คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
เทคโนโลยีสุขภาพ เครื่องสำอางและการชะลอวัย
HEALTH, COSMETIC & ANTI-AGING TECHNOLOGY

หน่วย 1 วิธียูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

บทเรียน 1.1

การดูดกลืนระดับโมเลกุล

(Molecular Absorption)

ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ
Asst.Prof.Woravith Chansuvarn, Ph.D.

woravith
woravith
woravith.c@rmutp.ac.th
http://sci.rmutp.ac.th/woravith

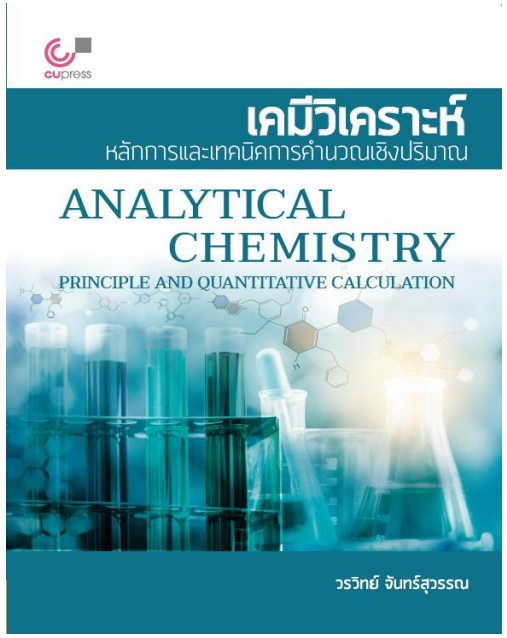
#แผนการเรียนรู้และการประเมินผลการเรียนรู้

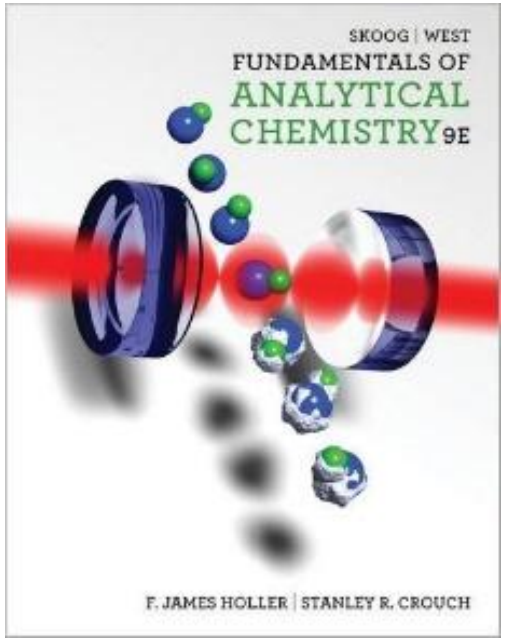
1.1

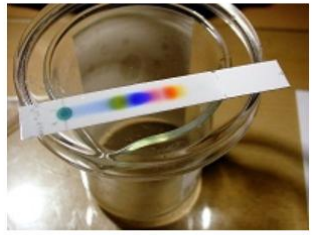
การดูดกลืนระดับโมเลกุล

- บอกอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับสสาร
- อธิบายการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า
- อธิบายกฎการดูดกลืนและการเบี่ยงเบน
- ปฏิบัติการส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis

เอกสารประกอบการสอน







Book: Analytical Chemistry 2.1 (Harvey)

https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry

- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2565. *เคมีวิเคราะห์ (หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ)* พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

http://sci.rmutp.ac.th/woravith

ChemoGraphics

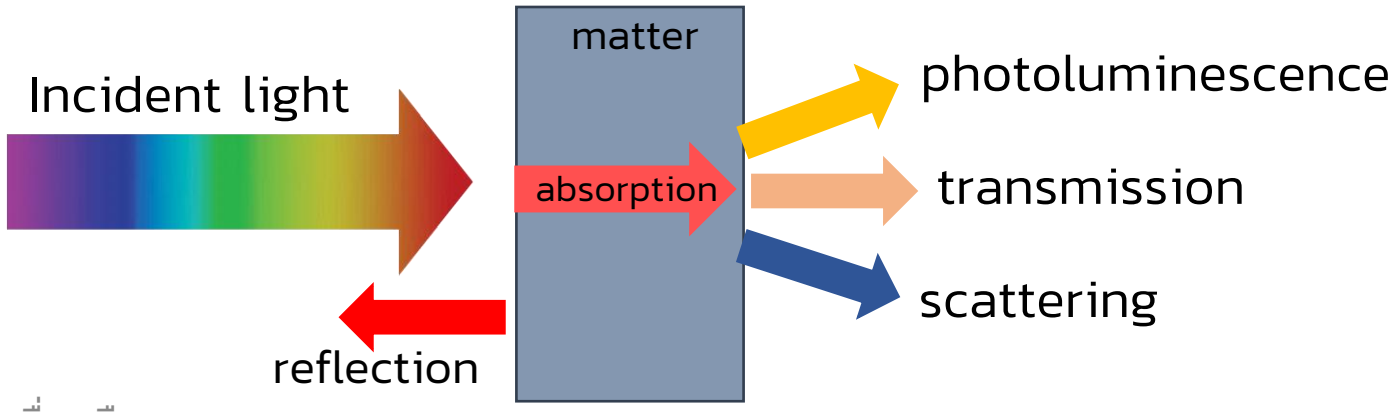
http://www.slideshare.net/woravith

สเปกโทรสโกปี
Spectroscopy

การศึกษาสมบัติหรือข้อมูลของสสารโดยอาศัยการเกิด**อันตรกิริยา** (interaction) ระหว่าง**รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า** (electromagnetic radiation) กับสสาร (matter)

อันตรกิริยา

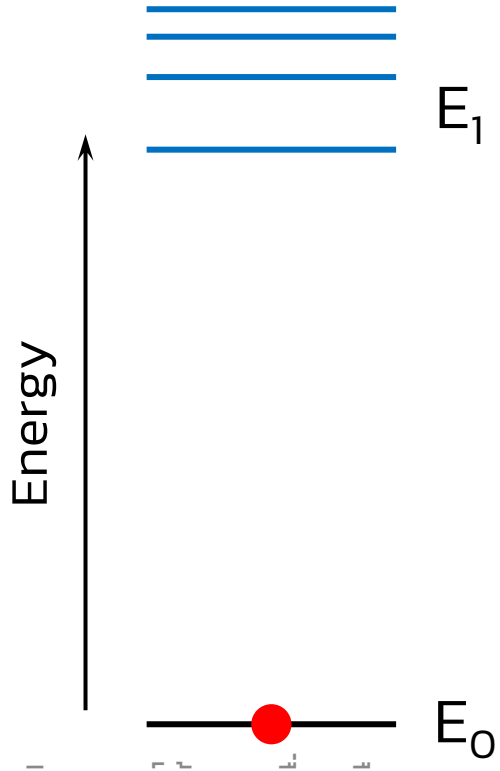
- การดูดกลืน (absorption)
- การเปล่งออก (emission)
- การเปล่งแสงด้วยแสง (photoluminescence)
- การกระเจิงแสง (scattering)



อันตรกิริยา (interaction)

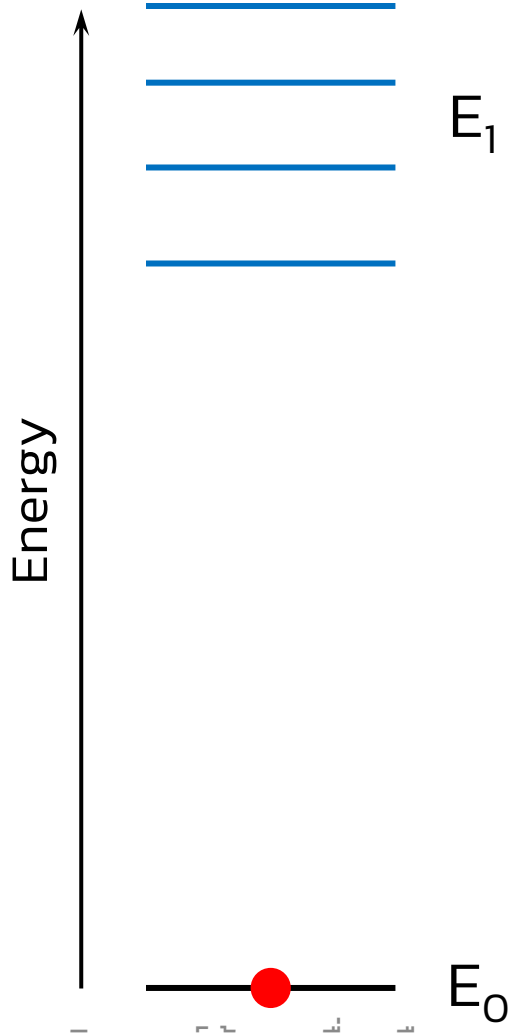
การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (แทรนซิชัน) ของอนุภาคเมื่อสสารเกิดอันตรกิริยากับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (โฟตอน)

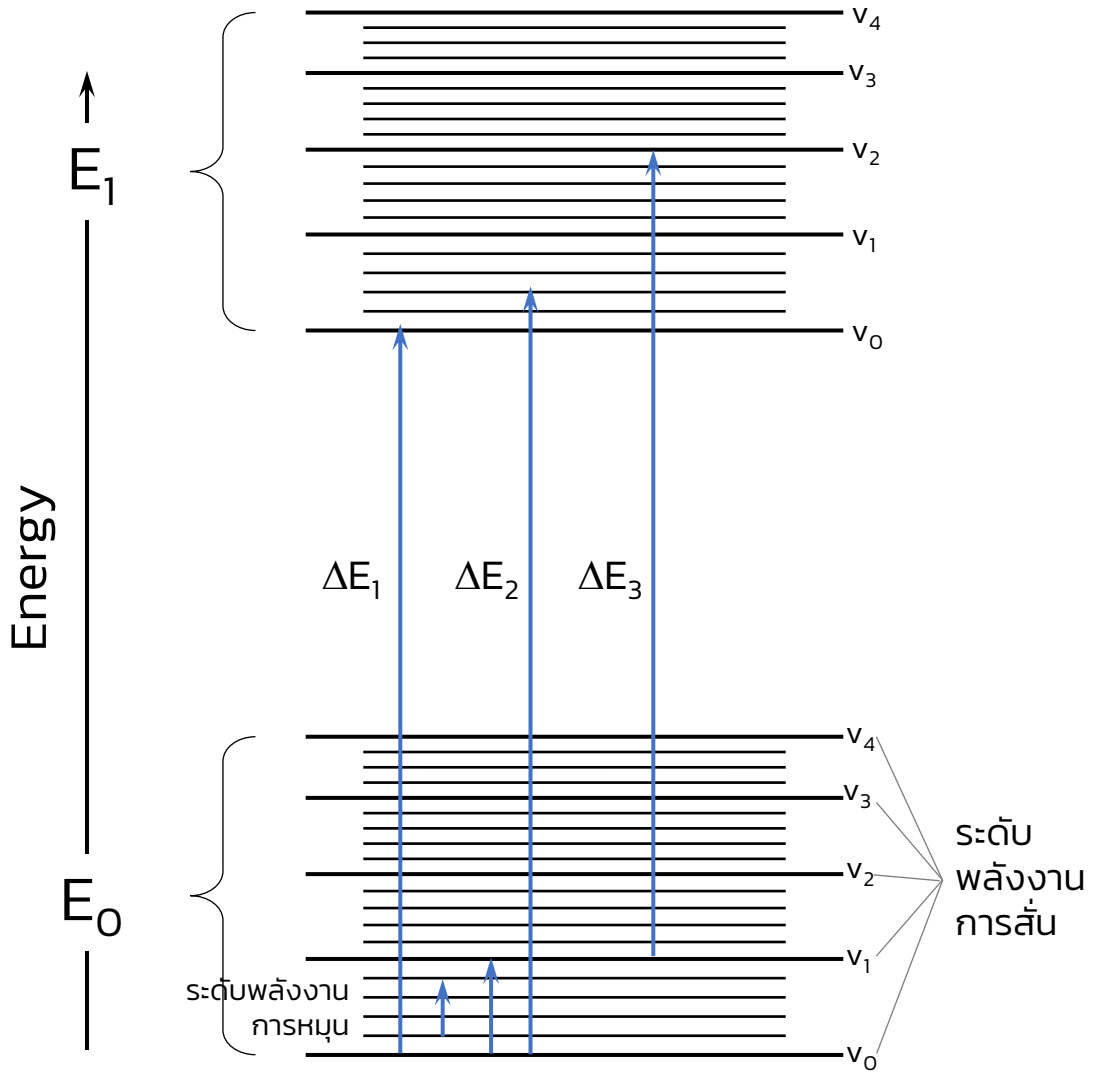
โดยเป็นการแทรนซิชันจากระดับพลังงานต่ำกว่า เรียกว่า **สถานะพื้น** (ground state, E_0) ไปยังระดับพลังงานสูงกว่า เรียกว่า **สถานะกระตุ้น** (excited state, E_1)



- เปลี่ยนระดับพลังงานนิวเคลียร์
- เปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงใน
- เปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ (electronic transition)
- เปลี่ยนพลังงานจากการหมุน (rotation)
- เปลี่ยนพลังงานจากการสั่น (vibration)
- เปลี่ยนระดับพลังงานจากการสปินของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก
- เปลี่ยนระดับพลังงานจากการสปินของนิวคลิไอในสนามแม่เหล็ก

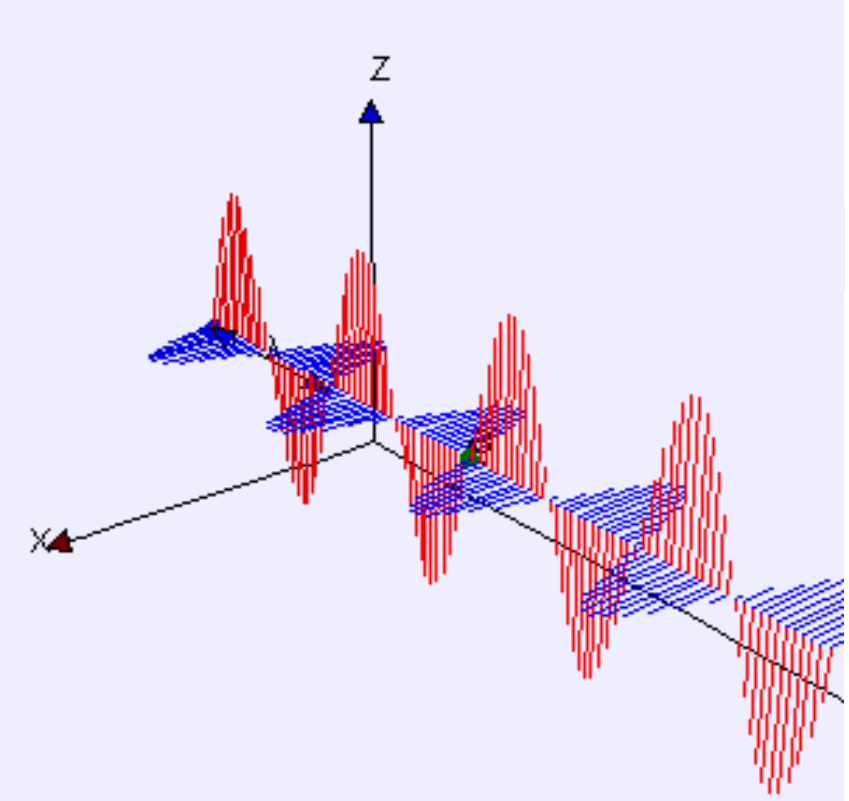
การเปลี่ยนระดับพลังงานของสสารเกิดขึ้นจากอันตรกิริยากับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้ได้ข้อมูลที่เป็นลักษณะเฉพาะของสาร





รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

Electromagnetic radiation

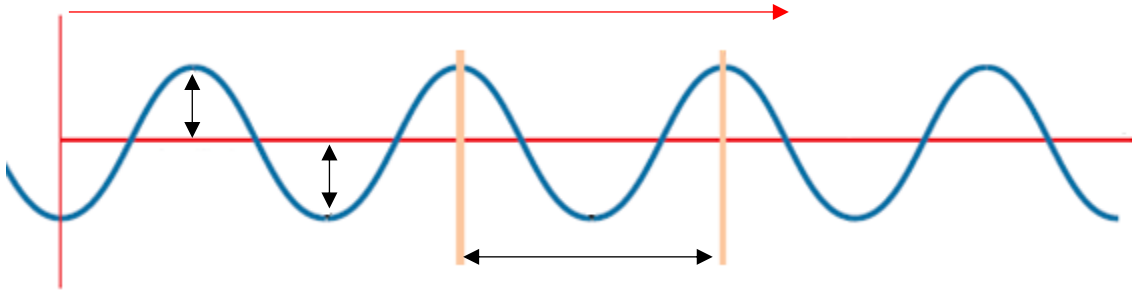


พลังงานรูปหนึ่งที่สามารถส่งผ่านที่ว่างด้วยความเร็วสูงมาก มีสมบัติเป็นได้ทั้งคลื่น (wave) และอนุภาค (particle)

ประกอบด้วยสนามแม่เหล็ก (magnetic field) และสนามไฟฟ้า (electric field) แกว่งกวัด (oscillation) เป็นคลื่นรูปไซน์ ในแนวตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตั้งฉากกับทิศทางการแผ่รังสี

สมบัติรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

สมบัติความเป็นคลื่น (wave property)

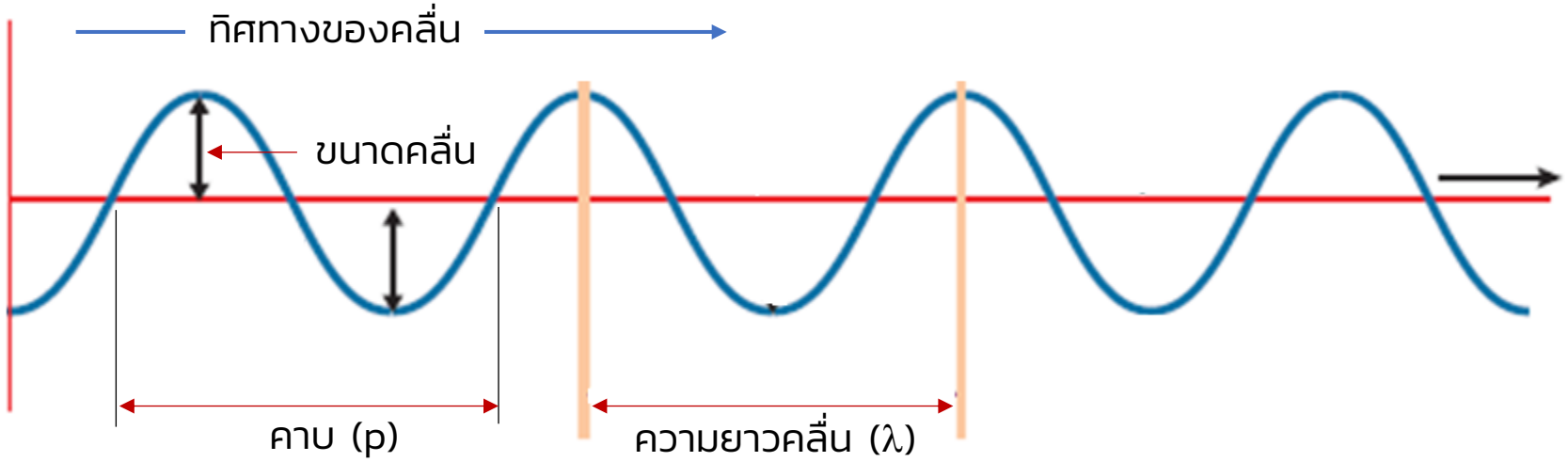


การหักเห การสะท้อน การแทรกสอด การเลี้ยวเบน

สมบัติความเป็นอนุภาค (particle property)

