บทที่ 2

ทฤษฎีสารและสมบัติเชิงอนุภาคของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

ในปี ค.ศ. 1900 เม็กซ์ พลังค์ (Max Planck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้เสนอทฤษฎีควอนตัม (Quantum Theory) เพื่อนำมาอธิบายปรากฏการณ์การแผ่รังสีของวัตถุสีดำโดยสมมติว่า พลังงานที่เกิดจากการสั่นสะเทือนของอะตอมไม่ได้มีอย่างต่อเนื่องแต่เป็นค่าเฉพาะ หรือเป็นจำนวนเท่าของค่า ๆ หนึ่งเท่านั้น เรียกว่า ควอนตัมของพลังงานหรือความถี่ของรังสีที่แผ่ออกมาจากวัตถุเท่ากับความถี่ของการสั่นสะเทือนของอะตอม ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานที่ปล่อยออกมา ดังสมการ

$$E = nh\nu = \frac{nhc}{\lambda} \qquad (2.1)$$

เมื่อ h เป็นค่าคงที่ของพลังค์มีค่าเท่ากับ 6.626 x 10^{-34} Joule . s n เรียกว่า เลขควอนตัม เป็นเลขจำนวนเต็ม (1, 2, 3...) ดังนั้นพลังงานที่ถูกปล่อยออกมาจากของแข็งจะมีเพียงบางค่าเท่านั้น คือ $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ และต่อ ๆ ไป

E เป็นควอนตัมของพลังงาน พลังงานควอนตัมของรังสีที่มีความถี่ต่ำจะมีพลังงานน้อยกว่าพลังงานควอนตัมของรังสีที่มีความถี่สูง

จากทฤษฎีควอนตัมของ เม็กซ์ พลังค์ พอจะสรุปได้ว่าพลังงานของคลื่นแม่เหล็ก-ไฟฟ้าที่ปล่อยออกมานั้นมีลักษณะเป็นกลุ่ม ๆ เรียกกลุ่มเหล่านี้ว่า ควอนตัมของพลังงาน พลังงานของคลื่นแสงแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับความถี่ของแสงนั้นเอง

ในปี ค.ศ. 1905 อัลเบิร์ต ไอน์สไตน์ (Albert Einstein) ได้ขยายแนวความคิดของพลังค์ในการอธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกได้สำเร็จ ทำให้ทฤษฎีควอนตัมเป็นที่ยอมรับกันทั่วไป และได้เสนอว่า คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติเป็นอนุภาค เรียกว่า โฟตอน (Photon) และใช้ทฤษฎีควอนตัมของพลังค์กำหนดค่าพลังงานของโฟตอนโดยกล่าวว่า “อนุภาคของคลื่นแสง 1 โฟตอนที่มีความถี่ ν จะมีพลังงาน (E) เท่ากับ $h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม” ค่าพลังงานของโฟตอนจึงเป็นค่าเฉพาะสำหรับคลื่นแสงที่มีความถี่ค่าหนึ่งๆ เท่านั้น

ตารางที่ 2-1 ชนิด ความยาวคลื่น ความถี่ และพลังงานควอนตัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

Type of radiation	Wavelength	Frequency (Hz)	Quantum energy (eV)
Radio waves	100 km	3×10^{3}	1.2×10^{-11}
Microwaves	300 mm	10^{9}	4×10^{-6}
Infrared	0.3 mm	10^{12}	4×10^{-3}
Visible	0.7 μm	4.3×10^{14}	1.8
Ultraviolet	0.4 μm	7.5×10^{14}	3.1
X-rays	0.03 μm	10^{16}	40
γ-rays	0.1 nm	3×10^{18}	1.2×10^{4}
	1.0 pm	3×10^{20}	1.2×10^{6}

(ที่มา: Wilson and Kawkes, 1998)

จากความสัมพันธ์ $E = nh\nu = \frac{nhc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$ $\bar{\nu}$ เรียกว่าเลขคลื่น (Wave Number) ซึ่งหมายความถึงจำนวนคลื่นต่อระยะทาง 1 เซนติเมตร หน่วยของ $\bar{\nu}$ เป็น cm^{-1} หรือเกย์เซอร์ (kayser) โดยที่ 1 cm^{-1} เท่ากับ 1 เกย์เซอร์

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad (2.2)$$

ดังนั้นพลังงานของคลื่นแสงแปรโดยตรงกับความถี่และเลขคลื่น แต่แปรผกผันกับความยาวคลื่น

