บทที่ 1
บทนำ

จุดเริ่มต้นของการพัฒนาเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) จนกระทั่งถึงปัจจุบัน เกิดจากการค้นพบในช่วงปี ค.ศ. 1670-1671 ของเซอร์ไอแซก นิวตัน (Isaac Newton) นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ โดยได้ทำการทดลองเกี่ยวกับแสงในห้องมืด สังเกตเห็นว่าเมื่อลำแสงส่องผ่านแท่งแก้วขนาด 3 เหลี่ยม หรือเรียกว่า ปริซึม (prism) จะเกิดสีรุ้ง ได้แก่ สีม่วง สีคราม สีน้ำเงิน สีเขียว สีเหลือง สีแสด และสีแดง เรียงติดกัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า สเปกตรัม (spectrum) (MIT, 2558) เมื่อรวมตัวกันจะเป็นแสงสีขาว

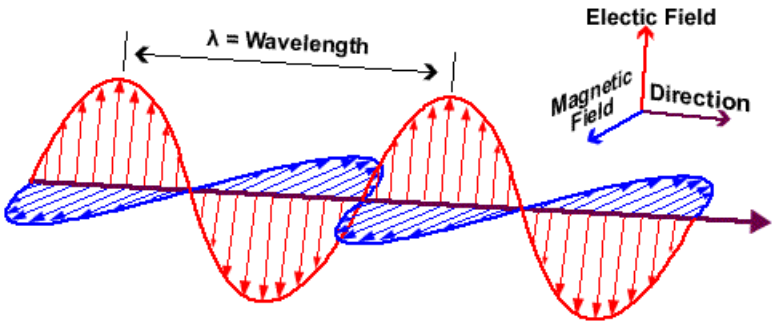
วิชาสเปกโทรสโกปีเป็นการศึกษาอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า และสสาร ซึ่งสามารถประยุกต์การใช้งานสเปกโทรสโกปีในสาขาต่าง ๆ ได้แก่ เคมี ฟิสิกส์ และดาราศาสตร์ แต่เนื้อหาในตำราเล่มนี้จะเน้นการใช้งานเฉพาะในสาขาเคมี โดยมุ่งเน้นสารอินทรีย์เท่านั้น

สารอินทรีย์ซึ่งได้จากการสังเคราะห์หรือแยกจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติก็ตาม ต้องมีการพิสูจน์โครงสร้างโดยอาศัยเทคนิคสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ ได้แก่ อัลตราไวโอเลต (ยูวี) และวิซิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-VIS spectroscopy) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (infrared (IR) spectroscopy) นิวเคลียร์แมกนีทิกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy) และแมสสเปกโทร-เมตรี (mass spectrometry (MS)) เมื่อนิวเคลียส อะตอม ไอออน หรือโมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดกลืนชนิดของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่จำเพาะ ยกเว้นแมสสเปกโทรเมตรี ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานแตกต่างกัน เกิดเป็นลายชี้บ่ง (fingerprint) ในสเปกตรัม ซึ่งเป็นข้อมูลจำเพาะของโครงสร้าง เมื่อนำข้อมูลมาวิเคราะห์ด้วยกันจะได้โครงสร้างของสารอินทรีย์ในที่สุด

ข้อดีของการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยสเปกโทรสโกปี คือ ใช้เวลาวิเคราะห์น้อย เป็นเทคนิคที่ว่องไว และใช้ปริมาณตัวอย่างน้อย ถึงแม้เครื่องมือจะมีราคาแพงมากก็ตาม

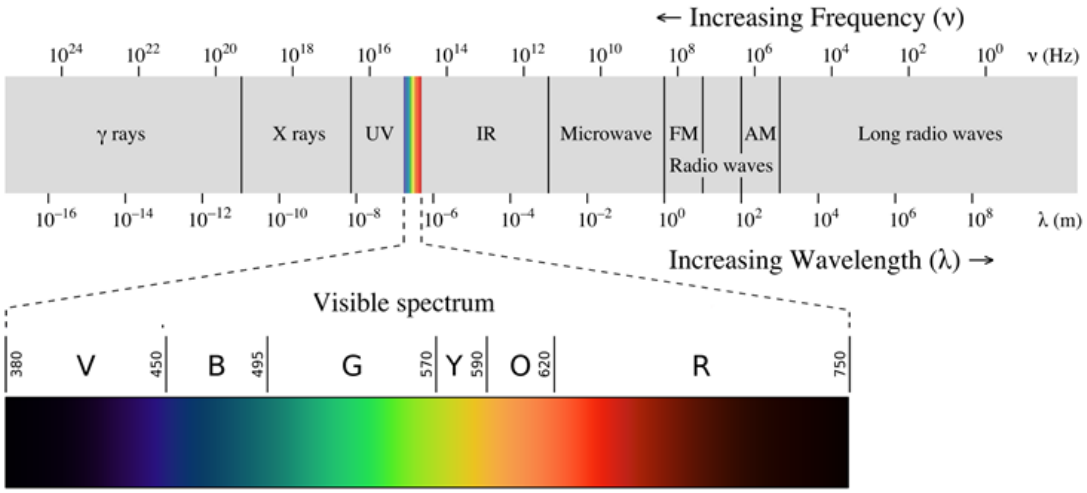
สมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ประกอบด้วยสนามแม่เหล็ก (magnetic field) และสนามไฟฟ้า (electric field) ตั้งฉากซึ่งกันและกัน ดังภาพที่ 1.1 ชนิดของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น wavelength, λ) และความถี่ (frequency) เมื่อเรียงลำดับพลังงานจากมากไปน้อย ดังนี้ รังสีแกมมา (γ rays) รังสีเอกซ์ (X rays) รังสียูวี แสง วิซิเบิลหรือแสงที่ตามองเห็นได้ รังสีอินฟราเรด ไมโครเวฟ (microwave) และคลื่นวิทยุ (radio wave) ดังภาพที่ 1.2



ภาพที่ 1.1 ลักษณะของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

ที่มา (NDT Education Resource Center, 2015)



ภาพที่ 1.2 สเปกตรัมรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

ที่มา (Melbourne University, 2015)

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจึงแสดงทั้งสมบัติความเป็นคลื่น (wave) และอนุภาค (particle) ดังนี้