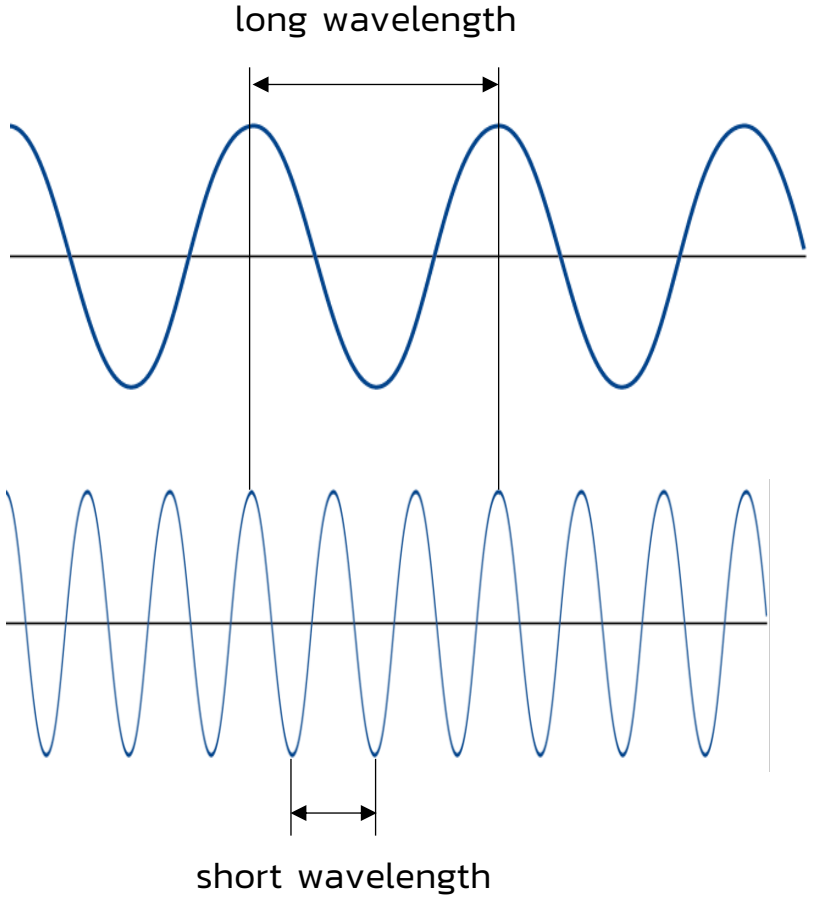
การแผ่พลังงานในลักษณะอนุภาค
เรียกว่า **โฟตอน** (photon)
หรือ ควอนตัม (quantum)

สมบัติความเป็นคลื่น

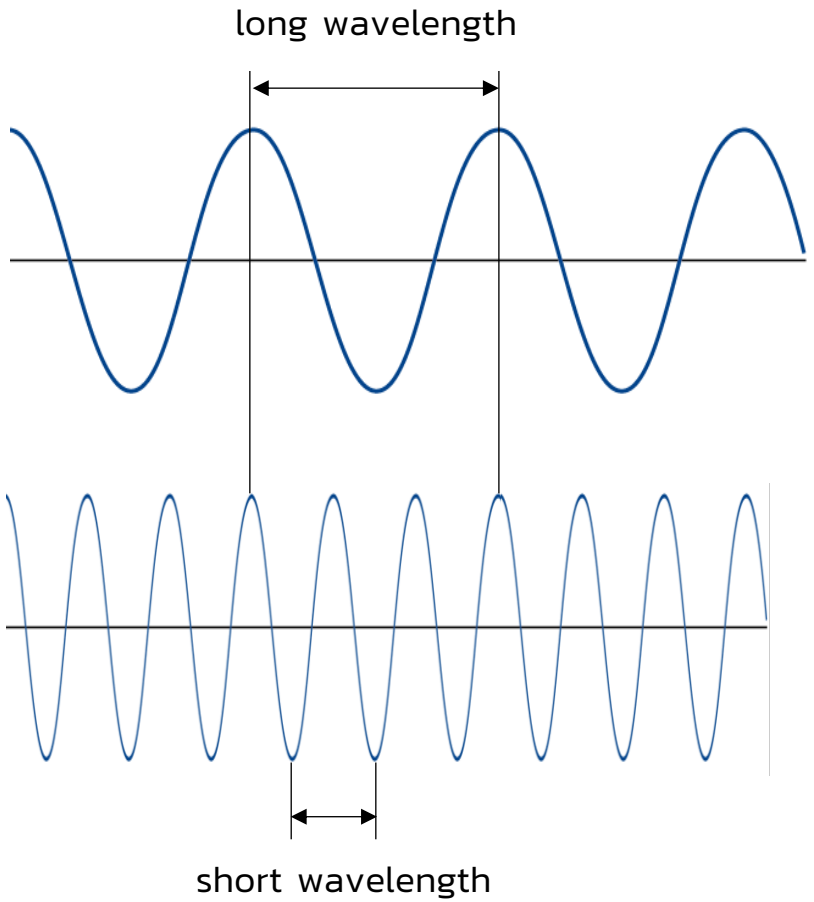


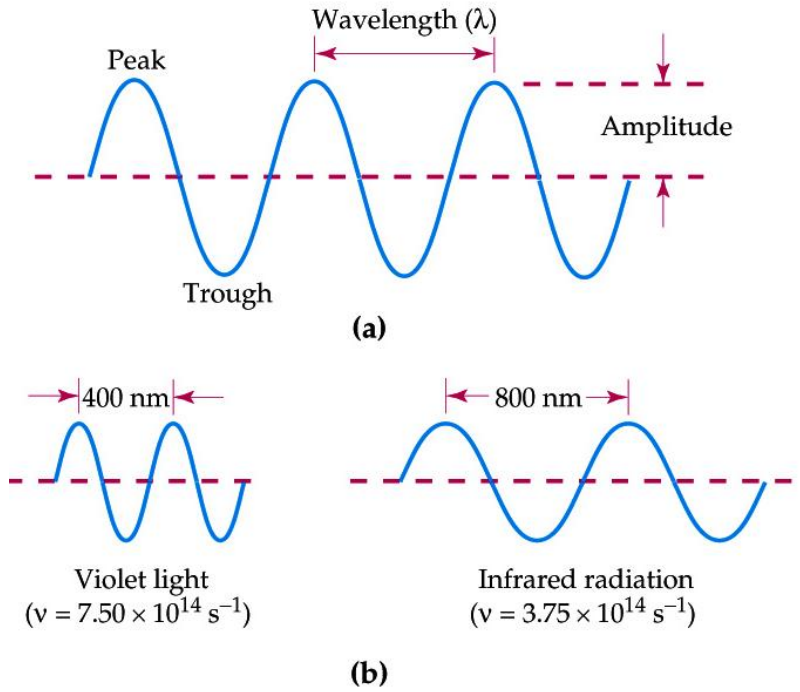
- ขนาดคลื่น (amplitude, A) คือขนาดของเว็กเตอร์ซึ่งใช้บอกความแรงของสนามไฟฟ้า
- คาบ (period, p) คือเวลา (วินาที) ที่คลื่น 1 รอบผ่านจุดๆ หนึ่งในที่ว่าง (space)

- จำนวนคลื่นที่ผ่านจุดๆ หนึ่งใน 1 วินาที
  $\nu = 1/p$
- มีหน่วยเป็นเฮิรต์ (Hz) ซึ่งสอดคล้องกับ 1 รอบ/วินาที (1 Hz = s^{-1})
- ขึ้นกับแหล่งกำเนิดรังสี
- ความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อรังสีผ่านตัวกลาง (medium) ที่ต่างกัน



ความยาวคลื่น (wavelength, λ) คือ ระยะระหว่างจุด 2 จุดที่สอดคล้องกันบนคลื่นที่ต่อเนื่องกัน





- รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วยอนุภาคซึ่งเรียกว่า **โฟตอน** (photon) หรือ ควอนตา (quanta)
- โฟตอน 1 ตัวมีพลังงานที่แน่นอน จะมากหรือน้อยขึ้นกับความถี่

สมการของพลังค์ (Planck)

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

E = พลังงานของโฟตอน 1 ตัว (J)
h = ค่าคงที่ของพลังค์ (6.63×10^{-34} Js)
ν = ความถี่ (s^{-1})
λ = ความยาวคลื่น (nm)
$\bar{\nu}$ = เลขคลื่น (m^{-1})
c = ความเร็วของแสง (3.0×10^{8} m s^{-1})

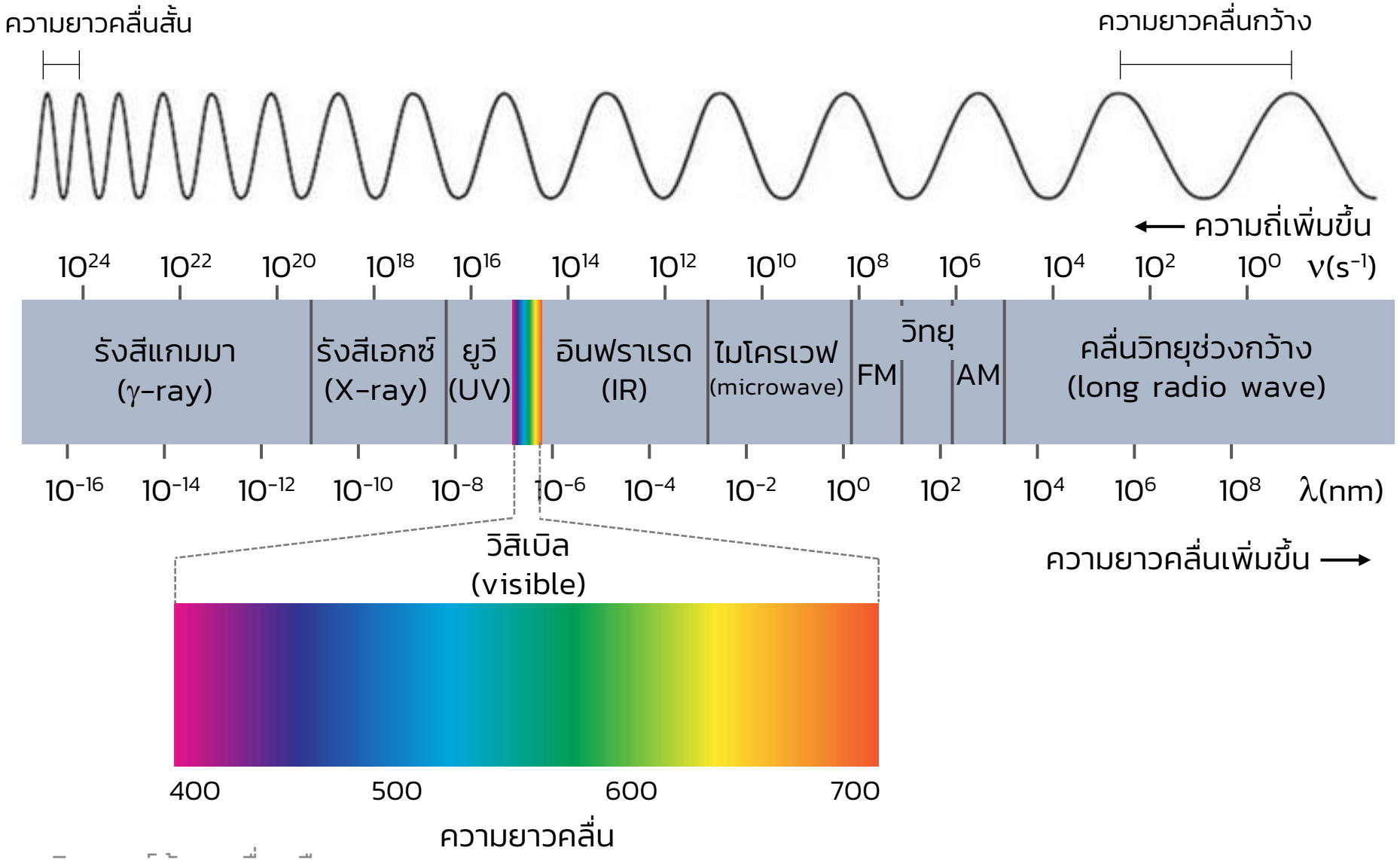
จากสมการของพลังค์ สามารถคำนวณหาพลังงานของโฟตอนที่ความยาวคลื่นต่างๆ ได้
เช่นที่ ความยาวคลื่น 5.00 μm พลังงานของโฟตอน

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

$$E = \frac{(6.63\times10^{-34}\ J\cdot s)(3.00\times10^{8}\ m\cdot s^{-1})}{5.00\times10^{-6}\ m} = 3.98\times10^{-20}\ J$$

ดังนั้น
แสงที่มีความยาวคลื่น 5.00 μm (500 nm) จะมีพลังงานของโฟตอน
เท่ากับ 3.98×10^{-20} J

สเปกตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า



ชื่อเรียก	ความยาวคลื่น (λ, nm)
ยูวีไกล (far-ultraviolet)	10–200
ยูวีใกล้ (near-ultraviolet)	200–380
วิสิเบิล (visible)	380–780
อินฟราเรดใกล้ (near-infrared)	780–3000
อินฟราเรดกลาง (middle-infrared)	3,000–30,000
อินฟราเรดไกล (far-infrared)	30,000–300,000
ไมโครเวฟ (microwave)	300,000–1,000,000,000

แสงที่ถูกดูดกลืน	ความยาวคลื่น (nm)	ความถี่ (THz)	พลังงานโฟตอน (eV)	แสงสีเติมเต็ม
ยูวี	<380			
ม่วง	380–450	668–789	2.75–3.26	เหลือง-เขียว
น้ำเงิน	450–495	606–668	2.50–2.75	เหลือง
เขียว	495–570	526–606	2.17–2.50	แดง-ม่วง
เหลือง	570–590	508–526	2.10–2.17	น้ำเงิน
ส้ม	590–620	484–508	2.00–2.10	เขียว-น้ำเงิน
แดง	620–750	400–484	1.65–2.00	น้ำเงิน-เขียว
อินฟราเรดใกล้	>750			

อันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับสสาร

Interaction between Photon and Matter

เกี่ยวข้องกับการแทรนซิชันของอนุภาคจาก
สถานะพื้น (ground state; E_0)
ไปยัง
สถานะกระตุ้น (excited state; E_1)

- พลังงานโฟตอนที่แตกต่างกันทำให้เกิดอันตรกิริยากับสสารได้แตกต่างกัน

เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี

เทคนิคที่มีการถ่ายโอนพลังงานระหว่างโฟตอนกับสสาร

- การดูดกลืน (absorption)
- การเปล่งออก (emission)
- การเปล่งแสงด้วยแสง (photoluminescence)
- การเปล่งแสงด้วยเคมี (chemiluminescence)

เทคนิคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

สมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับสสาร

- แอมพลิจูด (amplitude)
- มุม (angle)
- โพลาไรเซชัน (polarization)
- ทิศทาง (direction of propagation)

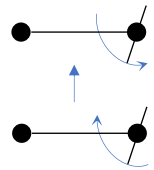
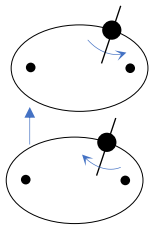
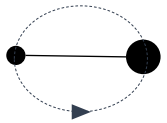
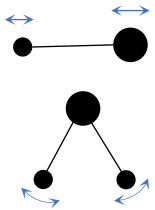
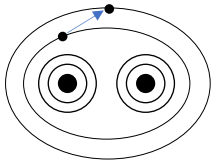
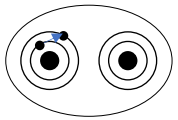
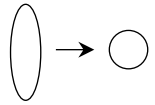
เกิดปรากฏการณ์เมื่อรังสีตกกระทบกับสสาร

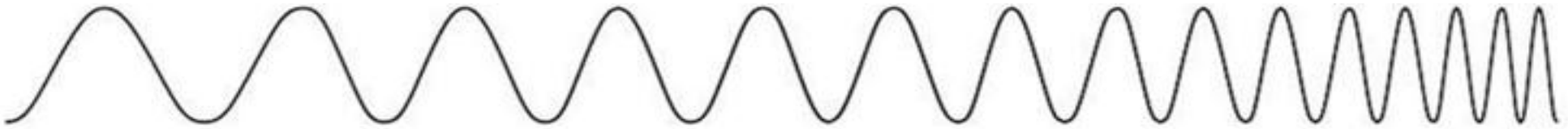
- การหักเห (refraction)
- การสะท้อน (reflection)
- การกระเจิง (scattering)
- การเลี้ยวเบน (diffraction)
- การกระจาย (dispersion)

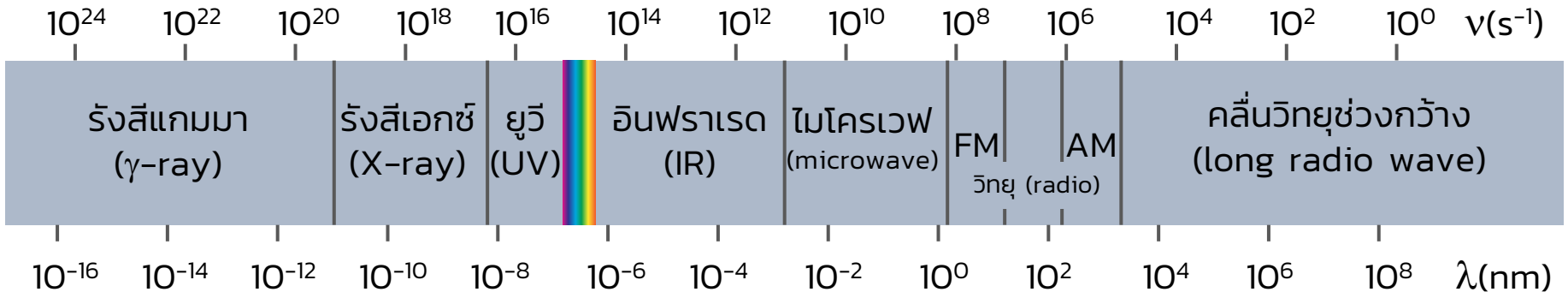
อันตรกิริยาของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้ากับสสาร

