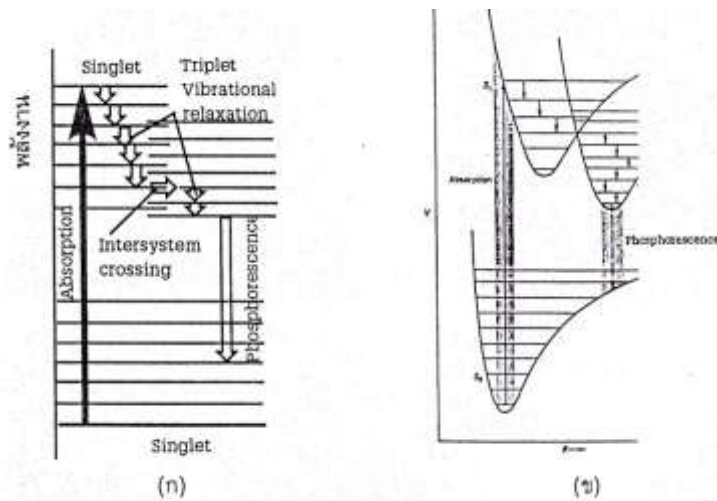
(ข) ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมแสดงลักษณะโครงสร้างของระดับพื้นของพลังงาน ซึ่งมีความถี่ต่ำกว่าและเป็นภาพกระจกเงา (mirror image) กับสเปกตรัมการดูดกลืน

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 442

โมเลกุลที่อยู่รอบๆ อาจจะไม่สามารถรับพลังงานที่ปล่อยออกมาได้หมดเพื่อให้โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นกลับสู่ระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นจึงมีช่วงเวลายาวพอที่จะให้ กำเนิดโฟตอนแล้วปล่อยพลังงานที่มากเกินไปของการเปล่งแสงอิเล็กทรอนิกส์ แทรนซิชันจึงเกิดในแนวตั้งตามหลักของแฟรงค์คอนดอนให้ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัม ตามรูปที่ 6.40 (ข) ซึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้างการสั่นของระดับพื้นของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์

ฟลูออเรสเซนซ์เกิดที่ความถี่ต่ำกว่าแสงตกกระทบ เพราะว่าแสงฟลูออเรสเซนซ์ ถูกปล่อยออกมาหลังจากมีการถ่ายเทพลังงานการสั่นสู่สิ่งแวดล้อม สีย้อมผ้าที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์สีส้มกับสีเขียว เนื่องจากดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงสีน้ำเงิน แล้วให้ฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงที่มองเห็นได้ โมเลกุลของตัวทำละลายมีผลต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เช่นกัน เพราะโมเลกุลของตัวทำละลาย (เช่นน้ำ) มีช่วงห่างระหว่าง ระดับพลังงานการสั่นที่กว้างมาก สามารถที่จะรับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่มีควมตัมมาก ได้ ทำให้ยับยั้ง (quench) การเกิดฟลูออเรสเซนซ์

รูปที่ 6.42 เป็น Jablonski diagram ที่แสดงลำดับขั้นของการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์ในขั้นแรกจะเหมือนกับการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ แต่การมี triplet state ทำให้โมเลกุลเปลี่ยนไปสู่ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์กระตุ้น และระดับพลังงานการสั่นแบบ triplet state ซึ่งเป็นสถานะที่อิเล็กตรอนสองอิเล็กตรอนอยู่กันคนละออร์บิทัล มี spin ที่ขนานกัน ($\uparrow\uparrow$) ส่วน singlet state เป็นสถานะที่สองอิเล็กตรอนมาจับคู่กัน และมี spin ที่ตรงข้ามกัน ($\uparrow\downarrow$)



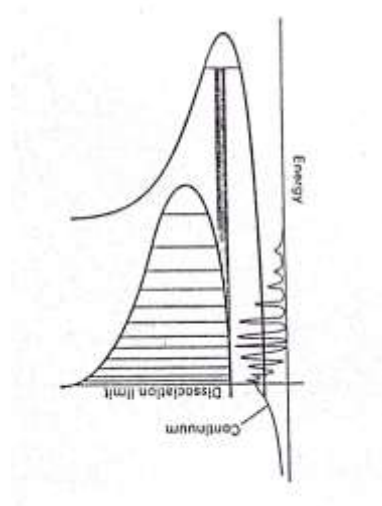
รูปที่ 6.42 ลำดับขั้นของการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 280