นอกจากนี้ค่าพลังงานสามารถวัดได้จากอุณหภูมิ โดยวัดในรูปค่าพลังงานจลน์เฉลี่ยของสาร ซึ่งแปรโดยตรงกับอุณหภูมิ

$$E \alpha k_B T \qquad (2.3)$$

เมื่อ k_B เป็นค่าคงที่โบลต์ซมานน์มีค่าเท่ากับ 1.380 x 10^{-23} Joule/K . atom

$$E \alpha RT \qquad (2.4)$$

เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.3145 Joule / K . atom

เนื่องจากพลังงานมีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่นและความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังนั้นความยาวคลื่นและความถี่จึงเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิด้วย

คลื่นแสงแต่ละความถี่ประกอบด้วยกลุ่มของโฟตอน โฟตอนแต่ละโฟตอนจะมีพลังงานเท่ากับ $h\nu$ จูลต่อ 1 โฟตอน พลังงานของแต่ละโฟตอน ใช้บอกความแตกต่างของสีได้ เพราะโฟตอนของแต่ละคลื่นแสงมีความถี่ที่แตกต่างกัน จึงมีพลังงานแตกต่างกัน และยังมีผลต่อการมองเห็นสีแตกต่างกันด้วย

พลังงานของคลื่นแสงที่ปล่อยออกมาใน 1 วินาที เรียกว่ากำลังส่องสว่างหรือความเข้มของคลื่นแสง ดังนั้นเมื่อรู้ค่าพลังงาน 1 โฟตอน และกำลังส่องสว่างของคลื่นแสงจะทำให้ทราบจำนวนโฟตอนของคลื่นแสงนั้นใน 1 วินาที จากสมการที่ 2.5

จำนวนโฟตอน = (กำลังส่องสว่าง)/(พลังงานโฟตอนของคลื่นแสง) (2.5)

2.1 อันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับสาร

การเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารกับกลุ่มของโฟตอนทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับสาร โดยผ่านพลังงานในรูปความร้อน พลังงานไฟฟ้า คลื่นแสง พลังงานจลน์ของอนุภาค (เช่น อิเล็กตรอน) และพลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี ไปกระตุ้นหรือเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุล หรือไอออนของสารที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำหรือสภาวะพื้น ซึ่งถูกทำให้กระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าหรือสภาวะเร้า ข้อมูลของสารที่ถูกกระตุ้นจะถูกวัดจากพลังงานที่ปล่อยออกมาเมื่อสารจากสภาวะกระตุ้นกลับคืนสู่สภาวะพื้น หรือวัดปริมาณพลังงานที่สารดูดกลืนเพื่อทำให้เกิดการกระตุ้น

เมื่อผ่านคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในสาร สารได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นจากโฟตอนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าสารจะดูดกลืนคลื่นไว้ส่วนหนึ่งไว้ และให้คลื่นอีกส่วนหนึ่งถูกส่งผ่านออกไปโดยที่ความเข้มของคลื่นแสงเท่าเดิม ความเข้มของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนไว้จะทำให้อิเล็กตรอน หรืออะตอม หรือโมเลกุลหรือไอออนของสารเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้า โดยพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สารดูดกลืนไว้จะต้องพอดีกับพลังงานที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานระหว่างสภาวะเร้ากับสภาวะพื้นของอิเล็กตรอน หรืออะตอม หรือโมเลกุล หรือไอออน ของสาร สารจึงดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นไปตามกฎการเลือก (Selection Rules) ที่เรียกว่า แทรนซิชันยินยอม (Allowed Transition) จัดเป็น การแทรนซิชันที่มีโอกาสเกิดได้มากที่สุด แต่ถ้าพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สารดูดกลืนไว้

ไม่พอดีกับพลังงานที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างสภาวะเร้ากับสภาวะพื้น สารจะไม่ดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งเป็นไปตามกฎการเลือกที่เรียกว่าแทรนซิชันต้องห้าม (Forbidden Transition) จัดเป็นการแทรนซิชันที่มีโอกาสเกิดได้น้อยที่สุด