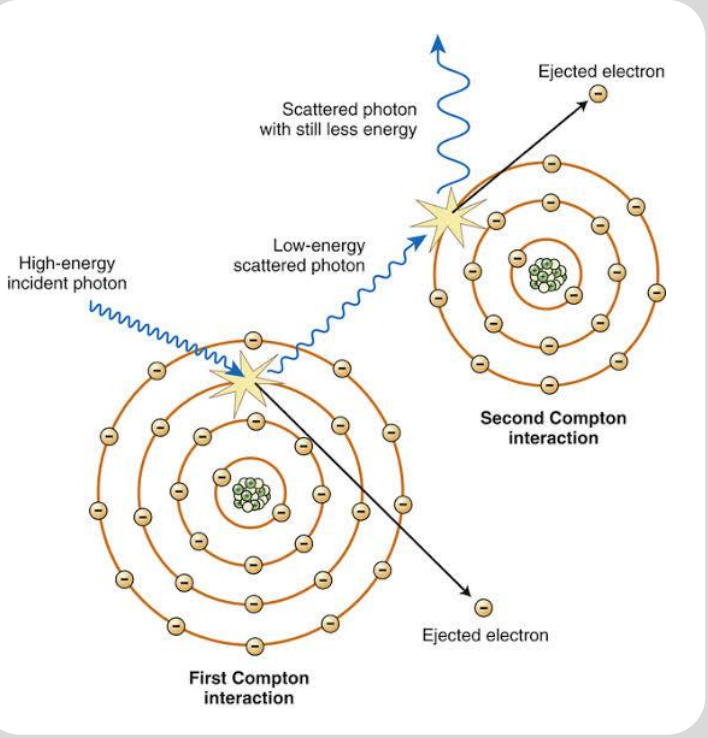
ประเภท	ความถี่ (Hz)	ความยาวคลื่น (λ)	อันตรกิริยากับสสาร	เทคนิควิเคราะห์
radio	10^{8}–10^{10}	1 m–1 cm	nucleus or electron spin	NMR, ESR
microwave	10^{10}–10^{12}	1 cm–100 μm	rotation	microwave
infrared	10^{12}–10^{14}	100 μm–1 μm	vibration	IR, Raman
UV/vis	10^{14}–10^{16}	1 μm–10 mm	electronic of valence	UV/vis
X-ray	10^{16}–10^{18}	10^{-10} m	electronic of shell	XRD
γ-ray	10^{18}–10^{20}		electronic of nucleus	

เทคนิคสเปกโทรสโกปี	ความยาวคลื่น	ช่วงเลขคลื่น (cm^{-1})	การเปลี่ยนระดับพลังงานที่เกิดขึ้น
Gamma-ray	0.005–1.4 Å	–	Nuclear
X-ray	0.1–100 Å	–	Inner electron
Vacuum UV	10–180 nm	$1x10^{6}$ – $5x10^{4}$	Bonding electrons
UV / visible	180–780 nm	$5x10^{4}$ – $1.3x10^{4}$	Bonding electrons
Infrared/Raman	0.78–300 μm	$1.3x10^{4}$ – $3.3x10^{1}$	Rotation/vibration
Microwave	0.75–3.75mm	13–27	Rotation
Electron spin resonance	3 cm	0.33	Spin of electrons a in a magnetic field
Nuclear magnetic resonance	0.6–10 m	$1.7x10^{-2}$ – $1x10^{3}$	Spin of nuclei in a magnetic field

ประเภทอันตรกิริยา	การสปินของอิเล็กตรอน		การหมุน	การสั่น	การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน		นิวเคลียร์
							
เลขคลื่น (cm^{-1})	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8	
ความยาวคลื่น	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	100 pm
ความถี่ (Hz)	$3x10^6$	$3x10^8$	$3x10^{10}$	$3x10^{12}$	$3x10^{14}$	$3x10^{16}$	$3x10^6$
พลังงาน (J/mol)	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9
ประเภทเทคนิคสเปกโทรสโกปี	NMR	ESR	microwave	infrared	UV-Vis	X-ray	γ-ray

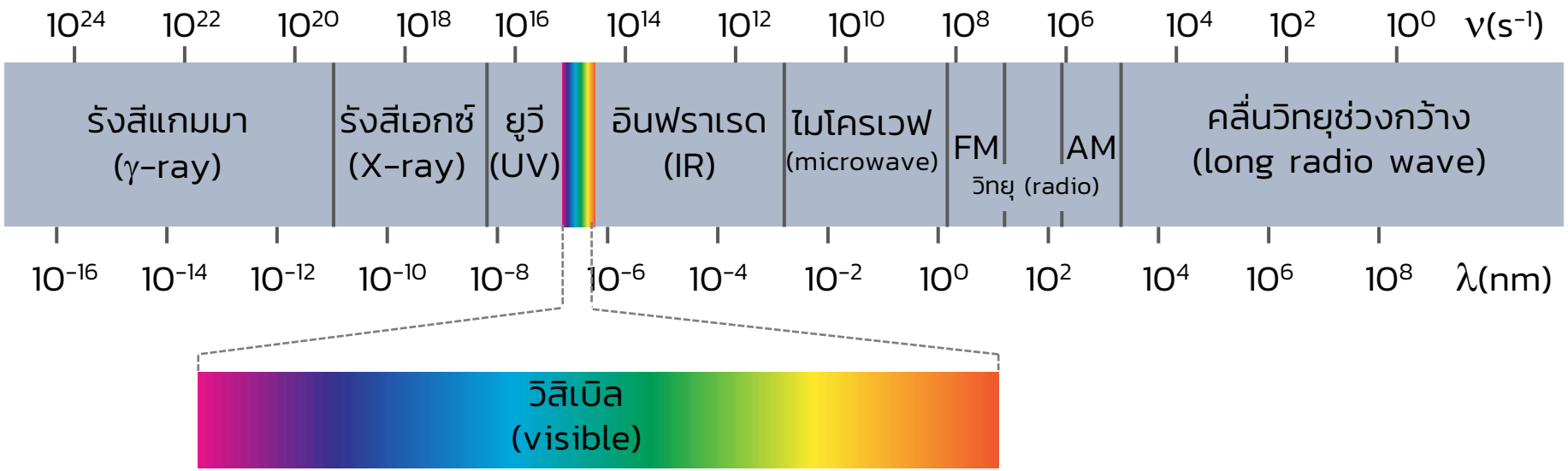


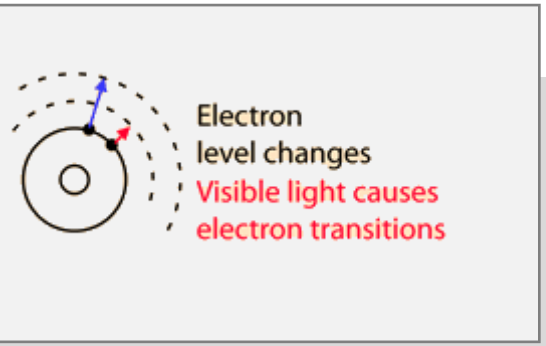


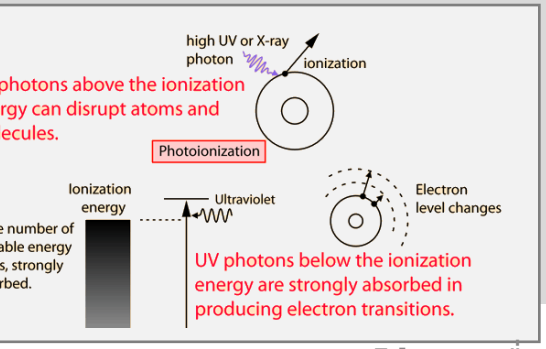


พลังงานควอนตัมของโฟตอนของรังสีเอกซ์มีค่าสูงมาก รังสีเอกซ์จึงเกิดปฏิกิริยาโดยการชนอิเล็กตรอนจนหลุดออกจากอะตอม

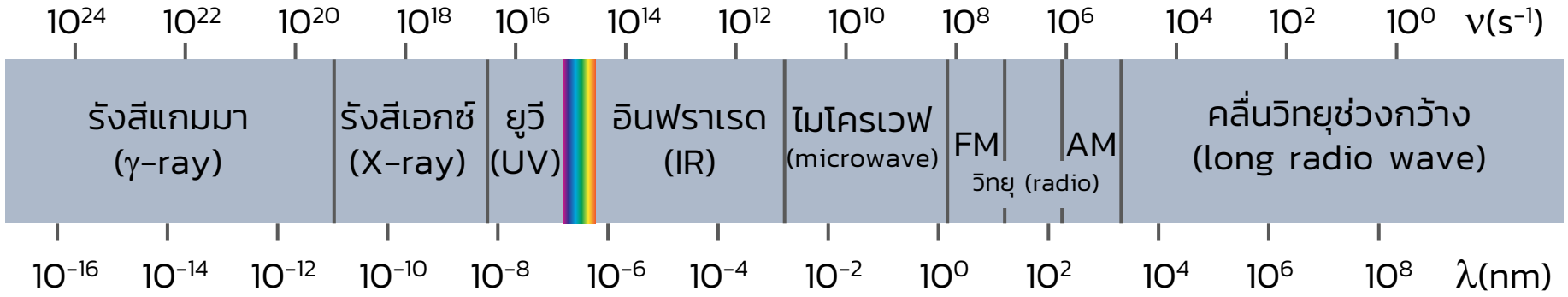
- ถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับอิเล็กตรอน (photoionization) ทำให้เกิดรังสีไอออน (ionizing radiation)
- ถ่ายเทพลังงานบางส่วน (Compton scattering) โดยทำให้โฟตอนมีพลังงานลดลง
- ถ้าโฟตอนของรังสีเอกซ์มีพลังงานสูงพอจะทำให้เกิดคู่ electron positron pair

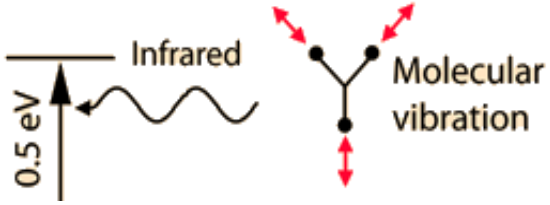


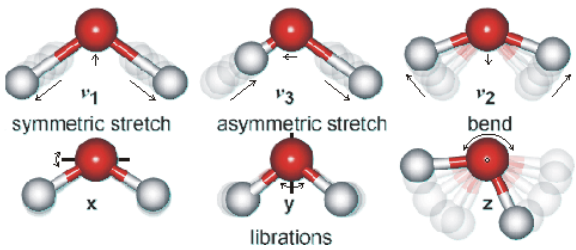




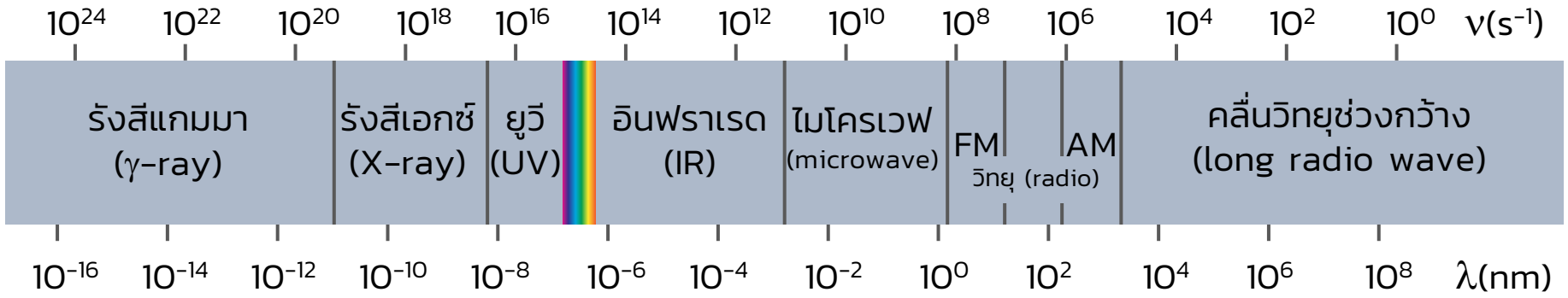
- ย่านยูวี-วิสิเบิล ความถี่อยู่ในช่วง $3x10^{14}$ ถึง $3x10^{16}$ Hz (ความยาวคลื่น 1 μm ถึง 10 mm)
- การเปลี่ยนแปลงเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ความแตกต่างของระดับพลังงานอิเล็กตรอนวงนอกสุดประมาณ 100 kJ/mol
- เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis)

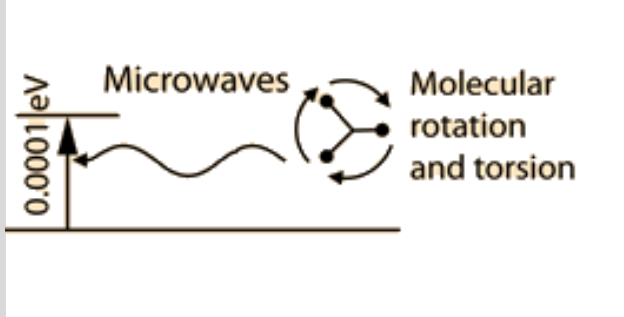


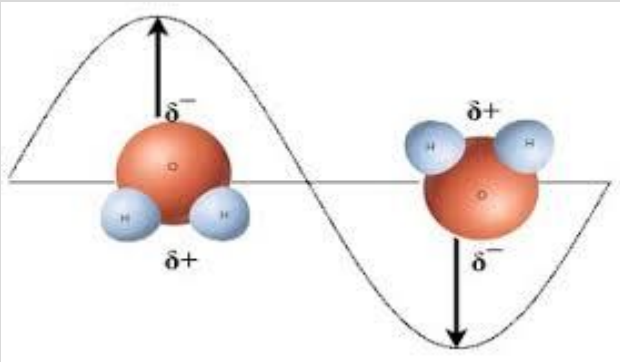




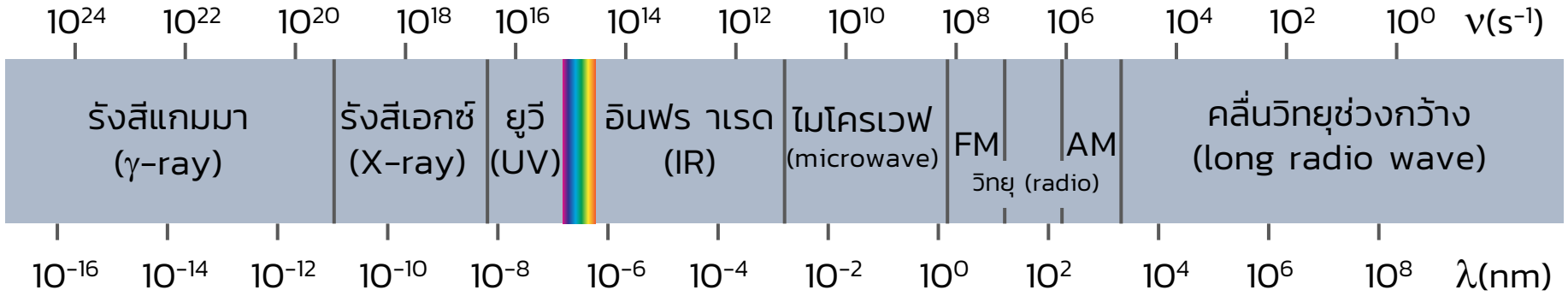
- ความถี่ช่วง $3x10^{12}$ ถึง $3x10^{14}$ Hz (ความยาวคลื่น 100 μm ถึง 1 μm)
- พลังงานควอนตัมของโฟตอนอยู่ระหว่าง 0.001 ถึง 1.7 eV ซึ่งเป็นช่วงพลังงานที่ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น ความแตกต่างของระดับพลังงานของการสั่นอยู่ในช่วง 10^4 J/mol
- เทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (IR) และรามาน สเปกโทรสโกปี (Raman)







- ความถี่อยู่ในช่วง $3x10^{10}$ ถึง $3x10^{12}$ Hz (ความยาวคลื่นประมาณ 1 cm ถึง 100 μm)
- การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดจากการหมุน (rotation) ของโมเลกุลที่มีขั้ว
- ความแตกต่างของระดับพลังงานของการหมุนอยู่ในช่วง 10^2 J/mol
- การหมุนของโมเลกุลจะเกิดสนามไฟฟ้าและให้สเปกตรัมไมโครเวฟออกมา
- เทคนิคไมโครเวฟสเปกโทรเมตรี

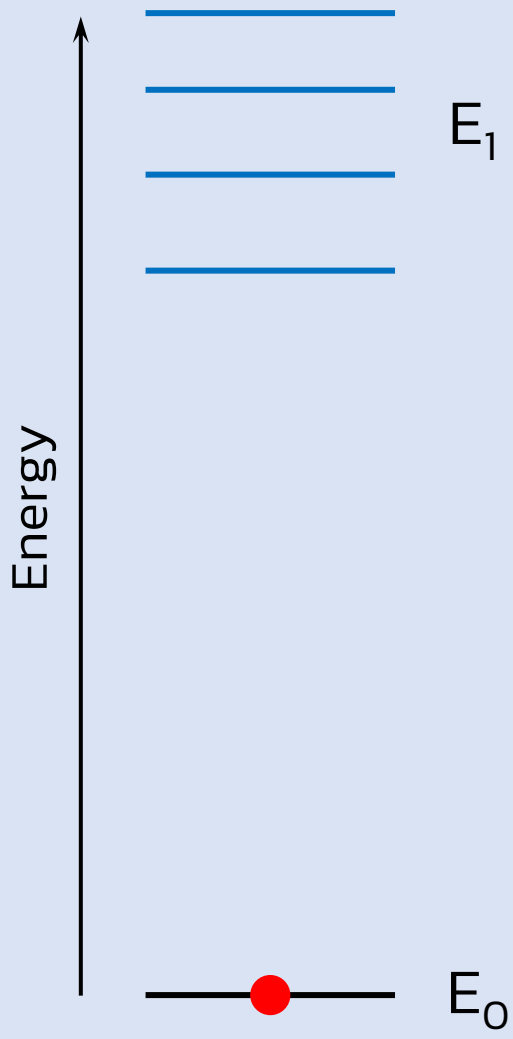


- มีความถี่ 10^{4}–10^{10} Hz (ความยาวคลื่น 1 m –1 cm)
- มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานต่ำในช่วง 10^{-3} – 10 J/mol
- เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสปิน (spin) ของนิวเคลียสหรืออิเล็กตรอน
- เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR)

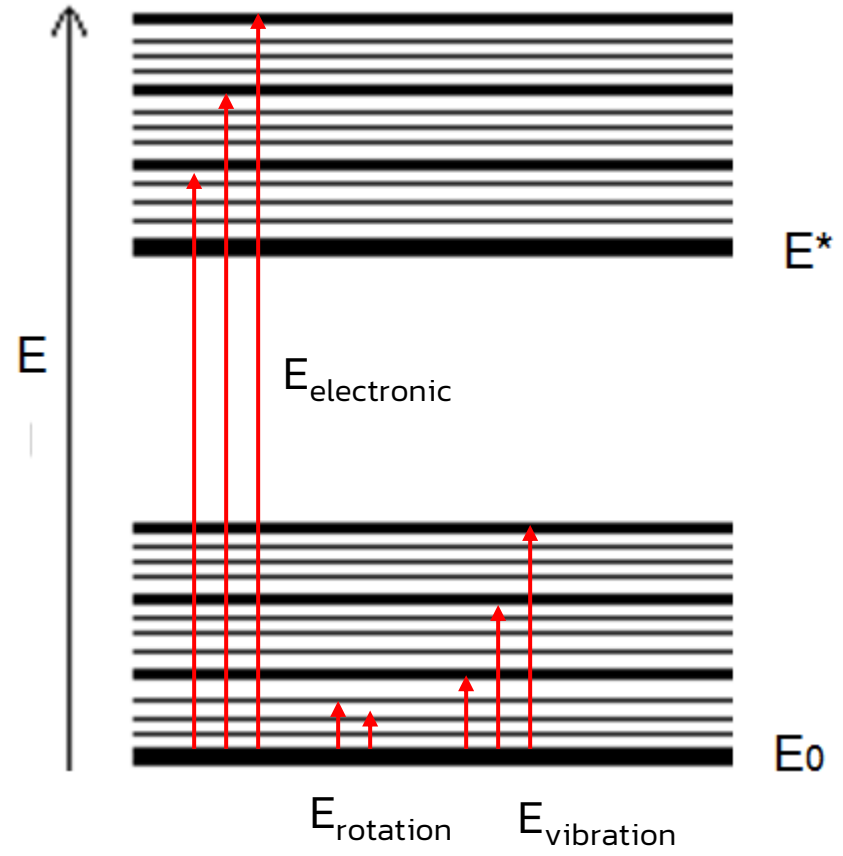
เนื่องจากคลื่นในช่วงความถี่นี้สามารถหักเหและสะท้อนได้ในชั้นบรรยากาศ จึงนำมาใช้ประโยชน์ในการติดต่อสื่อสารจากเครื่องส่งของสถานีไปยัง เครื่องรับตามบ้าน มีการส่งสัญญาณ 2 ระบบ คือ ระบบเอเอ็ม (amplitude modulation: AM) มีช่วงความถี่ 530–1600 kHz และระบบเอฟเอ็ม (frequency modulation: FM) มีช่วงความถี่ 88–108 MHz

วิธียูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี (UV-vis spectrophotometry)

- เทคนิคการวิเคราะห์สารที่สามารถดูดกลืนแสงย่านยูวี-วิสิเบิลได้
- กลไกการดูดกลืนเป็นอันตรกิริยาที่เกิดจากการแทรนซิชันของอิเล็กตรอน (electronic transition) จากระดับพลังงานในสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น
- การแทรนซิชันของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้จาก 3 รูแบบ
- สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (absorption spectrum) ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะหรืออนุมูลสารที่ดูดกลืนแสง (absorbing species)
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณจะอาศัยวิธีกราฟมาตรฐานความเข้มข้นตามกฎของเบียร์



การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของสสาร



E_{elec}: electronic transitions (UV, X-ray)
E_{vib}: vibrational transitions (infrared)
E_{rot}: rotational transitions (microwave)
E_{nucl}: nucleus spin (NMR

$$E_{total} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{nucl}$$

โมเลกุลที่ดูดกลืนคลื่นแสงย่าน UV-Vis จะทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้น
พลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น (λ) หรือความถี่ (ν) ของคลื่นแสง

การแทรนซิชันของอิเล็กตรอน (Electronic Transition)

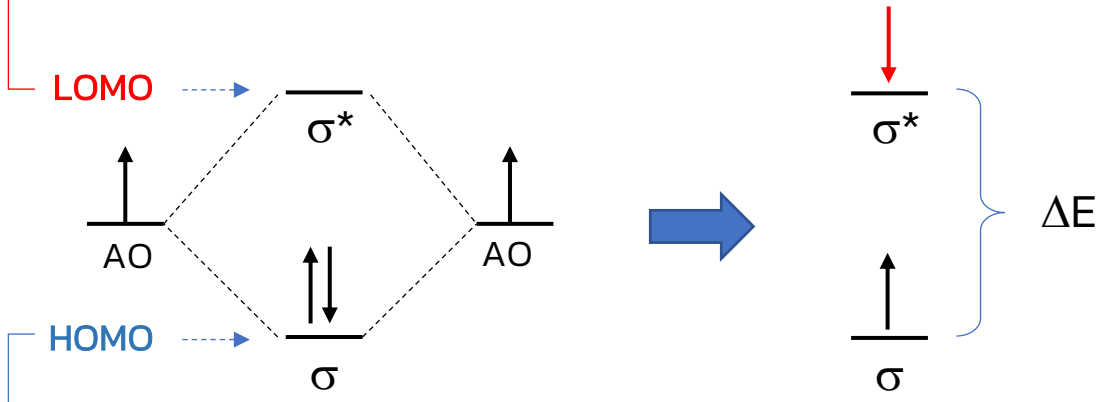
- การแทรนซิชันของไพ–อิเล็กตรอน, ซิกมา–อิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (π, σ, n–electronic transition)
- การถ่ายโอนประจุอิเล็กตรอน (charge transfer electron)
- การแทรนซิชันในออร์บิทัลดี (*d*–orbital) และออร์บิทัลเอฟ (*f*–orbital)

การแทรนซิชันของไพ-อิเล็กตรอน, ซิกมา-อิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ

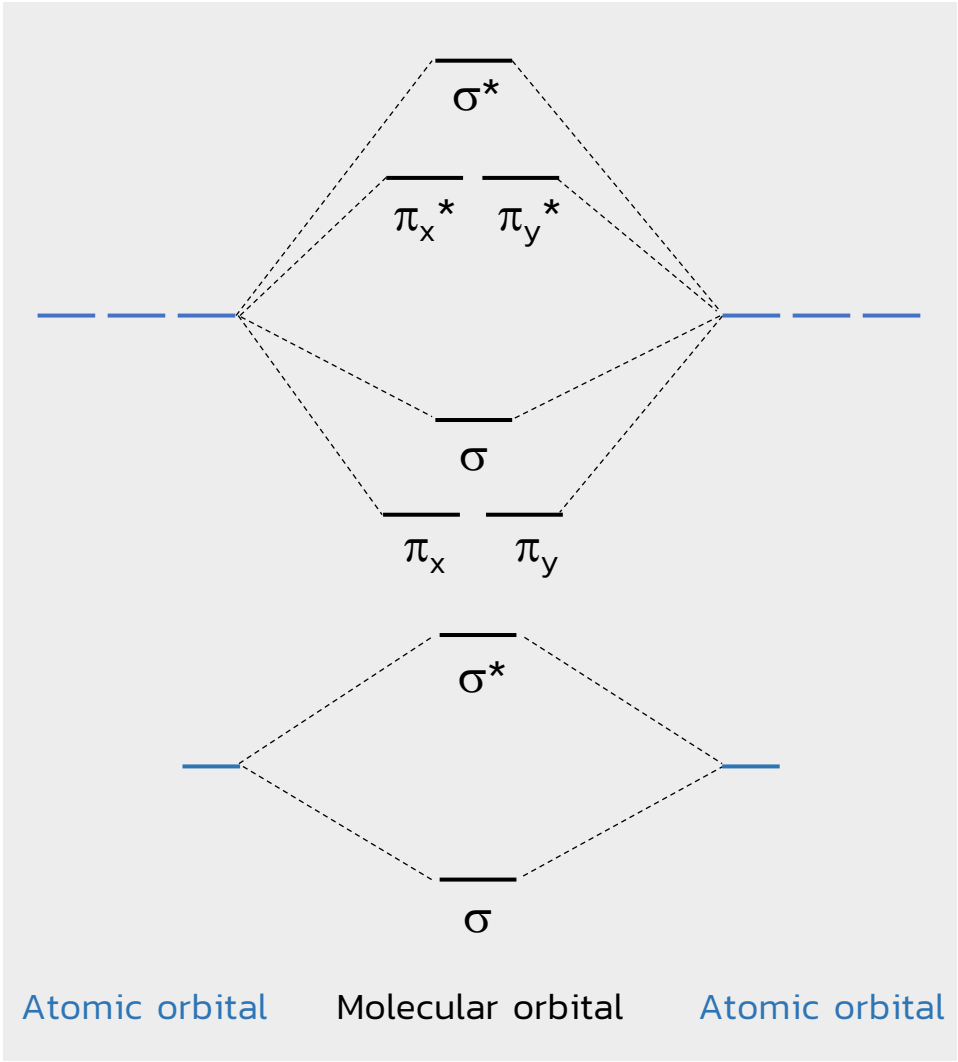
ทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MOT) อธิบายการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอม (AO) เกิดเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบสร้างพันธะ (BMO; σ,π) และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบต้านพันธะ (AMO; σ*,π*)

"การแทรนซิชันเป็นการกระตุ้นอิเล็กตรอน
จาก HOMO ไป LOMO"

Lowest occupied molecular orbital คือ
ระดับพลังงานต่ำสุดที่อิเล็กตรอนสามารถครอบครองอยู่ได้ใน AMO



Highest occupied molecular orbital คือ
ระดับพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนสามารถครอบครองอยู่ได้ใน BMO



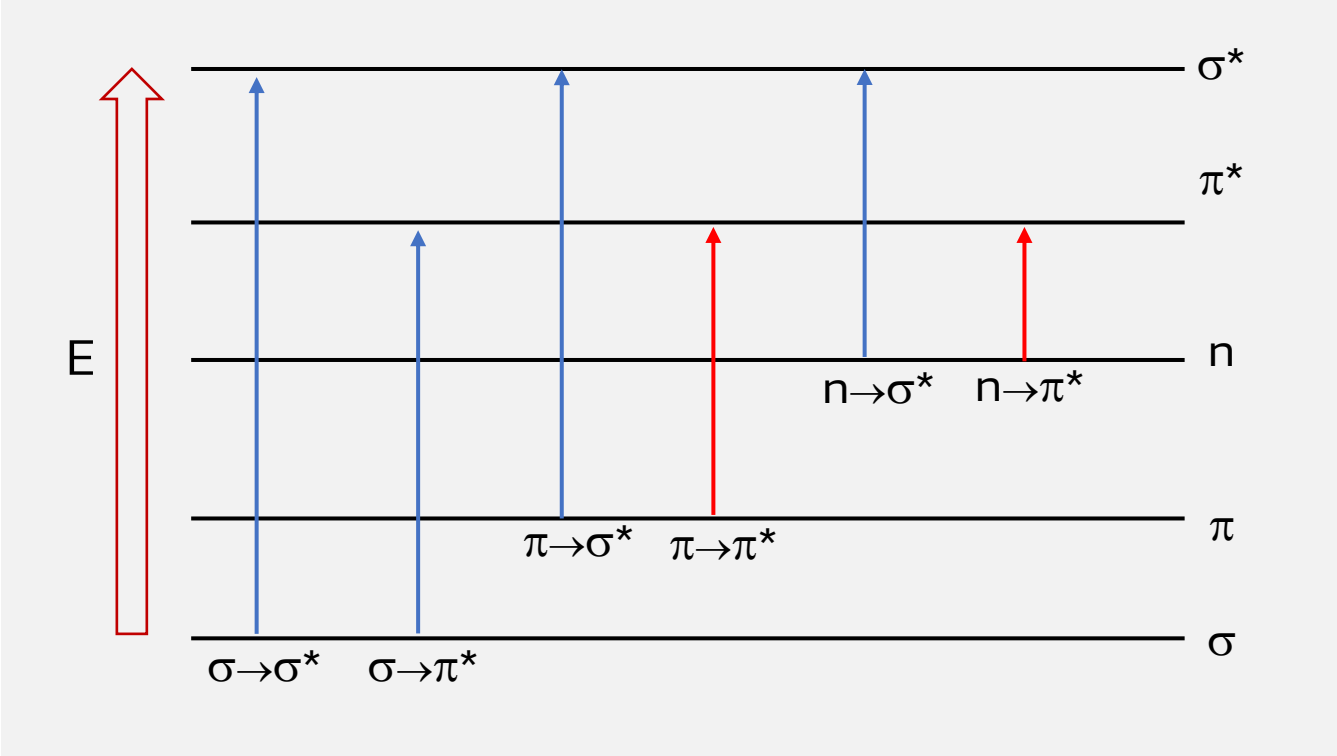
การแทรนซิชันของไพ-อิเล็กตรอน, ซิกมา-อิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ

"การแทรนซิชันเป็นการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น เรียกว่า HOMO ไปยังสถานะกระตุ้น เรียกว่า LOMO"

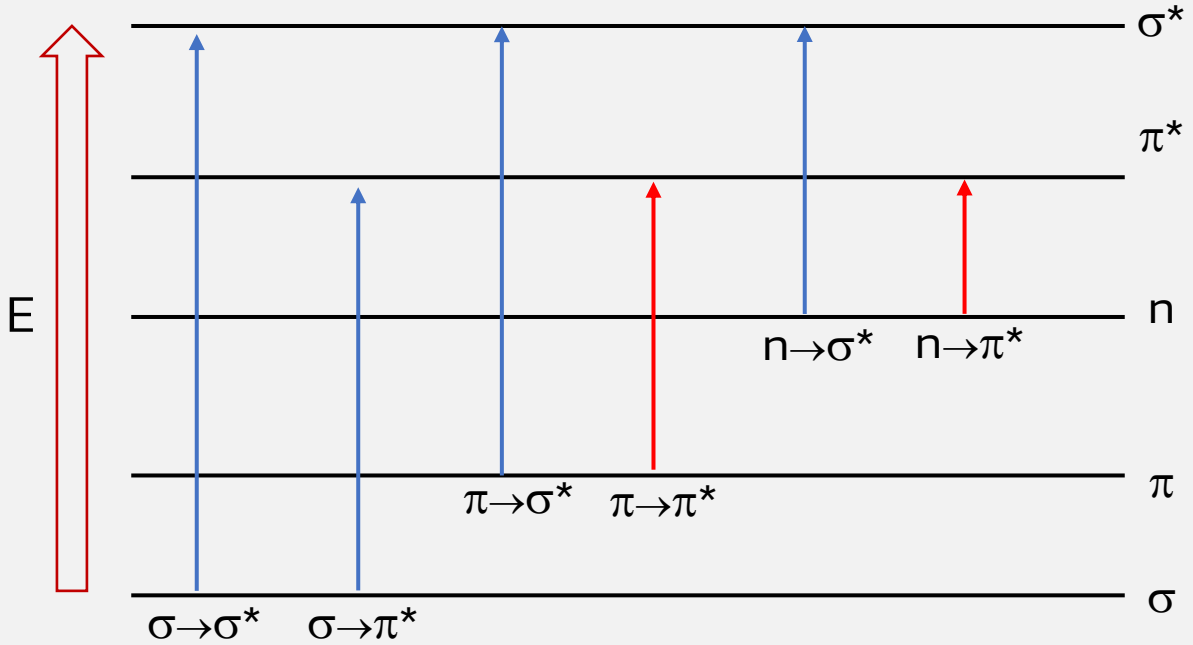
- ซิกมาอิเล็กตรอนจะบรรจุในซิกมาออร์บิทัล (σ)
- ไพอิเล็กตรอนจะบรรจุในไพออร์บิทัล (π)
- อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจะบรรจุในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแบบไม่สร้างพันธะ (n)

เมื่อดูดกลืนพลังงานย่านรังสียูวี-วิสิเบิลจะเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น (σ, π และ n) ไปยังสถานะกระตุ้น (σ* และ π*)

การแทรนซิชันมีความเป็นไปได้ 6 แบบ คือ
$\sigma\rightarrow\sigma^*$ $\sigma\rightarrow\pi^*$ $\pi\rightarrow\sigma^*$ $\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\sigma^*$ $n\rightarrow\pi^*$



การแทรนซิชันของไพ-อิเล็กตรอน, ซิกมา-อิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ

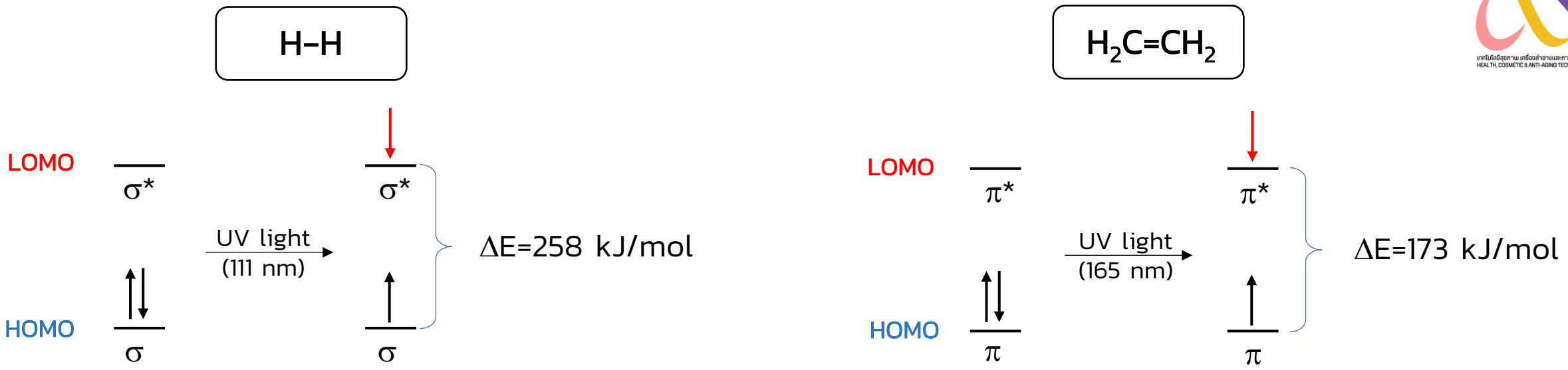


ΔE ของการแทรนซิชัน n→π* และ π→π* จะมีค่าต่ำ

การแทรนซิชันในสารอินทรีย์จะเกิดขึ้นได้ 4 แบบ (เรียงลำดับพลังงานมากไปน้อย) คือ

$$\sigma\rightarrow\sigma^*,\ n\rightarrow\sigma^*,\ \pi\rightarrow\pi^*,\ n\rightarrow\pi^*$$

การแทรนซิชันทั้ง 4 แบบเกี่ยวข้องกับชนิดพันธะหรือหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ของสารอินทรีย์



การแทรนซิชันแบบ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ จะมีผลต่างพลังงานจากการแทรนซิชันมากกว่า $\pi \rightarrow \pi^*$ ช่วงความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนของ H_2 (111 nm) จะน้อยกว่า ethylene (165 nm)

การแทรนซิชัน	ช่วงความยาวคลื่น (nm)	หมู่ฟังก์ชัน
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H_2O, CH_3COH, CH_3Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	C-O, C-N, N-N, N-O

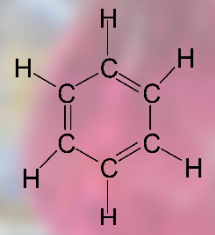
โครโมฟอร์ (chromophore)

โครโมฟอร์ คือ ส่วนของโครงสร้างของสารอินทรีย์ ที่ทำให้มองเห็นเป็นสีได้ จึงทำให้ดูดกลืนแสงได้ทั้งย่านยูวีและวิสิเบิล

สารประกอบอินทรีย์สามารถดูดกลืนแสงย่านยูวีได้

โครโมฟอร์ส่วนใหญ่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่อิ่มตัว (π–ออร์บิทัล) และถ้าโครโมฟอร์เกิด conjugate กันเอง จะทำให้เกิดแถบการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น

- โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่ พันธะสาม ระหว่าง 2 อะตอม โดยไม่มี lone pair electron — $H_2C{=}CH_2$, $H_2C{=}H$, $CH{\equiv}CH$
- โครโมฟอร์ที่มีพันธะคู่ พันธะสาม ระหว่าง 2 อะตอม โดยมี lone pair electron — $H_2C{=}O$, $H_2C{=}N$, HCOOH
- โครโมฟอร์ที่มีวงเบนซีนหรืออนุพันธ์เบนซีน