ระดับพื้นของโมเลกุลที่ให้ฟอสฟอเรสเซนซ์เป็น singlet เนื่องจากอิเล็กตรอนจัดเรียงตัวเป็นคู่ และโมเลกุลที่ถูกดูดกลืนแสงจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานกระตุ้นแบบ singlet ลักษณะเฉพาะของโมเลกุลที่ให้ฟอสฟอเรสเซนซ์จะมีระดับพลังงานกระตุ้น ที่เป็น triplet state ที่คล้ายกับระดับพลังงานกระตุ้นแบบ singlet และมีการเปลี่ยน spin state สำหรับอิเล็กตรอน 2 ตัวที่ไม่ได้จับคู่กันจาก singlet state ไปเป็น triplet state เรียกว่า **intersystem crossing** หลังจากที่โมเลกุลถูกกระตุ้น เปลี่ยนจาก singlet State เป็น triplet state แล้วจะปล่อยพลังงานสู่สิ่งแวดล้อมและลดลงตามขั้นบันไดของ ระดับพลังงานการสั่น จนถึงขั้นของระดับพลังงานการสั่นที่เท่ากับของ triplet state และจะหยุดที่ระดับพลังงานการสั่นต่ำสุด โมเลกุลของตัวทำละลายไม่สามารถรับพลังงานอิเล็กตรอนิก กระตุ้นที่มีควอนตัมจำนวนมากที่ปล่อยออกมาได้ และโมเลกุลไม่สามารถปล่อยแสงออกมาเพื่อกลับสู่ระดับพื้นที่เป็น singlet state เพราะเป็นขบวนการที่เกิดขึ้นไม่ได้ (forbidden process) นั่นคือ triplet state ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็น singlet state ได้ เพราะอิเล็กตรอนไม่สามารถหมุนกลับใน ระหว่างเกิดแทรนซิชัน แต่ไม่ได้หมายความว่าเกิดขึ้นไม่ได้เลย เมื่อขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานกระตุ้นโมเลกุลมีการปล่อยพลังงานออกมาอย่างช้าๆทีละน้อย การส่งผ่านพลังงานจะมีประสิทธิภาพลดลง ทำให้มีเวลาที่จะเกิด intersystem crossing เมื่อระดับพลังงานกระตุ้นแบบ singlet สูญเสียพลังงานการสั่น ประสิทธิภาพของฟอสฟอเรสเซนซ์ขึ้นกับการมีอะตอมหนักที่สามารถกลับการหมุน (spins) ของอิเล็กตรอนได้ สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งจะให้ฟอสฟอเรสเซนซ์ที่มีความเข้มมากที่สุด

ระดับพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนิกของโมเลกุลที่ทำให้เกิดการแตกพันธะ (dissociation หรือ fragmentation) ดังรูปที่ 7.43 การแตกตัวสามารถตรวจสอบจากสเปกตรัมการดูดกลืน โดยดูจาก

แถบสเปกตรัมโครงสร้างการสั่นที่สั้นสุดลงที่พลังงานค่าหนึ่งเหนือ dissociation limit การดูดกลืนแสงจะเป็นแถบแบบต่อเนื่อง เนื่องจากระดับสุดท้ายเป็นการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่งที่มีปริมาณไม่แน่นอนของ fragments การหาตำแหน่งของ dissociation limit นำไปใช้ในการหาพลังงานการแตกตัวของพันธะได้



รูปที่ 6.43 เมื่อมีการดูดกลืนแสงเท่ากับระดับพลังงานของ unbound states ของระดับพลังงาน อิเล็กตรอนิกที่อยู่สูงกว่าระดับพื้น โมเลกุลจะเกิดการแตกตัวและมีการ ดูดกลืนอย่างต่อเนื่อง ส่วนระดับพลังงานที่ต่ำกว่า dissociation limit สเปกตรัม อิเล็กตรอนิกจะมี โครงสร้างการสั่นแบบปรกติ

ที่มา: ดัดแปลงจาก P. W. Atkins, 1996: 443

สรุป

สเปกโทรสโกปีเป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง สสารกับรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) โดยมีการดูดกลืน หรือการปล่อยแสงบางส่วนใน โมเลกุลของสสาร ทำให้โมเลกุลเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานในรูปแบบต่างๆ โดยแสงเป็นพลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้า และสนามแม่เหล็กเคลื่อนที่ในลักษณะเส้นโค้งที่ตั้งฉากกัน