1. สมบัติความเป็นคลื่น

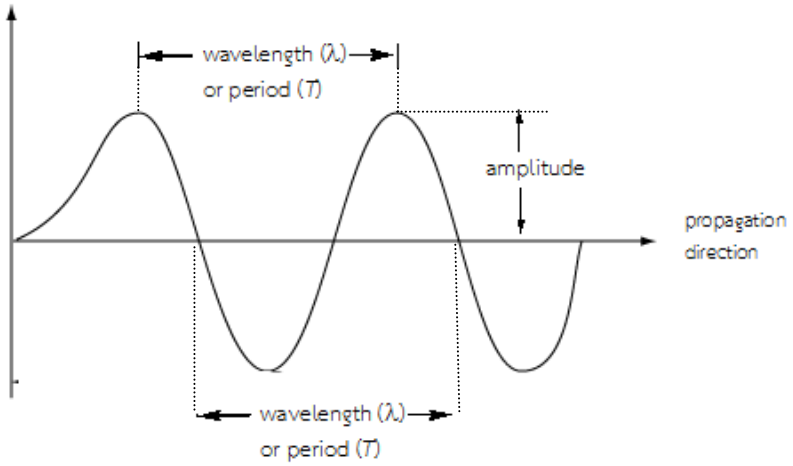
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติความเป็นคลื่น ทำให้เกิดการหักเห การแทรกสอด การเลี้ยวเบน และการสะท้อนได้ เมื่อคลื่นเคลื่อนที่ไปครบ 1 รอบ หรือเรียกว่า 1 คาบ (period, T) ระยะห่างระหว่างยอดคลื่น (จุดสูงสุด) หรือจุดต่ำสุดของคลื่นจำนวน 2 ลูก ที่อยู่ติดกัน เรียกว่า 1 ความยาวคลื่น และความสูงของคลื่น เรียกว่า แอมพลิจูด (amplitude) ดังภาพที่ 1.3

หน่วยความยาวคลื่นของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีได้หลายหน่วย ดังนี้

1 ไมโครเมตร (micrometer, μm) เท่ากับ 10^{-6} เมตร เท่ากับ 10^{-4} เซนติเมตร

1 นาโนเมตร (nanometer, nm) เท่ากับ 10^{-9} เมตร เท่ากับ 10^{-7} เซนติเมตร

1 อังสตรอม (Angstorm, A°) เท่ากับ 10^{-10} เมตร เท่ากับ 10^{-8} เซนติเมตร



ภาพที่ 1.3 ความยาวคลื่นและแอมพลิจูดของคลื่น

ส่วนจำนวนรอบ (T) ของคลื่นที่เคลื่อนที่ผ่านในช่วงเวลา 1 วินาที เรียกว่า ความถี่ (ν) หน่วยเป็นรอบต่อวินาที หรือเฮิรตซ์ (Hertz, Hz) ตัวอย่างเช่น ภายใน 1 วินาที คลื่นเคลื่อนที่ได้ 2 รอบ หมายความว่า ความถี่ เท่ากับ 2 รอบต่อวินาที หรือ 2 เฮิรตซ์

หรือเรียกว่า เลขคลื่น wave number) หน่วย cm^{-1} หมายถึง จำนวนคลื่นต่อระยะทาง 1 หน่วย

ดังนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น ความถี่ และเลขคลื่น ดังสมการ (1.1) และสมการ (1.2)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad (1.1)$$

โดยที่ ν คือ ความถี่ หน่วยรอบต่อวินาทีหรือเฮิรตซ์

c คือ ความเร็วแสงของตัวกลางเป็นสุญญากาศ เท่ากับ $3x10^{10}$ เซนติเมตรต่อวินาที

λ คือ ความยาวคลื่น หน่วยเซนติเมตร

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} \qquad (1.2)$$

โดยที่ $\bar{\upsilon}$ คือ เลขคลื่น หน่วย cm^{-1} และ λ คือ ความยาวคลื่น หน่วยเซนติเมตร

2. สมบัติความเป็นอนุภาค

การเกิดสเปกตรัมเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนและการคายพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งสมบัติความเป็นคลื่นไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์นี้ได้ เนื่องจากการดูดและการคายพลังงานเป็นสมบัติของอนุภาค โดยในปี ค.ศ. 1900 แมกซ์ แพลงก์ (Max Planck) ใช้ทฤษฎีควอนตัมอธิบายว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นหน่วยอนุภาคหรือกลุ่มพลังงาน เรียกว่า โฟตอน (photon) (เย็นหทัย แน่นหนา, 2549, หน้า 7)

พลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า 1 โฟตอน จะแปรผันตรงกับความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานมาก จะมีความถี่มาก แต่ความยาวคลื่นน้อย จากภาพที่ 1.2 เรียงลำดับพลังงานจากมากไปน้อย ดังนี้ รังสีแกมมา รังสีเอกซ์ ยูวี แสงวิซิเบิลหรือแสงที่ตามองเห็นได้ รังสีอินฟราเรด ไมโครเวฟ และคลื่นวิทยุ

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความถี่ เลขคลื่น และความยาวคลื่น ดังสมการ (1.3)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad (1.3)$$

โดยที่ E คือ พลังงานแม่แหล็กไฟฟ้า หน่วยจูล (J)

h คือ ค่าคงที่ของแพลงก์ (Planck constant) เท่ากับ 6.625×10^{-34} จูล.วินาที (J.s)

ν คือ ความถี่ หน่วยรอบต่อวินาทีหรือเฮิรตซ์

c คือ ความเร็วแสงของตัวกลางเป็นสุญญากาศ เท่ากับ 3×10^{10} เซนติเมตรต่อวินาที

λ คือ ความยาวคลื่น หน่วยเซนติเมตร

$\bar{\upsilon}$ คือ เลขคลื่น หน่วย cm^{-1}

ตัวอย่างการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความยาวคลื่น ความถี่ และเลขคลื่น ดังนี้

ตัวอย่างที่ 1.1 จงคำนวณความยาวคลื่น (หน่วยนาโนเมตร) ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านอากาศด้วยความถี่ 100 เมกกะเฮิรตซ์ (MHz)

วิธีคิด จากโจทย์ทราบ ความเร็วแสง (c) = 3×10^{10} cm/s ความถี่ (ν) = 100 MHz (M = 10^6)

จากสูตร $$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

หรือ $$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$= \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{100 \times 10^{6} \text{ Hz}}$$

$= 3x10^{2}$ cm หรือ 3 m (cm = 10^{-2} m)

$= \frac{3x10^{-9}}{10^{-9}}$ (nm = 10^{-9} m)