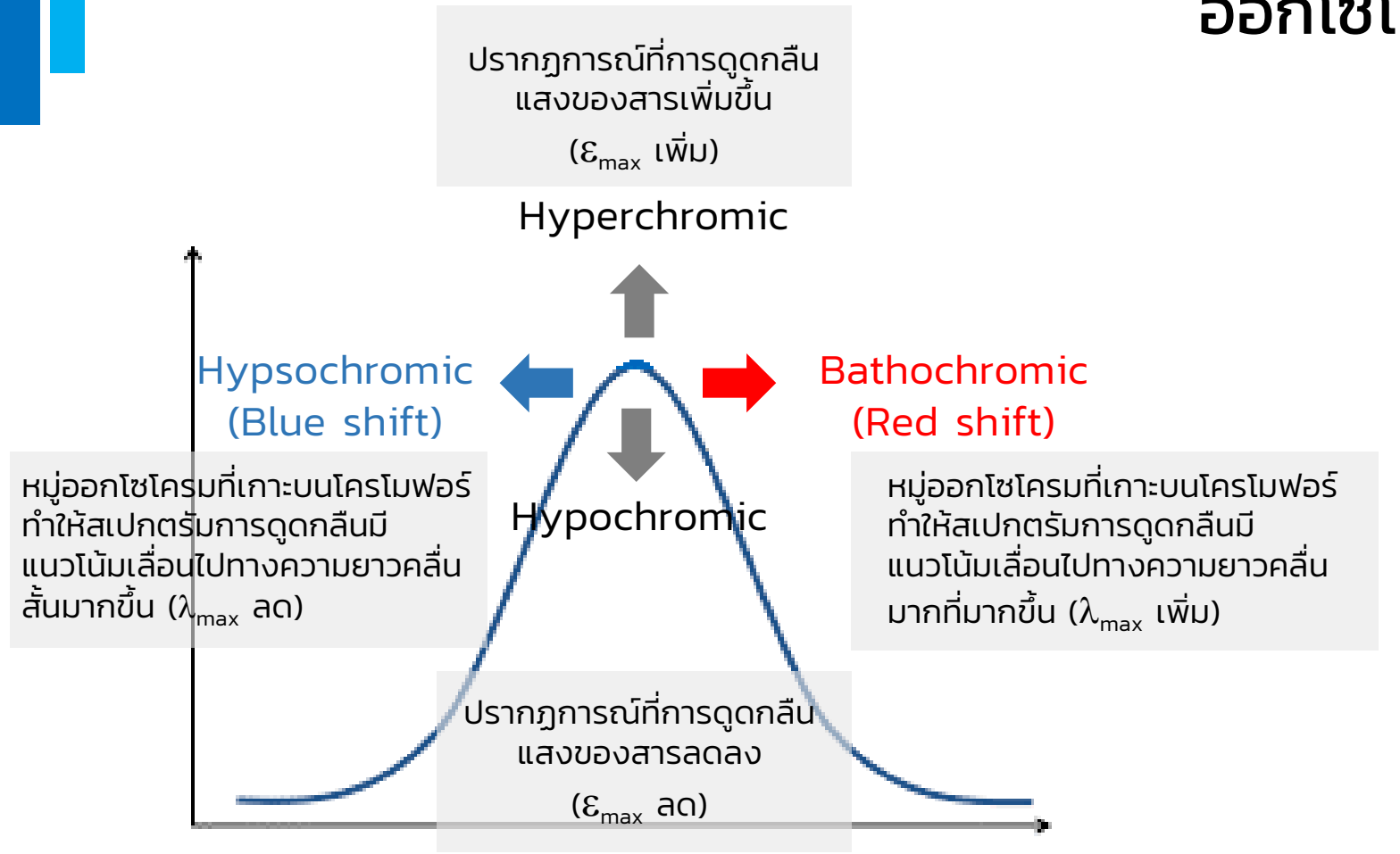


โครโมฟอร์

- สภาพดูดกลืนแสงต่อโมล (ε) ที่เกิดจากการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ มีค่าน้อย อยู่ในช่วง 10-100 dm^3/cm และการแทรนซิชันแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ อยู่ในช่วง 100-10,000 dm^3/cm
- การแทรนซิชันทั้งสองแบบนี้ขึ้นอยู่กับชนิดตัวทำละลาย

ชนิด	โมเลกุล	การแทรนซิชัน	λ_{max}	ε	ตัวทำละลาย
แอลคีน	$H_2C=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	10,000	vapor
	$H_2C=CH-CH=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	20,900	n-hexane
แอลไคน์	$H_2C-C\equiv CH$	$\pi \rightarrow \pi^*$	186.5	450	cyclohexane
	$H_{11}C_6-C\equiv C-CH_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	178	10,000	n-heptane
			196	2,000	
คาร์บอนิล	$(CH_3)C=O$	$n \rightarrow \pi^*$	280	15	n-hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	190	1,100	cyclohexane
		$n \rightarrow \sigma^*$	156	strong	-
	$H_2C=CH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$	$n \rightarrow \pi^*$	324	24	alcohol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	219	3,600	-
คาร์บอกซิลิก	$H_3C-COOH$	$n \rightarrow \pi^*$	204	41	alcohol
เอไมด์	$H_3C-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	$n \rightarrow \pi^*$	214	60	water
เอโซ (azo)	$H_3CN=NCH_3$	$n \rightarrow \pi^*$	339	5	ethanol
ไนโตร	H_3C-NO_2	$n \rightarrow \pi^*$	280	22	iso-octane
แอลเคน	CH_4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	121.9	strong	vapor
	H_3C-CH_3	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	strong	vapor
แอลคิลแฮไลด์	H_3C-Cl	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	172	weak	vapor
	H_3C-Br	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	204	200	vapor
	H_3C-I	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	257.5	365	n-pentane
แอลกอฮอล์	H_3C-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	183.5	150	vapor
อีเทอร์	$H_3C-O-CH_3$	$n \rightarrow \sigma^*$	183.8	2,520	vapor

ออกโซโครม (auxochrome)



หมู่แทนที่มาเกาะบนโครโมฟอร์ มีผลให้โมเลกุลมีสเปกตรัมการดูดกลืนเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้นหรือน้อยลง และมีค่าการดูกกลืนเพิ่มขึ้นหรือลดลง เช่น

- หมู่อะมิโน ($-NH_2$)
- หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$)
- หมู่ไนโตร ($-NO_2$)
- คลอไรด์ ($-Cl$)
- โบรไมด์ ($-Br$)

> ผลของออกโซโครมจะทำให้เกิดการเลื่อนความยาวคลื่นและการเปลี่ยนการดูดกลืนแสงควบคู่กันไปเสมอ

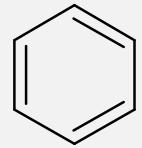
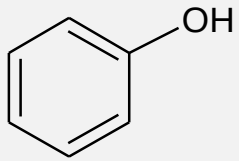
ผลของออกโซโครม

การเกิด blue shift ของสารประกอบคาร์บอนิล (n–π*)

	λ_{max}	ε_{max}
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	293	12
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	279	15
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$	235	53

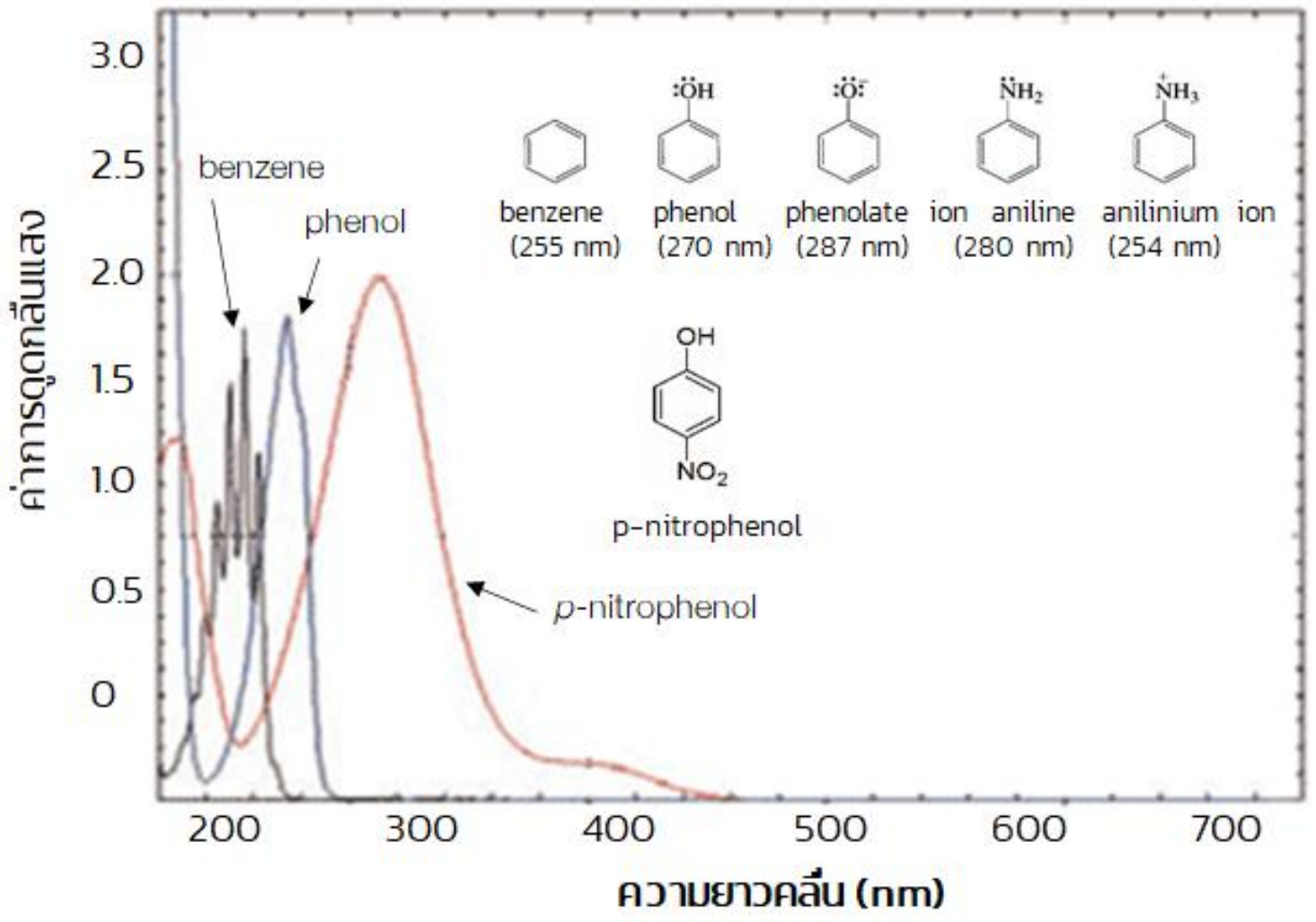
ถ้าคาร์บอนิลที่ต่อกับหมู่ออกโซโครมที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น ออกซิเจน แฮโลเจน อะตอมเหล่านี้จะดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอนของคาร์บอนิล ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้เกาะกันแน่นขึ้น การเปลี่ยนสภาวะของ n–π* จึงต้องใช้พลังงานสูงขึ้น เกิด blue shift และจะมีการเกิด hyperchromic shift ด้วย

การเกิด red shift ของเบนซีน (π–π*)

	λ_{max}	ε_{max}
	255	204
	270	1450

เบนซีนดูดกลืนที่ 255 nm ถ้ามีหมู่ออกโซโครม (เช่น –OH) อิเล็กตรอนที่ไม่ก่อพันธะจะเกิดอันตรกิริยากับไพอิเล็กตรอนในวงเบนซีน ทำให้ π* เสถียรมาก มีผลทำให้ดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวมากกว่าเดิม เกิด red shift และจะมีการเกิด hyperchromic shift ด้วย

ผลของออกโซโครม



เบนซีน (C_6H_6) ดูดกลืนรังสีย่านยูวี จะเกิดการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ สเปกตรัมมี λ_{max} คือ 203.5 nm (ε=~7,400) และ 255 nm (ε=~204) เมื่อมีหมู่แทนที่มาเกาะ

Red shift

- แอนีลีน (aniline) ซึ่งมีหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ส่งผลให้สเปกตรัมมี λ_{max} มากขึ้นเป็น 280 nm (ε=~8,600)
- พาราไนโตรฟีนอล (*p*-nitrophenol) ซึ่งมีหมู่ไนโตร ($-NO_2$) มี λ_{max} มากขึ้นเป็น 320 nm

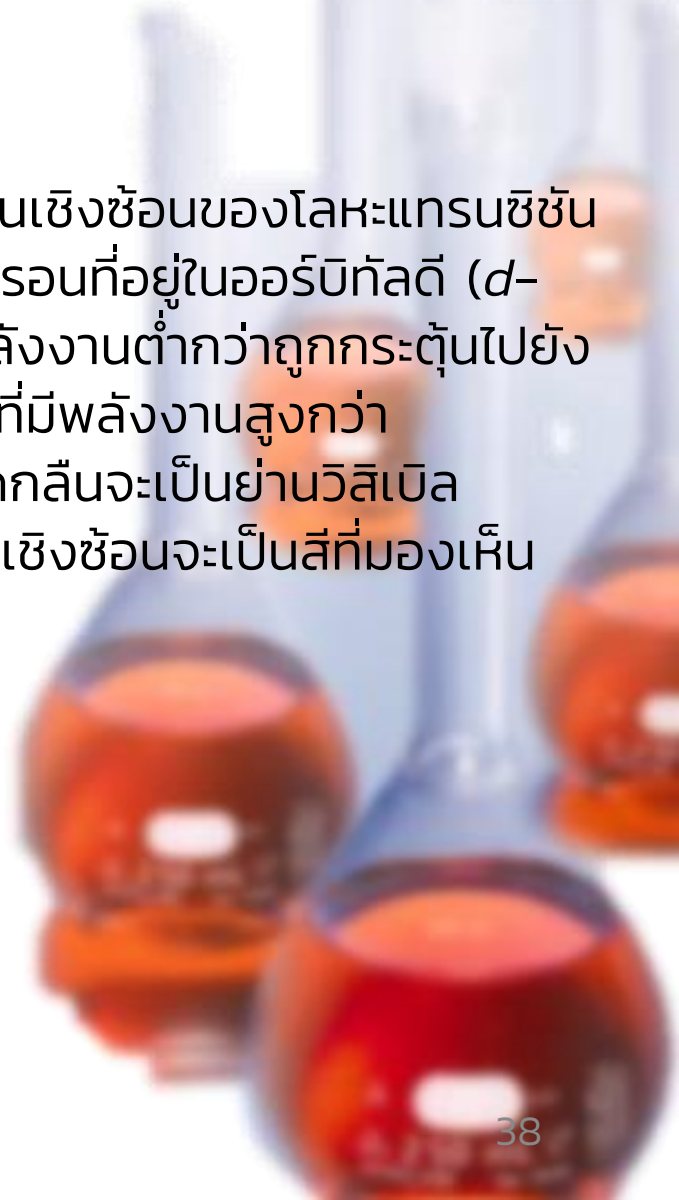
ที่มา The relationship between UV-vis absorption and structure of organic compounds. สืบค้นจาก https://www.shimadzu.com/an/uv/support/uv/ ap/apl.html

การถ่ายโอนประจุอิเล็กตรอน (charge transfer electron)

การถ่ายโอนประจุอิเล็กตรอนระหว่างโลหะอะตอมกลาง ซึ่งเป็น **ตัวให้อิเล็กตรอน** (electron donor) กับ**ลิแกนด์** ซึ่งเป็น **ตัวรับอิเล็กตรอน** (electron acceptor) ทำให้เกิดสเปกตรัมถ่ายโอนประจุ (charge transfer band)

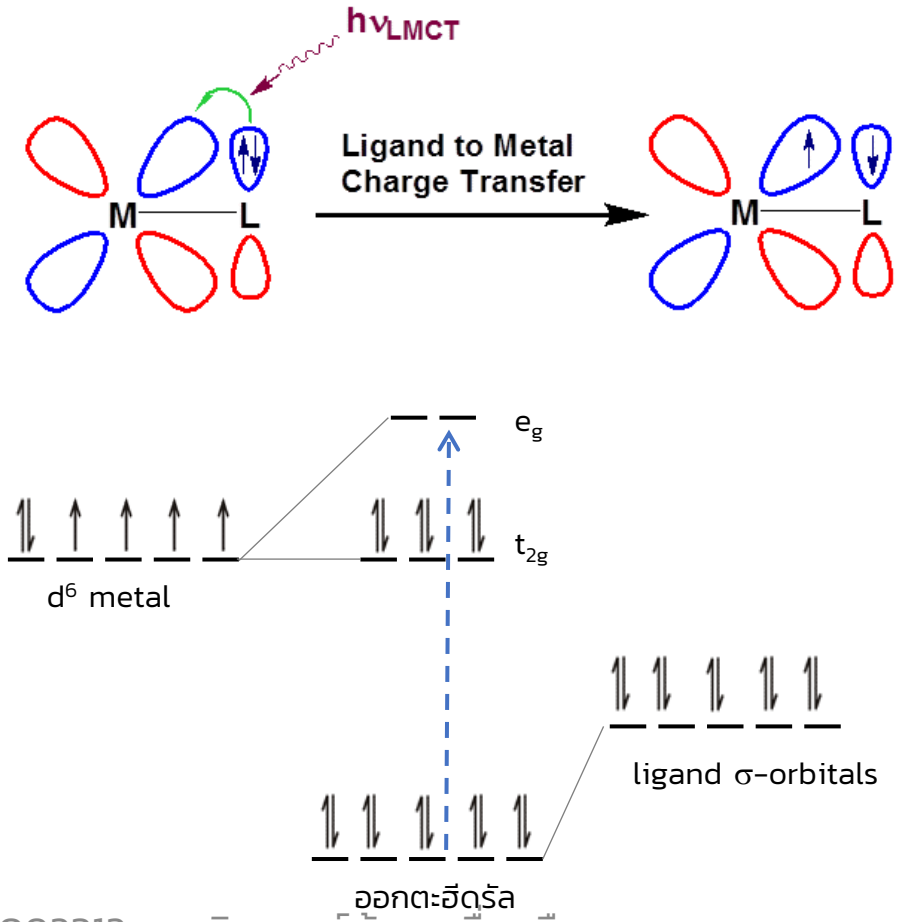
การเกิดสีของไอออนเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลดี (*d*–orbital) ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าถูกกระตุ้นไปยังออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงกว่า โดยย่านที่ดูดกลืนจะเป็นย่านวิสิเบิล และสีของไอออนเชิงซ้อนจะเป็นสีที่มองเห็น

สเปกตรัมการถ่ายโอนประจุเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลระหว่างโลหะกับลิแกนด์ ทำให้มีพลังงานสูงขึ้นและจะมีค่าสภาพดูดกลืนแสงต่อโมลสูง (ε>50,000 L $mol^{-1}cm^{-1}$)