คุณสมบัติที่สำคัญของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า คือเป็นอนุภาคที่ประกอบด้วยกลุ่มโฟตอนซึ่งแต่ละโฟตอนจะมีพลังงานแน่นอนที่สัมพันธ์โดยตรงกับความเร็วของแสง ความถี่ และส่วนกลับของความยาวคลื่นดังนี้ $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ และโมเลกุลจะดูดกลืนแสงหรือปล่อยแสงได้นั้นเนื่องจากพลังงาน

ของแสงที่ดูดกลืน หรือปล่อยออกมามีค่าพอดีกับผลต่างของระดับพลังงานสองระดับ (ΔE) ดังสมการต่อไปนี $\Delta E = |E_1 - E_2| = h\nu = hc\bar{\nu}$ เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีของการดูดกลืนแสงเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับสเปกโทรสโกปีของการปล่อยแสงส่วนใหญ่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ในสภาวะกระตุ้นรามานสเปกโทรสโกปีจะต้องใช้รังสี เลเซอร์แบบเอกรงค์ (monochromatic) และมีการตรวจวัดความเข้มของแสง ของการหักเหของเบียร์-แลมเบิร์ต โดยแบ่งสารตัวอย่างออกเป็นหลายๆระนาบจำนวนมาก เมื่อแสงตกกระทบบนระนาบหนึ่ง จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของ แสงที่ตกกระทบบนระนาบก่อนที่อยู่ติดกัน ความหนาของระนาบและความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสง $\log T = -\epsilon [J]l$ หรือ $I = I_0 \times 10^{-\epsilon [J]l}$ และสามารถใช้อีกเบียร์-แลมเบิร์ตในการหาความเข้มข้นของสารต่างๆที่ทราบค่า molar absorption coefficients โดยการวัดการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง จากสมการ $[J] = \frac{A}{\epsilon l}$ โดยที่ความยาวคลื่นบางค่ามีค่า molar

absorption coefficient ของสารสองชนิดเท่ากัน เรียกความยาวคลื่นนี้ว่า ความยาวคลื่นไอโซเบสติก (isobestic wavelength, λ°) ที่ความยาวคลื่นนี้ ค่าการดูดกลืนแสงรวมของสารละลายมีค่าดังนี้ $A^\circ = \epsilon^\circ ([A] + [B])l$ ความเข้มของเส้นสเปกตรัม (Spectral line) ขึ้นกับจำนวนโมเลกุลที่สถานะเริ่มต้น ความแรงของอันตรกิริยาระหว่างแต่ละโมเลกุลกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และสามารถตรวจวัดความถี่ของรังสีเคลื่อนที่เข้าหาแหล่งกำเนิดแสงที่ปล่อยออกมา (ν') จากสมการดังนี้

$$\nu' = \left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c} \right)^{1/2} \nu$$

สถานะการหมุนของโมเลกุลตั้งอยู่บนพื้นฐานของ ระบบจำลองที่เรียกว่า ตัวหมุนเกร็ง (rigid rotor) นั่นคือโมเลกุลหมุนได้โดยไม่ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวหรือขนาดเพี้ยนไป ชนิดของตัวหมุนแข็งเกร็งที่ง่ายที่สุดคือตัวหมุนเชิงเส้น (linear rotor) ส่วนโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง จะถูกจำลองเป็นตัวหมุนสมมาตร (symmetric rotor) เป็นตัวหมุนเกร็งที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนทั้งสามแกนมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ กรณีของโมเลกุลอะตอมคู่ที่มีความยาวพันธะ เท่ากับ R มี มวลอะตอม m_1 และ m_2 จะมีค่าโมเมนต์ความเฉื่อยดังนี้ $I = \mu R^2$ โดยกฎการเลือกรวม ระบุลักษณะของโมเลกุล ที่สามารถให้

สเปกตรัมที่ต้องการสำหรับการหมุนของโมเลกุลที่ให้สเปกตรัมของการดูดกลืนหรือปล่อยแสง โมเลกุลจะต้องมีขั้ว และกฎการเลือกจำเพาะ บอกว่าจากแทรนซิชันที่เกิดขึ้นได้ตามกฎการเลือกกรรม จะมีแทรนซิชันระหว่างสถานะทางควอนตัมใดบ้างที่เกิดได้