2.2 การดูดกลืนคลื่นแสงของโมเลกุล

เมื่อกระตุ้นโมเลกุล M ด้วยคลื่นแสง ($h\nu$) โมเลกุล M จะอยู่ในสภาวะเร้า เขียนแทนด้วย M*

$$M + h\nu \longrightarrow M^* \qquad (2.6)$$

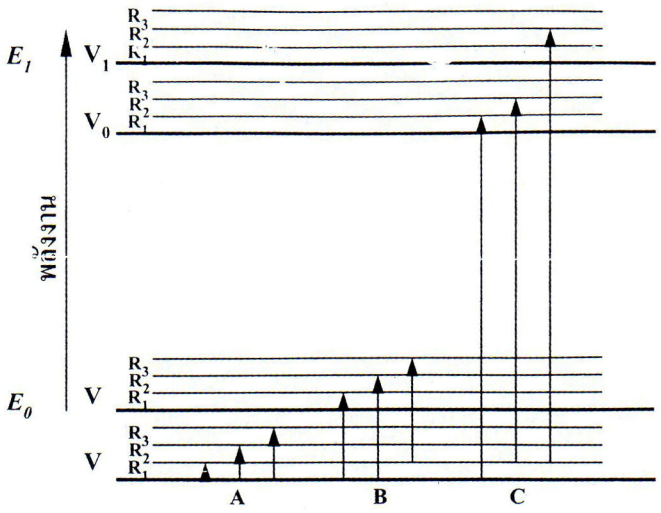
เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาวะ (Transition) พื้นฐาน 3 แบบ ทำให้โมเลกุลมีพลังงานภายในสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลอยู่ในสภาวะเร้า โดยพลังงานแต่ละการเปลี่ยนสภาวะจะมีค่าพลังงานที่แน่นอน (Quantized Transition) การเปลี่ยนสภาวะพื้นฐาน 3 แบบของโมเลกุลมีดังนี้

1. การเปลี่ยนสภาวะที่เกิดจากการหมุนของโมเลกุล (Rotational Transition) เนื่องจากโมเลกุลหมุนรอบแกนต่าง ๆ ด้วยพลังงานของการหมุนที่ระดับพลังงานแน่นอนหลายระดับพลังงาน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงในช่วงไมโครเวฟและอินฟราเรดย่านไกล แล้วโมเลกุลนั้นมีระดับพลังงานของการหมุนสูงขึ้น

2. การเปลี่ยนสภาวะที่เกิดจากการสั่นของโมเลกุล (Vibration Transition) เนื่องจากแต่ละอะตอมที่ประกอบเป็นโมเลกุลจะสั่นอยู่ตลอดเวลาและเกิดขึ้นที่ระดับพลังงานแน่นอน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรด แล้วถูกเปลี่ยนระดับพลังงานเป็นระดับพลังงานของการสั่นสูงขึ้น

3. การเปลี่ยนสภาวะอิเล็กตรอนในโมเลกุล (Electronic Transition) เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต และวิสิเบิลจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลนั้น ๆ เกิดการเร้าหรือกระตุ้นอิเล็กตรอน (Electronic Excitation) จะทำให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่งตัวใดไปอยู่ในระดับพลังงานอิเล็กตรอนที่สูงกว่าเดิม

การเปลี่ยนสภาวะอิเล็กตรอนในโมเลกุลทุกครั้งจะต้องทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นและการหมุนด้วยเสมอไป



ภาพประกอบที่ 2-1 การเปลี่ยนสภาวะของระดับพลังงานของการสั่น (V) ระดับพลังงานของการหมุน (R) และระดับพลังงานอิเล็กตรอน (E) ของโมเลกุลอัน เนื่องมาจากการดูดกลืนคลื่นแสง

E_0 แทนสภาวะพื้นของอิเล็กตรอนในโมเลกุล โมเลกุลในสภาวะพื้นอาจอยู่ในระดับพลังงานของการสั่นได้หลายระดับพลังคือ V_0 , V_1 , ... แต่ละระดับพลังงานของการสั่นยังมีระดับพลังงานของการหมุนหลาย ๆ ระดับพลังงานคือ R_1 , R_2 ...

จากภาพประกอบที่ 2-1 จะเห็นว่าผลต่างของระดับพลังงานของการหมุนมีค่าน้อยมาก โมเลกุลจึงสามารถเกิดการเปลี่ยนสภาวะของการหมุนด้วยการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีพลังงานไม่มาก ได้แก่ ช่วงอินฟราเรดย่านไกลหรือช่วงไมโครเวฟ (คลื่นแสงในช่วงนี้ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาวะของการหมุนและการเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอนได้) สเปกตรัมดูดกลืนในช่วงอินฟราเรดย่านไกลหรือช่วงไมโครเวฟที่ได้มีลักษณะแหลมคม

จากภาพประกอบที่ 2-1 ผลต่างของระดับพลังงานของการสั่นจะมากกว่าของการหมุน การเปลี่ยนสภาวะของการสั่นจึงต้องใช้พลังงานมากกว่า โดยจะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรดซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนสภาวะของการหมุนร่วมด้วย ทำให้สเปกตรัมดูดกลืนในช่วงอินฟราเรดที่ได้มีลักษณะเป็นแถบกว้างขึ้น การเปลี่ยนสภาวะอิเล็กตรอนจาก E_0 ไป E_1 ต้องดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่วงอินฟราเรด ทำให้การดูดกลืนพลังงานคลื่นแสงดังกล่าวมีการเปลี่ยนสภาวะของการสั่นและการหมุนเกิดขึ้นด้วย การดูดกลืนคลื่นแสงดังกล่าวเกิดได้ ณ ความยาวคลื่นหลายความยาวคลื่นพร้อม ๆ กัน ทำให้สเปกตรัมดูดกลืนในช่วงอัตราไวโอเลต และวิสิเบิลที่ได้มีลักษณะเป็นแถบดูดกลืนที่กว้าง

(ตามทฤษฎีแล้วการเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอน ควรจะได้สเปกตรัมดูดกลืนที่มีลักษณะเป็นเส้นถ้าอะตอมในโมเลกุลไม่มีการสั่นและการหมุน) จากการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทั้ง 3 รูปแบบ ทำให้พลังงานทั้งหมดที่โมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสง (E) เป็นดังนี้

$$E = E_{Electronic} + E_{vibrational} + E_{rotational} \qquad (2.7)$$

เมื่อ

$E_{electronic}$ เป็นพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนอิเล็กตรอนจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้า

$E_{vibrational}$ เป็นพลังงานที่ใช้ในการสั่นของโมเลกุล

$E_{rotational}$ เป็นพลังงานที่ใช้ในการหมุนของโมเลกุล

โดยพลังงานแต่ละชนิดจะเป็นค่าเฉพาะในแต่ละโมเลกุลซึ่งจะเปลี่ยนตามชนิดของสารในช่วงความยาวคลื่นเฉพาะดังแสดงในตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 ชนิดของพลังงานและช่วงความยาวคลื่นเฉพาะที่ใช้ในการเปลี่ยนสภาวะ

ชนิดของพลังงาน	ช่วงความยาวคลื่นเฉพาะที่ใช้
พลังงานที่ใช้ในการหมุน	100-10,000 μm
พลังงานที่ใช้ในการสั่น	1.5-100 μm
พลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอน	150-1,500 μm

$$\Delta E_{rotational} < \Delta E_{vibrational} < \Delta E_{Electronic} \qquad (2.8)$$

จะเห็นได้ว่าผลต่างของสองระดับพลังงาน (ΔE) ของการหมุนน้อยกว่าของการสั่นและน้อยกว่ามากของอิเล็กตรอนในโมเลกุลโดยที่

$$\Delta E_{Electronic} \approx 10 \Delta E_{vibrational} \qquad (2.9)$$

$$\approx 100 \Delta E_{rotational} \qquad (2.10)$$

เมื่อความเข้มของโฟตอนจากคลื่นแสงผ่านสารจะทำให้ความเข้มของโฟตอนลดลง อันเนื่องมาจากการดูดกลืนโฟตอนของสาร การวัดการลดลงของโฟตอนนี้เรียกว่าแอบซอร์แบนซ์ (Absorbance) ซึ่งจะแสดงออกมาในรูปสัญญาณที่เรียกว่า สเปกตรัมดูดกลืน (Absorption Spectrum) สามารถเขียนระหว่างค่าแอบซอบแบนซ์กับความยาวคลื่นหรือความถี่ หรือเลขคลื่นได้ การดูดกลืนคลื่นแสงของโมเลกุลที่มีหลายอะตอมที่อยู่สถานะของแข็งหรือของเหลว จัดเป็นขบวนการที่ซับซ้อน เนื่องจากมีระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสภาวะได้จำนวนมาก

2.3 การดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล

การเปลี่ยนสภาวะของเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่สร้างพันธะจะพอดีกับพลังงานในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล สเปกตรัมดูดกลืนลักษณะทั่วไปเป็นแถบดูดกลืนที่กว้าง เนื่องจากมีระดับพลังงานของการสั่นและการหมุนรวมอยู่กับพลังงานของอิเล็กตรอนที่เกิดการเปลี่ยนสภาวะ อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสภาวะมีอยู่ 3 ประเภท ได้แก่

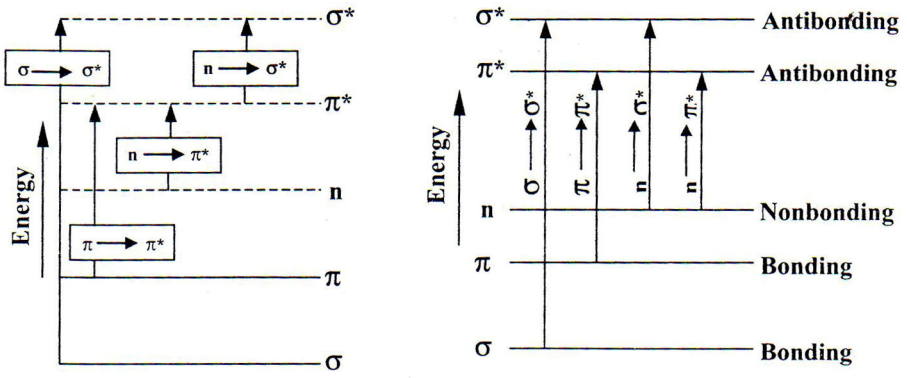
(ก) ซิกมา (σ) อิเล็กตรอน ไพ (π) อิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะ (Non–Bonding Electron, n)

(ข) d และ f-ออร์บิติล อิเล็กตรอน

(ค) Charge–Transfer Electron

การเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอนในสารอินทรีย์ อธิบายโดยใช้ทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิตอล โดยที่ออร์บิตอลเชิงอะตอม (Atomic Orbital) เกิดจากการรวมตัวกันเป็นออร์บิตอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital) จำนวนออร์บิตอลเชิงโมเลกุลจะมีค่าเท่ากับจำนวนออร์บิตอลเชิงอะตอมรวม ออร์บิตอลเชิงโมเลกุลชนิดพันธะ (Bonding Molecular Orbital) ได้แก่ σ ออร์บิตอล และ π-ออร์บิตอล ส่วนออร์บิตอลเชิงโมเลกุลอีก 1 ออร์บิตอลจะเรียกว่าออร์บิตอลเชิงโมเลกุลชนิดไม่เป็นพันธะ (Antibonding Molecular Orbital) ได้แก่ σ^* ออร์บิตอล และ π^* ออร์บิตอล

อิเล็กตรอนใน σ π และ n ออร์บิตอล จะอยู่ในออร์บิตอลสภาวะพื้นส่วนอิเล็กตรอนใน σ^* และ π^* ออร์บิตอลจะอยู่ในออร์บิตอลสภาวะเร้า



ภาพประกอบที่ 2-2 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะ

จากภาพประกอบที่ 2-2 การเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอนในออร์บิตอลต่างๆจะเป็นไปตามกฎการเลือกที่เป็นไปได้ ดังนี้

$$\sigma \rightarrow \quad \sigma^*, n \quad \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^* \text{ และ } \pi \rightarrow \pi^*$$

การเปลี่ยนแปลงสภาวะของแต่ละแบบจะเป็นลักษณะเฉพาะที่ถูกกำหนดด้วยความยาวคลื่นของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโมลาร์ (Molor Absorption Coefficient, ε) ณ ความยาวคลื่นนั้น ๆ จากภาพประกอบที่ 2-2 ผลต่างของระดับพลังงานในการเปลี่ยนสภาวะของอิเล็กตรอน จะเป็นลำดับดังนี้

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \quad \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

การเปลี่ยนสภาวะอิเล็กตรอน $\sigma \quad \rightarrow \sigma^*$ นั้นต้องการพลังงานมากเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนสภาวะแบบอื่น ๆ การเปลี่ยนสภาวะจึงอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตย่านไกล และพบในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่ไม่มี n อิเล็กตรอน $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (ความยาวคลื่นน้อยกว่า 180 nm) เช่น เฮกเซน มีความยาวคลื่นที่ดูดกลืนได้มากที่สุด (λ_{max}) เท่ากับ 135 nm (ε = 10,000 1 cm^{-1} mol^{-1})