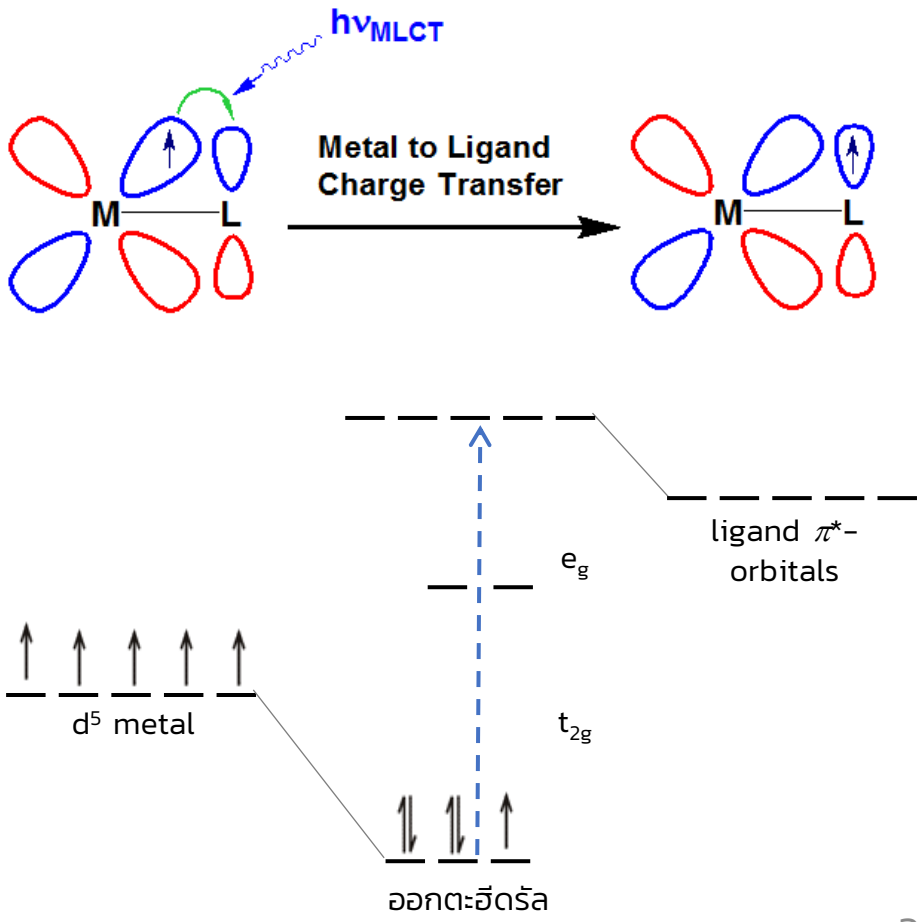


สเปกตรัมถ่ายโอนประจุ

- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ไปยังโลหะ (ligand to metal charge transfer; LMCT)

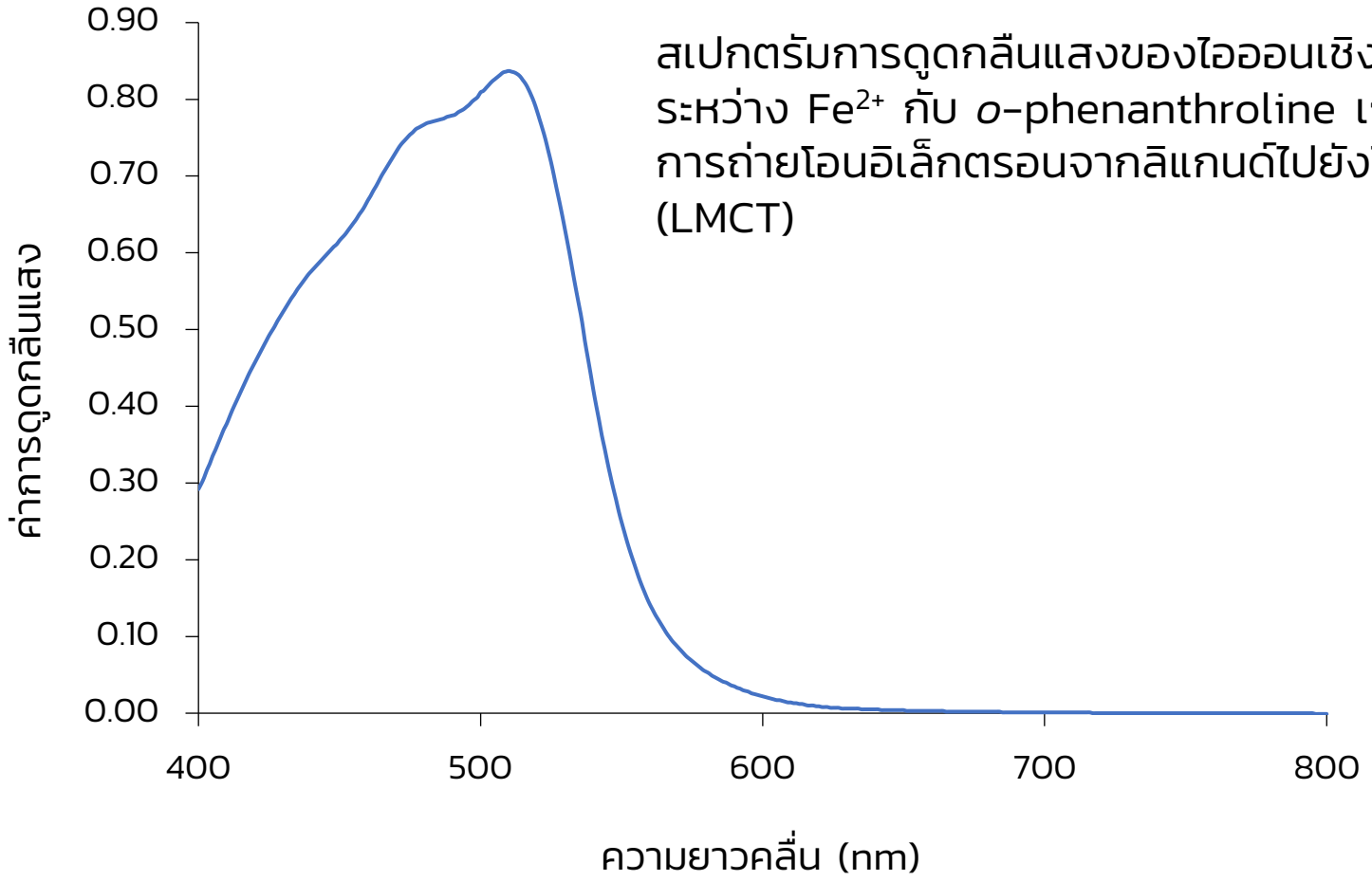


- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังลิแกนด์ (metal to ligand charge transfer; MLCT)

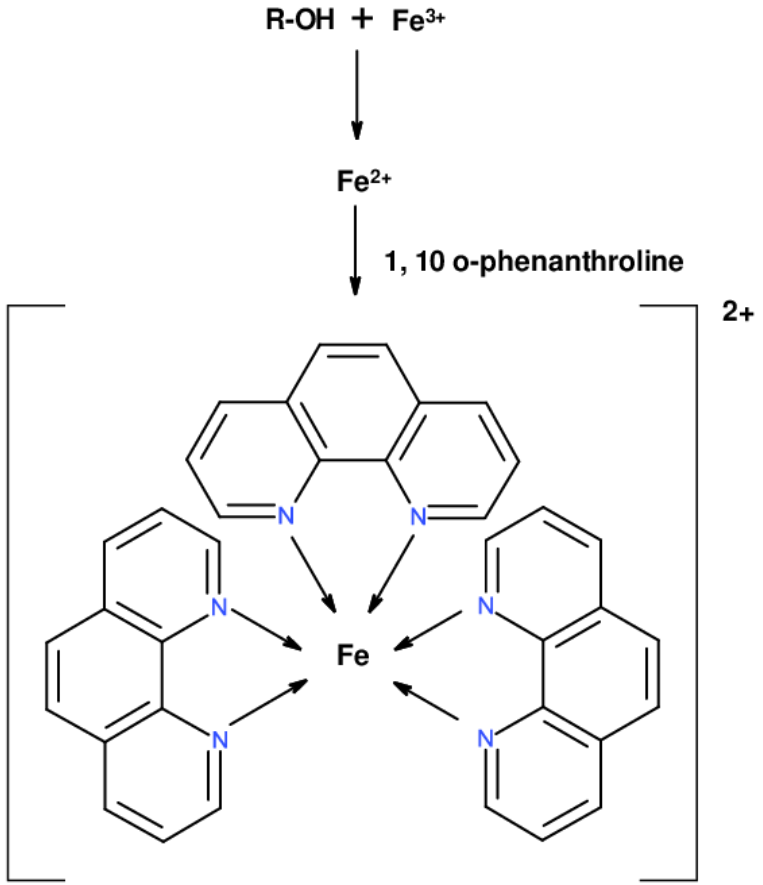


สเปกตรัมถ่ายโอนประจุ

สเปกตรัมการดูดกลืนของ $Fe(phen)_3^{2+}$

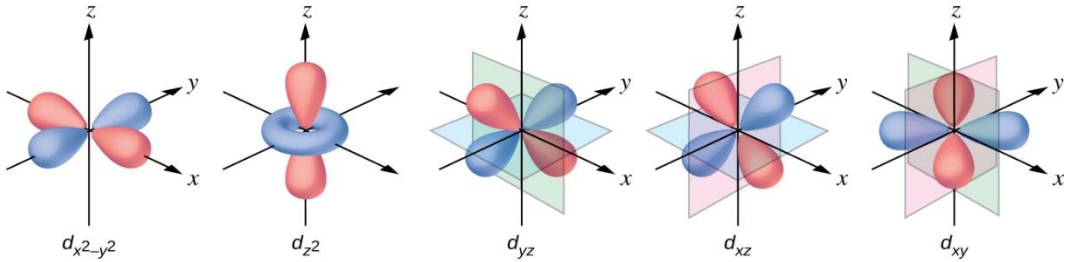


สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของไอออนเชิงซ้อนระหว่าง Fe^{2+} กับ *o*-phenanthroline เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ไปยังโลหะ (LMCT)

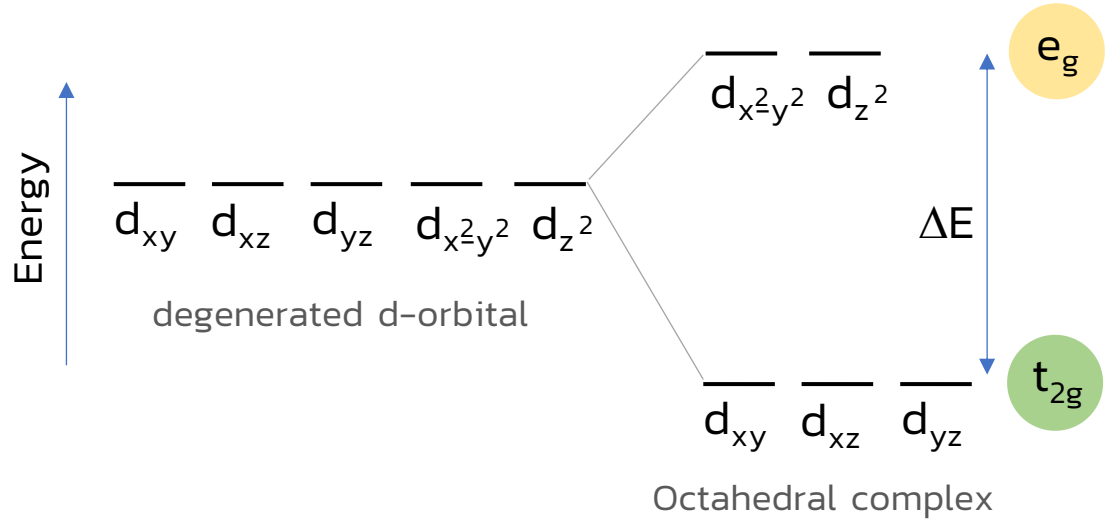


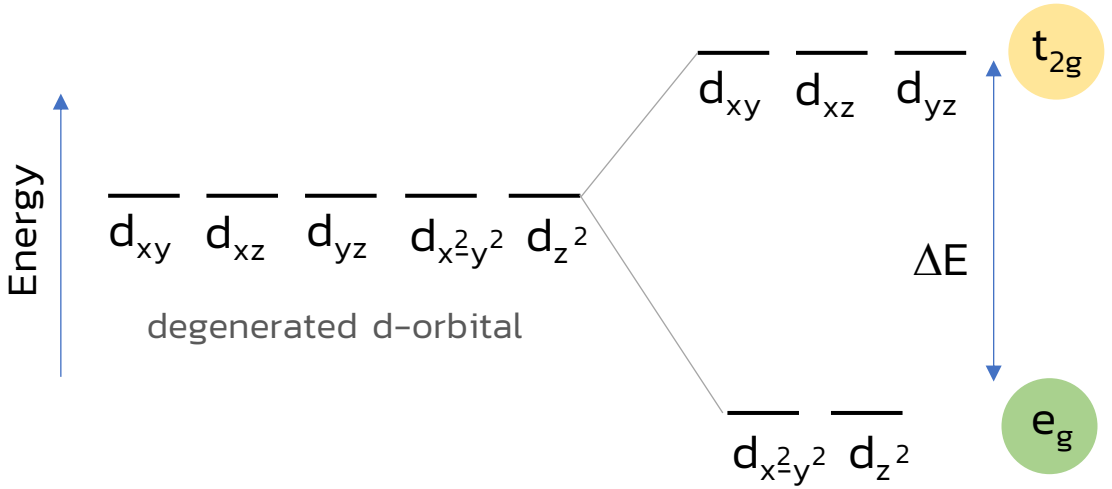
การแทรนซิชันในออร์บิทัล-ดี (*d*-orbital) และออร์บิทัล-เอฟ (*f*-orbital)

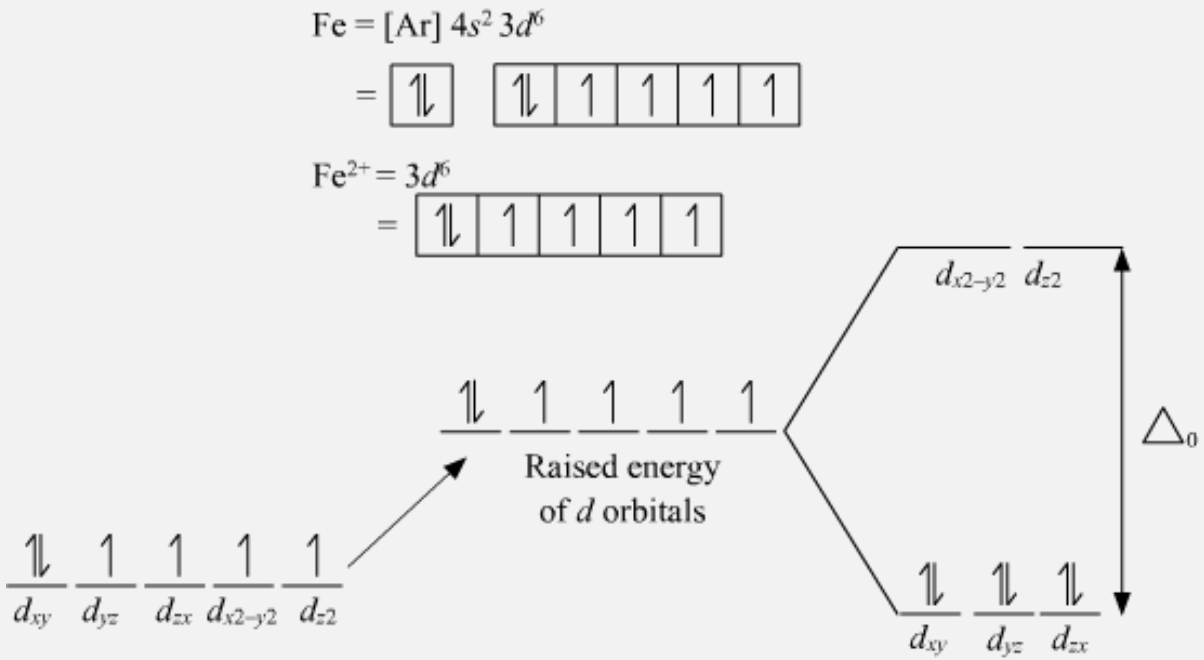
โลหะแทรนซิชันจะสามารถเกิดการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล-ดี (d-d transition) เมื่อมีการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใน d-orbital ให้ไปอยู่ในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานสูงกว่า

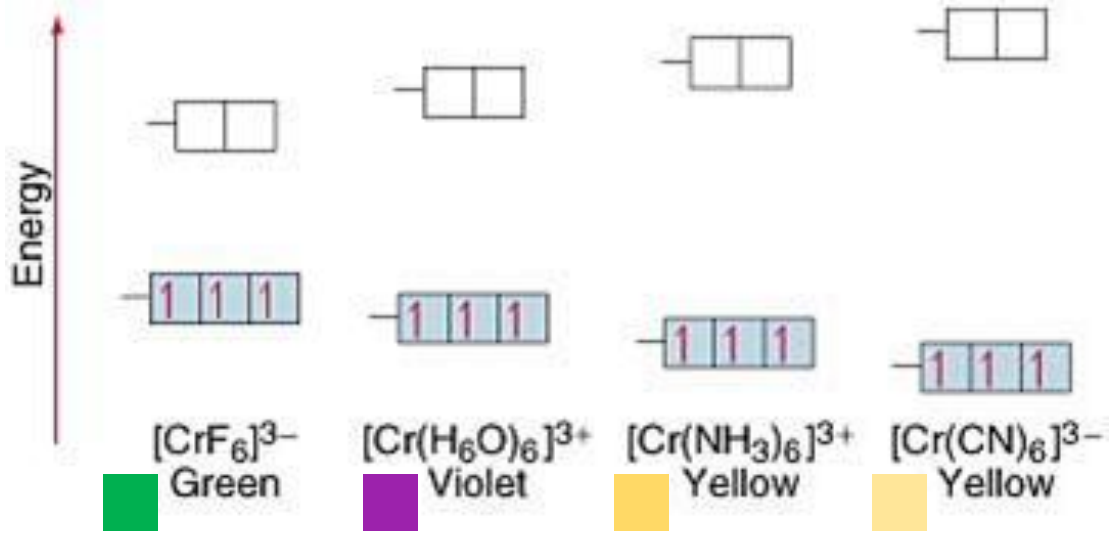


- ไอออนโลหะอิสระ (free metal ion) ในออร์บิทัล-ดีทั้ง 5 ออร์บิทัล (degenerated) จะมีพลังงานเท่ากัน แต่เมื่อเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์
- ออร์บิทัล-ดี จะแยกระดับพลังงานเป็นสองกลุ่มหรือมากกว่านั้น ที่มีระดับพลังงานแตกต่างกัน