สำหรับรามานสเปกตรัมแสงที่ตกกระทบจะเป็นแสงสีน้ำเงินหรืออัลตราไวโอเล็ต จากเลเซอร์แบบเอกรงค์ (monochromatic) จะถูกกระเจิงโดยโมเลกุลในสารตัวอย่าง และถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัดที่อยู่ในตำแหน่งทำมุม 90° กับแสงที่ตกกระทบ กฎการเลือกกรรมสำหรับสเปกตรัมแบบรามานของการหมุน คือสภาพมีขั้วได้ของโมเลกุลจะต้องเป็น แอนไอโซทรอปิกสภาพมีขั้วได้ (polarizability) ของโมเลกุล เป็นค่าของโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้า ที่ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าที่ให้กับโมเลกุล

การสั่นของโมเลกุล (The vibration of molecule) เมื่อพันธะของโมเลกุลอะตอมคู่ถูกทำให้ยาวขึ้น โดยการดึงอะตอมหนึ่งออกจาก อีกอะตอมหนึ่งหรือทำให้พันธะสั้นลงโดยการผลักอะตอมหนึ่งเข้าหาอีกอะตอมหนึ่งค่าพลังงานศักย์ของโมเลกุล ระดับพลังงานของการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ได้จากการแก้สมการชเรอดิงเงอร์ ดังนี้
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

กฎการเลือกกรรมสำหรับแทรนซิชันของการสั่นแบบรามานคือมีการเปลี่ยนแปลง สภาพขั้วได้ของโมเลกุลขณะที่โมเลกุลสั่นสภาพมีขั้วได้มีความสำคัญมากต่อสเปกโทรสโกปีแบบรามานของการสั่น เนื่องจากโมเลกุลมีการหดและยืดออกโดยแสงที่ตกกระทบ เพื่อให้เกิดการกระตุ้นของการสั่นในระหว่างการชนกันของโฟตอนกับโมเลกุลทั้งโมเลกุลอะตอมคู่เหมือน และโมเลกุลอะตอมคู่ต่าง มีการขยายหรือหดตัวระหว่างการสั่น มีการควบคุมอิเล็กตรอนโดยนิวเคลียส ทำให้เกิดสภาพขั้วได้ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลง ดังนั้นโมเลกุลอะตอมคู่ทั้งสองแบบจึงให้สเปกตรัมแบบรามานของการสั่น (Vibrationally Raman active)

เมื่อโฟตอนชนกับโมเลกุลที่มีหลายอะตอม อาจถ่ายเทพลังงานการสั่นให้กับโมเลกุลหรือรับพลังงานนี้จากโมเลกุลและโฟตอนที่ตกกระทบ อาจเกิดการกระเจิงแบบรามานออกจากโมเลกุลด้วยความถี่ที่ลดลงหรือเพิ่มขึ้น ถ้าการสั่นปรกติมีการเปลี่ยนแปลงสภาพมีขั้วได้จะให้สเปกตรัมแบบรามาน (Raman active) กฎทั่วไปที่ใช้พิจารณาเกี่ยวกับแบบการสั่นของอินฟราเรดและรามานคือโมเลกุลที่มีสมมาตรภายใต้การทำ inversion โมเลกุลนั้นจะไม่มีแบบการสั่นที่ให้ทั้งสเปกตรัมของอินฟราเรดและรามาน กฎทั่วไปดังกล่าวใช้พิจารณาได้สำหรับโมเลกุลที่มี centre of inversion เท่านั้น

แทรนซิชันระหว่างระดับพลังงานอิเล็กตรอนิกของโมเลกุล ทำให้เกิดการดูดกลืน หรือปล่อยแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible) และอัลตราไวโอเล็ตการเกิดสีของวัตถุ เนื่องจากแทรนซิชันของอิเล็กตรอน เราจะต้องทราบว่าแสงสีขาวเกิดจากการผสมของหลายสี เมื่อมีการดูดกลืนแสง สีใดสีหนึ่งของแสงสีขาวจะทำให้มองเห็นเป็นสี complementary การสรุปเกี่ยวกับสเปกตรัมอิเล็กตรอนิกจะต้องใช้ หลักของแฟรงค์คอนดอน ซึ่งกล่าวว่า แทรนซิชันของอิเล็กตรอนเกิดเร็วกว่าการปรับตัวของนิวเคลียสเข้าสู่ตำแหน่ง ใหม่ นั่นคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่านิวเคลียส โมเลกุลที่ดูดกลืนโฟตอนขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น พลังงานกระตุ้นจะสลายสู่สิ่งแวดล้อมในรูปของการเคลื่อนที่ด้วย

ความร้อนอย่างไม่เป็นระเบียบ กระบวนการหนึ่ง ที่โมเลกุลซึ่งอยู่ในระดับเล็กทรอนิกส์กระตุ้นสามารถปล่อยพลังงานที่มากเกินไป ในรูป ของโฟตอนคือการเปล่งแสง โดยอิเล็กตรอนจะกลับสู่ออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่า

การเปล่งแสงมีสองแบบหลัก คือฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) กับฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นแสงที่เปล่งออกมาได้เองซึ่งจะหยุดทันทีเมื่อหยุดฉายแสงที่กระตุ้นช่วงเวลาของการเปล่งแสง จะสั้นมาก ส่วนฟอสฟอเรสเซนซ์มีการเปล่งแสงออกมาได้เอง เป็นช่วงเวลานาน

แบบฝึกหัด

- จงคำนวณ ความยาวคลื่น และความถี่ของรังสี ที่มีพลังงานของควอนตา เท่ากับ 3×10^{-19} J
- ค่าพลังงานการเคลื่อนที่โดยเปลี่ยนตำแหน่ง (average translational energy) ของแก๊สโมเลกุล ที่อุณหภูมิ 25°C มีค่าเท่ากับ 6.17×10^{-21} J จงคำนวณหาความถี่และความยาวคลื่นของรังสี ที่มีควอนตาของแสงที่มีพลังงานเท่ากับ average translational energy และอยู่ในช่วงใดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
- โมเลกุลต่อไปนี้ให้โมโครเวฟสเปกตรัม
 - HCl
 - N_2O
 - O_3
 - SF_4
 - XeF_4
- โมเลกุลในข้อ 3 ให้สเปกตรัมการหมุนแบบรามาน
 - ค่าคงที่ของการหมุน (B) ของ $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ มีค่าเท่ากับ 10.6 cm^{-1} จงคำนวณระยะห่างระหว่างเส้นสเปกตรัมการหมุนในหน่วย
 - cm^{-1}
 - hertz
 - ค่าคงที่ของการหมุน (B) ของ $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ มีค่าเท่ากับ 10.6 cm^{-1} จงคำนวณระยะห่างระหว่างเส้นสเปกตรัมการหมุนแบบรามาน ในหน่วย
 - cm^{-1}
 - hertz
- ถ้าแทนไฮโดรเจน ใน $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ด้วย ดิวเทอเรียม แทรนซิชันของ $J \rightarrow 0$ จะเกิดที่เลขคลื่นสูงขึ้นหรือต่ำลง
- ค่าโมเมนต์ของความเฉื่อยของ CO เท่ากับ $18.75 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ จงคำนวณความถี่ในหน่วยของเลขคลื่น และความยาวคลื่น ในหน่วยเซนติเมตร (cm) ของเส้นสเปกตรของการหมุน (rotational spectral lines) สีเส้นแรก
- ค่าคงที่ของการหมุน (B) ของ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (จากสเปกโทรสโกปีแบบรามาน) มีค่าเท่ากับ 0.3904 cm^{-1} จงคำนวณความยาวพันธะของ CO ในโมเลกุล กำหนดให้ $m(^{16}\text{O}) = 15.9949 \text{ u}$

10. เส้นสเปกตรัมของ pure rotational lines ของ CO ห่างกันเท่ากับ 3.86 cm^{-1} จงคำนวณค่าระยะห่างสมดุลระหว่างนิวเคลียส (equilibrium internuclear separation, R_0)
($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

เอกสารอ้างอิง

- สุดจิต สวงนเรืองและคณะ. (2548). **เคมีทั่วไปเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: วี.เจ.พรินต์ติ้ง.
- สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **คู่มือครูสาระการเรียนรู้พื้นฐาน และเพิ่มเติม เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.
- สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.
- อรรรรณ ศิริโชติ. (2549). **เคมีเชิงฟิสิกส์เบื้องต้น**. สงขลา: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- C. N. Banwell. (1972). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. 2nd ed., Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd., New Delhi.
- McQuarrie, D.A. and Simon, J.D. (1997). **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. California, Edwards Brothers Inc.
- P.W Atkins. (1996). **The Elements of Physical Chemistry**. 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford.
- Shoemaker D.P., Garland C.W., Steinfeld J.I. and Nibler J. W.. (1998). **Experiments in Physical Chemistry**, 4th ed. McGraw-Hill, Inc.