

คม260 เคมีเชิงฟิสิกส์

อ. ดร. สายรุ้ง เมืองพิล

ติดต่อ 2301 อาคาร 60 ปี แม่โจ้

smuangpil@gmail.com

Down load เอกสารประกอบการสอน

www.chemistry.mju.ac.th



กล่องเอกสาร



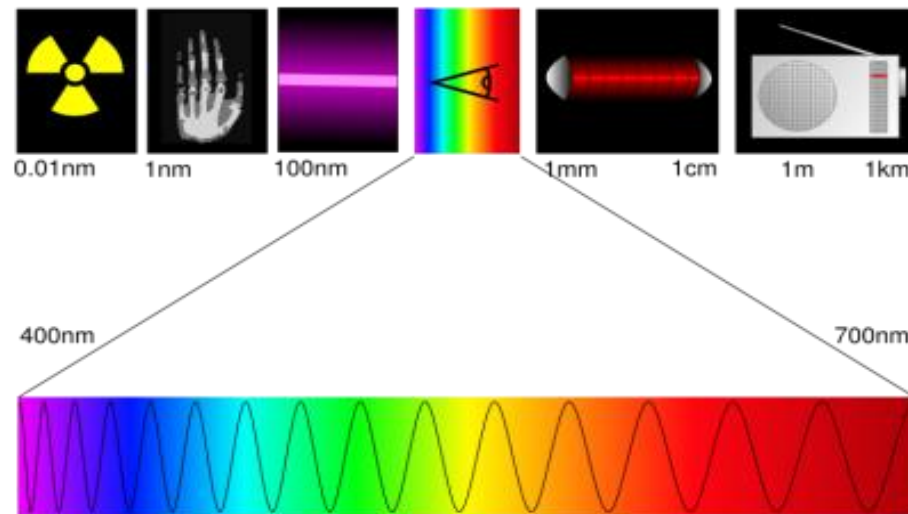
แขนงสาขาเคมีเชิงฟิสิกส์



คม260 เคมีเชิงฟิสิกส์

สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy)

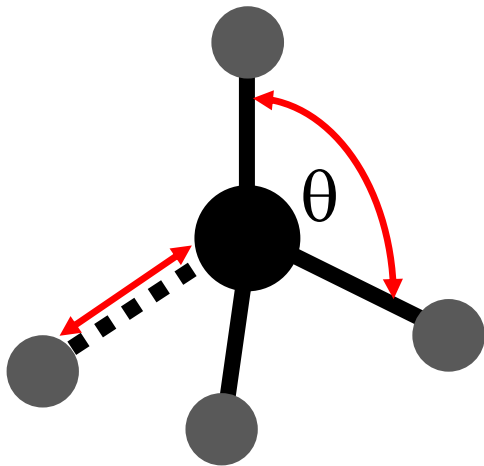
1. บทนำ
2. เทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
(UV-VIS Spectroscopy)
3. ส่วนประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
(UV-VIS Spectrophotometer)
4. การประยุกต์ใช้ (Application)



1.บทนำ

สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy)

- ศึกษาอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างสสาร (matter) กับ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation)
- เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic) การเปลี่ยนระดับพลังงานการหมุน (rotation) และการสั่นสะเทือน (vibration) ของโมเลกุล
- สเปกตรัมของโมเลกุลทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลและสมบัติทางเคมี ของสสาร



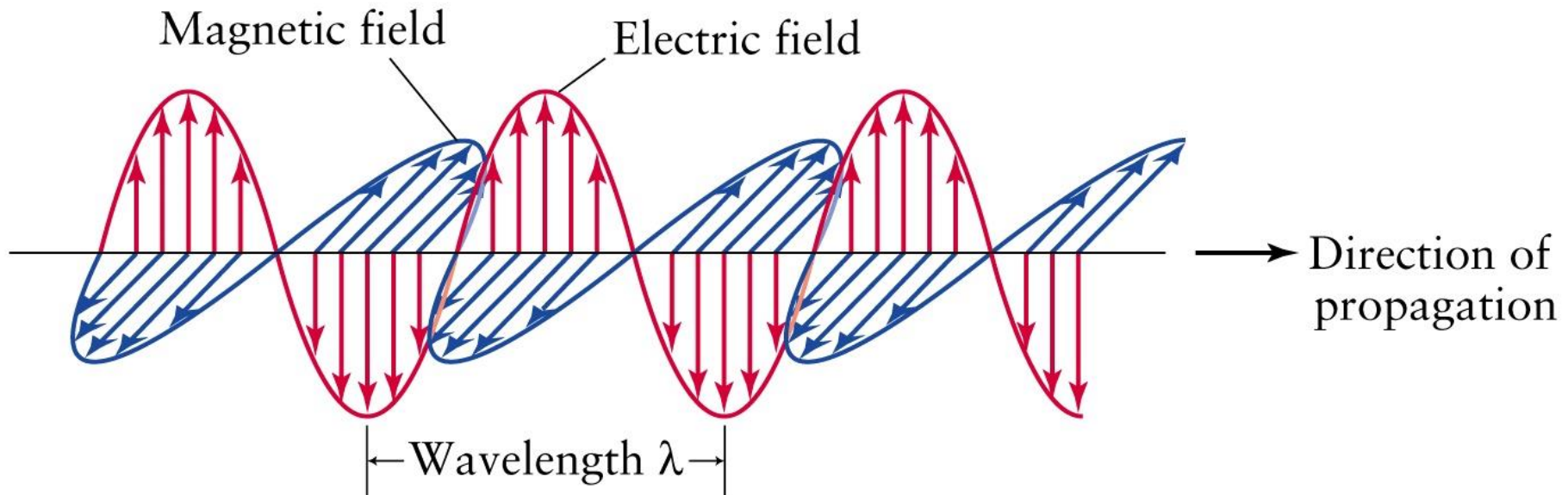
- สมมาตรของโมเลกุล (symmetry)
- ความยาวพันธะ (bond length)
- มุมพันธะ (bond angle)
- ความแข็งแรงของพันธะ (bond strength)
- การเปลี่ยนแปลงภายในและระหว่างโมเลกุล

สเปกโทรสโกปี อาจหมายถึง การ**ตรวจสอบ**และการ**บันทึก**พลังงานที่เปลี่ยนไปของนิวเคลียส อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล พลังงานที่เปลี่ยนไปนี้เกิดจากการปลดปล่อย (emission) การดูดกลืน (absorption) หรือการกระเจิง (scattering) ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า



รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation)

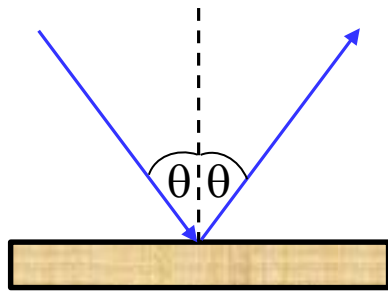
เป็นพลังงานรูปหนึ่งที่ประกอบด้วย **สนามแม่เหล็ก** และ **สนามไฟฟ้า** ซึ่งเคลื่อนที่ไปใน **ทิศทางเดียวกัน** แต่อยู่ใน **ระนาบตั้งฉาก** ซึ่งกันและกัน โดยสมบัติจะเป็นปฏิกิริยาร่วมระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก



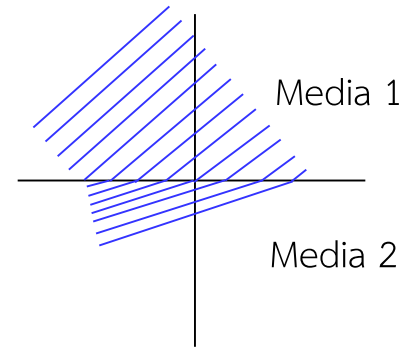
การเคลื่อนที่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแสดงสมบัติ 2 ประการ

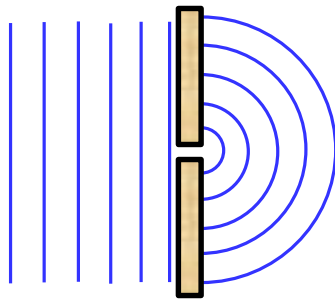
1. สมบัติความเป็นคลื่น (wave) ได้แก่ ปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น การหักเห การสะท้อน การเสริมหรือการหักล้างกัน การกระจาย การแทรกสอด เป็นต้น



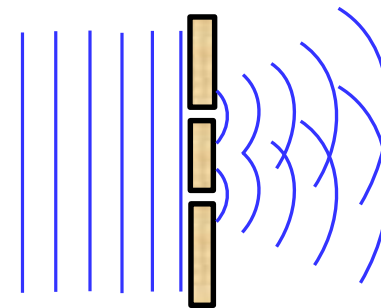
การสะท้อนกลับ (Reflection)



การหักเห (Refraction)



การกระจาย (Diffraction)



การแทรกสอด (Interference)

2. สมบัติความเป็นอนุภาค (particle) อนุภาคของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเรียกว่า ‘โฟตอน’ (photon) หรือ ‘ควอนตัม’ (quantum) ซึ่งมีพลังงานที่แน่นอนและเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วแสง

Photon:

energy = electromagnetic energy

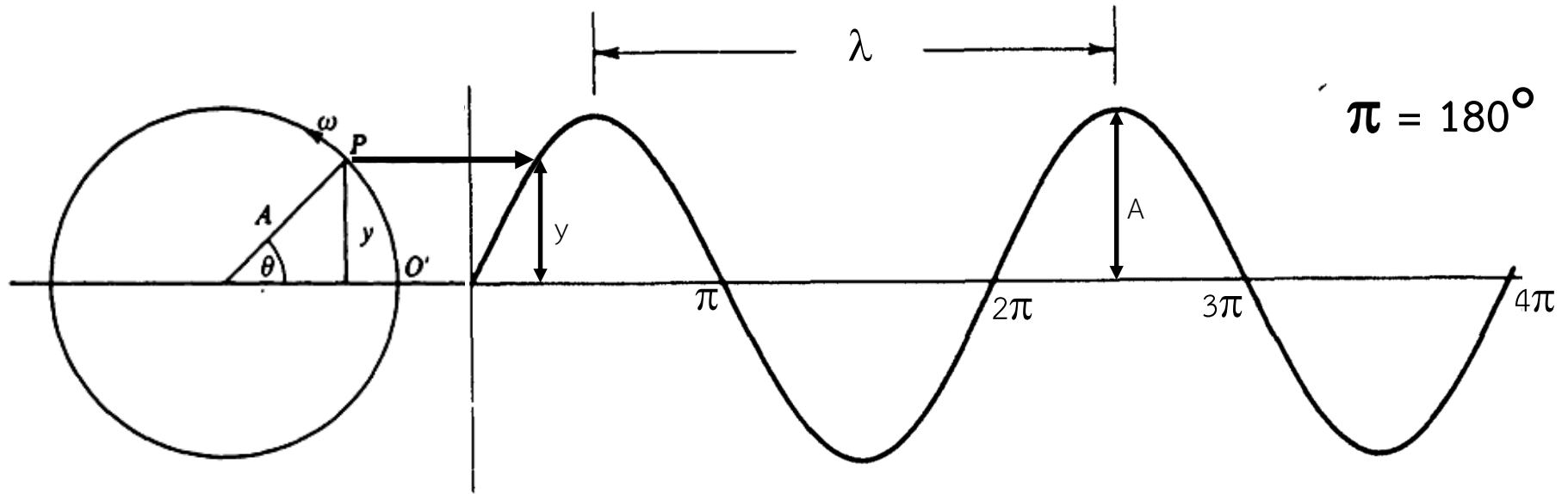
velocity = $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

created by emission

destroyed by absorption

can collide with electrons and other particles

คลื่นฮาร์โมนิกอย่างง่าย (simple harmonic wave) มีสมบัติตามแบบของ
คลื่นไซน์ (sine wave) แทนด้วยสมการ $y = A \sin \theta$



ความเร็วเชิงมุม (angular velocity, ω) หน่วย rad.s^{-1}

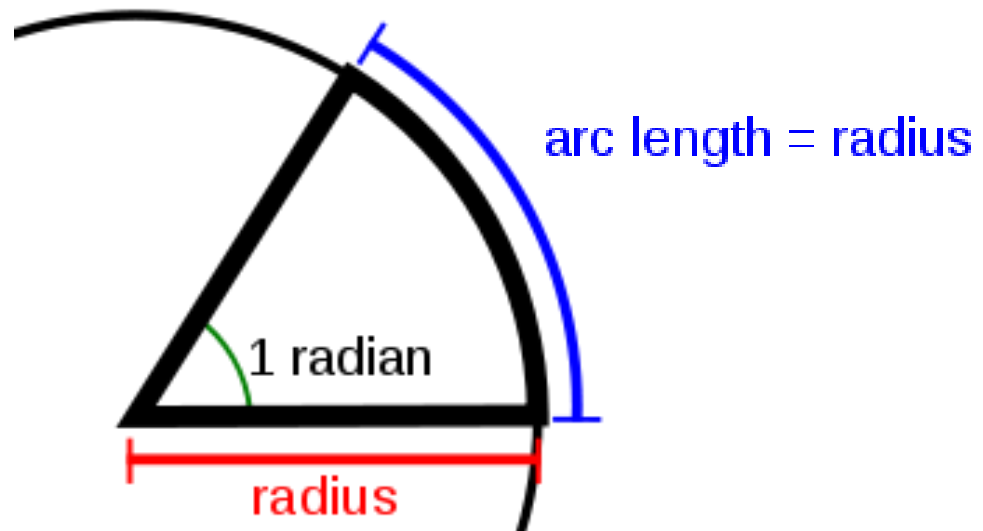
ความยาวคลื่น (wavelength, λ) หน่วย nm หรือ $\text{\AA}$

ความถี่ (frequency, ν) หมายถึง จำนวนคลื่นที่ผ่านจุด ๆ หนึ่งต่อหนึ่งหน่วย
เวลา มีหน่วยเป็น cycle per second (cps) หรือ per second (s^{-1}) หรือ
Hertz (Hz)

rad = radian เป็นหน่วยการวัดมุมอีกหน่วยหนึ่ง

1 rad = มุมที่ arc length เท่ากับรัศมีของทรงกลม

$$1 \text{ rad} = 57.2958^\circ$$



$$\text{Angle in degrees} = \text{angle in radian} \cdot (180/\pi)$$

$$\pi = 22/7 = 3.1416$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง λ และ ν :

$$\lambda \nu = \frac{c}{\eta}$$

c = ความเร็วของคลื่นในสุญญากาศ $= 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

η = ดัชนีหักเหของตัวกลางที่คลื่นเคลื่อนที่ผ่าน

η ของอากาศ ~ 1 จะได้

$$\lambda \nu = c \quad \text{หรือ}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง เลขคลื่น (wave number, $\bar{\nu}$), λ และ ν :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu \eta}{c}$$

ในอากาศ $\eta \sim 1$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

พลังงานของแสง

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นอนุภาคเรียกว่า โฟตอน หรือ ควอนตัม ซึ่งโฟตอน 1 อนุภาค มีพลังงานที่แน่นอน ซึ่งจะมีมากหรือน้อย ขึ้นกับความถี่

สมการของพลังค์ (Planck's equation):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

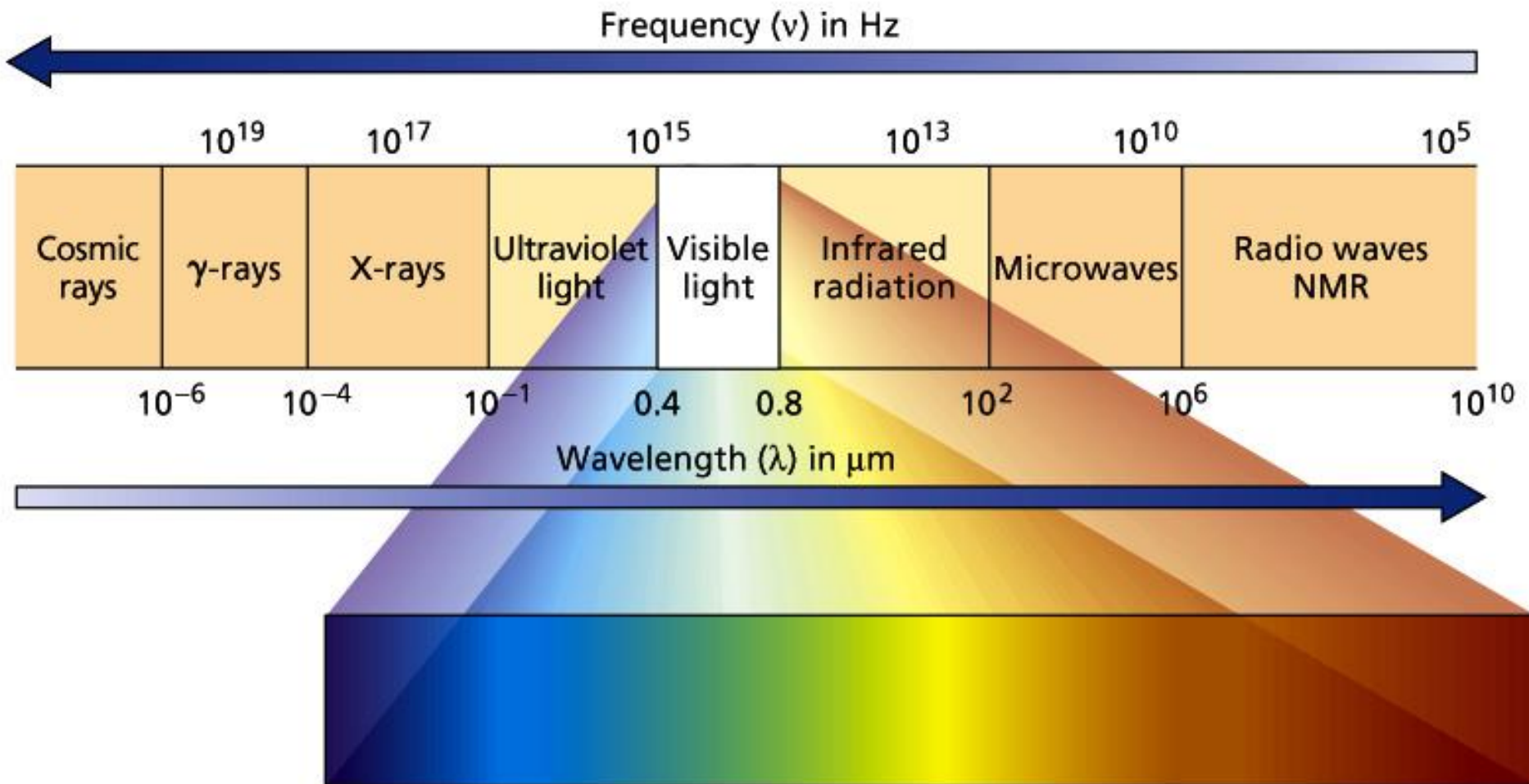
E = พลังงานของ 1 โฟตอน หน่วยเป็น J

h = ค่าคงตัวของพลังค์ (Planck's constant) = 6.626×10^{-34} J.s

สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(Electromagnetic spectrum)

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่นำมาใช้ประโยชน์ทางเคมี มีช่วงคลื่นตั้งแต่รังสีแกมมา (gamma ray, γ -ray) จนถึงคลื่นวิทยุ (radio wave)



แสงสีต่างๆ ในแถบสเปกตรัมของแสงขาว

สเปกตรัม	ความยาวคลื่น (nm)
แสงสีม่วง	400-420
แสงสีคราม - น้ำเงิน	420-490
แสงสีเขียว	580-590
แสงสีเหลือง	590-650
แสงสีแดง (ส้ม)	590-650
แสงสีแดง	650-700

ช่วงคลื่นวิทยุ (Radio-frequency region) :

อยู่ในช่วงความถี่ 3×10^6 ถึง 3×10^{10} Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 1 m ถึง 1 cm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานในช่วง 10^{-3} ถึง 10 J mol⁻¹ เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสปิน (spin) ของนิวเคลียส (nucleus) หรืออิเล็กตรอน (electron) แล้วเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ที่เหมาะสม

เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

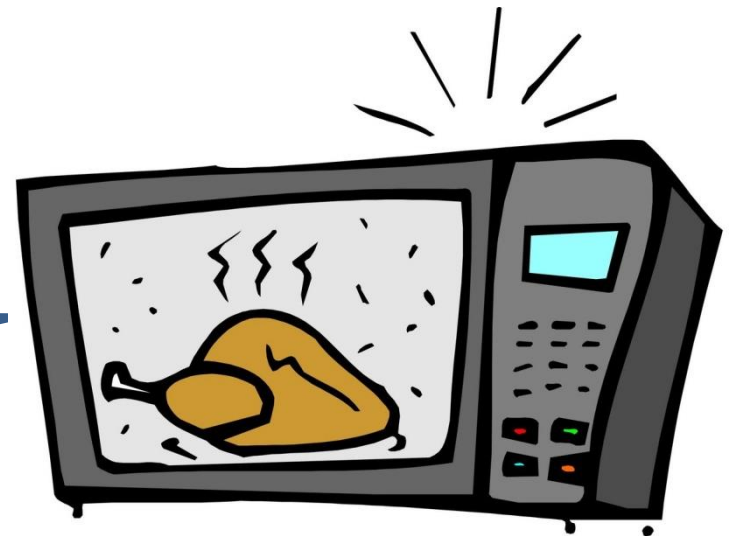
- nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy
- electron spin resonance (ESR) spectroscopy

ช่วงคลื่นไมโครเวฟ (Microwave region) :

อยู่ในช่วงความถี่ 3×10^{10} ถึง 3×10^{12} Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 1 cm ถึง 100 μm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดจากการหมุน (rotation) ของโมเลกุล ความแตกต่างของระดับพลังงานของการหมุนอยู่ในช่วง 10^2 J mol^{-1} การหมุนของโมเลกุล จะเกิดสนามไฟฟ้า (electric field) ที่เกิดอันตรกิริยากับส่วนที่เป็นสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ และให้ไมโครเวฟสเปกตรัมออกมา

เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- microwave spectroscopy



ช่วงคลื่นอินฟราเรด (Infrared region) :

อยู่ในช่วงความถี่ 3×10^{12} ถึง 3×10^{14} Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ $100 \mu\text{m}$ ถึง $1 \mu\text{m}$ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกี่ยวข้องเกิดจากการสั่น (vibration) ของโมเลกุล ความแตกต่างของระดับพลังงานของการสั่นอยู่ในช่วง 10^4 J mol^{-1}

เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- Infrared (IR) spectroscopy
- Raman spectroscopy

ช่วงคลื่นวิสิเบิลและอัลตราไวโอเลต (Visible and Ultraviolet region) :
อยู่ในช่วงความถี่ 3×10^{14} ถึง 3×10^{16} Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ $1 \mu\text{m}$
ถึง 10 mm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกี่ยวข้องเกิดจากการเปลี่ยนระดับ
พลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งความแตกต่างของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอก
สุด มีค่าประมาณ 100 kJ mol^{-1}

เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- UV-Visible spectroscopy

ช่วงคลื่นรังสีเอกซ์ (X-ray region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$ Hz

เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- X-ray diffractometry

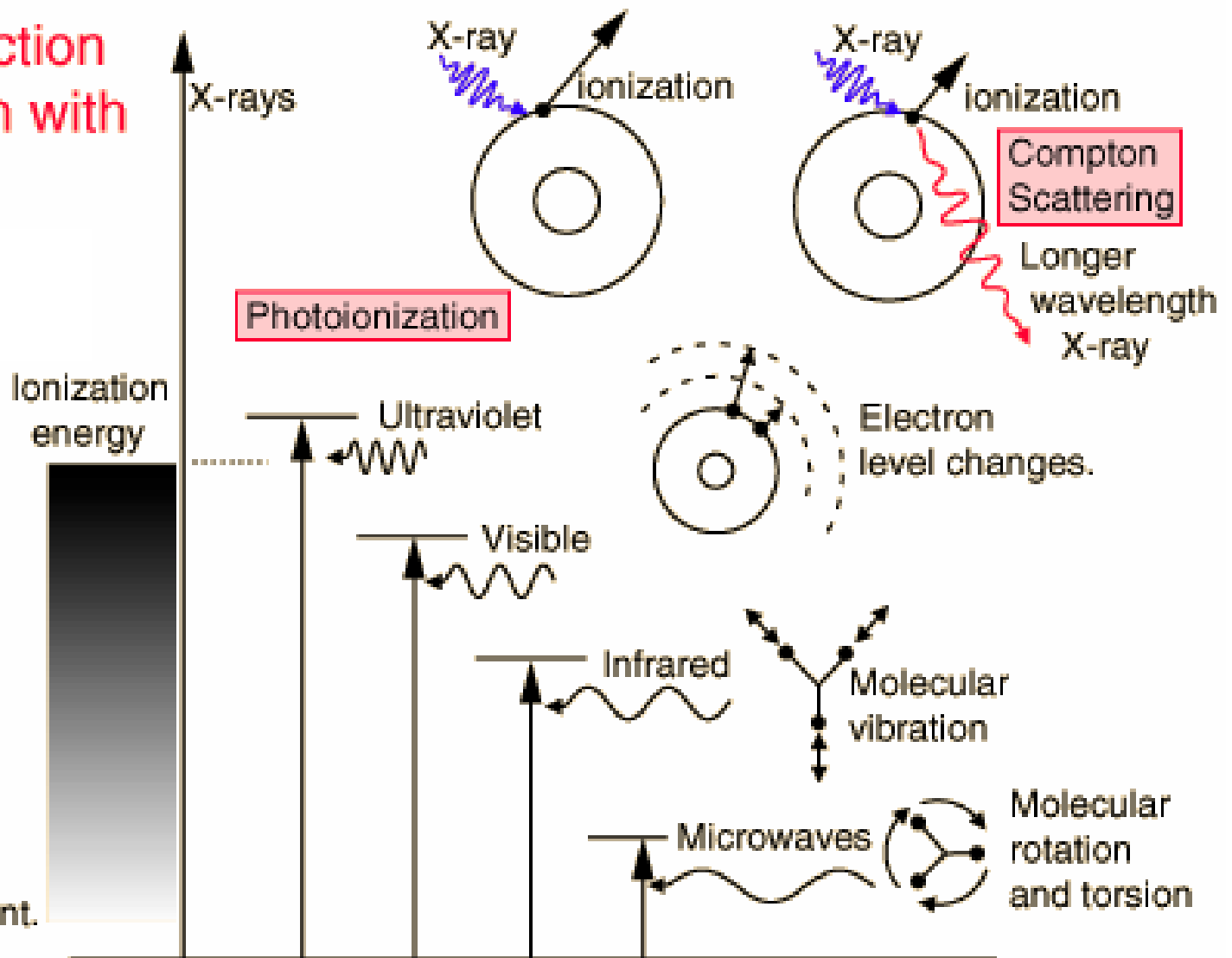
ช่วงคลื่นรังสีแกมมา (γ -ray region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$ Hz

The interaction of radiation with matter.

Large number of available energy states, strongly absorbed.

Small number of available states, almost transparent.



แผนภาพแสดงอันตรกิริยาระหว่างสารกับกลุ่มของโฟตอน

ที่มา <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/molspecon.html>.

ทบทวน - สมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation)

สมบัติที่เป็นคลื่น

$$\lambda \nu = c$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

สมบัติที่เป็นอนุภาค

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

c = ความเร็วของคลื่นในสุญญากาศ = $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

h = ค่าคงตัวของพลังค์ (Planck's constant) = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

หรือ $1.58 \times 10^{-34} \text{ cal.s}$

ตัวอย่างที่ 1 จงหาความถี่ (Hz) ของคลื่นที่เคลื่อนที่ในอากาศที่มีความยาวคลื่นหนึ่งรอบเท่ากับ 5 cm (ตอบ $\nu = 6 \times 10^3$ MHz)

ตัวอย่างที่ 2 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีเลขคลื่น $3.125 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ จงหาความถี่ (Hz) และความยาวคลื่น (nm) (ตอบ $\nu = 9.375 \times 10^{14}$ Hz และ $\lambda = 320 \text{ nm}$)

ตัวอย่างที่ 3 จงคำนวณหาพลังงานในหน่วย J ของรังสีวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่น 600 nm (ตอบ $E = 3.31 \times 10^{-19}$ J)

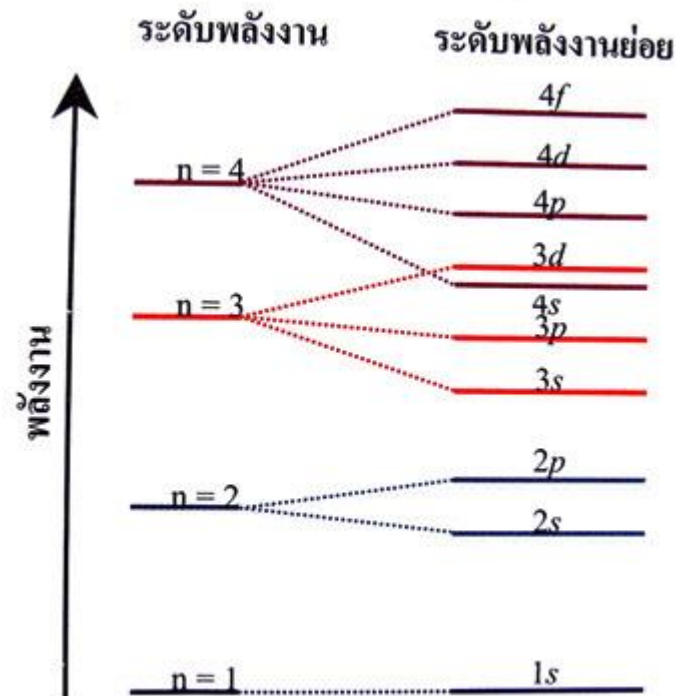
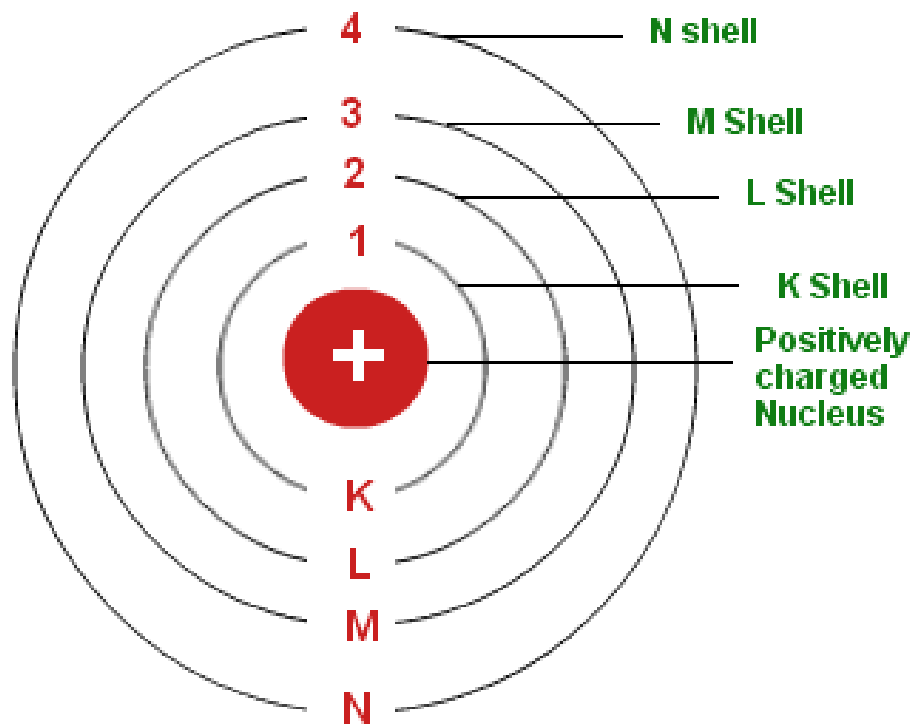
ตัวอย่างที่ 4 จงหาพลังงาน (J) และความถี่ (Hz)'ของรังสีที่มีความยาวคลื่น 7 Å (ตอบ $\nu = 4.286 \times 10^{17}$ Hz และ $E = 2.84 \times 10^{-16}$ J)

Home work

จงคำนวณค่าพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านอากาศ ดังต่อไปนี้
และเรียงค่าพลังงานดังกล่าวจากค่าน้อยไปหามาก

1. ความถี่ 200 Hz
2. ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร
3. เลขคลื่น 800 ต่อเมตร

ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน



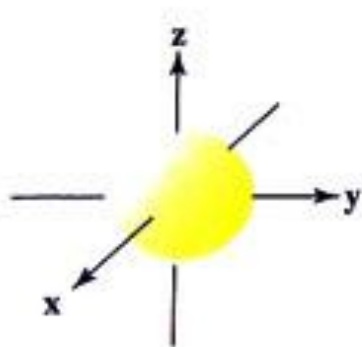
แผนภาพระดับพลังงานของอะตอม
ที่มีหลายอิเล็กตรอน

ระดับพลังงานย่อย s มี 1 ออร์บิทัล
ระดับพลังงานย่อย p มี 3 ออร์บิทัล
ระดับพลังงานย่อย d มี 5 ออร์บิทัล
ระดับพลังงานย่อย f มี 7 ออร์บิทัล

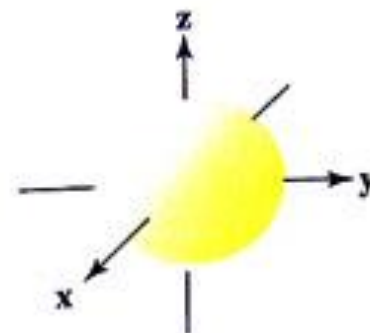
ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

ระดับพลังงาน หรือวง	ระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุด ในระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุด ในระดับพลังงานหรือวง ($2n^2$)
n = 1 (K)	s	2	2
n = 2 (L)	s	2	8
	p	6	
n = 3 (M)	s	2	18
	p	6	
	d	10	
n = 4 (N)	s	2	32
	p	6	
	d	10	
	f	14	

s ออร์บิทัล

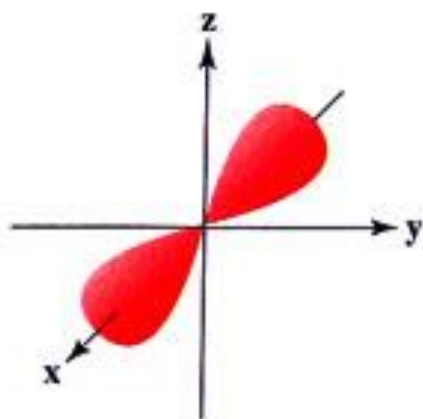


1s ออร์บิทัล

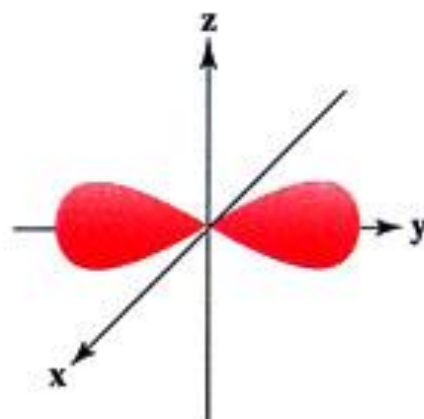


2s ออร์บิทัล

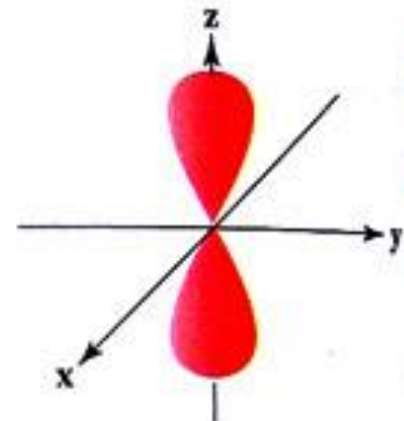
p ออร์บิทัล



p_x ออร์บิทัล

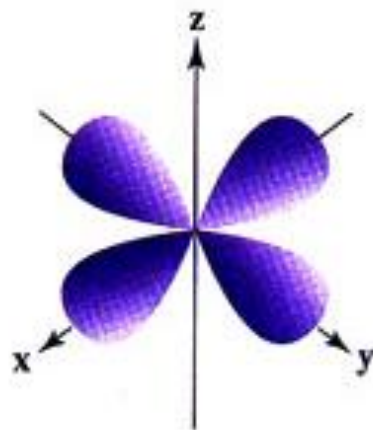


p_y ออร์บิทัล

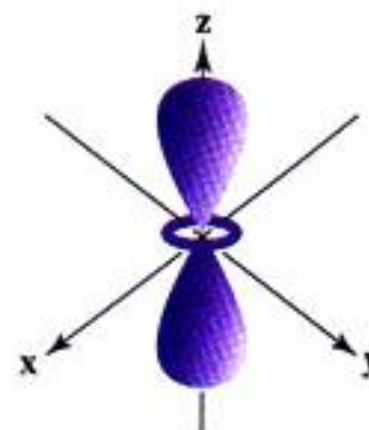


p_z ออร์บิทัล

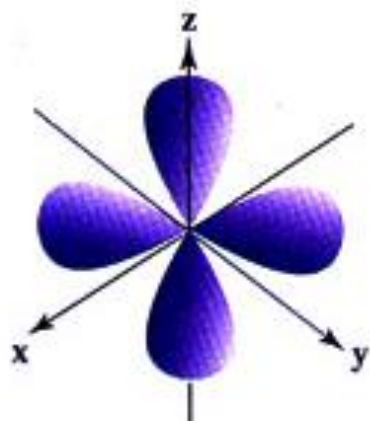
d ออร์บิทัล



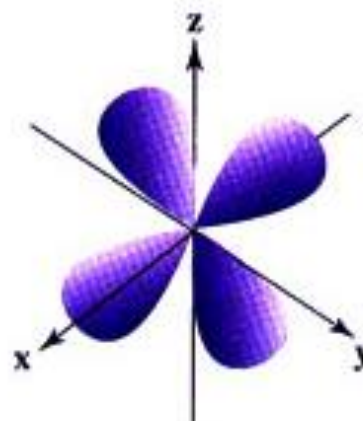
$d_{x^2-y^2}$ ออร์บิทัล



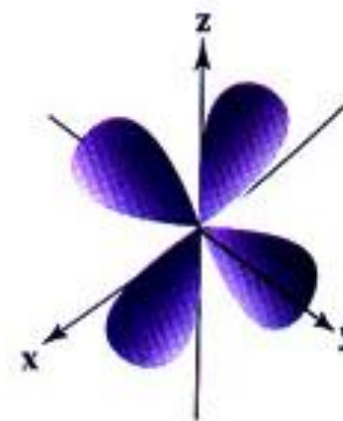
d_{z^2} ออร์บิทัล



d_{xy} ออร์บิทัล



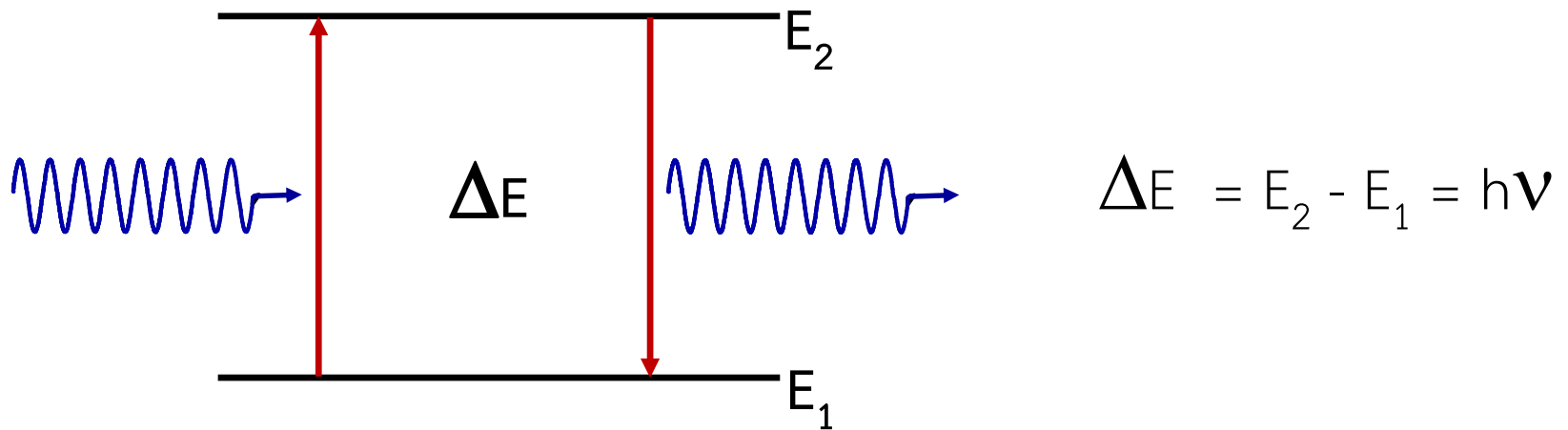
d_{yz} ออร์บิทัล



d_{xz} ออร์บิทัล

การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

โมเลกุลของสารใดๆ ประกอบด้วยหลายระดับพลังงานหรือเรียกว่าพลังงานมีลักษณะเป็น “quantize” โดยโมเลกุลแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานต่างกันออกไป



การเกิดทรานสิชันระหว่างระดับพลังงานสองระดับพลังงานสามารถเกิดได้เมื่อระบบมีการดูดพลังงาน (absorption) หรือคายพลังงาน (emission) ที่มีค่าเท่ากับ

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

โดย Max Planck อธิบายว่าการดูดหรือคายพลังงานจะอยู่ในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

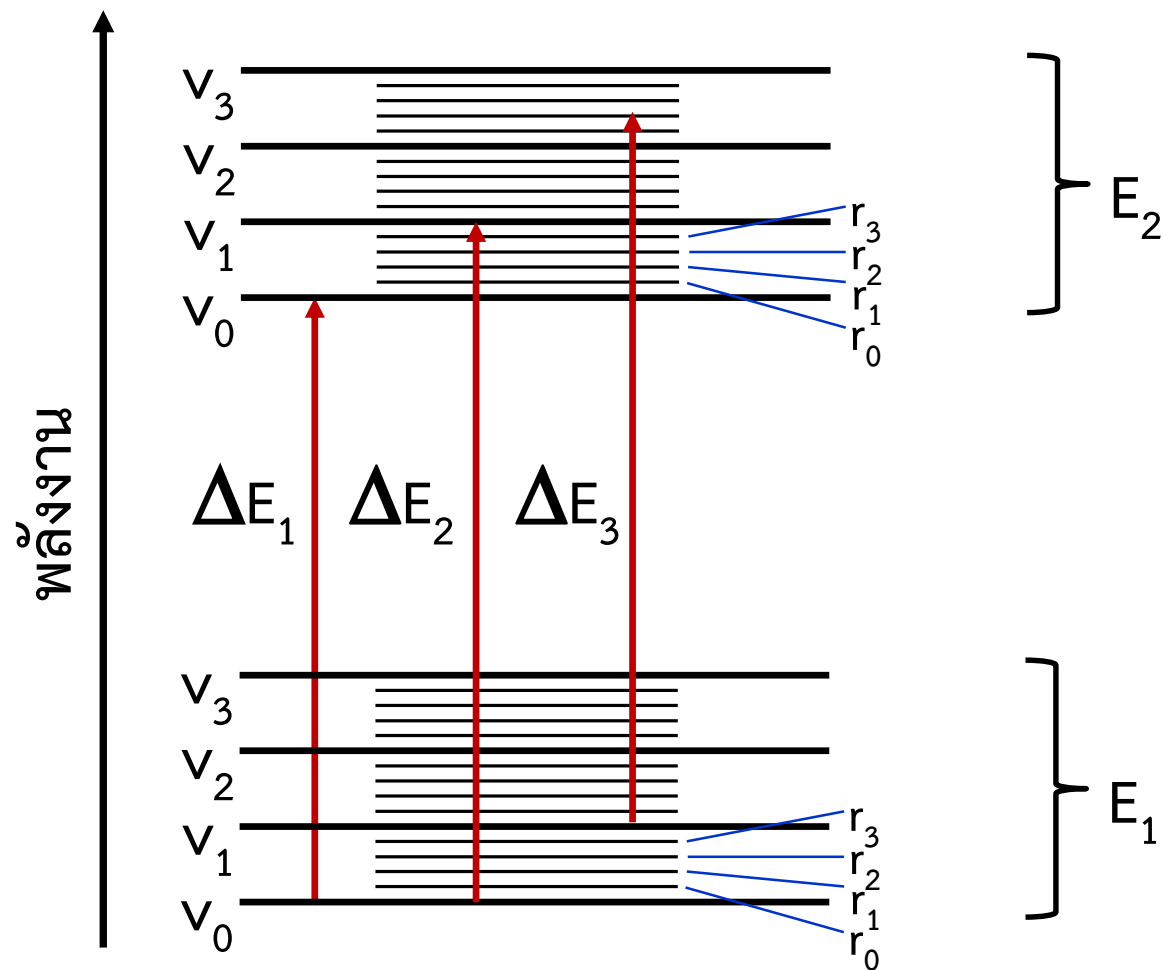
$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\Delta E = h\nu$$

ดังนั้น จะได้ว่า $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$

เมื่อผ่านรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในสาร โมเลกุลหรือไอออนของสารที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำหรือในสถานะพื้น (ground state) จะเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าหรือสถานะเร้า (excited state) การเปลี่ยนแปลงนี้อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) การเปลี่ยนระดับพลังงานการหมุน (rotational transition) และการเปลี่ยนระดับพลังงานการสั่น (vibration transition) ของโมเลกุล

พลังงานทั้งหมดของโมเลกุล: $E_{\text{total}} = E_{\text{elect}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$



แผนภาพแสดงระดับพลังงานแบบ electronic, vibrational และ rotational ของโมเลกุล

Rotational transition: เนื่องจากโมเลกุลหมุนรอบแกนต่างๆ ด้วยพลังงานของการหมุนที่ระดับพลังงานแน่นอนหลายระดับ ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงในช่วงไมโครเวฟ โมเลกุลจะมีระดับพลังงานของการหมุนสูงขึ้น

Vibrational transition: เนื่องจากโมเลกุลไม่อยู่นิ่ง แต่ละอะตอมที่ประกอบเป็นโมเลกุลจะสั่นตลอดเวลาและเกิดที่ระดับพลังงานแน่นอน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรด แล้วถูกเปลี่ยนระดับพลังงานมาเป็นระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้น

Electronic transition: เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลนั้นๆ โดยเกิดการร้าวหรือกระตุ้น และทำให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่งไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม การทรานสิชันของอิเล็กตรอนในโมเลกุลทุกครั้งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นและการหมุนด้วย

กฎการดูถูกสิ้นแสง



August Beer (physicist, chemist and mathematician)

Born: July 31, 1825, Trier, Germany

Died: November 18, 1863, Bonn, Germany



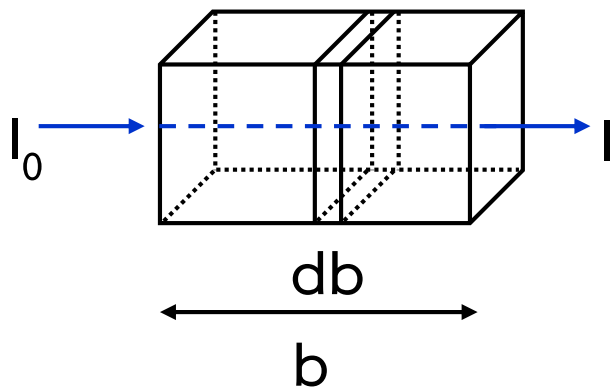
Johann Heinrich Lambert (mathematician, physicist, philosopher and astronomer)

Born: August 26, 1728, Mulhouse, France

Died: September 25, 1777, Berlin, Germany

กฎการดูดกลืนแสง

กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) กล่าวว่า “แสงที่มีความยาวคลื่นเดียว ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสง แต่จะขึ้นอยู่กับความหนาของตัวกลาง” ดังนั้นตัวกลางชนิดเดียวกันที่มีความหนาเท่ากัน จะดูดกลืนพลังงานแสงได้เท่ากัน



I_0 = ความเข้มแสงเมื่อเริ่มตกกระทบสาร ($b = 0$)

I = ความเข้มแสงหลังผ่านสารตัวกลาง

b = ความหนาของตัวกลาง

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของตัวกลางและ

การดูดกลืนแสงเป็นดังสมการ

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.303} b$$

เมื่อ k คือค่าคงตัวปฏิกิริยา (proportional constant)

กฎของเบียร์ (Beer's law) กล่าวว่า “อัตราการลดลงของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร”

$$A = \epsilon bc$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย g dm^{-3} หรือ mol L^{-1} หรือ molar

กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law): ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความหนาของสารละลายตัวกลาง

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย g dm^{-3} หรือ mol L^{-1} หรือ molar

ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance, T): $T = \frac{I}{I_0}$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

จะได้

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

ทบทวน - กฎของเบียร์ แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

T = ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance)

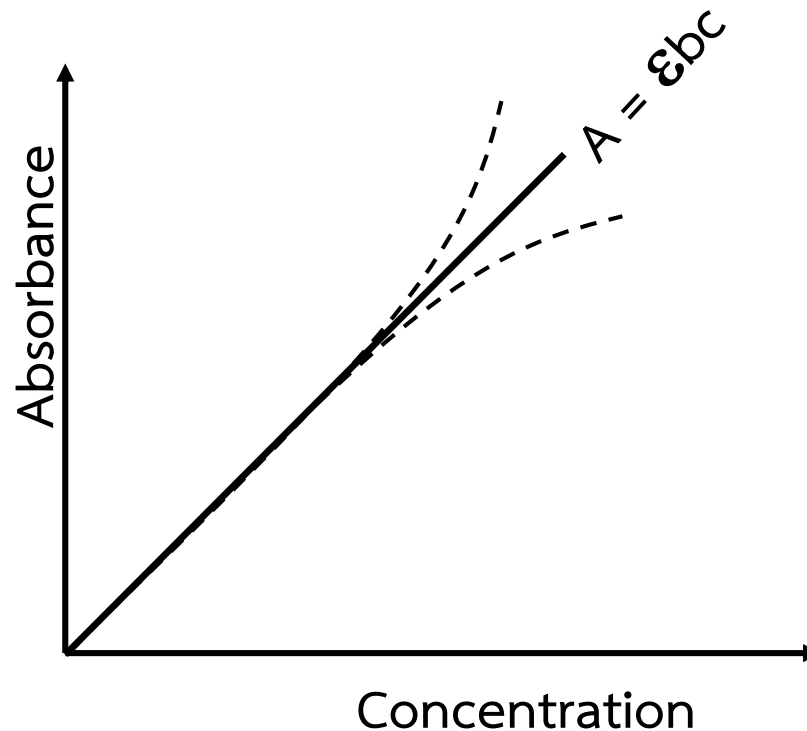
ϵ = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย g dm^{-3} หรือ mol L^{-1} หรือ molar

b = ความหนาของตัวกลาง (cm)

ข้อจำกัดในการใช้กฎของ Beer-Lambert

กฎของ Beer-Lambert จะใช้ไม่ได้เมื่อ ค่า Absorbance ที่วัดได้ ไม่เป็น ปรากฏ โดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Absorbance กับ ความเข้มข้น จะไม่ได้เส้นตรง



สาเหตุการเบี่ยงเบนจากกฎของ Beer-Lambert

อาจเกิดจาก:

- **สมดุลเคมี** การเปลี่ยนแปลงสมดุล ทำให้ความเข้มข้นของสารในระบบเปลี่ยน
- **ความเข้มข้น** กฎของ Beer-Lambert จะใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ
- **อุณหภูมิ** บางปฏิกิริยาสมดุลเคมีเปลี่ยน เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน
- **ตัวทำละลาย** บางชนิดอาจดูดกลืนแสงในช่วง UV-Vis

ตัวอย่างโจทย์

1. สารละลายชนิดหนึ่ง ดูดกลืนแสงร้อยละ 40 ที่ความยาวคลื่น 200 nm สารละลายนี้ใช้สารอินทรีย์ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 400 g mol^{-1} หนัก 0.1 mg ละลายในเฮกเซน 15 cm^3 ในการวัดการดูดกลืนแสงใช้เซลล์ที่มีความหนา 1 cm จงคำนวณหาค่า molar absorptivity ของสารละลายนี้ (ตอบ $\epsilon = 13259 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
2. สารละลายชนิดหนึ่งวัดค่า absorbance ได้ 0.8 จงหา %T (ตอบ 15.84%)

Home work

สารละลายชนิดหนึ่งมีความเข้มข้น เท่ากับ 0.0010 โมลาร์ จากการทดลอง โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปี พบว่า สารละลายดังกล่าวมีค่า Transmission เท่ากับ 0.10 และความกว้างของเซลล์ เท่ากับ 10 มิลลิเมตร จงหาค่า Absorbance และค่า molar absorptivity ของสารละลายนี้

2. เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy)

โมเลกุลที่ดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (การทรานซิชัน) ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม พลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นหรือความถี่ของคลื่นแสงนั้น

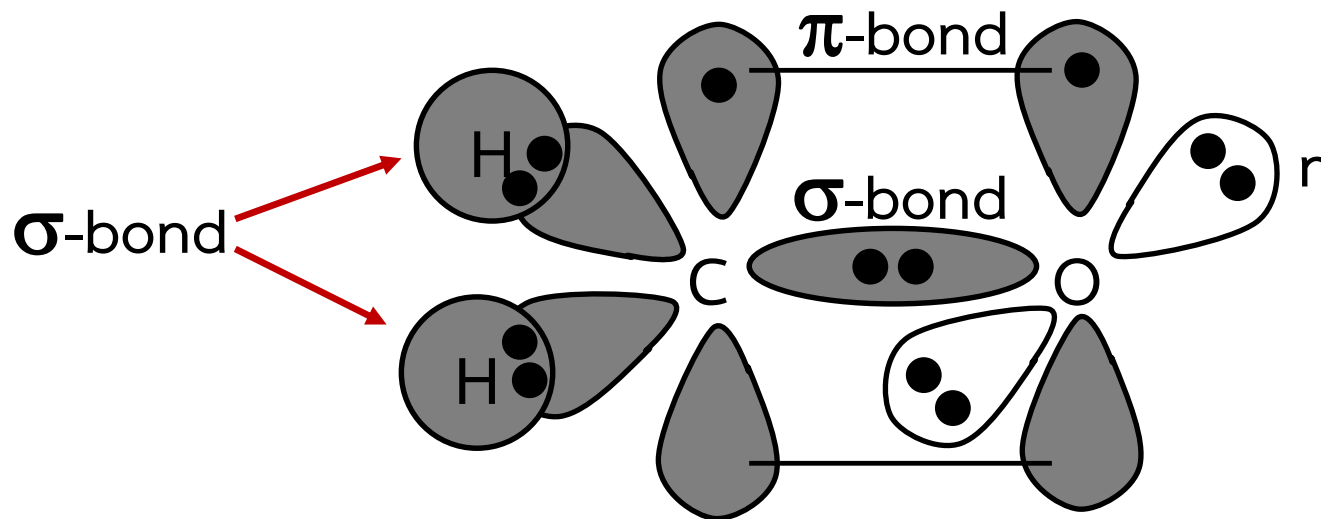
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง UV-VIS มีช่วงความยาวคลื่นคือ

1. รังสี Ultraviolet มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 200 – 400 nm
2. รังสี Visible มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 400 – 800 nm

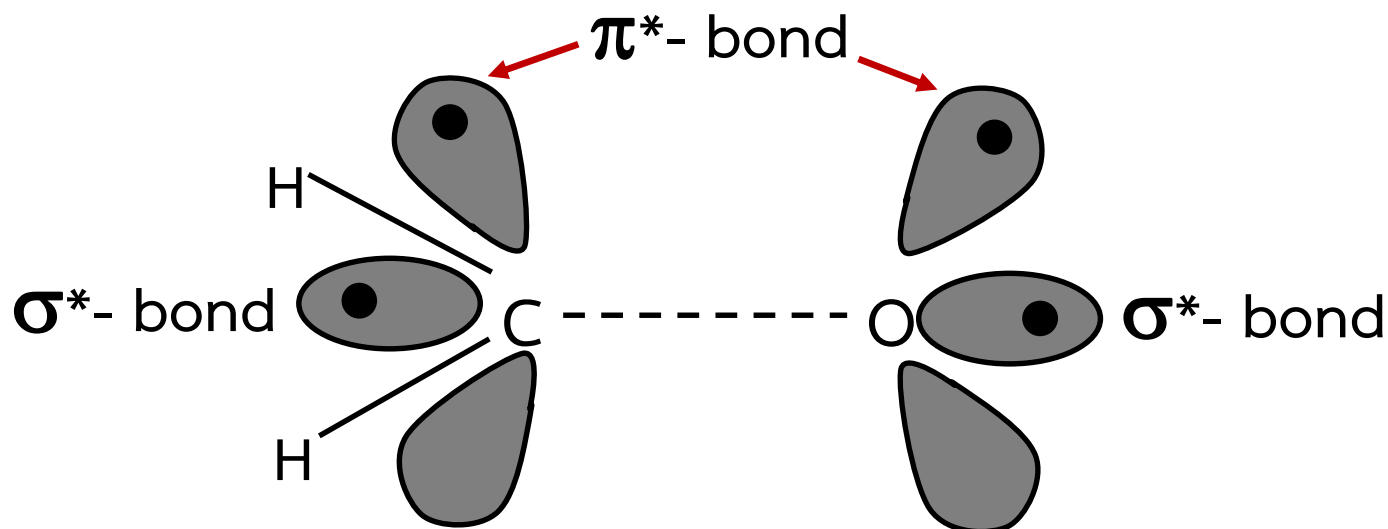
หลักการดูดกลืนรังสี UV ของสารอินทรีย์

เมื่อสารดูดกลืนรังสี UV เข้าไปจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงกว่าเดิม อิเล็กตรอนเหล่านี้ เป็นอิเล็กตรอนวงนอกสุดที่หลุดได้ง่าย แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่

1. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะซิกมา (σ)
2. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะไพ (π)
3. อิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (n)



ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะของฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O)



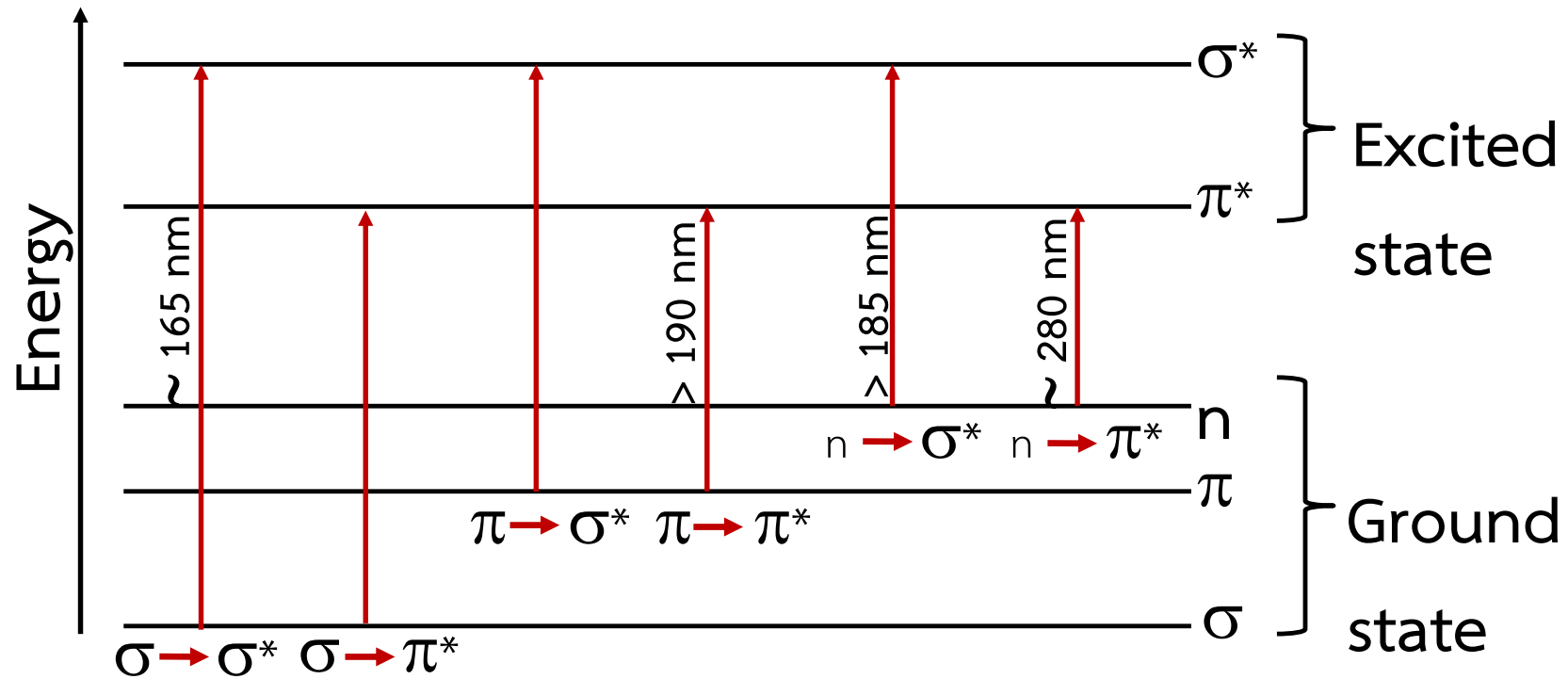
ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะของฟอร์มัลดีไฮด์

ลำดับของระดับพลังงาน:

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

เมื่ออิเล็กตรอนวงนอกได้รับพลังงานจากรังสี UV จะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงาน จากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดและมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecular orbital หรือ HOMO) ไปสู่ออร์บิทัลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO)

พลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับมีค่าเท่ากับ: $E = h\nu = hc/\lambda$



การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

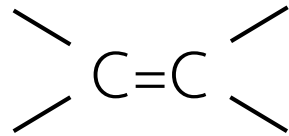
ตัวอย่างการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกสุดของสารอินทรีย์บางชนิด

สารประกอบ	การทรานซิชัน
-C=C-	$\pi \longrightarrow \pi^*$
-C=C-C=C-	$\pi \longrightarrow \pi^*$
C=O (O มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
C=N (N มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
C=S (S มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
CH ₃ Cl (Cl มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
R-OH (O มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
R-NH ₂ (N มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
สารประกอบแอลเคน	$\sigma \longrightarrow \sigma^*$

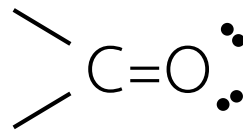
pi-electron functions and hetero atoms having non-bonding valence-shell electron pairs $\longrightarrow$ chromophore.

โครโมฟอร์ (Chromophore): สารอินทรีย์ที่มีหมู่แทนที่ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated functional group) ที่สามารถดูดกลืนแสงช่วง UV-Vis ได้ มีด้วยกัน 3 แบบ

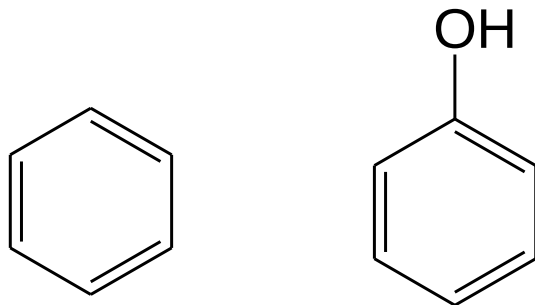
1. โครโมฟอร์ที่มี **multiple bond** ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น



2. โครโมฟอร์ที่มี **multiple bond** ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น



3. โครโมฟอร์ที่มี **benzene ring** ได้แก่สารประกอบพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น



สเปกโทรโฟโตเมทรี

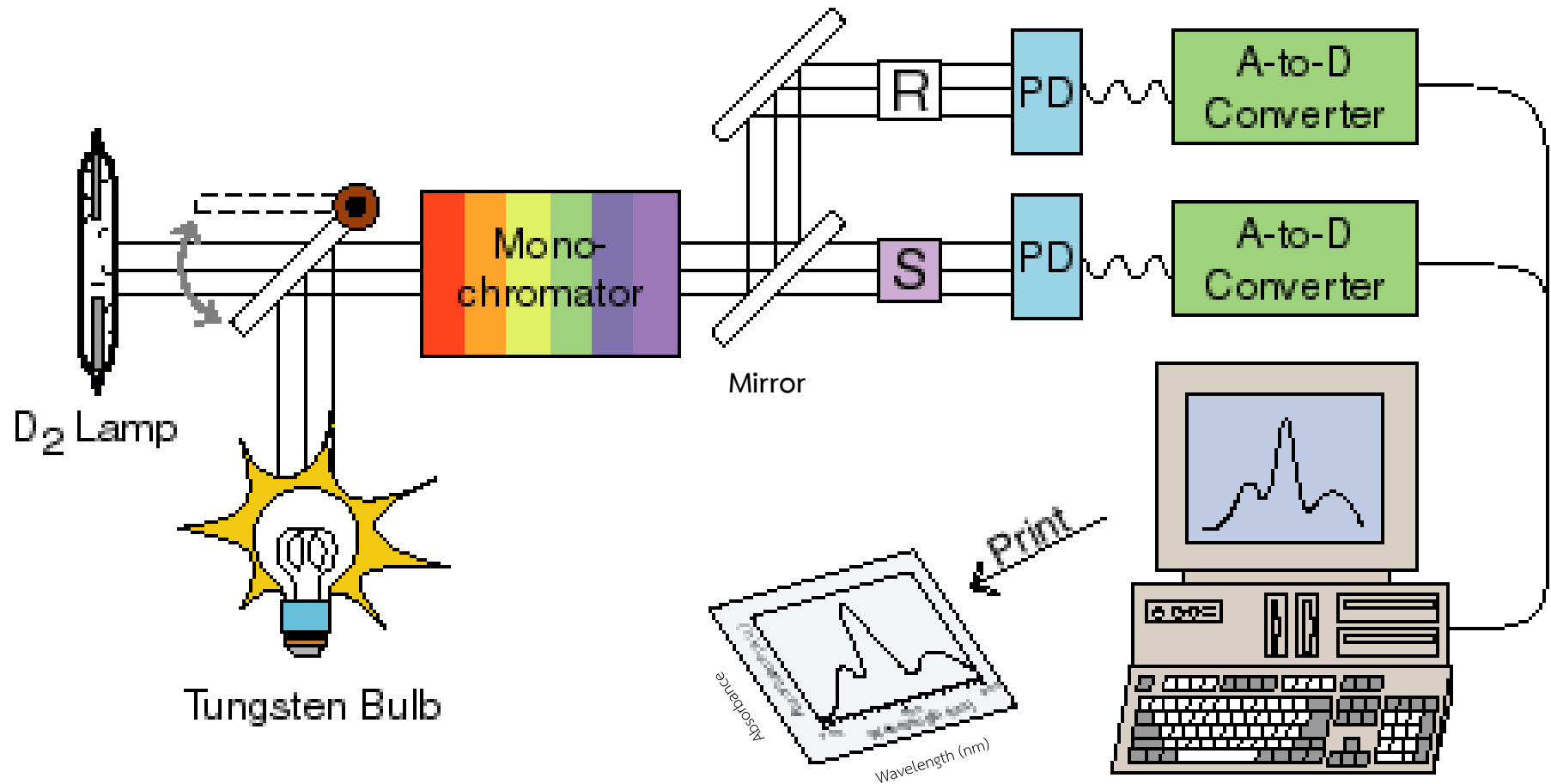
การวัดการดูดกลืนคลื่นแสงและการปล่อยคลื่นแสงจะใช้เครื่องมือวัดสมบัติทางแสงหรือที่เรียกว่าสเปกโตรมิเตอร์หรือสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งมีหลายชนิด แต่ละชนิดจะมีส่วนประกอบพื้นฐานที่เหมือนกัน แต่การจัดวางส่วนประกอบอาจจะแตกต่างกัน ซึ่งประกอบด้วย

1. แหล่งกำเนิดคลื่นแสง (source) ที่มีพลังงาน (ความถี่) คงที่
2. อุปกรณ์เลือกความยาวคลื่น (monochromator) ที่ทำหน้าที่แยกแสงออกมาเป็นความยาวคลื่นต่างๆ จากคลื่นแสงประเภท polychromatic radiation ออกเป็น monochromatic radiation
3. ภาชนะใส่ตัวอย่าง (sample container) เป็นภาชนะโปร่งแสงสำหรับใส่สารที่วิเคราะห์
4. ส่วนตรวจวัดสัญญาณ (detector) ระบบอ่านสัญญาณเพื่อให้สัญญาณที่ขยายแล้ว ออกมาอยู่ในรูปที่ผู้ใช้สามารถนำค่ามาใช้ต่อได้

3. ส่วนประกอบของเครื่อง UV-VIS Spectrometer



องค์ประกอบสำคัญของเครื่อง UV-Vis Spectrometer



<http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm467/bioanalytical/spectroscopy/absflr.html>

1. แหล่งกำเนิดแสง

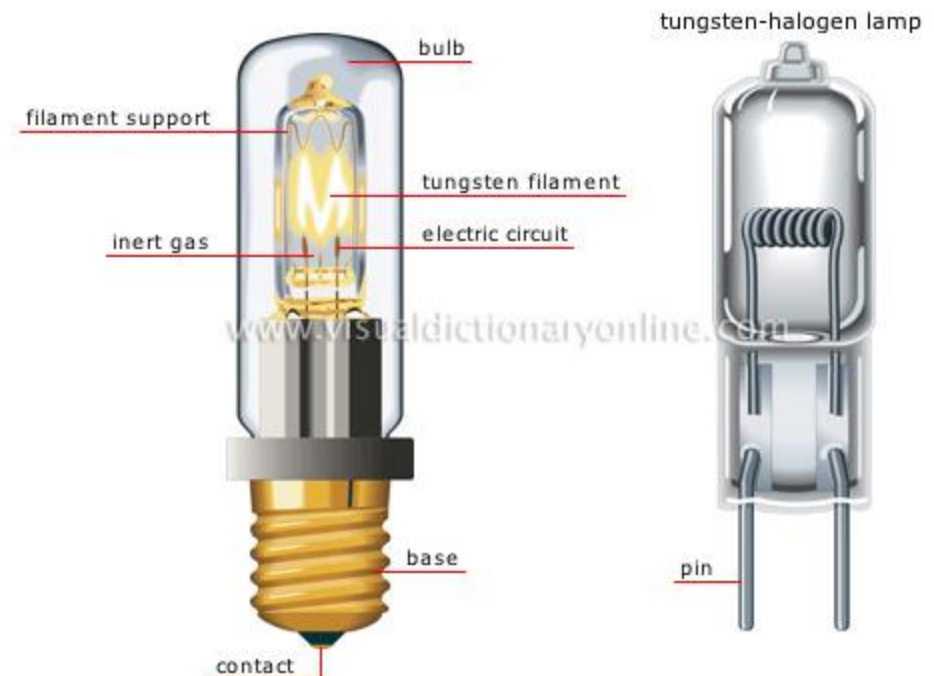
- Deuterium หรือ hydrogen lamp ซึ่งให้กำเนิดแสงทั้งช่วง UV (λ 160-400 nm) และ visible (λ 400-800 nm)
- Tungsten filament lamp หรือ tungsten/halogen lamp ให้กำเนิดแสงในช่วง visible (λ 350-2500 nm)

Halogen: F_2 Cl_2 Br_2 I_2



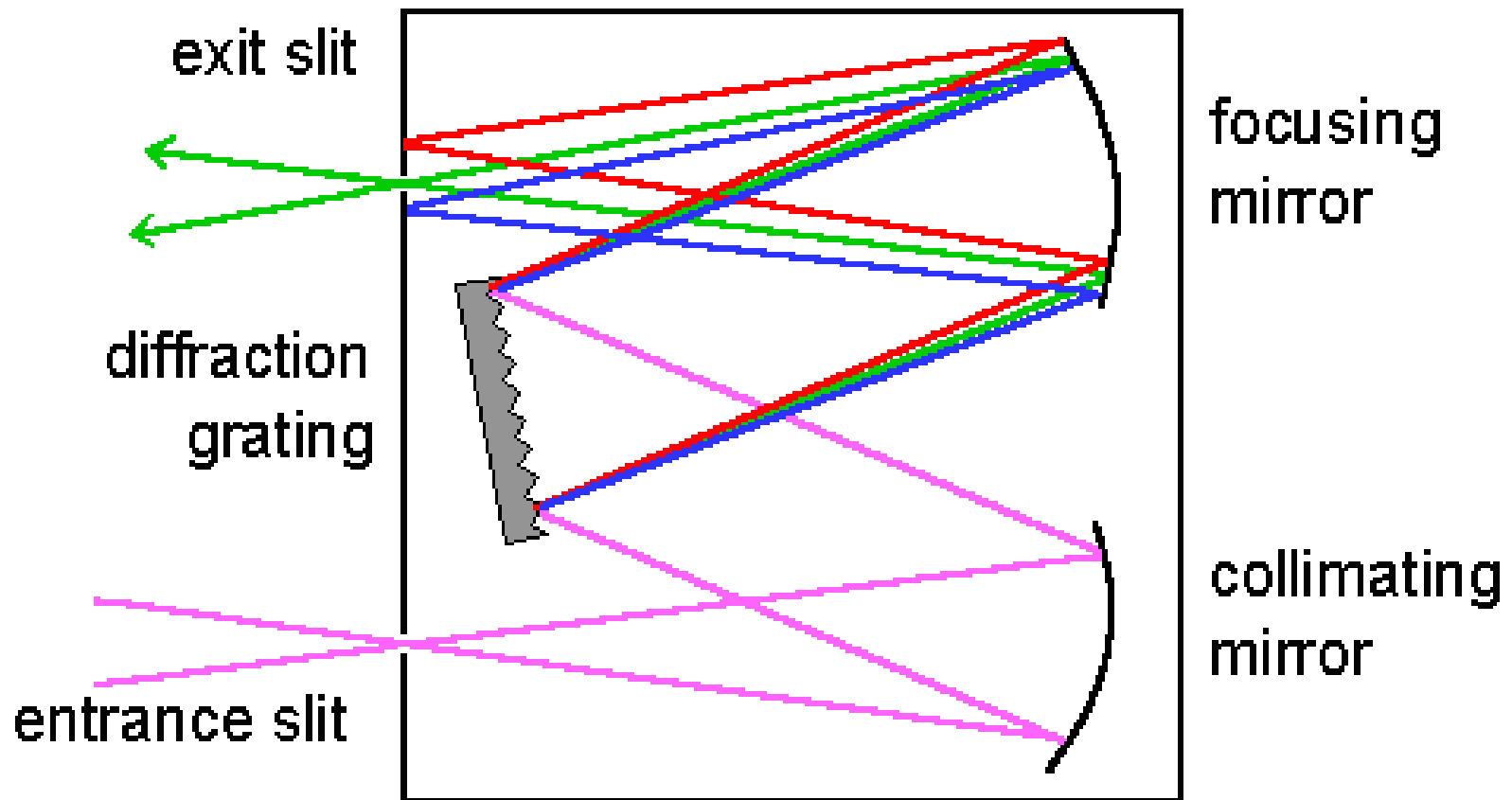
Deuterium lamp

<http://www.safir.be/D2%20-%20Lamps%20description.htm>

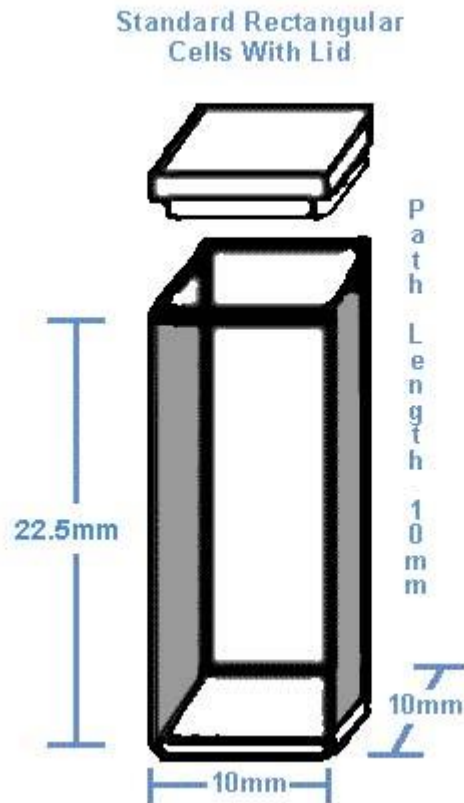


Tungsten lamp

2. Monochromator (Wavelength Selector) ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วย grating หรือ prism จากนั้นแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ต้องการเท่านั้นจะออกจาก monochromator โดยผ่านทาง exit slit.



3. Sample container (Cuvette) เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยจะต้องมีลักษณะโปร่งแสง การวิเคราะห์ในช่วง UV วัสดุที่นิยมใช้ได้แก่ Quartz หรือ fused silica และการวิเคราะห์ช่วง Visible วัสดุที่เป็น silicate glasses

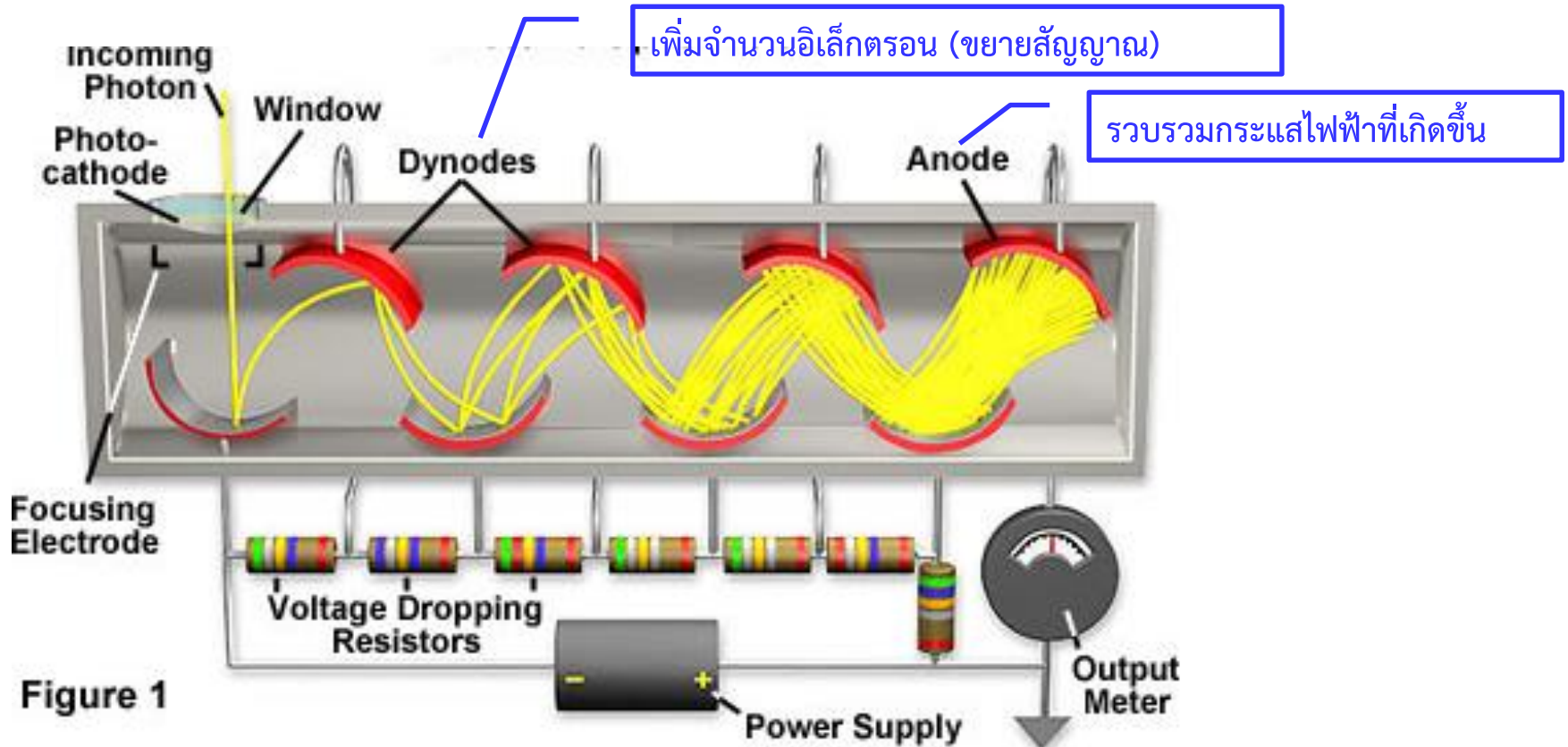


http://www.labshops.com/shop/product_info.php?products_id=301&osCsid=37cdeec13c67639692eedab3f81c5491

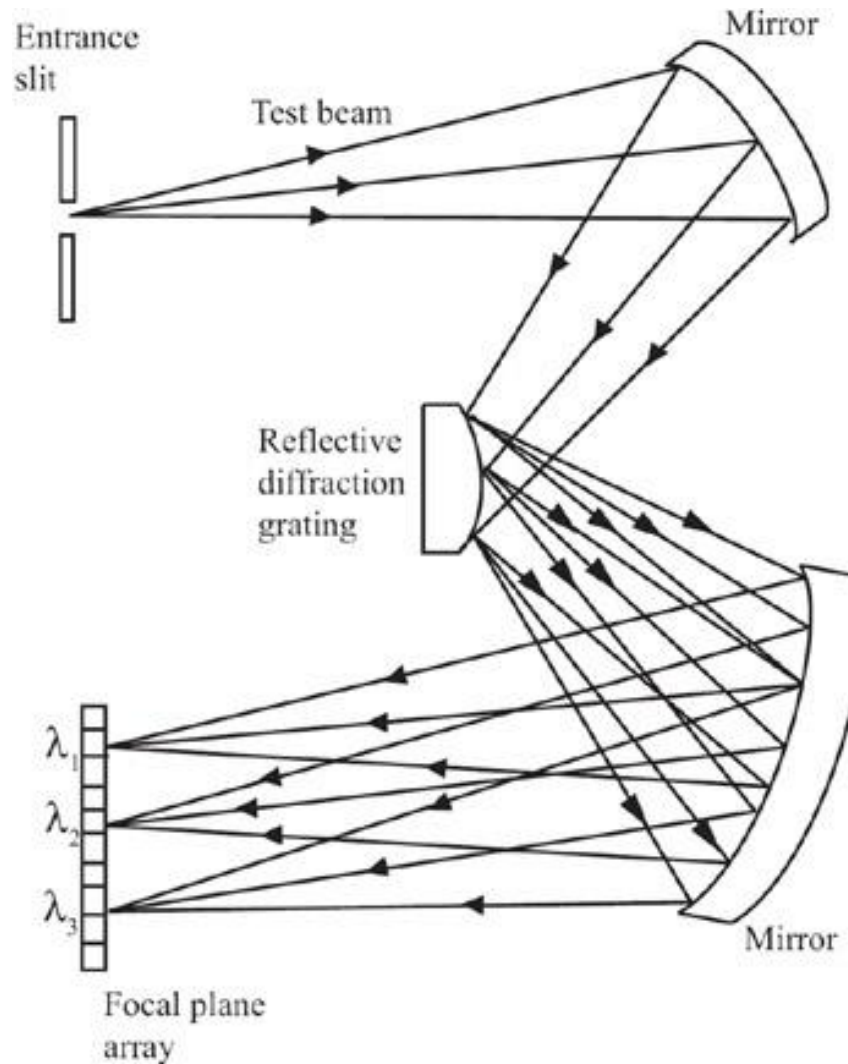
<http://www.ussolid.com/10-quartz-cuvette.html>

4. **Detector** เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมา โดย detector ที่ใช้มีหลายชนิด ได้แก่

4.1 **Photomultiplier tube** เป็น detector ที่ไวต่อแสงทั้งในช่วง UV และ visible โดยสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำๆ ได้ดี ในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร

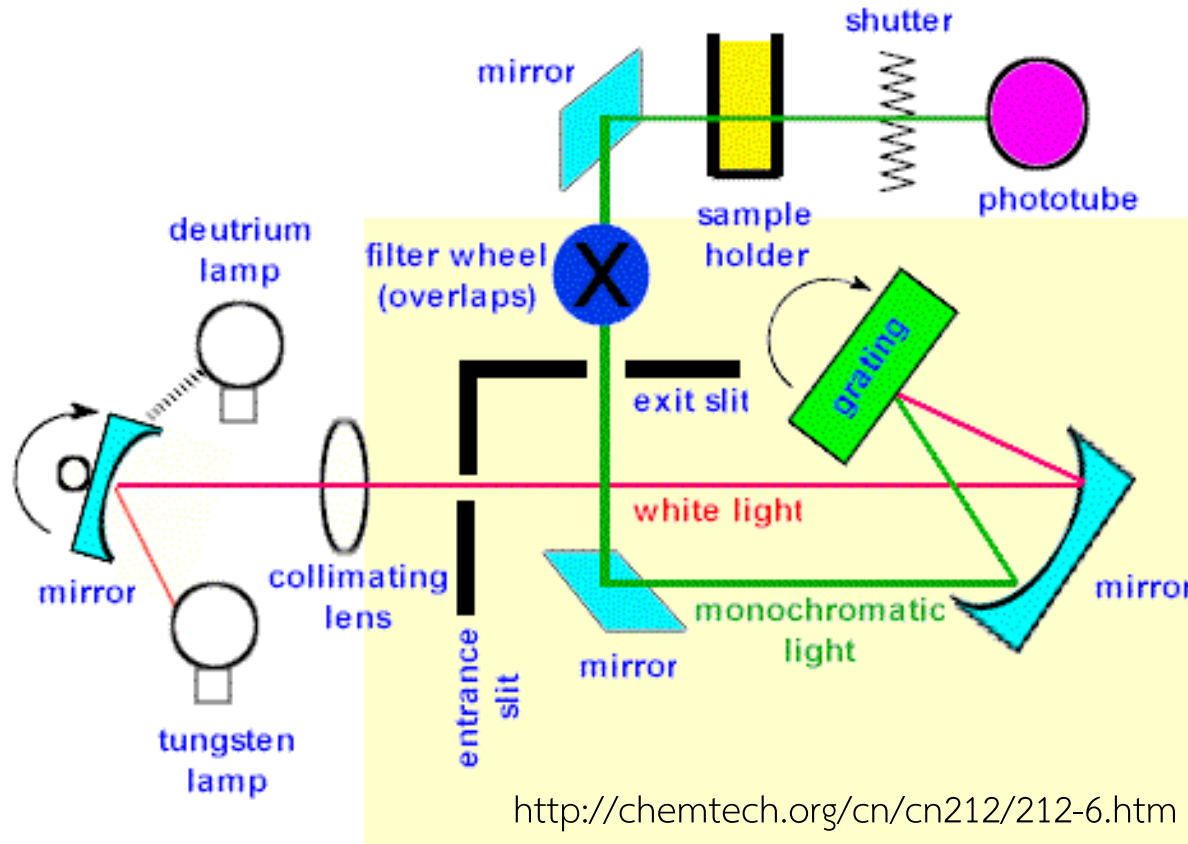


4.2 Photodiode array detector เป็น multichannel detector ที่สามารถตรวจวัดหลายความยาวคลื่นของแสงได้ในเวลาเดียวกัน มีราคาถูกและตรวจวัดคลื่นแสงได้ตั้งแต่ช่วง 190-1100 นาโนเมตร



แบบต่าง ๆ ของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

1. UV-Vis spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว



ข้อดี

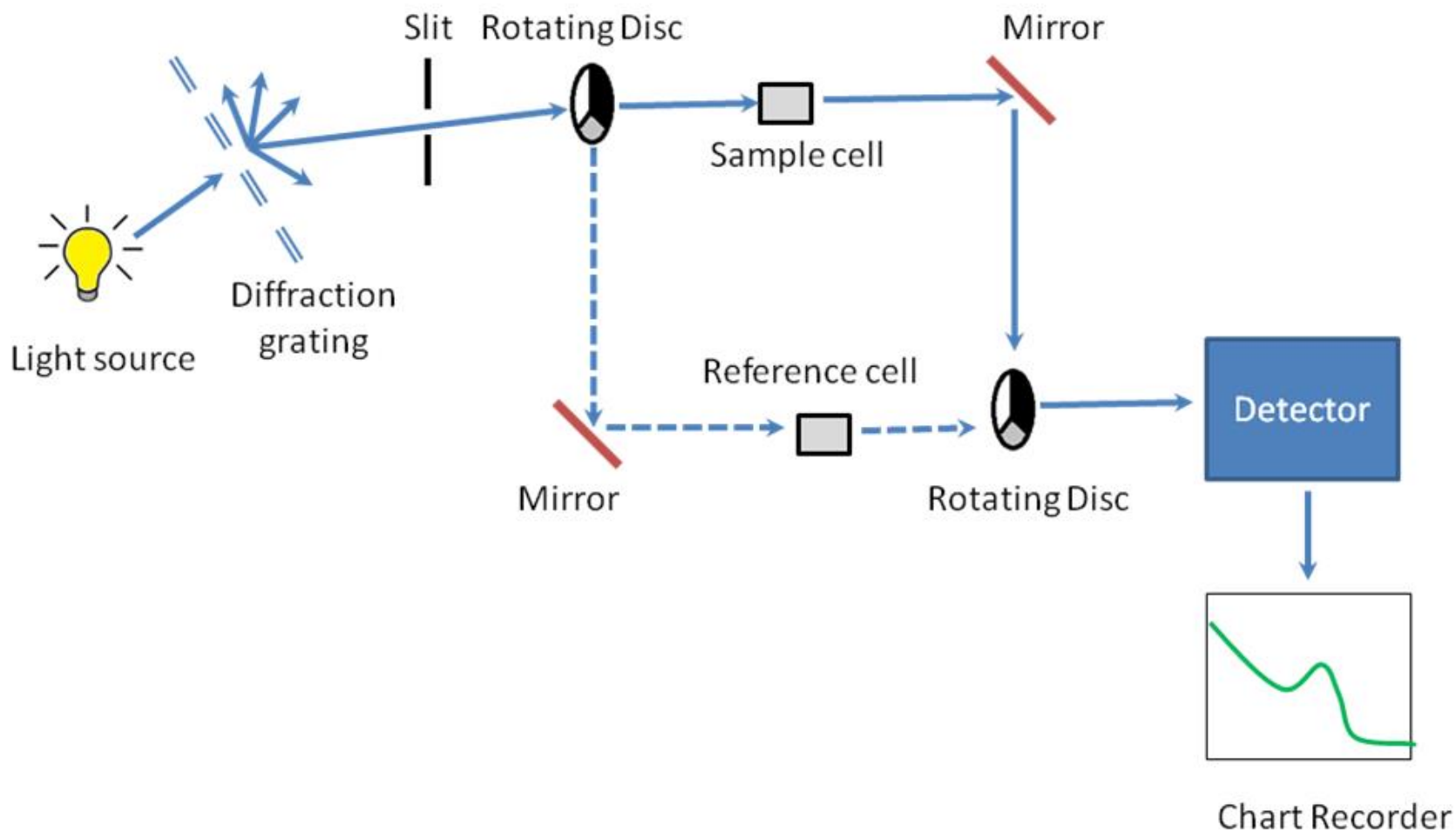
- เลือกความยาวคลื่นที่จะวัดได้ง่าย
- ราคาถูก

ข้อเสีย

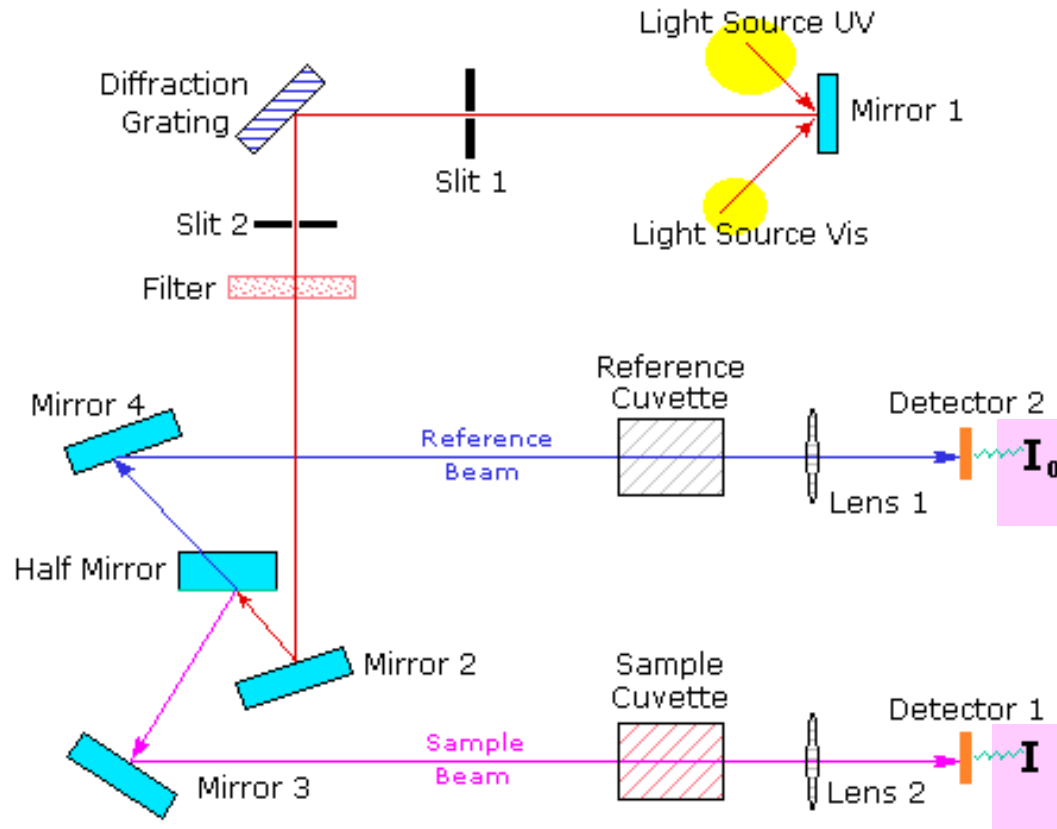
- วัดได้ครั้งละ 1 ความยาวคลื่น
- ต้องใช้แบลนค์ (blank) ทุกครั้งที่เปลี่ยนความยาวคลื่น

2. UV-Vis spectrophotometer แบบลำแสงคู่

2.1 Double beam and single detector



2.2 Double beam and double detector



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>

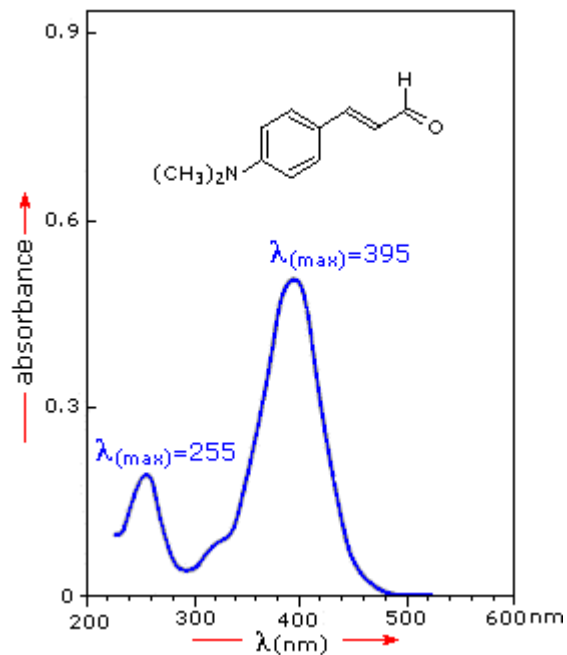
ข้อดี

- เลือกความยาวคลื่นได้หลายความยาวคลื่นในครั้งเดียว
- สแกนช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการวัดได้ (ได้ spectrum)
- วัดได้รวดเร็ว ประหยัดเวลา

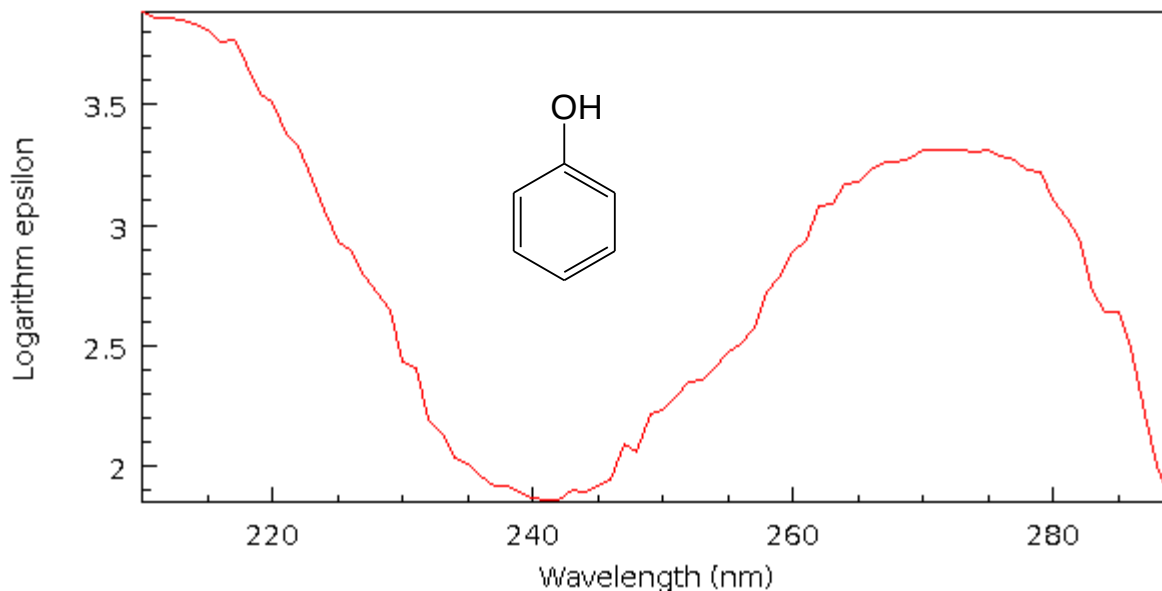
ข้อเสีย

- ราคาแพง

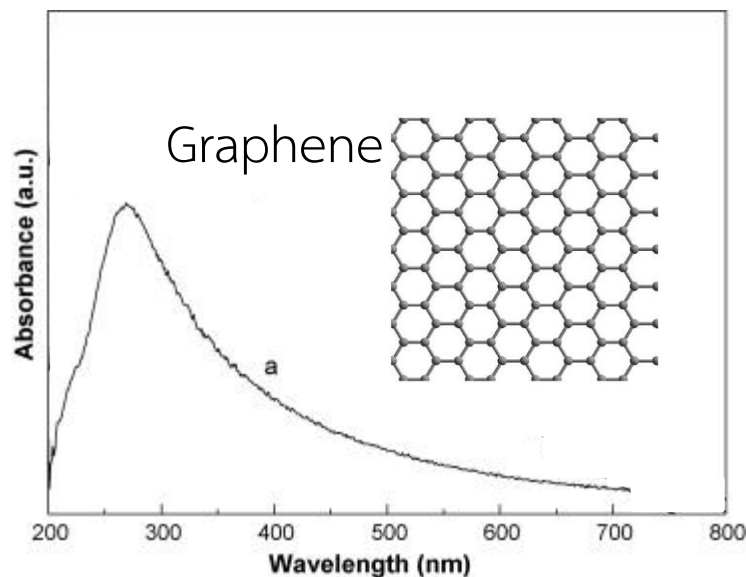
ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>



<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Units=SI&Mask=480>



3.4 การประยุกต์ใช้ (Applications)

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ: โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีโครโมฟอร์สามารถให้สเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนรังสี UV-Vis ได้ สารแต่ละตัวจะแสดงสเปกตรัมเฉพาะ เราสามารถนำคุณสมบัตินี้ไปวิเคราะห์สารในเชิงคุณภาพได้

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ: สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายจากค่า Absorbance ที่ λ_{max}

- หาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี
- หาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยาเคมี

การประยุกต์ใช้ด้านอื่น ๆ

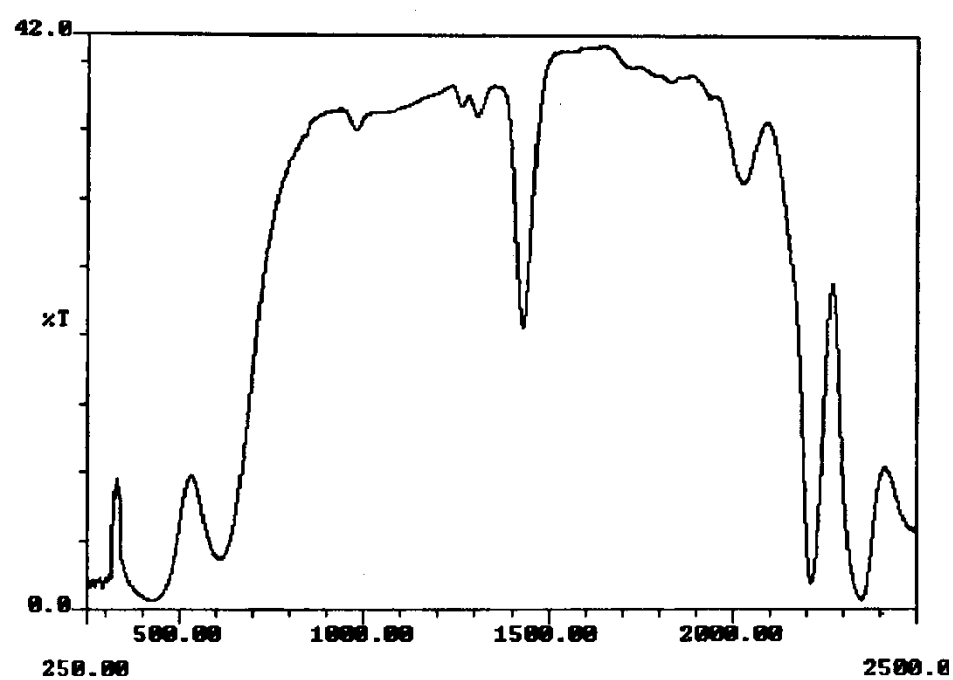
➤ ใช้ตรวจสอบอัญมณี เช่น ทับทิม แซฟไฟร์ ตรวจจำแนกอัญมณีสังเคราะห์ กับอัญมณีธรรมชาติ ตรวจสอบแหล่งกำเนิดของอัญมณี ตรวจสอบการปรับปรุงคุณภาพในอัญมณีบางชนิด และตรวจสอบความเป็นธรรมชาติของสีเพชร ศึกษาชนิดของธาตุที่ทำให้เกิดสีในพลอย พลอยแท้ พลอยสังเคราะห์ เป็นต้น



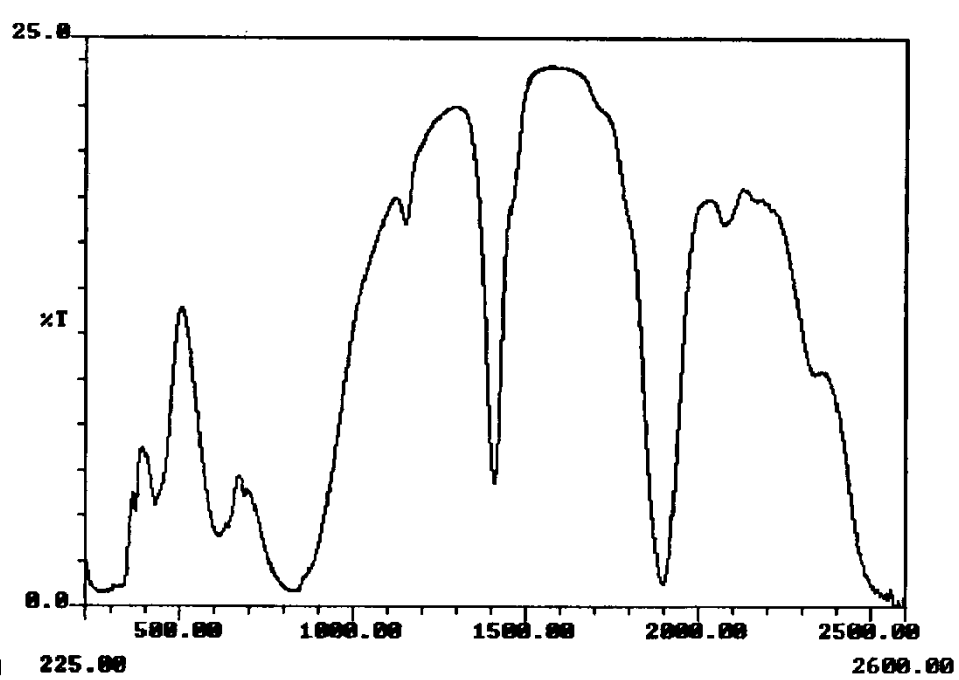
<http://www.tatgreenheart.com/archives/2662>



<http://www.thaitechno.net>



Chrome tourmaline



Emerald



➤ วิเคราะห์ฮอปส์ (Hops) ในเบียร์



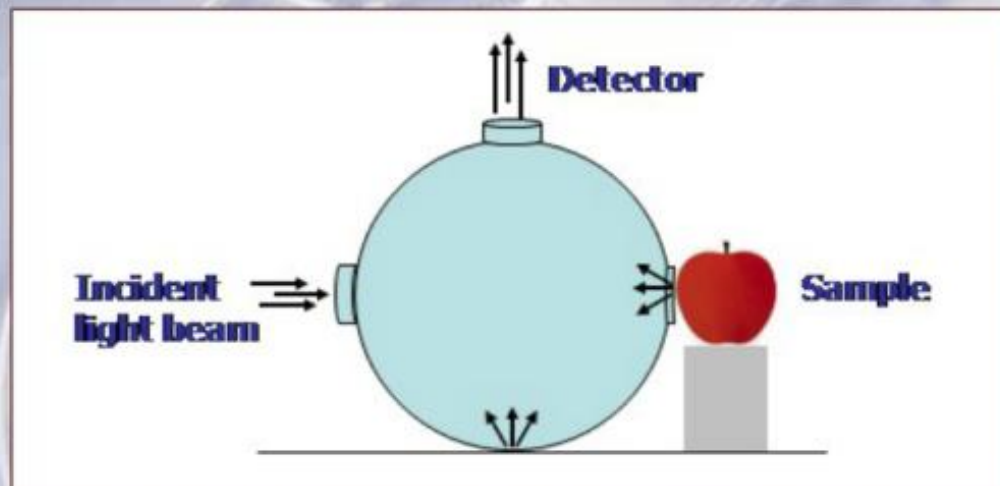
Uwe Oppermann

‘...the determination of hop content in the beer is the most important quality assurance measurement. The taste is determined in the first instance through the hop content: the more hops, the bitterer and stronger the taste of the beer.

The analytical wavelength used for hops determination is 275 nm...’

➤ วิเคราะห์ความสดของผลไม้

DRS-UV-Vis on apples



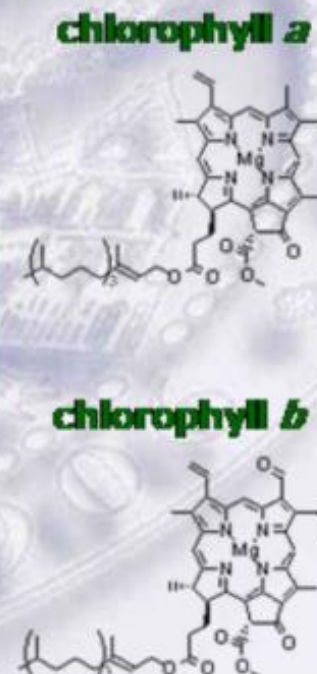
Conservation conditions:

- Golden Delicious: - r.t., air - 4°C, air (domestic fridge)
- Scarlet: - r.t., air

Instrument:

- Varian Cary 500 (double beam)
- range: 200-800 nm; resolution of 2 nm

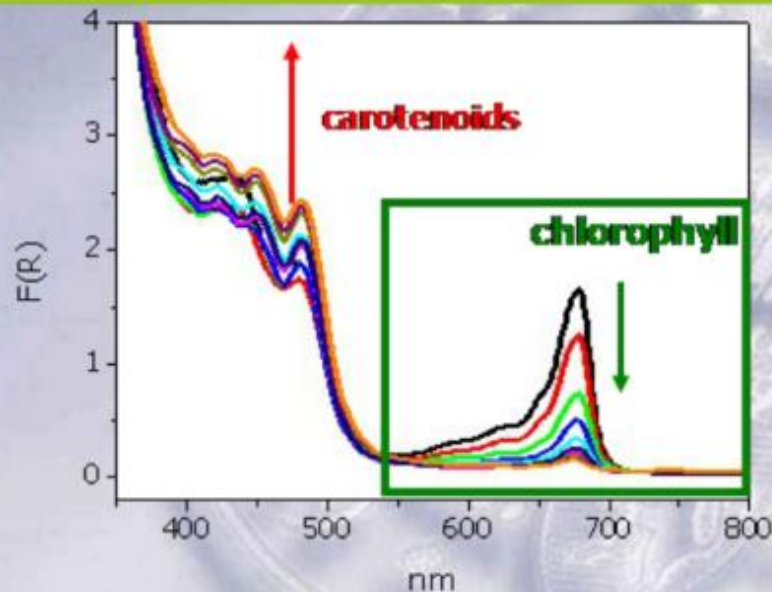
Figure 1 is a line graph showing the reflectance ($F(R)$) of apples as a function of wavelength (nm) from 200 to 800 nm. The y-axis represents $F(R)$ from 0 to 6, and the x-axis represents wavelength in nm from 200 to 800. Two curves are plotted: a green line for 'unripe' apples and a red line for 'ripe' apples. The unripe curve shows a broad peak around 340 nm and a sharp peak around 680 nm. The ripe curve shows a broad peak around 340 nm and a sharp peak around 470 nm. Arrows indicate the presence of chlorophyll (broad peak), carotenoids (sharp peak), and chlorophyll a (sharp peak) in the respective curves. Two inset images show a green apple (unripe) and a yellow apple (ripe).



Carotenoids: 480, 450 and 420 nm

Monitoring in post-harvest period - Golden Delicious

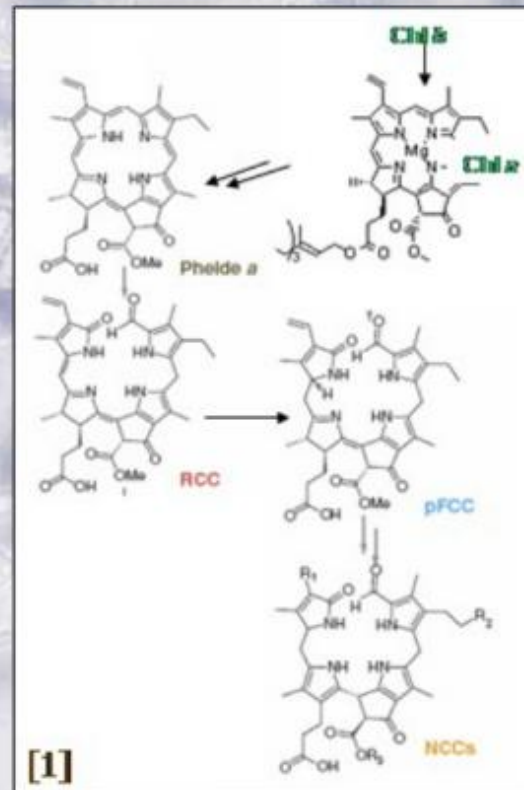
Evaluation of chlorophyll content



Evaluation of pigments content and their transformation as a function of time



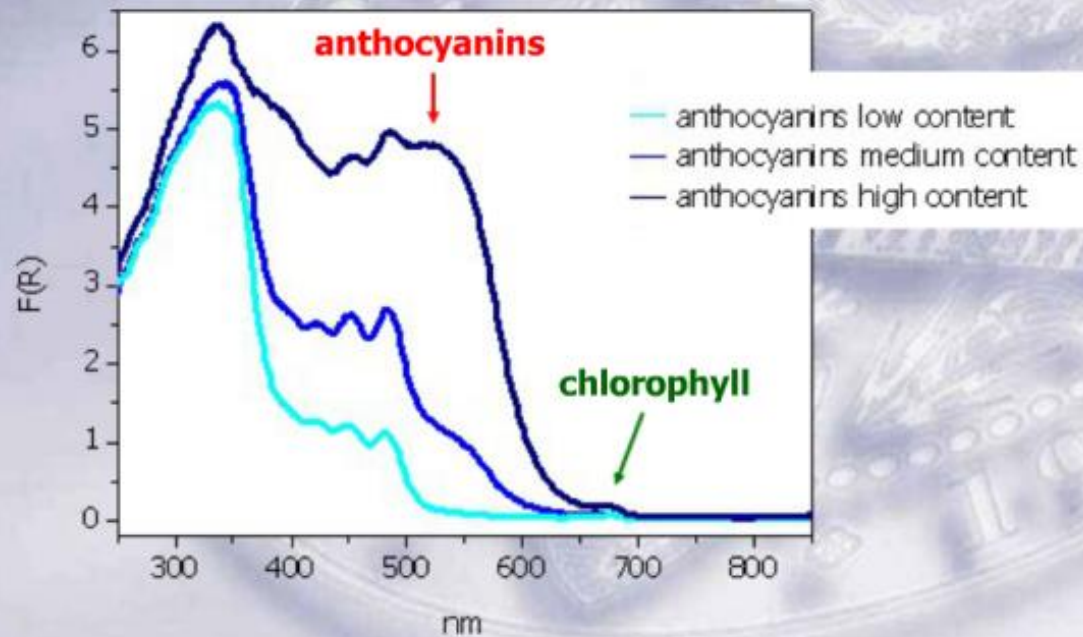
chlorophyll !!!!!



[1]

[1] S. H. Ortstein, *Annu. Rev. Plant Biol.* 2006 (57) 55-77

DRS-UV-Vis analysis of Gala apples



Anthocyanins at 550 nm