$= \frac{3}{10^{-9}}$ หรือ $3x10^{9}$ nm

ตัวอย่างที่ 1.2 จงคำนวณความถี่ของรังสีแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเลขคลื่น $5x10^{-4}$ cm^{-1}

วิธีคิด จากโจทย์กำหนด $\bar{\upsilon} = 5x10^{-4}$ cm^{-1}

จากสูตร $\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$

$\lambda = \frac{1}{\bar{\upsilon}}$

$= \frac{1}{5x10^{-4}\ cm^{-1}}$

$= 0.2x10^{4}$ หรือ $2x10^{3}$ cm

จากสูตร $\nu = c$

$= \frac{3x10^{10}\ cm/s}{2x10^{3}\ cm}$

$= 1.5x10^{7}$ Hz

ตัวอย่างที่ 1.3 รังสียูวีมีความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร จงคำนวณพลังงานกี่จูล

วิธีคิด จากสูตร $E = \frac{hc}{\lambda}$

แทนค่า $= \frac{(6.625x10^{-34}\ J.s) \times (3x10^{10}\ cm/s)}{250x10^{-7}\ cm}$

$= 7.95x10^{-19}$ J

ตัวอย่างที่ 1.4 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเลขคลื่น $8x10^{4}$ cm^{-1} จะมีความถี่กี่เฮิรตซ์

วิธีคิด จากสูตร $\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$

หรือ $\lambda = \frac{1}{\bar{\upsilon}}$

$= \frac{1}{8x10^{4}\ cm^{-1}} = 0.125x10^{-4}$ cm

ต้องการหาความถี่ จากสูตร $E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$

หรือ $E = \frac{c}{\lambda} = \nu$

แทนค่า $\nu = \frac{(3x10^{10}\ cm/s)}{0.125x10^{-4}\ cm}$

$= 2.4x10^{15}$ Hz

ตัวอย่างที่ 1.5 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีพลังงาน $2.8x10^{-15}$ กิโลแคลอรี จงคำนวณความถี่กี่เฮิรตซ์และความยาวคลื่นกี่นาโนเมตร (กำหนดให้ 1 แคลอรี (cal) เท่ากับ 4.2 จูล)

วิธีคิด จากโจทย์ทราบ $E = 2.8x10^{-15}$ kcal หรือ $2.8x10^{-15}x10^{3}$ cal หรือ $2.8x10^{-12}$ cal

$2.8x10^{-12}$ cal $= 4.2x2.8x10^{-12}$ J $= 11.76x10^{-12}$ J

จากสูตร $E = h\nu$

$11.76x10^{-12}$ J $= (6.625x10^{-34}$ J.s$)\ \nu$

$\nu = \frac{11.76x10^{-12}\ J}{6.625x10^{-34}\ J.s}$

$= 1.775x10^{22}$ Hz

หาความยาวคลื่น จากสูตร

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

แทนค่า $\lambda = \frac{3x10^{10}\ cm/s}{1.78x10^{22}\ Hz}$

$= 1.68x10^{-12}$ cm $= 1.68x10^{-5}$ nm

- ท่านคิดว่าพลังงานจะมีค่ามากขึ้นหรือน้อยลง เมื่อ 1) ความยาวคลื่นมากขึ้น และ 2) ความถี่เพิ่มขึ้น
- จงบอกสมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า
- จงแปลงหน่วยความยาวคลื่นของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า 1) ความยาวคลื่น 690 นาโนเมตร มีค่าเท่ากับกี่เซนติเมตร และ 2) ความยาวคลื่น 10-6 เซนติเมตร มีค่าเท่ากับกี่ไมโครเมตร
- จงบอกความหมาย ความถี่ ความยาวคลื่น แอมพลิจูด และเลขคลื่น

การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของสารอินทรีย์

ระดับพลังงานในอะตอมและโมเลกุลจะเป็นควอนไทซ์ (quantized) และไม่ต่อเนื่อง ดังภาพที่ 1.4 ประกอบด้วย ระดับพลังงานที่สถานะพื้น (Ground state, GS) และสถานะถูกกระตุ้น (Excited state, ES) ซึ่งแต่ละระดับพลังงานจะประกอบด้วย 1) พลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (electronic energy) คือ พลังงานของอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (valence band) 2) พลังงานการสั่น (vibrational energy) คือ พลังงานการสั่นของอะตอมในโมเลกุล และ 3) พลังงานการหมุน (rotation energy) คือ พลังงานการหมุนของนิวเคลียสของอะตอมในโมเลกุล ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ จะประกอบด้วยระดับระดับพลังงานการสั่นหลายระดับ เช่นเดียวกันระดับพลังงานการสั่น จะประกอบด้วยระดับพลังงานการหมุนหลายระดับ ดังนั้น พลังงานทั้งหมด (E_{total}) ของโมเลกุล ดังสมการ (1.4)

$$E_{total} = E_{electronic} + E_{vibrational} + E_{rotational} \quad (1.4)$$

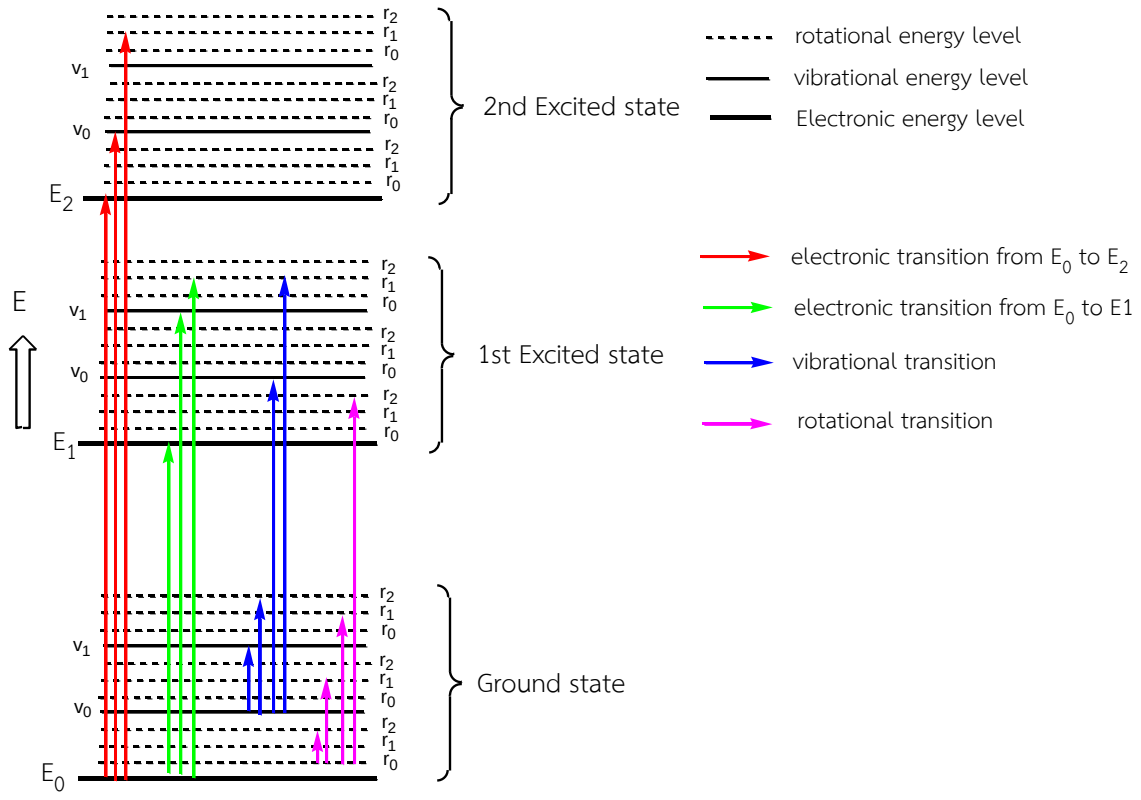
โดยทั่วไป เมื่ออะตอมหรือโมเลกุลดูดกลืนพลังงานที่มีความถี่หรือความยาวคลื่นจำเพาะ อิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลจะถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน หรือเรียกว่า แทรนซิชัน (transition) หลังจากนั้น อิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาเท่ากับพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป หรืออาจกล่าวได้ว่าการดูดหรือการคายพลังงานจะเท่ากับผลต่างของระดับพลังงาน (ΔE) ดังสมการ (1.5)

$$\Delta E = E_{ES} - E_{GS} \quad (1.5)$$

โดยที่ ΔE คือ ผลต่างของระดับพลังงาน

E_{ES} คือ พลังงานที่สถานะถูกกระตุ้น

E_{GS} คือ พลังงานที่สถานะพื้น



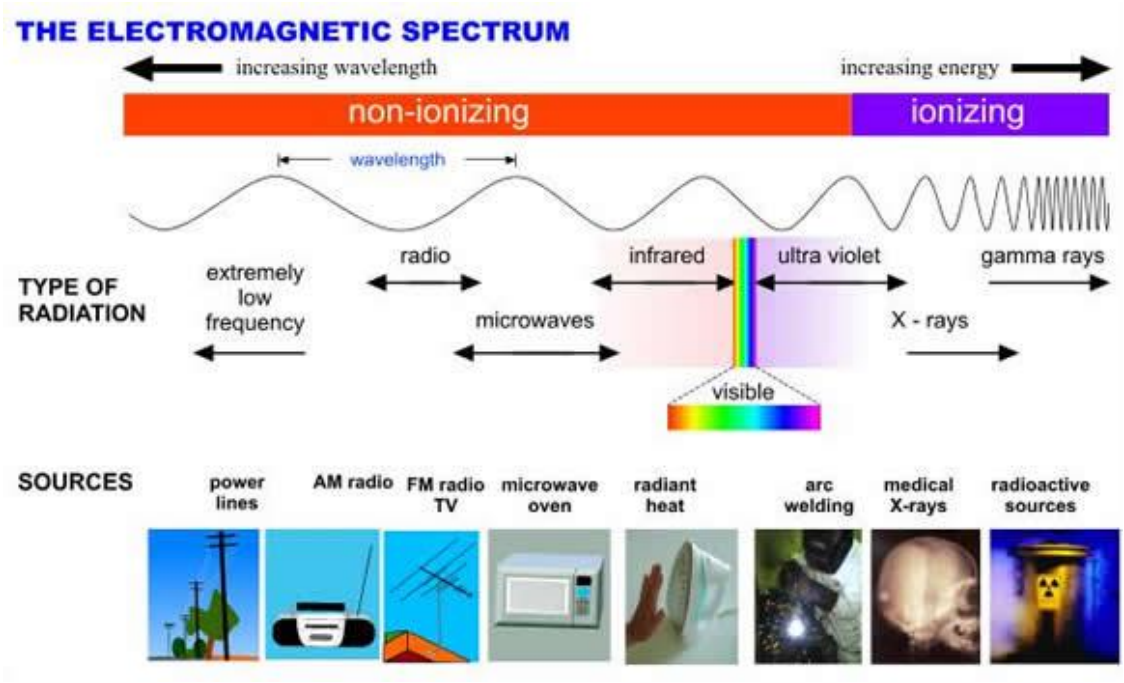
ภาพที่ 1.4 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอะตอมและโมเลกุล

ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์จะมากกว่าระดับพลังงานการสั่นและระดับพลังงานการหมุนตามลำดับ ดังนั้น เมื่ออิเล็กตรอนดูดกลืนพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีพลังงานสูง จะส่งผลให้เกิดอิเล็กทรอนิกส์แทรนซิชันจากสถานะพื้น (E_0) ไปยังสถานะถูกกระตุ้นระดับที่ 1 (E_1) หรือสถานะถูกกระตุ้นระดับที่ 2 (E_2) ในขณะเดียวกัน จะเกิดแทรนซิชันการหมุนและการสั่นด้วย ดังภาพที่ 1.4 เมื่ออิเล็กตรอนคายพลังงานออกมาเพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นเหมือนเดิม โดยพลังงานที่คายออกมาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจหา (detector) เพื่อแปลงสัญญาณเกิดเป็นจุดหลายจุดที่อยู่ชิดกันจนเป็นแถบเรียกว่า สเปกตรัม

- ☐ จงอธิบายคำว่า “ควอนไทซ์” และ “แทรนซิชัน”
- ☐ พลังงานทั้งหมดภายในโมเลกุล ประกอบด้วยพลังงานใดบ้าง
- ☐ จงเรียงลำดับจาก**มากไปน้อย**ดังนี้ ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ระดับพลังงานการสั่น และระดับพลังงานการหมุน
- ☐ หลังจากโมเลกุลดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแล้ว จะสามารถเกิดแทรนซิชันแบบใดได้บ้าง

สเปกตรัมรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแต่ละชนิดมีประโยชน์ในชีวิตประจำวัน ดังภาพที่ 1.5 (มหาวิทยาลัยมหิดล, 2558) ดังนี้



ภาพที่ 1.5 ประโยชน์ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในชีวิตประจำวัน
ที่มา (Institute of Physics, 2015)

1. คลื่นวิทยุ

คลื่นวิทยุปกติมีความถี่อยู่ในช่วง 3 เฮิรตซ์ ถึง 300 จิกะเฮิรตซ์ (gigahertz, GHz) มีสมบัติการหักเหในบรรยากาศและการสะท้อนกลับมายังพื้นผิวโลกได้อย่างดี จึงเหมาะสำหรับส่งกระจายสัญญาณไปยังเครื่องรับในระยะทางไกลได้ การประยุกต์ใช้ประโยชน์ ได้แก่ การส่งสัญญาณวิทยุเอฟเอ็ม (FM) และวิทยุเอเอ็ม (AM)

2. ไมโครเวฟ

ช่วงความถี่ของไมโครเวฟที่นำมาใช้ประโยชน์ คือ 1-60 จิกะเฮิรตซ์ สมบัติที่แตกต่างจากคลื่นวิทยุ คือ เป็นคลื่นที่ไม่สะท้อนกลับในบรรยากาศและสะท้อนได้ดีบนผิวโลหะ ดังนั้นจึงต้องใช้

ดาวเทียมเพื่อสะท้อนคลื่นกลับมายังพื้นผิวโลก การประยุกต์ใช้ประโยชน์ ได้แก่ การส่งสัญญาณโทรทัศน์ที่ใช้แผงก้างปลารับสัญญาณ เรดาห์ และในเครื่องไมโครเวฟ

3. รังสีอินฟราเรด

รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นความถี่สั้น กล่าวคือ 10^{11}-10^{14} เฮิรตซ์ มีสมบัติเฉพาะตัว ได้แก่ สามารถเบี่ยงเบนในบรรยากาศแต่ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ไม่สามารถทะลุผ่านวัตถุทึบแสงได้ การใช้ประโยชน์ เช่น การควบคุมจากระยะไกล (remote control) ของโทรทัศน์ วิทยุ ระบบล็อคอัตโนมัติของรถยนต์ โทรศัพท์ภายในบ้านแบบไร้สาย และอาวุธนำวิถี เป็นต้น แต่ข้อจำกัด คือ ตัวส่งและตัวรับสัญญาณต้องอยู่แนวระนาบหรือทิศทางเดียวกัน นอกจากนี้ สสารที่มีอุณหภูมิระหว่าง -200 ถึง 4,000 องศาเซลเซียส (ยุทธพงศ์ ทัพผดุง, 2554) จะสามารถแผ่รังสีอินฟราเรดในย่านความถี่ติดกับแสงสีแดงของวิซิเบิลออกมาได้ จึงประยุกต์ทำเป็นกล้องอินฟราเรด เช่น กล้องถ่ายรูปและกล้องส่องทางไกลที่มองเห็นวัตถุได้ในความมืด เป็นต้น

4. แสงวิซิเบิล

แสงวิซิเบิลหรือแสงที่ตามองเห็นได้ มีช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร ประกอบด้วยแสงสีม่วง สีคราม สีน้ำเงิน สีเขียว สีเหลือง สีแสด และสีแดง เรียงติดกันตามลำดับพลังงานจากมากไปน้อย เมื่อทั้ง 7 สี รวมกัน จะเกิดแสงขาว ซึ่งแสงอาทิตย์ก็เป็นแสงขาวเช่นกัน การใช้ประโยชน์ของแสงวิซิเบิล คือ ทำให้มองเห็นสีของวัตถุเมื่อแสงขาวตกกระทบผิววัตถุ หลักการ คือ วัตถุจะดูดกลืนแสงสีอื่นทั้งหมด แต่จะสะท้อนเฉพาะแสงสีที่มองเห็นหรือสีของวัตถุออกมา เช่น วัตถุชนิดหนึ่งมองเห็นเป็นสีเขียว แสดงว่า วัตถุนั้นสะท้อนแสงสีเขียวออกมาปริมาณมาก ซึ่งแสงสีข้างเคียงอาจสะท้อนออกมาเล็กน้อย แต่จะดูดกลืนแสงสีอื่นทั้งหมดไว้ กรณีวัตถุเป็นสีดำ แสดงว่า มีการดูดกลืนแสงทุกสีไว้และการสะท้อนกลับน้อยมาก

5. ยูวี

รังสียูวีพบในแสงแดดจำแนกออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่ ยูวีเอ (UV-A) ความยาวคลื่น 315-400 นาโนเมตร ยูวีบี (UV-B) ความยาวคลื่น 280-315 นาโนเมตร และยูวีซี (UV-C) ความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร ซึ่งเฉพาะยูวีเอและยูวีบีเท่านั้นที่สามารถผ่านชั้นบรรยากาศมายังพื้นผิวโลกได้ สมบัติที่เด่นของยูวี คือ มีพลังงานสูง แต่ไม่สามารถทะลุผ่านวัตถุที่หนาได้ ถึงแม้ว่ายูวีบีจะกระตุ้นการสร้างเม็ดสี เมลานิน (melanin) (Watanuki, Kageyama, Takayasu, Matsuzaki, Iwasaki & Daimon, 2014, pp. 93-97) แต่ถ้าร่างกายสัมผัสเป็นระยะเวลานาน ผิวจะแสบร้อน เกิดรอยไหม้ มีอาการอักเสบฉับพลัน เกิดความบกพร่องทางพันธุกรรม (genetic defect) เหนี่ยวนำให้เกิดอนุมูล (radical)

ขึ้นในร่างกาย (Kato, et al., 2015, paper in press; Zdybel, Chodurek & Pilawa, 2015, pp. 131-141) ส่งผลให้เซลล์เสื่อมสภาพหรือเป็นสาเหตุของมะเร็งผิวหนังได้ (Kozma & Melody, 2014, pp. 301-313) อย่างไรก็ตาม มีการใช้ประโยชน์ของยูวี เช่น ฆ่าจุลินทรีย์จำพวกราและแบคทีเรียในผลไม้ตระกูลส้ม อาหาร และอื่น ๆ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) (Diao, Li, Zhang, Ma, Ji & Dong, 2015, pp. 64-69; Huang, Lin, Yang, Dai, Chen & Fu, 2015, pp. 395-406) เป็นต้น

6. รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีช่วงความยาวคลื่น 0.013-0.048 นาโนเมตร ถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ. 1895 โดยนักฟิสิกส์ชื่อเรินต์เกน (Wilhelm Conrad Röntgen) (มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล, 2558) รังสีเอกซ์เป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง มีสมบัติทั้งความเป็นคลื่นและอนุภาค ไม่ถูกเลี้ยวเบนในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า สามารถทะลุผ่านวัตถุที่ไม่หนาจนเกินไปได้ ถ้าวัตถุที่มีความหนามากขึ้น จะทะลุผ่านได้น้อยลง และเมื่อรังสีเอกซ์ถูกแผ่นฟิล์ม (film) ซึ่งเคลือบสารเคมีเฉพาะ จะเกิดรอยดำบนแผ่นฟิล์ม ดังนั้น ส่วนใหญ่จึงนำไปใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ เช่น การถ่ายภาพบนฟิล์มรังสีเอกซ์ การตรวจหาสิ่งผิดปกติของอวัยวะและสิ่งแปลกปลอมในร่างกาย เป็นต้น ในปัจจุบัน มีงานวิจัยเพื่อประยุกต์ใช้รังสีเอกซ์ในอุตสาหกรรมไข่ไก่และสัตว์ปีก และอุตสาหกรรมอาหารมากขึ้น (Kelkar, Boushey & Okos, 2015, pp. 36-41; Mahmoud, Chang, Wu, Nannapaneni, Sharma & Coker, 2015, pp. 110-114) รวมทั้งประยุกต์ใช้ด้านดาราศาสตร์ เช่น ศึกษาลักษณะพื้นผิวและเรขาคณิต (geometry) ของดวงจันทร์ (Naito, et al., 2015, pp. 182-187) เป็นต้น

7. รังสีแกมมา

รังสีแกมมา (γ) มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 0.01 นาโนเมตร ไม่มีมวลและไม่มีประจุ แหล่งเกิดจากนิวเคลียสบางอะตอมเปลี่ยนแปลงจากสถานะถูกกระตุ้นไปยังนิวเคลียสที่สถานะพื้น รังสีแกมมามีพลังงานมากกว่ารังสีเอกซ์ เป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ไม่สามารถทำให้อะตอมแตกตัวเป็นไอออนได้ และสามารถทะลุผ่านวัตถุที่หนาได้ ยกเว้น ตะกั่ว รังสีแกมมาสามารถทำลายเซลล์ได้ จึงเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต แต่ในทางการแพทย์จะใช้รังสีแกมมาเพื่อรักษาผู้ป่วยโรคมะเร็ง

□ รังสีแกมมามีสมบัติความเป็นอนุภาคหรือไม่ เพราะเหตุใด

อย่างไรก็ตาม ช่วงความถี่หรือความยาวคลื่นของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีประโยชน์ต่อนักเคมี โดยเฉพาะการพิสูจน์โครงสร้างของสารเคมีอินทรีย์ ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สเปกตรัมรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่สำคัญสำหรับเคมีอินทรีย์

แหล่งกำเนิดรังสี	ชนิดแทรนซิชัน	เทคนิคสเปกโทรสโกปี	ข้อมูลที่ได้
คลื่นวิทยุ	แทรนซิชันการหมุนเกิดการเปลี่ยนสภาวะสปิน (spin) ของนิวเคลียสและอิเล็กตรอน	NMR สเปกโทรสโกปี	ตำแหน่ง ชนิด และจำนวนของโปรตอนและคาร์บอน-13
ไมโครเวฟ	แทรนซิชันการหมุนเกิดการเปลี่ยนสภาะสปินของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron)	อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (electron spin resonance (ESR) spectroscopy)	ลักษณะทางกายภาพ
รังสีอินฟราเรด			
ย่านอินฟราเรดใกล้ ($\bar{\upsilon}$ 4,000-12,800 cm^{-1})[a]	แทรนซิชันการสั่น	NIR (Near Infrared) สเปกโทรสโกปี	องค์ประกอบรวมทั้งหมดของตัวอย่าง
ย่านอินฟราเรดกลาง ($\bar{\upsilon}$ 200-4,000 cm^{-1})[b]	แทรนซิชันการสั่น	อินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (IR spectroscopy)	ชนิดหมู่ทำหน้าที่ (functional group)
ย่านอินฟราเรดไกล ($\bar{\upsilon}$ 10-200 cm^{-1})	แทรนซิชันการหมุน	-	-
ยูวี-วิซิเบิล	อิเล็กทรอนิกส์แทรนซิชันของเวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron)	UV-VIS สเปกโทรสโกปี	ครอโมฟอร์ (chromophore) และความไม่อิ่มตัว
รังสีเอกซ์	ไม่เกิดแทรนซิชัน แต่พันธะในโมเลกุลแตกหัก	MS	รูปแบบการแตกหักของโมเลกุล
	ไม่เกิดแทรนซิชัน แต่เกิดการเลี้ยวเบนในผลึก	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)	การจัดเรียงตัว ระยะห่างระหว่างอะตอม

หมายเหตุ ช่วงอินฟราเรดที่นิยมวิเคราะห์ข้อมูล [a] $\bar{\upsilon}$ 4,000-10,000 cm^{-1} และ [b] $\bar{\upsilon}$ 667-4,000 cm^{-1}

การวิเคราะห์สูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ใช้เทคนิคที่สำคัญ ได้แก่ ยูวีและวิซิเบิลสเปกโทร-สโกปี อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกนีทิกเรโซแนนซ์ และแมสสเปกโทรเมตรี ซึ่งรายละเอียดและการประยุกต์ใช้แต่ละเทคนิคนั้น จะได้กล่าวในบทต่อ ๆ ไป

ระดับขั้นความไม่อิ่มตัวของสารอินทรีย์

ระดับขั้นความไม่อิ่มตัว (degree of unsaturation) ของโครงสร้างที่มีพันธะไพ (π bond) หรือเป็นวง สามารถคำนวณได้จากสมมูลพันธะคู่ (double bond equivalent, DBE) ดังสมการ (1.6) (University of California, 2017)

$$\mathrm{DBE} = \frac{(2\mathrm{C} + 2 - \mathrm{X} - \mathrm{H} + \mathrm{N})}{2} \qquad (1.6)$$

โดยที่ C คือ จำนวนอะตอมคาร์บอน

X คือ จำนวนธาตุหมู่ VIIA

H คือ จำนวนอะตอมไฮโดรเจน

N คือ จำนวนอะตอมไนโตรเจน

ความหมายของ DBE ดังนี้

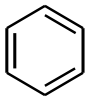
โครงสร้างประกอบด้วย 1 พันธะคู่ (1 พันธะไพ) หรือ 1 วง มีค่า DBE เท่ากับ 1

โครงสร้างประกอบด้วย 1 พันธะสาม มีค่า DBE เท่ากับ 2

ตัวอย่างการคำนวณค่า DBE ดังนี้

ตัวอย่างที่ 1.6 จงคำนวณค่า DBE ของเบนซีน

วิธีคิด เบนซีน มีสูตรโมเลกุล เท่ากับ C_6H_6

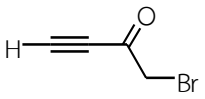


$$\mathrm{DBE} = \frac{[2(6) + 2 - 0 - 6 + 0]}{2} = \frac{8}{2} = 4$$

นั่นคือ DBE = 4 หมายถึงโครงสร้างมี 3 พันธะคู่ และ 1 วง

ตัวอย่างที่ 1.7 กำหนดโครงสร้าง จงคำนวณค่า DBE

วิธีคิด จากโครงสร้างมีสูตรโมเลกุล เท่ากับ C_4H_3BrO



$$\mathrm{DBE} = \frac{[2(4) + 2 - 1 - 3 + 0]}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

นั่นคือ DBE = 3 หมายถึงโครงสร้างมี 1 พันธะสาม และ 1 พันธะคู่ (-C=O-)

การประยุกต์ใช้งานทางสเปกโทรสโกปีในเคมีอินทรีย์

สารอินทรีย์ คือ สารที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเป็นหลัก ส่วนใหญ่ในชีวิตประจำวันของคนเราจะเกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์มากมาย ในส่วนของงานวิจัยด้านเคมีอินทรีย์ อาจจำแนกกว้าง ๆ ออกเป็น 2 ด้าน ได้แก่ 1) ด้านเคมีผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ จะศึกษาการสกัดและการแยกสารโดยเฉพาะสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ ได้แก่ พืช สัตว์ แร่ธาตุ หรือจุลินทรีย์ และ 2) ด้านเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ จะสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่ได้จากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบางส่วน ทำให้สารออกฤทธิ์ได้มากขึ้น โดยขั้นตอนที่สำคัญของงานวิจัยทั้งสองดังกล่าว คือ การพิสูจน์โครงสร้าง

ขั้นตอนคร่าว ๆ ในการแยกสารให้บริสุทธิ์จากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ (อรุณรัตน์ สัณฐิติกวินสกุล, 2557, หน้า 341-379) ดังนี้

1. การสกัด โดยต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม สามารถสกัดสารที่ออกฤทธิ์ทางชีวภาพออกจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติได้ สารละลายที่สกัดได้เรียกว่า สารสกัด (extract)

2. การแยกสารให้บริสุทธิ์ โดยนำสารสกัดมาระเหยตัวทำละลายออกจนกระทั่งแห้ง เรียกว่า สารสกัดหยาบ (crude) ส่วนใหญ่เป็นของเหลวหนืด แล้วนำมาแยกโดยเทคนิคโครมาโทรากราฟีต่าง ๆ จนกระทั่งได้สารที่เป็นของแข็งหรือของเหลว กรณีแยกได้ของแข็ง ต้องนำมาตกผลึกเพื่อทำให้บริสุทธิ์ต่อไป

สารบริสุทธิ์ที่แยกได้จะทดสอบการออกฤทธิ์ทางชีวภาพ รวมทั้งการพิสูจน์โครงสร้างด้วย โดยอาศัยเทคนิคต่าง ๆ ทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ ยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรสโกปี อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แมกนีทิกเรโซแนนซ์ และแมสสเปกโทรเมตรี ซึ่งจะได้กล่าวในบทต่อไป สำหรับสารที่ออกฤทธิ์ทางยาได้เป็นอย่างดีจะถูกพัฒนาใช้เป็นยาต่อไป

□ ในการพิสูจน์หาโครงสร้างของสารอินทรีย์ ท่านคิดว่าควรจะใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีอะไรบ้าง และแต่ละเทคนิคให้ข้อมูลอะไร
□ จงบอกชื่อหมู่ทำหน้าที่ของคีโทน (ketone) กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และแอลกอฮอล์ (alcohol)
□ จงยกตัวอย่างประโยชน์ของสเปกโทรสโกปีในเคมีอินทรีย์ และการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมทางยาได้อย่างไร

บทสรุป

1. วิชาสเปกโทรสโกปี เป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างแม่เหล็กไฟฟ้าและอะตอมหรือโมเลกุล ลักษณะของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ประกอบด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าตั้งฉากซึ่งกันและกัน มีทั้งสมบัติความเป็นคลื่นและอนุภาค

คาบ หมายถึง คลื่นเคลื่อนที่ครบ 1 รอบ

ความยาวคลื่น หมายถึง ระยะห่างระหว่างยอดคลื่น (จุดสูงสุด) หรือจุดต่ำสุดของคลื่นจำนวน 2 ลูก ที่ติดกัน

แอมพลิจูด หมายถึง ความสูงของคลื่น

ความถี่ หมายถึง จำนวนรอบของคลื่นที่เคลื่อนที่ผ่านในช่วงเวลา 1 วินาที

เลขคลื่น หมายถึง จำนวนคลื่นต่อระยะทาง 1 หน่วย

2. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความถี่ เลขคลื่น และความยาวคลื่น ดังนี้

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

โดยที่ E คือ พลังงานแม่แหล็กไฟฟ้า หน่วยจูล (J)

h คือ ค่าคงที่ของแพลงก์ เท่ากับ 6.625×10^{-34} จูล.วินาที (J.s)

ν คือ ความถี่ หน่วยรอบต่อวินาทีหรือเฮิรตซ์

c คือ ความเร็วแสงของตัวกลางเป็นสุญญากาศ เท่ากับ 3×10^{10} เซนติเมตรต่อวินาที

λ คือ ความยาวคลื่น หน่วยเซนติเมตร

$\bar{\upsilon}$ คือ เลขคลื่น หน่วย cm^{-1}

3. ภายในอะตอมหรือโมเลกุลประกอบด้วยระดับพลังงานที่สถานะพื้นและระดับพลังงานที่สถานะถูกกระตุ้น โดยระดับพลังงานทั้งสองจะจำแนกเป็นระดับพลังงานย่อยอีก ประกอบด้วย ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ระดับพลังงานการสั่น และระดับพลังงานการหมุน เป็นควอนไทซ์และไม่ต่อเนื่อง เมื่ออิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลซึ่งอยู่ที่สถานะพื้นดูดกลืนพลังงานเข้าไป จะเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานหรือแทรนซิชัน ได้แก่ อิเล็กทรอนิกส์แทรนซิชัน แทรนซิชันการสั่นและการหมุน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป ส่งผลให้อิเล็กตรอนไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สถานะถูกกระตุ้น จากนั้นจะคายพลังงานออกมามีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงาน เพื่อกลับลงมาสู่ระดับพลังงานที่สถานะพื้น โดยพลังงานที่คายออกมา เครื่องตรวจหาจะแปลงสัญญาณเกิดเป็นเส้นอยู่ชิดกัน เรียกว่า สเปกตรัม

4. ชนิดของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ได้แก่ รังสีแกมมา รังสีเอกซ์ ยูวี วิซิเบิล รังสีอินฟราเรด ไมโครเวฟ และคลื่นวิทยุ ซึ่งแต่ละชนิดมีประโยชน์ในชีวิตประจำวันแต่ต่างกัน อย่างไรก็ตาม เฉพาะยูวี-

วิซิเบิล ย่านรังสีอินฟราเรดกลาง และคลื่นวิทยุเท่านั้น ที่มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างของสารอินทรีย์เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีที่สำคัญ ได้แก่ เทคนิคยูวีและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปี เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และเทคนิคนิวเคลียร์แมกนีทิกเรโซแนนซ์ ซึ่งอาศัยหลักการดูดพลังงานของอะตอมหรือโมเลกุล แล้วเกิดแทรนซิชัน ส่วนแมสสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ไม่เกิดแทรนซิชันแต่พันธะในโมเลกุลแตกหัก

5. สมมูลพันธะคู่หรือ DBE เป็นค่าบอกระดับความไม่อิ่มตัว ได้แก่ พันธะไพและวง ในโครงสร้าง

คำถามท้ายบท

1. จงเขียนแผนภาพระดับพลังงานของโมเลกุล และใช้แผนภาพดังกล่าวอธิบายการเกิดเส้นสเปกตรัมหลังจากโมเลกุลดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า
2. ท่านจะยืนยันได้อย่างไรว่า รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติทั้งความเป็นคลื่นและอนุภาค
3. จงบอกชนิดแทรนซิชันที่เกิดขึ้น เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าต่อไปนี้
   3.1 รังสียูวี
   3.2 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเลขคลื่น 180 cm^{-1}
   3.3 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 700 นาโนเมตร
   3.4 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ 1 เมกกะเฮิรตซ์
   3.5 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเลขคลื่น 3500 cm^{-1}
4. เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีย่านอินฟราเรดใกล้ จะเกิดแทรนซิชันการหมุนพร้อมกับแทรนซิชันการสั่นด้วยหรือไม่ จงอธิบาย
5. จงคำนวณต่อไปนี้
   5.1 $3x10^{-2}$ เซนติเมตร เท่ากับกี่นาโนเมตร
   5.2 1 ไมโครเมตร เท่ากับกี่เซนติเมตร
   5.3 $5.4x10^{5}$ นาโนเมตร เท่ากับกี่ไมโครเมตร
   5.4 9.2 เมกกะเฮิรตซ์ เท่ากับกี่จิกะเฮิรตซ์
6. จากโจทย์ที่กำหนดให้ จงคำนวณต่อไปนี้
   6.1 จงคำนวณพลังงานของไมโครเวฟความถี่ 50 จิกะเฮิรตซ์
   6.2 จากข้อ 6.1 จะเท่ากับพลังงานกี่แคลอรี (กำหนดให้ 1 แคลอรี เท่ากับ 4.2 จูล)
   6.3 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีพลังงาน 3.3 จูล จงคำนวณ
      1) ความยาวคลื่นกี่นาโนเมตร
      2) เลขคลื่น
      3) ความถี่กี่เฮิรตซ์
   6.4 จงคำนวณพลังงานกี่จูลและความถี่กี่เมกกะเฮิรตซ์ ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร
   6.5 รังสีอินฟราเรดมีเลขคลื่น 12000 cm^{-1} จะมีพลังงานเท่าใด
7. กำหนดประโยชน์ต่อไปนี้ ใช้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดใด
   7.1 คลื่นวิทยุเอฟเอ็ม
   7.2 ทำลายก้อนเนื้องอก

7.3 ทำลายจุลินทรีย์ในอาหาร

7.4 ตรวจดูความผิดปกติของอวัยวะภายในร่างกาย

7.5 ทำกล้องส่องทางไกลมองเห็นวัตถุในที่มืด

7.6 ให้ความร้อนในเครื่องไมโครเวฟ

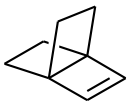
8. เมื่อธาตุโคบอลต์-60 ($^{60}_{27}Co$) เกิดการสลายตัวให้รังสีแกมมาออกมา จะเปลี่ยนเป็นธาตุใด

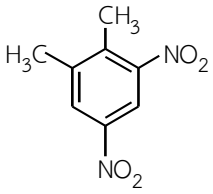
9. สามารถประยุกต์ใช้งานทางสเปกโทรสโกปีในงานวิจัยด้านใดบ้าง จงอธิบาย

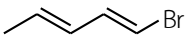
10. ถ้าสารไม่บริสุทธิ์จะนำมาวิเคราะห์โครงสร้างได้หรือไม่ เพราะเหตุใด

11. เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่าง ๆ ที่นำมาใช้พิสูจน์โครงสร้าง หลังจากโมเลกุลดูดกลืนพลังงานแล้ว เทคนิคใดบ้างเกิดแทรนซิชัน และเทคนิคใดบ้างเกิดการแตกหักของพันธะ

12. กำหนดโครงสร้าง จงคำนวณ DBE

12.1 

12.2 

12.3 

13. กำหนดสูตรโมเลกุล จงคำนวณ DBE

13.1 $C_6H_{12}O_6$ 13.2) $C_3H_4Cl_2$ 13.3) C_8H_7N 13.3) C_5H_8NOCl