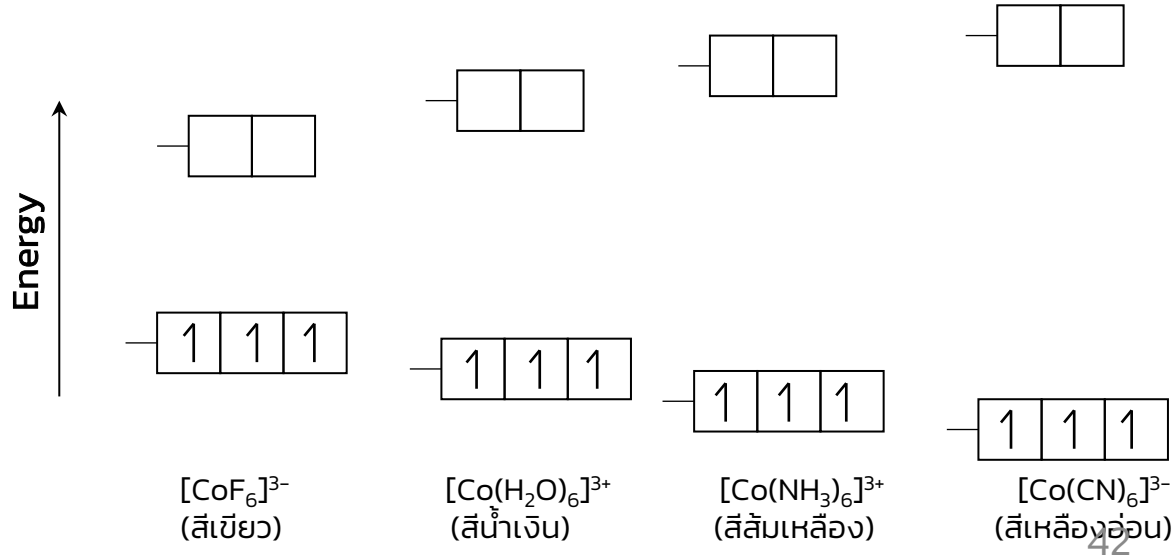








การแยกของออร์บิทัล-d ของไอออนเชิงซ้อนของ Cr^{3+}



กฎการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

Absorption Laws

กฎการดูดกลืนแสง
- กฎของแลมเบิรต์
- กฎของเบียร์

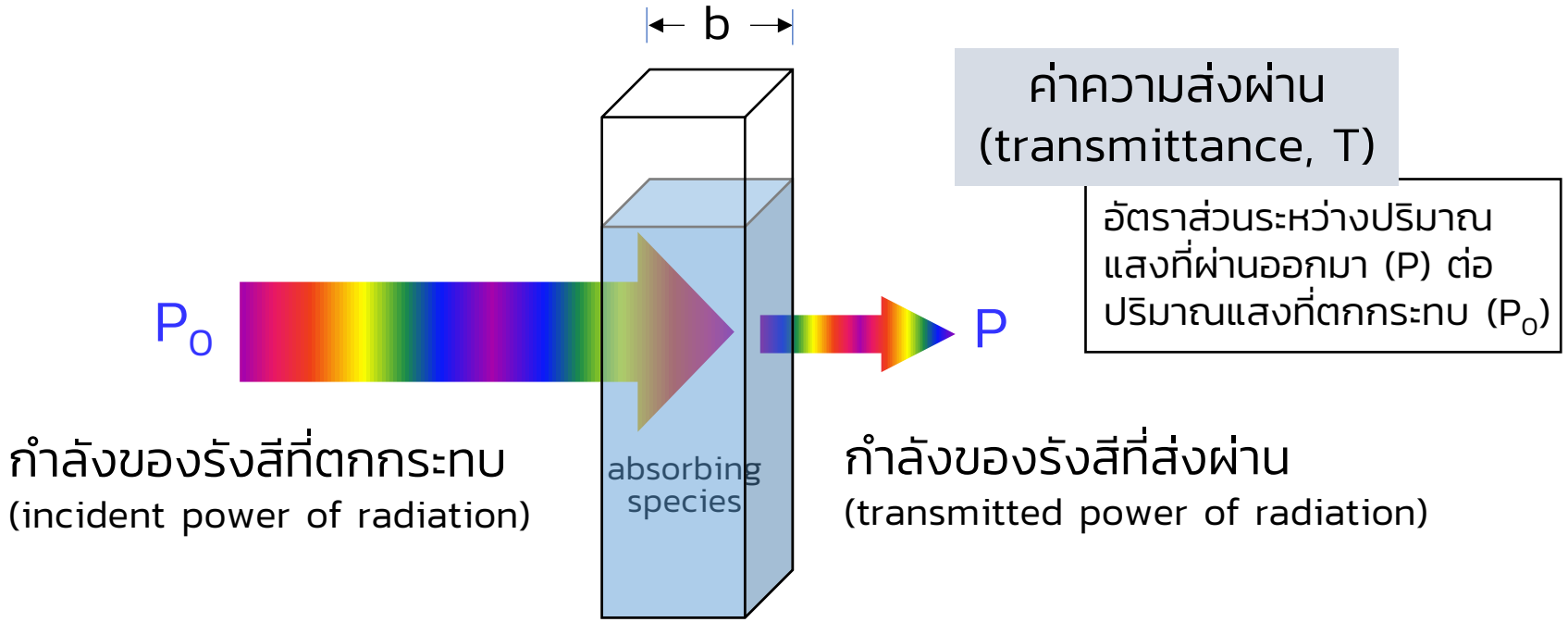
สภาพดูดกลืนแสงต่อโมล

(molar absorptivity, ε)

การเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์

เมื่อลำแสงขนานของรังสีความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic radiation) ผ่านสารละลายที่มีสารที่สามารถดูดกลืนแสงได้ (absorbing species) กำลังของรังสีจะลดลง

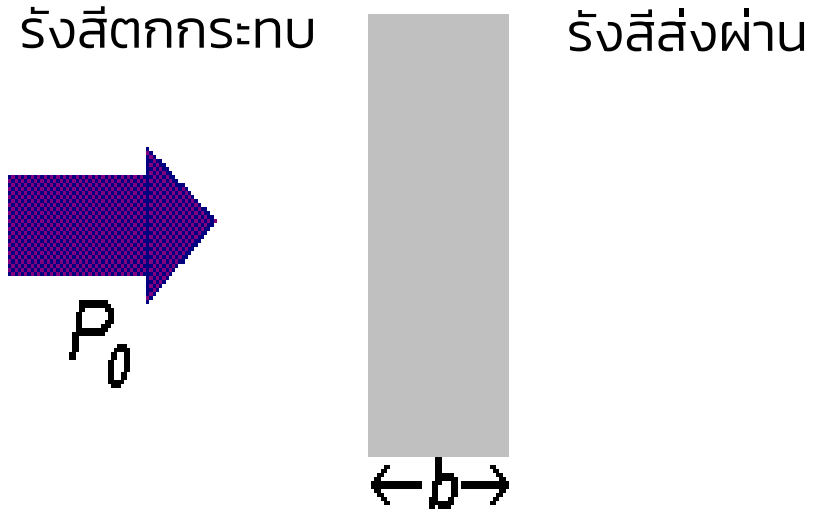
แสงที่ตกกระทบ (incident light)
แสงที่ถูกดูดกลืน (absorbed light)
แสงที่ส่งผ่าน (transmitted light)



ค่าความส่งผ่าน (transmittance, T)

อัตราส่วนระหว่างปริมาณแสงที่ผ่านออกมา (P) ต่อปริมาณแสงที่ตกกระทบ (P_0)

ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance, A)



ค่าความส่งผ่าน (T) คือ อัตราส่วนระหว่างปริมาณแสงที่ผ่านออกมา (P) ต่อปริมาณแสงที่ตกกระทบ (P_0)

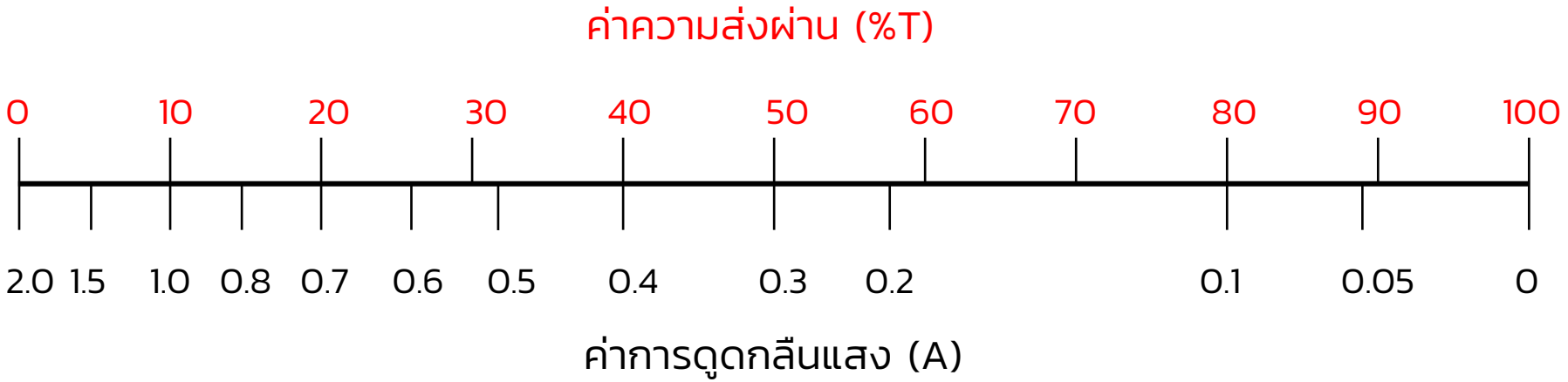
$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

ค่าการดูดกลืนแสง (A) คือ ปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนไปจากปริมาณแสงที่ตกกระทบ

$$A = -\log T = -\log \frac{P_0}{P} = \log \frac{P}{P_0}$$

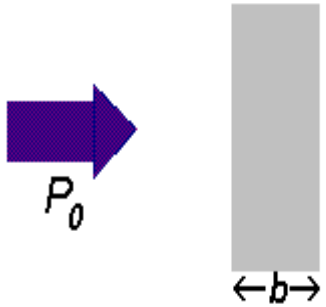
ความสัมพันธ์ระหว่าง absorbance (A) และ transmittance (T)



- เมื่อแสงผ่านสารละลายโดยไม่มีการดูดกลืน A = 0 และ %T = 100
- เมื่อ A เพิ่มขึ้น %T จะลดลง
- สำหรับสเกลของเครื่องมือรุ่นเก่า %T จะเป็น linear scale ส่วน A เป็น log scale จึงมักอ่าน %T แล้วหา A จาก A = 2–log%T

กฎการดูดกลืนแสง

กฎของแลมเบิร์ต
Lambert's Law (ค.ศ.1760)



"เมื่อรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเดี่ยว ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว ค่าความส่งผ่านจะลดลงแบบเลขชี้กำลัง (exponential) กับความหนาของตัวกลางที่แสงผ่าน (path length)"

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-kb}$$

k = ค่าคงที่สัดส่วน (proportional constant)

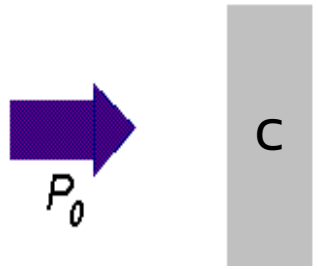
b = ความหนาตัวกลางที่แสงผ่าน (path length)

"ค่าการดูดกลืนแสงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของตัวกลางที่แสงผ่าน"

กฎการดูดกลืนแสง

กฎของเบียร์
Beer's Law (ค.ศ.1852)

"เมื่อรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเดี่ยว ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว ค่าความส่งผ่านจะลดลงแบบเลขชี้กำลัง (exponential) กับความเข้มข้นอนุมูลสารที่สนใจ (c)"



$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k'c}$$

K' = ค่าคงที่สัดส่วน (proportional constant)
c = ความเข้มข้นอนุมูลสารที่สนใจ

"ค่าการดูดกลืนแสงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของอนุมูลสารที่สนใจ (absorbing species) ในสารตัวอย่าง"

สมการแลมเบิร์ต

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-kb}$$

สมการเบียร์

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k'c}$$

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$$

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -abc$$

$$-\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

สมการเบียร์-แลมเบิร์ต หรือเรียกว่า สมการของเบียร์

- ค่าการดูดกลืนแสง (A) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นอนุมูลสารที่สนใจ (c) และ path length (b)
- a เป็นค่าคงที่ เรียกว่า absorptivity ใช้แสดงปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนต่อหน่วยความเข้มข้น ค่าของ a ขึ้นกับหน่วยของ b และ c
  - ถ้า b เป็น cm และ c เป็น g/L เทอม a มีหน่วยเป็น $Lg^{-1}cm^{-1}$
  - ถ้า b เป็น cm และ c เป็น mol/L เทอม a เรียกว่า **molar absorptivity (ε)** และมีหน่วยเป็น $Lmol^{-1}cm^{-1}$

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

$$A = \varepsilon bc$$

A = absorbance (ไม่มีหน่วย)

ε = molar absorptivity ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)

b = path length (cm)

c = concentration ($mol\ L^{-1}$)

ε ขึ้นกับความยาวคลื่น ดังนั้น A ขึ้นกับความยาวคลื่น

A เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น (เมื่อ ε และ b คงที่)

A เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ path length (เมื่อ ε และ c คงที่)

A เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ ε (เมื่อ b และ c คงที่)

A ไม่ใช่ %absorption (ซึ่งเท่ากับ 100 – %T)

สภาพดูดกลืนแสงต่อโมล (ε)

Molar absorption coefficient, Molar extinction coefficient

“ค่าคงที่เฉพาะของสารดูดกลืนแสง
ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่นที่วัด”

สารที่มีค่า ε มาก จะดูดกลืนแสงต่อโมลได้ดี ซึ่งจะส่งผลให้สามารถวัดการดูดกลืนแสงได้ แม้ความเข้มข้นต่ำมากๆ (หรือมีสภาพไวสูง)

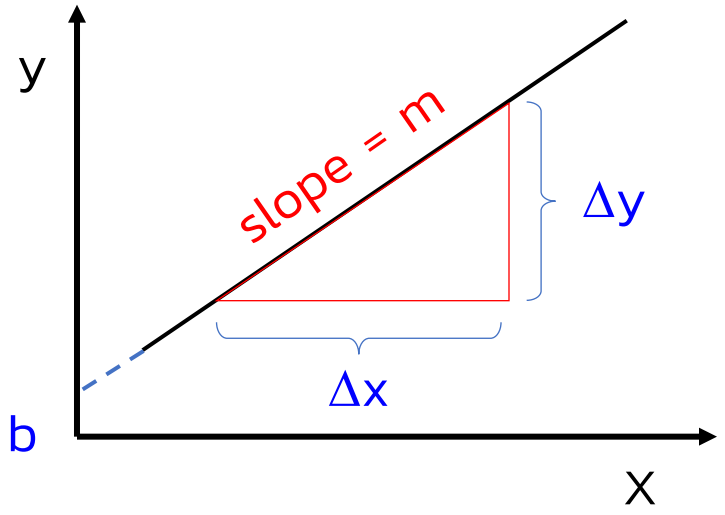
ชนิด	โครโมฟอร์	λ (nm)	ε
Acetylide	-C=C	175-180	6000
Aldehyde	-CHO	210	1500
Amine	$-NH_2$	195	2800
Azo	-N=N-	285-400	3-25
Bromine	-Br	208	300
Carboxyl	-COOH	200-210	50-70
Disulphide	-S-S-	194	5500
Ether	-O-	185	1000
Ketone	-C=O	195	1000
Nitrite	-ONO	220-230	1000-2000
Nitro	-NO2	210	สูง

จากสมการของเบียร์ $A = \varepsilon bc$

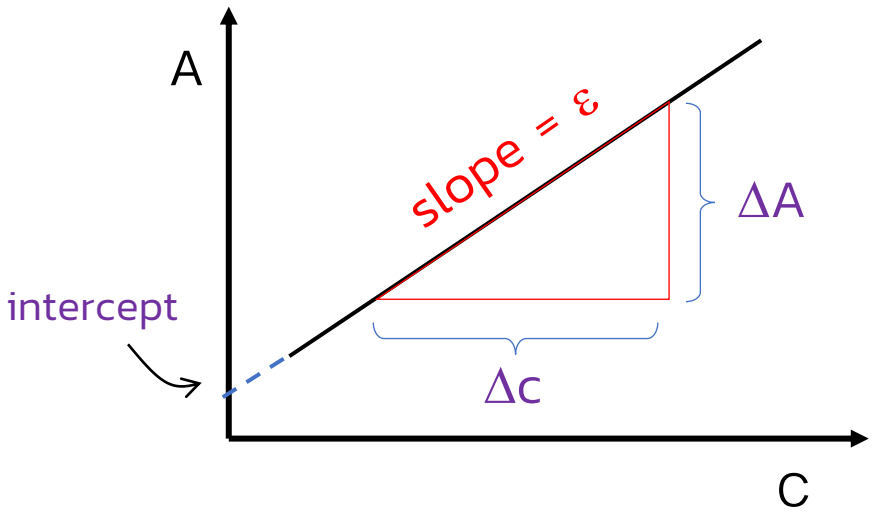
“A เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ c (เมื่อ ε และ b คงที่)”

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง A กับ c ของสารละลายชนิดหนึ่งที่มีความหนาตัวกลางที่แสงผ่านคงที่ (=1 cm) จะได้กราฟเส้นตรง ที่มีความชันเท่ากับ ε

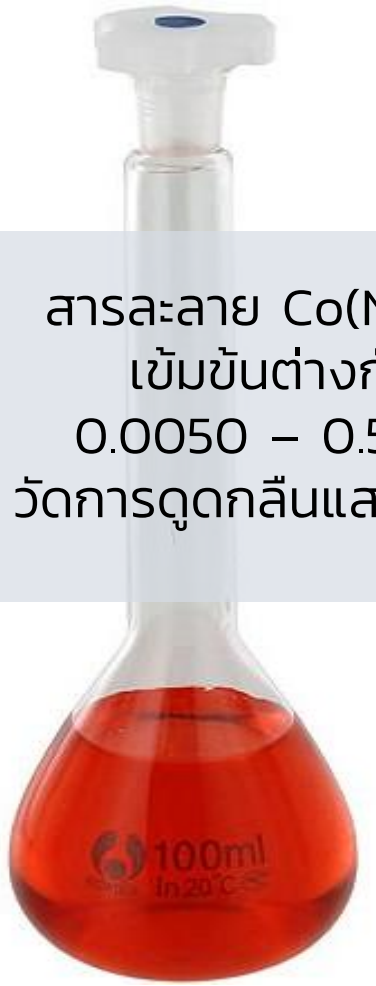
$y = mx + b$

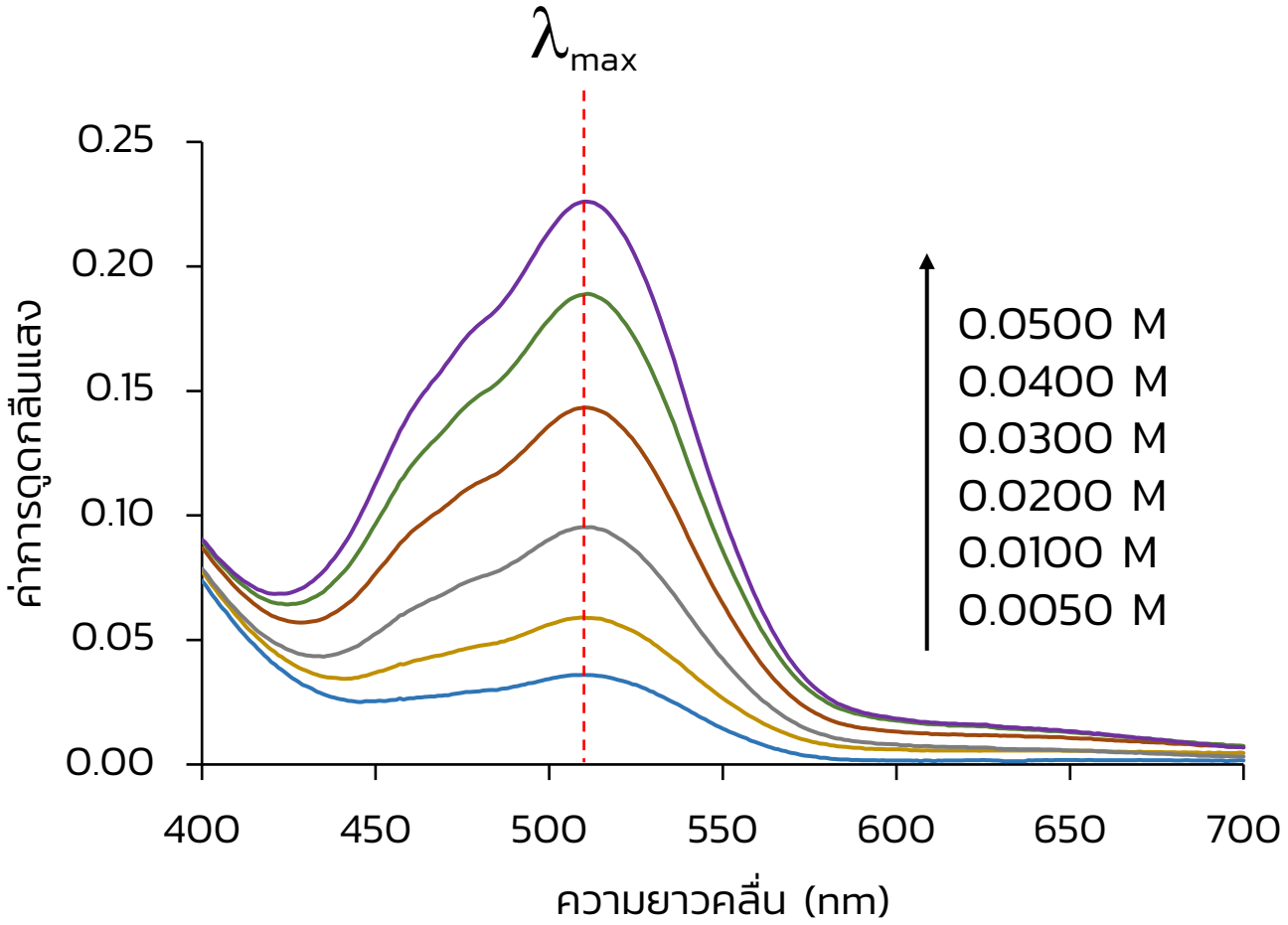


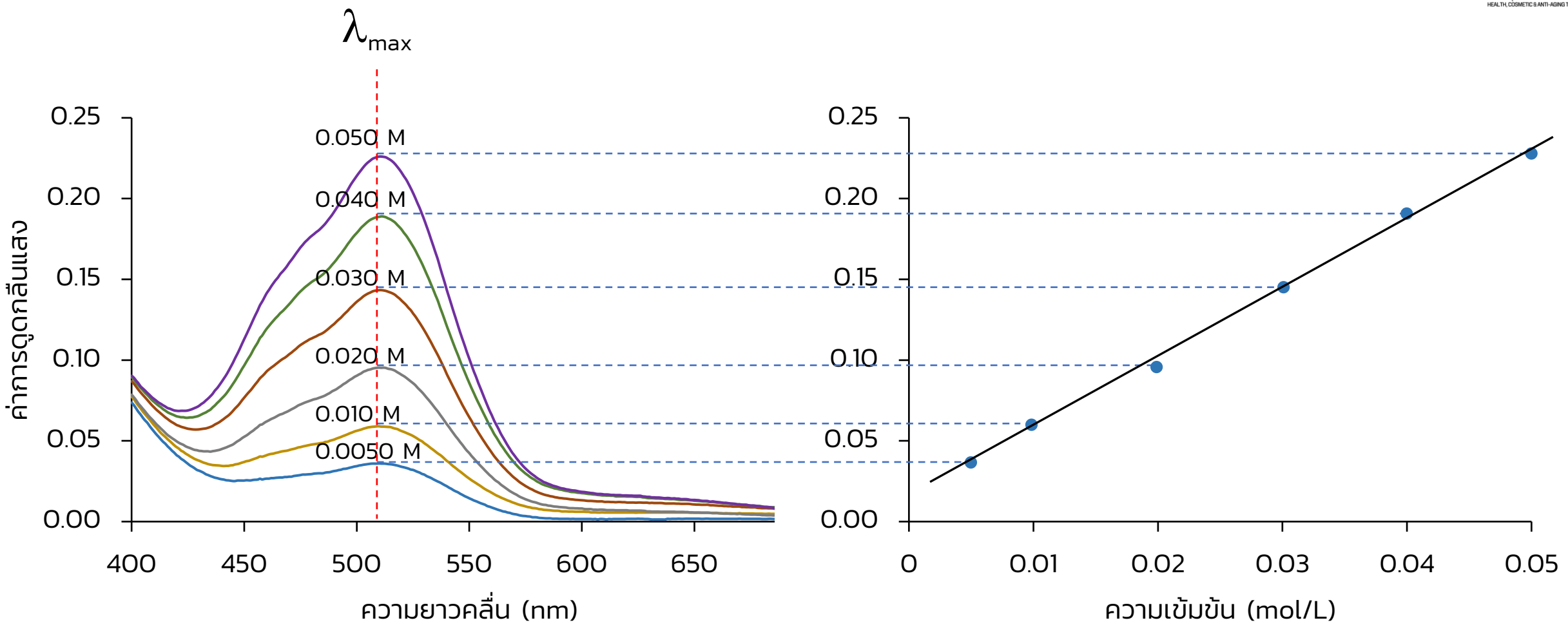
$A = \varepsilon bc$



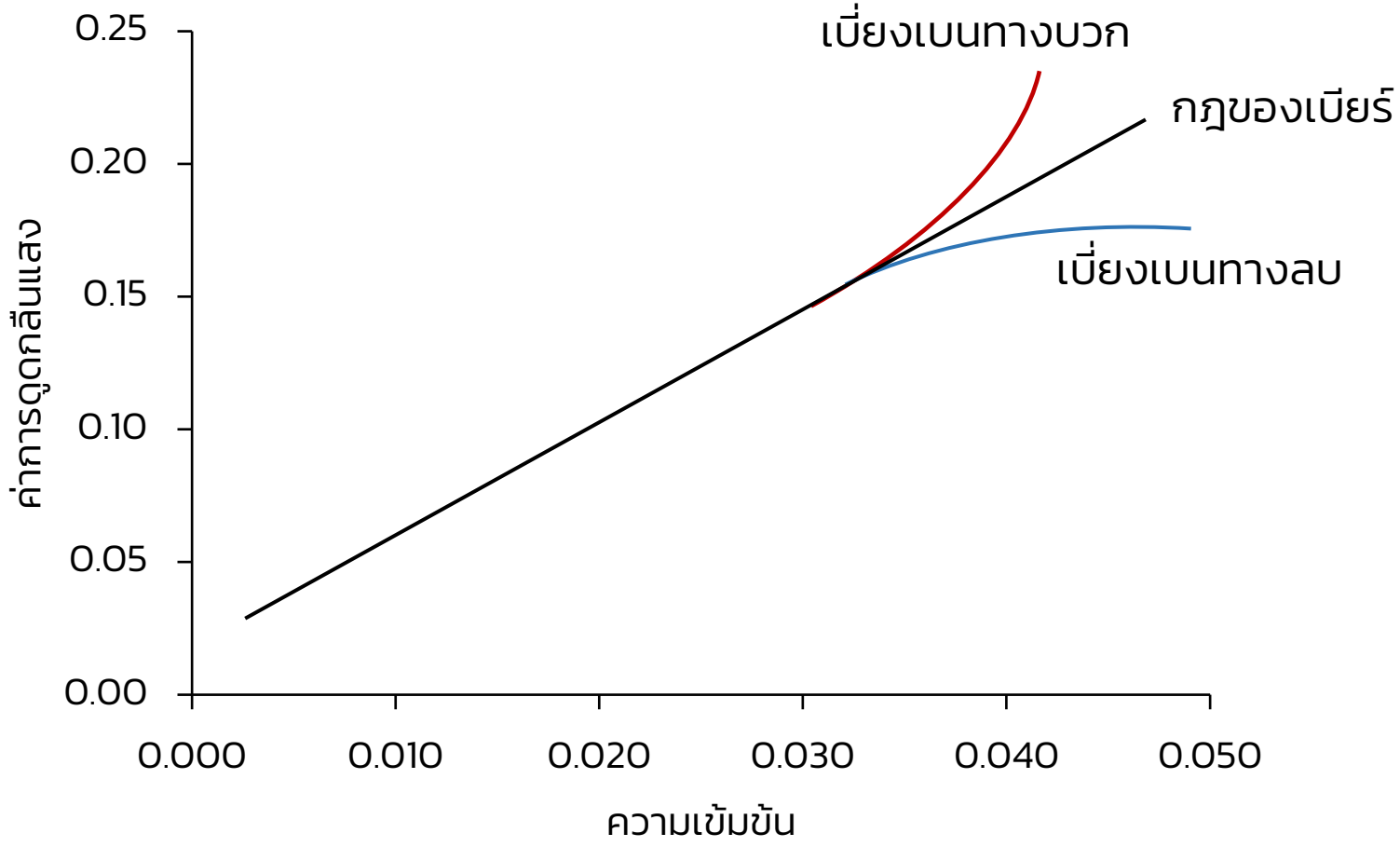
สารละลาย $Co(NO_3)_2$ มีความเข้มข้นต่างกัน ตั้งแต่ 0.0050 – 0.500 mol/L วัดการดูดกลืนแสงในย่านวิสิเบิล






λmax
0.050 M
0.040 M
0.030 M
0.020 M
0.010 M
0.0050 M
ค่าการดูดกลืนแสง
ความยาวคลื่น (nm)
ความเข้มข้น (mol/L)

การเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์



สมการของเบียร์

$A = \varepsilon bc$

1) การเบี่ยงเบนทางทฤษฎี

2) การเบี่ยงเบนทางเคมี

3) การเบี่ยงเบนจากเครื่องมือ

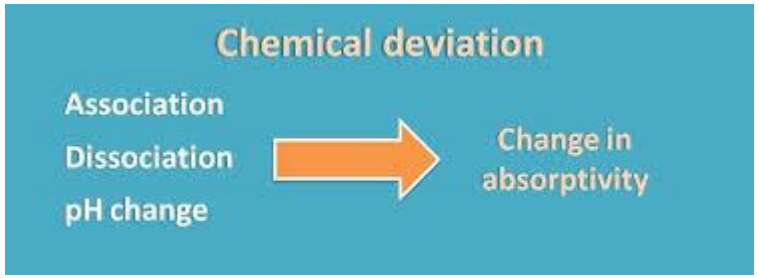
การเบี่ยงเบนทางทฤษฎี (fundamental deviation)

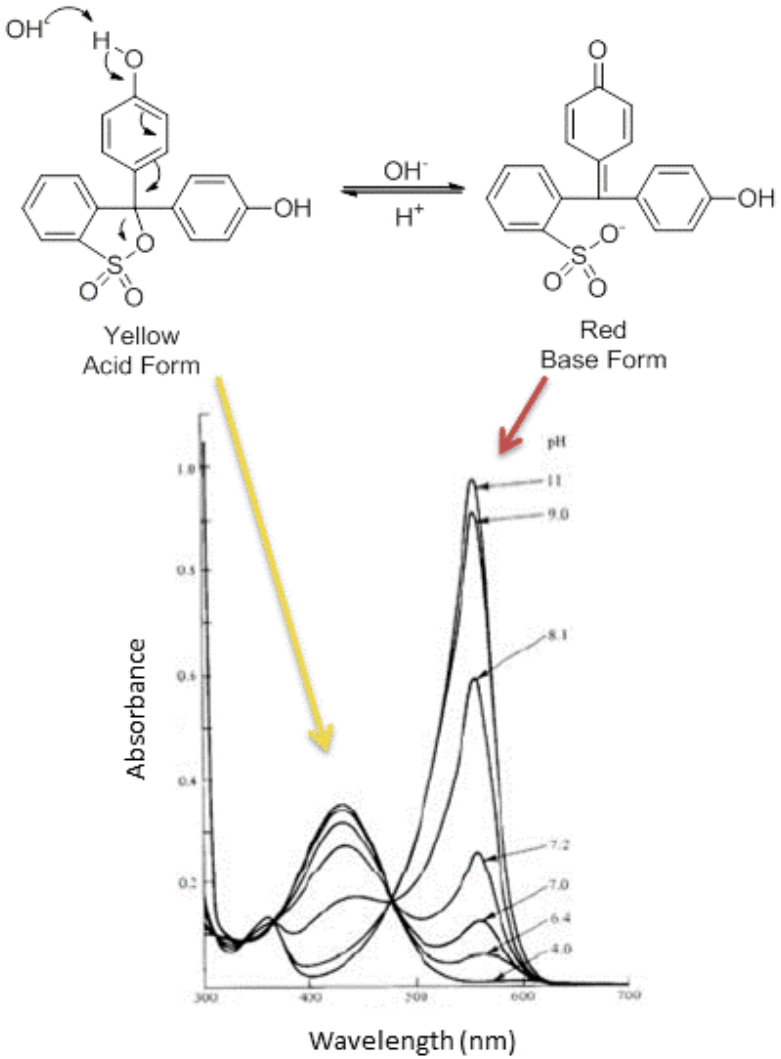
กฎของเบียร์ (Beer's Law) เป็นกฎที่สามารถใช้ได้อย่างแม่นยำ เฉพาะในกรณีที่ ความเข้มข้นของสารวิเคราะห์ (analyte) อยู่ในระดับต่ำเท่านั้น เมื่อความเข้มข้นสูง

- อนุภาคของสารวิเคราะห์เริ่มมีปฏิสัมพันธ์กัน อนุภาคของสารจะอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างกัน อาจทำให้คุณสมบัติการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไป ส่งผลให้ค่า ε เปลี่ยนแปลง
- เมื่อความเข้มข้นเพิ่ม ดัชนีหักเหของสารละลายก็จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่าการดูดกลืนที่วัดได้คลาดเคลื่อน ค่าการดูดกลืนแสงขึ้นกับดัชนีหักเหของสารละลาย (Refractive Index)

การเบี่ยงเบนทางเคมี (chemical deviation)

เกิดจากสารที่ต้องการวิเคราะห์เกิดการสลายตัว การรวมตัว หรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลาย แล้วเกิดเป็นสารอื่นที่อาจปรากฏสเปกตรัมดูดกลืนแสงต่างจากสารที่สนใจ

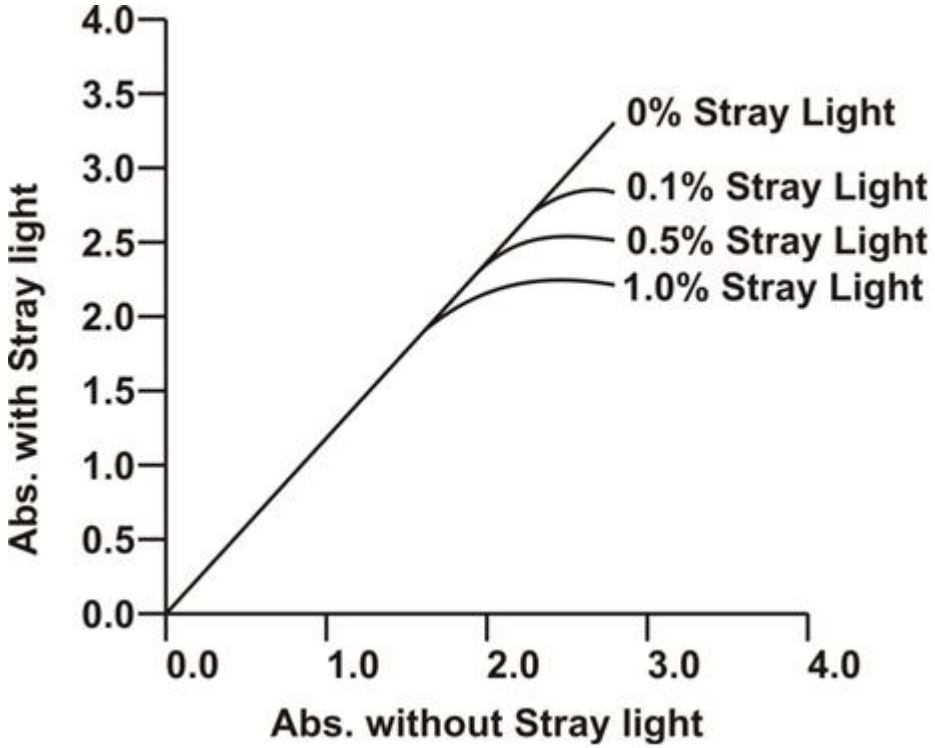




การเบี่ยงเบนจากเครื่องมือ (instrumental deviation)

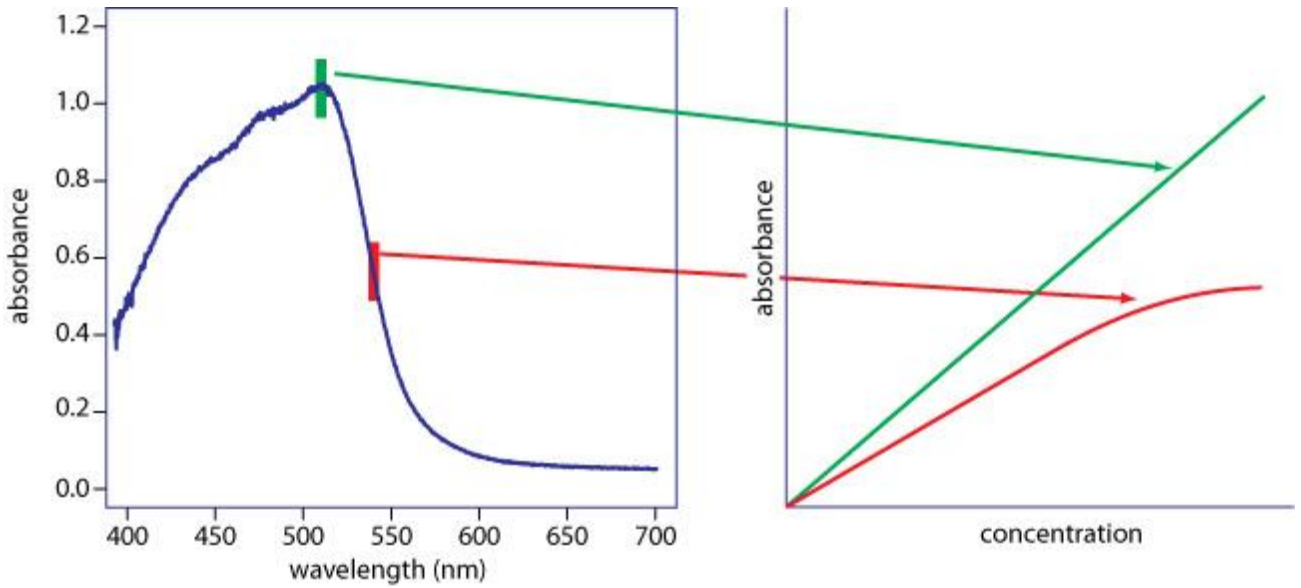
- แสงที่ตกกระทบสารตัวอย่างมีหลายความยาวคลื่น (polychromatic light)

- แสงรบกวน (stray light) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของตัวแยกแสงเดี่ยวที่ยินยอมให้แสงอื่นผ่านเข้าไปในเครื่องและไปตกกระทบบนตัวตรวจวัดแสง (detector)



Instrumental Limitations to Beer's Law

ตัวเลือกความยาวคลื่น (wavelength selector) ไม่สามารถแยกแสงออกมาได้แค่คลื่นเดียวจริง ๆ ได้ โดยจะมีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างอยู่เล็กน้อย (เรียกว่า effective bandwidth) เสมอ ทำให้เราได้แสงหลายความยาวคลื่นหรือแสงผสม (polychromatic light)



ค่าการดูดกลืนที่วัดได้มีแนวโน้มจะเบี่ยงเบนจากค่าที่ควรจะเป็นไปในทาง ต่ำกว่าความจริง (negative deviation)

- เลือกวัดค่าการดูดกลืนในช่วงที่พีคการดูดกลืนกว้างและแบนราบ เพราะค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (ε) จะมีค่าคงที่
- ใช้แหล่งแสงที่มีช่วงความกว้างของแสง (effective bandwidth) แคบกว่าช่วงการดูดกลืนของสาร (natural bandwidth) อย่างน้อย 10 เท่า

#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 1.1

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา
1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง
โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย