

## บทที่ 7

# รัมมันสเปกโกรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เมื่อรังสีชนิดวิกลางไปร่องใส ปริมาณรังสีบางส่วนถูกกระเจิงโดยไม่เลกุล (อนุภาค) ทุกพิศทาง ปริมาณรังสีที่ถูกกระเจิงไม่สามารถดูได้ด้วยตาเปล่า ถ้ารังสีที่ชนอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอนุภาค จะเกิดการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh Scattering) การกระเจิงแบบนี้ไม่มีการเปลี่ยนความถี่ ถ้ารังสีที่ชนอนุภาคมีขนาดพอๆ กับขนาดของอนุภาค จะเกิดการกระเจิงแบบทินดอลล์ (Tyndall scattering) หรือความชุ่น

ปี 1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย C.V. Raman ค้นพบว่าความยาวคลื่นของรังสีที่ถูกกระเจิงโดยไม่เลกุลมีความยาวคลื่นต่างจากรังสีที่ตก ความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไปขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลที่กระเจิงรังสี ผลต่างของความยาวคลื่นระหว่างรังสีที่ชนและรังสีที่ถูกกระเจิงอยู่ในช่วงกลางอินฟราเรด สเปกตรัมการกระเจิงของรามันและสเปกตรัมดูดคลื่น อินฟราเรดค่อนข้างคล้ายกัน เทคนิคทั้งสองนี้นิยมใช้คู่กับเทคนิคอื่น

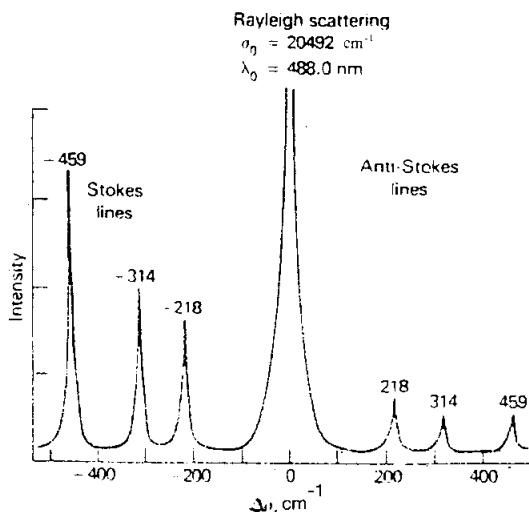
ข้อดีของสเปกตรัมรามันคือ น้ำไม่รบกวนการวิเคราะห์ ตัวอย่างที่ละลายน้ำจึงวิเคราะห์โดยวิธีนี้ได้ วิธีนี้ใช้เชลล์ แก้ว ภาชนะแก้วโดยไม่ต้องห่อไว้

### ทฤษฎีรัมมันสเปกโกรสโกปี Theory of Raman Spectroscopy

สเปกตรัมรามันได้จากการกระเจิงรังสีวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นเดียวกันสารตัวอย่าง แหล่งกำเนิดรังสีที่ใช้อาจเป็นหลอดป্রอท หรือแหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์แก๊สหรือเลเซอร์ของแข็ง เมื่อใช้รังสีวิสิเบิลที่มีความเข้มสูงชนสารตัวอย่าง เช่นรังสีจากหลอดอาร์กป্রอท วัดรังสีที่ถูกกระเจิงจากสารตัวอย่างที่มุม 90 องศาด้วยสเปกโกรมิเตอร์ช่วงวิสิเบิล ความเข้มเส้นรามันที่วัดได้มีค่าเพียงร้อยละของความเข้มแหล่งกำเนิดรังสี

## การกระตุ้นสเปกตรารามัน (Excitation of Raman Spectra)

รูป 7-1 สเปกตรัมรามันของคาร์บอนเททราคลอไรด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ลำไก่อนอาร์กอนที่มีความเข้มสูงและมีความยาวคลื่น 488.0 นาโนเมตร วัดรังสีที่ถูกกระเจิงที่มุม 90 องศา กับรังสีที่ชน รังสีที่ถูกกระเจิงมีสามแบบ สโต๊ก แอนไถส์โต๊กและเรย์ลี การกระเจิงแบบเรย์ลีให้ความยาวคลื่นที่มากับความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสี (เลเซอร์) จึงมีความเข้มมากกว่าการกระเจิงแบบสโต๊กและแอนไถส์โต๊ก



รูป 7-1 สเปกตรัมรามันของ  $\text{CCl}_4$  ที่ถูกกระตุ้นด้วยรังสีเลเซอร์  $\lambda_0 = 488.0$  นาโนเมตร หรือ  $\sigma_0 = 20492$  ต่อเซนติเมตร ตัวเลขบนยอดพื้นคือการเดือนรามัน.  $\Delta\sigma = (\sigma - \sigma_0)$  ต่อเซนติเมตร

แกนระบบที่แสดงในรูป 7-1 คือเลขคลื่นที่เลื่อนไป  $\Delta\sigma$  ต่อเซนติเมตร คือผลต่างของเลขคลื่นระหว่างรังสีที่วัดได้กับรังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสี เมื่อรังสีชน คาร์บอนเททราคลอไรด์จะให้เส้นรามันสองชุด ชุดละสามเส้น ชุดหนึ่งอยู่ทางด้านความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นรังสีที่ใช้กระตุ้น (การกระเจิงเรย์ลี) ชุดสองอยู่ทางด้านความยาวคลื่นน้อยกว่าความยาวคลื่นรังสีที่ใช้กระตุ้น ความยาวคลื่นที่เลื่อนไปทั้งสองด้าน มีค่าเท่ากัน โดยเส้นสโต๊กพบที่เลขคลื่น 218, 314 และ 459 ต่อเซนติเมตรมากกว่าพีคเรย์ลี เส้นแอนไถส์โต๊กพบที่เลขคลื่น 218, 314 และ 459 ต่อเซนติเมตรมากกว่าพีคเรย์ลี นอกจากนี้ ยังพบเส้น  $\pm 762$  และ  $\pm 790$  ต่อเซนติเมตร ขนาดของรามันที่เลื่อนไปไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้น ถ้าใช้แหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์ลำไก่อนคริปตอน 488.0 นาโนเมตร ซีลีเม/นิโอน 632.8 นาโนเมตร หรือรูบี 694.3 นาโนเมตร จะพบเส้นสโต๊กและแอนไถส์โต๊กที่มีระยะห่างแต่ละเส้นเท่าเดิม

เส้นสเปกตรารามันที่พบที่พลังงานน้อย (ความยาวคลื่นมาก) คล้ายกับการเลื่อนสโต๊กที่พบในฟลูออเรสเซนซ์ การเลื่อนรามันไปทางลบ (พลังงานน้อยลง) เรียกวิธีการเลื่อนสโต๊ก เส้นสเปกตรารามันและฟลูออเรสเซนซ์เกิดจากกระบวนการที่ต่างกัน

การเลื่อนไปทางพลังงานมากเรียกแอนไถส์โต๊ก (ความยาวคลื่นน้อย) เส้นแอนไถส์โต๊กมีความเข้มน้อยกว่าเส้นสโต๊ก จึงนิยมใช้เส้นสโต๊ก แทนรามันแทนด้วยความถี่ (ต่อเซนติเมตร) มากกว่าความยาวคลื่น เครื่องหมายลบ ( $\Delta\nu$ ) แทนเส้นสโต๊ก เครื่องหมายบวกแทนเส้นแอนไถส์โต๊ก การรับกวนจากฟลูออเรสเซนซ์จึงเกิดกับเส้นสโต๊กเท่านั้น ถ้ามีการรับกวนจากฟลูออเรสเซนซ์จะใช้เส้นแอนไถส์โต๊กแม้ว่าเส้นนี้จะมีความเข้มน้อย

### กลไกของกรรมเจิงเรย์ลี Mechanism of Rayleigh

เมื่อรังสีชนโมเลกุลที่เป็นตัวกลางปะรุงไว้จะเกิดกระบวนการต่าง ๆ ขึ้นหลายกระบวนการ การสnameไฟฟ้าของรังสีจะซักนำให้อเล็กตรอนที่เคลื่อนในพันธะระหว่างอะตอมมิกนิวคลีโอที่หนักและเกิดการสั่น ความถี่ของการสั่นมีค่าคงที่ (มีค่าเท่ากับความถี่ของรังสี) อิเล็กตรอนที่สั่นจะปล่อยรังสีออกมายกทิศทาง (คล้ายคลื่นวิทยุที่ปล่อยออกจากเสาอากาศ) หลังจากที่ไฟฟ่อน (รังสี) อยู่ในโมเลกุล  $10^{-15}$  ถึง  $10^{-16}$  วินาที จะมีการแผ่รังสีออกมาย่างข้าๆ ขณะที่รังสีผ่านจากสัญญาณไฟไปยังตัวกลางปะรุงใส

คลื่นชุดที่สองเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีการสั่นจะ放ออกไปทุกทิศทาง ถ้าคลื่นชุดนี้เกิดการอาพาณธ์กับรังสีที่ชนหรือกับคลื่นชุดเดียวกันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน ส่วนทิศทางอื่นคลื่นจะมีแทรกสอดแบบหักล้างกันยกเว้นทิศทางที่ขานกับรังสีที่ชนคลื่นจะแทรกสอดแบบเสริมกัน ดังนั้นการกรรมเจิงแบบเรย์ลีจะเกิดกับทิศทางที่ขานกับรังสีที่ชนเป็นส่วนใหญ่

### กลไกของการกรรมเจิงรามันแบบปกติ Mechanism of Normal Raman Scattering อธิบายได้จาก

ทฤษฎีคลื่น (Wave Theory) ปรากฏการณ์รามันแบบปกติอธิบายได้ด้วยทฤษฎีคลื่นแผนเดิม (Classical wave theory) โมเมนต์ไฟฟ้า  $m$  ในพันธะโมเลกุลถูกเหนี่ยวแน่น เมื่อโมเลกุลนี้อยู่ในสnameสำหรับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีสnameไฟฟ้า  $E$  โมเมนต์  $m$  ประดิษฐ์ตระหง่าน ดังนั้น

$$m = \alpha E \quad \dots\dots(7.1)$$

$\alpha$  สัดส่วนคงที่ หรือสภาพมีข้าวได้ (polarizability) ของพันธะ เป็นการวัดความผิดปกติของสnameไฟฟ้า

สำหรับรังสี สนามไฟฟ้าแปรไปกับเวลาเป็นพังก์ชันโคไซน์ จึงเขียนเป็นสมการได้

$$E = E_0 \cos 2\pi vt \quad \dots\dots(7.2)$$

$E_0$  และผลิตุณสูงสุดของคลื่น  $v$  คือความถี่

สภาพที่มีขั้วจะเปลี่ยนไปเมื่อโมเลกุลที่มีสองอะตอมเกิดการสั่นแบบยืด สภาพมีขั้วจึงขึ้นกับระยะห่างระหว่างอะตอม  $r$  และมีค่ามากขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างอะตอมเพิ่ม และมีค่าลดลงเมื่อพันธะสั้น พันธะจะเปลี่ยนรูปมากขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างนิวเคลียส และอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ระยะห่างที่โมเลกุลมีการสั่น สภาพมีขั้วได้ของพันธะจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นจังหวะด้วยอัตราเร็วที่กำหนดจากอนุพันธ์ย่อย (partial derivative) ของสภาพมีขั้วได้ เป็นพังก์ชันกับระยะทาง  $\partial\alpha/\partial r$  สภาพมีขั้วได้จะมีขนาดหนึ่งเขียนแทนด้วย  $\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r) r_0 \cos 2\pi v_{mt}$

$r_0$  ระยะสมดุลระหว่างอะตอม  $\alpha_0$  สภาพมีขั้วได้ของพันธะที่ระยะนี้  $v_m$  ความถี่โมเลกุลที่มีการสั่น เมื่อแทนสมการ 7-2 ลงในสมการ 7-1 ได้

$$\begin{aligned} m &= [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r) r_0 \cos 2\pi v_{mt}] E_0 \cos 2\pi vt \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi vt + (\partial\alpha/\partial r) r_0 E_0 \cos 2\pi v_{mt} \cos 2\pi vt \end{aligned} \quad \dots\dots(7.3)$$

จากตรีโกณมิติได้

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$$

ใส่เทอมนี้ลงในสมการ 7-3 ได้

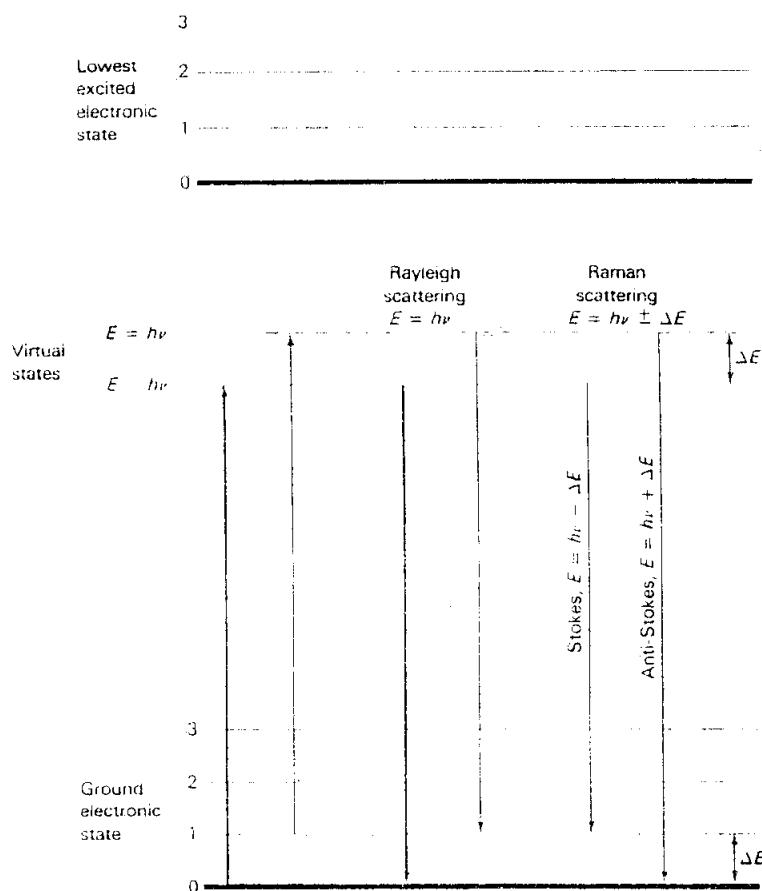
$$\begin{aligned} m &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi vt + \frac{1}{2} (\partial\alpha/\partial r) r_0 E_0 \cos 2\pi t (v + v_m) \\ &\quad + \frac{1}{2} (\partial\alpha/\partial r) r_0 E_0 \cos 2\pi vt (v - v_m) \end{aligned} \quad \dots\dots(7.4)$$

องค์ประกอบของโมเมนต์ไฟฟ้าแทนด้วยเทอมแรกในสมการ 7-4 เทอมนี้ให้การกระเจิงแบบเรียลที่ความถี่  $v$  ของรังสีที่ชน เทอมสองและสามเป็นโมเมนต์ไฟฟ้าของรังสีที่ถูกกระเจิงขณะที่ความถี่ของรังสีที่ชนถูกมองดูแลต้มค่า  $\pm v_m$  หรือความถี่การสั่นของพันธะ ความถี่ของรังสีที่ชนจึงเปลี่ยนไปโดยความถี่ของโมเลกุลที่มีการสั่นทำให้เห็นแทบรามัน

เส้นรัมันจะเกิดเมื่อสารมีข้าวได้ของพันธะเปลี่ยนไปเมื่อระดับห่างของอะตอมเปลี่ยน นั่นคือ  $\alpha/\beta$  ไม่เป็นคูณยกพันธะเป็นรัมันกัมมันต์ (Raman active)

ทฤษฎีอนุภาค (The Particle Theory) จากทฤษฎีคลื่นจะได้สันสโตึกและแอนไท์สโตึกที่มีความเข้มเท่ากัน แต่จริง ๆ แล้วเส้นสโตึกมีความเข้มมากกว่า ทฤษฎีคลื่นจึงไม่สามารถอธิบายอัตราส่วนความเข้มของรังสีแอนไท์สโตึกต่อสโตึกที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม จึงต้องใช้ทฤษฎีอนุภาคของรังสีและกลศาสตร์ความตั้ม แต่ทฤษฎีนี้ซับซ้อนมาก

ทางความตั้ม แทนรังสีด้วยกระเพาะไฟต่อนที่ถูกกระเจิง หลังจากรังสีชนตัวกลาง (โมเลกุล) การชนกันส่วนใหญ่เป็นแบบยึดหยุ่นจึงไม่มีการถ่ายโอนพลังงาน การชนแบบนี้จึงมีการเปลี่ยนทิศทางของไฟต่อน การชนแบบไม่ยึดหยุ่นเกิดน้อยมาก พลังงานการชนของพันธะมีค่าลดลงหรือเพิ่มขึ้นเท่ากับพลังงานของไฟต่อนที่มีความถี่เปลี่ยนไป กระบวนการนี้แสดงด้วยรูป 7-2



รูป 7-2 ฉุดกำเนิดการกระเจิงเรืองกําและรัมัน

เส้นที่บีบทางซ้ายแทนโฟตอนที่มีความถี่หนึ่งชนโมเลกุลที่อยู่ที่สถานะอิเล็กตรอนิกพื้นแล้วเปลี่ยนไปสู่สถานะเอมิชัน (vibration) กระบวนการนี้มีพลังงานไม่แน่นอน ไม่เหมือนกับกระบวนการคูดกลืนที่มีการแทรกซ้อนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนิกส์ที่หนึ่ง เส้นที่สอง (บาง) แทนพลังงานที่เปลี่ยนไปเนื่องจากโฟตอนที่มีความถี่เท่าเดิมชนโมเลกุลที่อยู่ที่สถานะพื้นและมีระดับการสั่นเท่ากันหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง โมเลกุลที่อยู่ที่สถานะนี้ (ระดับการสั่นหนึ่ง) มีน้อยจึงเห็นเป็นสันบาง (โอกาสน้อย) เส้นสามที่บีบแทนการกระเจิงแบบเรียลี (เปลี่ยนจากสถานะเอมิชันไปสู่สถานะพื้น) เส้นสี่แทนการกระเจิงแบบเรียลีที่มีโอกาสน้อยกว่า เส้นห้าและหกแทนเส้นสโติกและแอนไท์สโติกหั้งสองเส้นนี้มีความถี่ต่างจากความถี่ที่ได้จากการถ่ายร่องสีที่มีการกระเจิงแบบเรียลีเท่ากับ  $\pm \Delta E$  พลังงานระหว่างระดับการสั่นที่หนึ่งของสถานะพื้น พันธะที่ให้อินพราเดกัมมันต์จะมีการคูดกลืนพลังงานเท่ากับ  $\Delta E$  ความถี่เส้นรวมที่เสื่อนไปเจ้มถี่เท่ากับความถี่ของการคูดกลืนอินพราเดก

ประชากรของการปล่อยแบบสโติกมีมากกว่าแบบแอนไท์สโติก เส้นสโติกจึงบีบกว่า การกระเจิงแบบเรียลีที่มีโอกาสมากกว่าแบบรามัน ความเข้มเส้นแอนไท์สโติกเพิ่มขึ้นมากกว่าเส้นสโติกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบที่ต้องการศึกษา

### การกระเจิงเรโซแนนซ์รามัน Resonance Raman Scattering

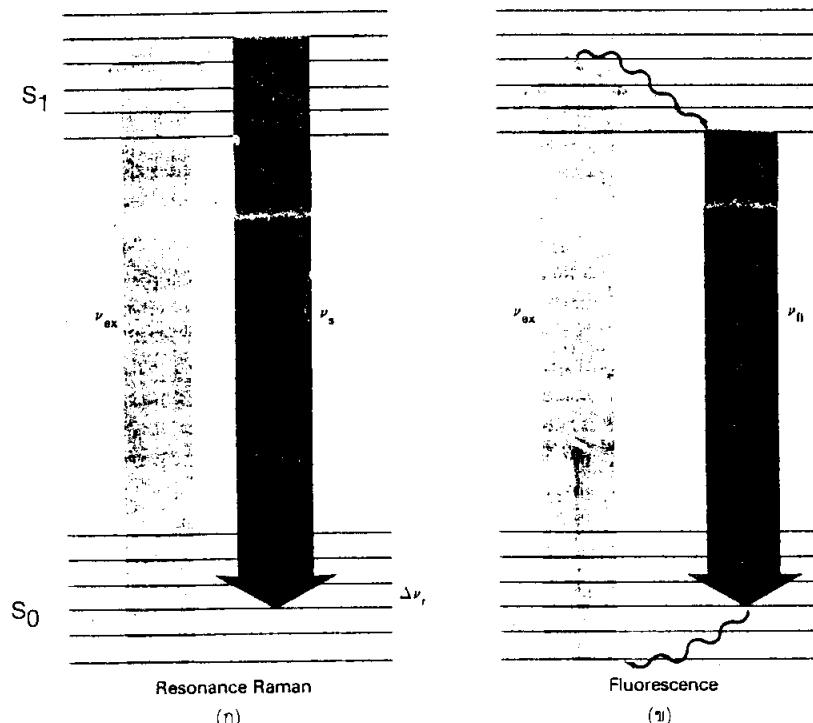
การกระเจิงของเรโซแนนซ์รามันเป็นปรากฏการณ์ที่ความเข้มเส้นรามันเพิ่มขึ้นเนื่องจากการกระตุ้นด้วยรังสีที่มีความยาวคลื่นเท่ากับความยาวคลื่นพิคคูดกลืนอิเล็กตรอนิกส์ของโมเลกุลนั้น พิครามันมีความเข้มเพิ่มขึ้น  $10^2$  ถึง  $10^6$  เท่า สเปกตรารามันที่มีความเข้มมากได้จากการวิเคราะห์สารที่มีความเข้มข้น  $10^{-4}$  ถึง  $10^{-5}$  โมลต่อลูกบาศก์เมตร (การวิเคราะห์สเปกตรารามันหัว ๆ ไปใช้สารที่มีความเข้มข้นมากกว่า  $0.1$  โมลต่อลูกบาศก์เมตร)

รูป 7-3 (ก) แทนพลังงานที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการกระเจิงแบบเรโซแนนซ์รามัน รูปนี้ต่อจากรูป 7-2 การกระเจิงแบบnor์แมตรามัน

อิเล็กตรอนมีการแทรกซ้อนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นที่มีระดับการสั่นมากกว่าศูนย์ แล้วกลับสู่สถานะพื้นที่มีการสั่นมากกว่าศูนย์ แล้วเกิดการผ่อนคลายโดยการสั่นเพื่อกลับสู่สถานะพื้นที่มีระดับการสั่นเป็นศูนย์ การกระเจิงแบบเรโซแนนซ์รามันต่างจากฟลูออเรสเซนซ์คือ ที่สถานะกระตุ้นไม่มีการผ่อนคลายโดยการสั่น การผ่อนคลายโดยรามันใช้เวลาอย่างกว่า  $10^{-14}$  วินาที การผ่อนคลายโดยฟลูออเรสเซนซ์ใช้เวลา  $10^{-6}$  ถึง  $10^{-8}$  วินาที และมีการผ่อนคลายโดยการสั่นเพื่อกลับสู่สถานะกระตุ้นที่มีระดับการสั่นเป็นศูนย์

ตัวอย่าง คาร์บอนไดออกไซด์  $O=C=O$  เป็นโมเลกุลที่สมมาตรแบบเชิงเส้นและไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ชั่วครู่ เนื่องจากอะตอมออกซิเจนที่เคลื่อนที่เข้าหรือออกพร้อมกัน แต่ขณะที่เคลื่อนที่มีการเปลี่ยนสภาพมีข้าวได้ จึงให้รัมกัมมันต์

โมดการสั่นอีกแบบหนึ่งเป็นสมมาตร จึงมีการเปลี่ยนโมเมนต์ชั่วครู่และสภาพมีข้าวได้ จึงให้อินฟราเรดและรัมกัมมันต์

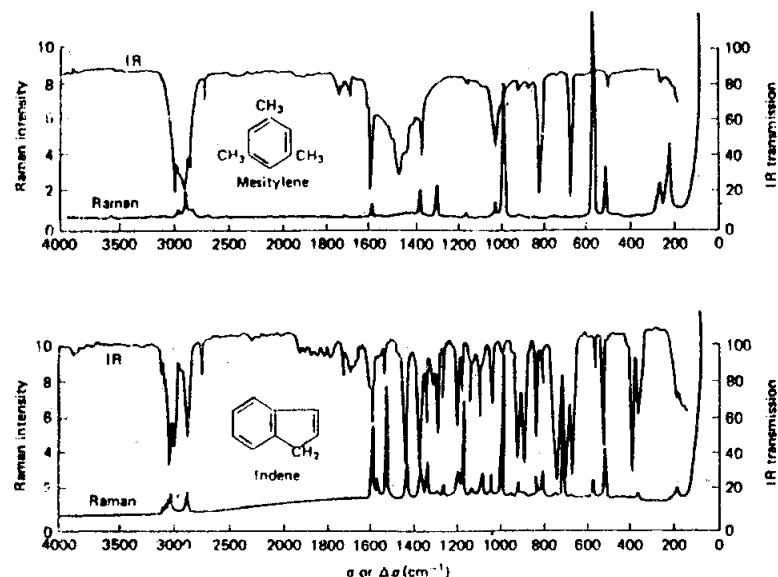


รูป 7-3 แผนภูมิพลังงานของ (a) การกระเจิงเรืองแบบรัมมัน (b) การปล่อยรังสีฟลูออเรสเซนซ์ การผ่อนคลายโดยไม่ให้รังสีแทนถ่ายถูกครับแบบถูกคัดล้าง

### โมดการสั่นของรัมกัมมันต์ Raman Active Vibrational Modes

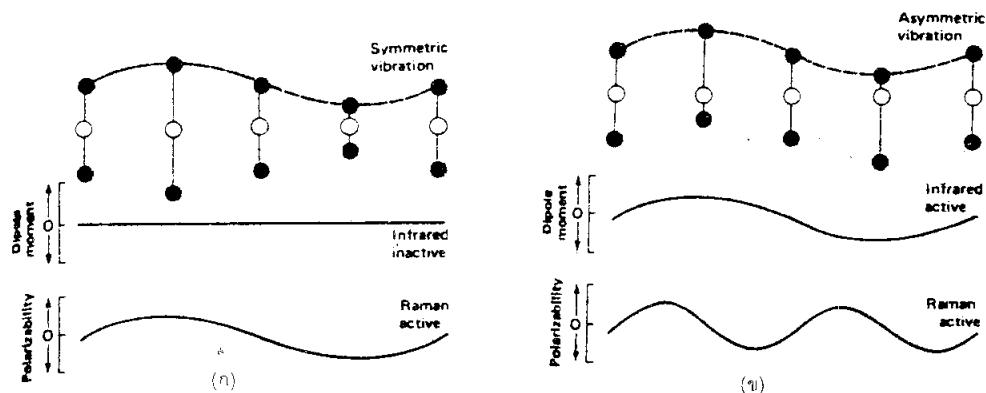
การแทรกซึ้นระหว่างสถานะพื้นของโมเลกุลกับสถานะการสั่นระดับหนึ่งของรัมมันและอินฟราเรดคล้ายกัน พลังงานของโมเลกุลที่เปลี่ยนไปจากรัมมันและอินฟราเรด จึงมีค่าเท่ากัน รูป 7-4 เป็นสเปกตรของสารสองชนิดที่วิเคราะห์โดยวิธีอินฟราเรดและรัมมัน สเปกตรัมของรัมมันและอินฟราเรดขึ้นกับโมดการสั่นที่คล้ายกัน แต่กระบวนการเกิดต่างกัน การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดโมดการสั่นของโมเลกุลมีการเปลี่ยนขั้วคู่หรือประจุที่แพร่อบรุณ โมเลกุล ปรากฏการณ์นี้จะเกิดเมื่อรังสีที่ชันสามารถมีความถี่เท่ากันกับผลต่างของ

พัฒนาระหว่างสถานะที่มีการสั่นสูงกับสถานะการสั่นต่ำ การกระเจิง (รัมัน) เกิดจากการบิดเบี้ยวแบบยืดหยุ่น (elastic deformation) ของอิเล็กตรอนที่แพร่ร่องรอยบนพันธะในโมเลกุลช้า ขณะเดียวกันโมเลกุลปล่อยรังสีออกมายกทิศทุกทางขณะที่พันธะกลับสู่สถานะพื้น ขณะที่โมเลกุลเปลี่ยนรูปร่างจะมีการโพลาไรซ์ขึ้นตามทิศทางเดียวกันน้ำหนักตู้ชี้วัดและหายไปเมื่อปล่อยรังสีออกมายังความสามารถของพันธะที่เกิดการกระเจิงขึ้นกับอิเล็กตรอนที่ส้อมรอบพันธะ เกิดการบิดเบี้ยวได้ง่ายหรือไม่ (ความสามารถในการโพลาไรซ์ของพันธะ) การโพลาไรซ์ลดลงเมื่อความสามารถของอิเล็กตรอนเพิ่ม ความสามารถของพันธะเพิ่ม ความยาวของพันธะลดลง การกระเจิงของรังสี (รัมัน) เกิดจากการเปลี่ยนความสามารถในการโพลาไรซ์ของโมเลกุลที่มีโมดูลการสั่นมากกว่าการเปลี่ยนขั้วตู้ ความสามารถในการเกิดรัมันจึงต่างจากความสามารถในการเกิดอินฟราเรด เช่น โมเลกุลที่เหมือนกัน ในไตรเจน คลอรีน หรือไฮโดรเจน ไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วตู้ในตำแหน่งสมดุล หรือเกิดการสั่นแบบบีดทำให้ระยะห่างระหว่างสองอะตอมเปลี่ยนไป การคุณภาพสิ่งความถี่การสั่นจึงไม่เกิดขึ้นแต่โมเลกุลนี้เกิดการโพลาไรซ์ระหว่างสองอะตอมที่เหมือนกัน โดยมีการเปลี่ยนเฟสเป็นจังหวะกับการสั่นแบบบีดทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมมากสุดหรือใกล้กันมากสุด การเลื่อนไปของรัมันเกิดจากการคุณภาพความถี่ของโมดูลการสั่นนี้



รูป 7-4 สเปกตรัมอินฟราเรดและรัมันของสารชนิดเดียวกัน

เมื่อเปรียบเทียบอินฟราเรดและรามันของคาร์บอนไดออกไซด์ รูป 7-5 (ก) คาร์บอนไดออกไซด์มีการยืดแบบสมมาตรไม่มีการเปลี่ยนขั้วคู่ ขณะที่ออกซิเจนสองอะตอมเคลื่อนเข้าหรือออกจากอะตอมคาร์บอน โดยแบบสมมาตรจึงเป็นอินฟราเรดอินแอคทีฟแต่ไม่แบบนี้มีการโพลาไรส์และมีการเปลี่ยนเฟส เมื่อมีการสั่นการบิดเบี้ยวของพันธะเกิดได้ง่ายขณะที่ออกซิเจนเคลื่อนออกจากคาร์บอนและจะมีการบิดเบี้ยวห้อยเมื่อออกซิเจนเข้าใกล้คาร์บอน โดยแบบนี้จึงให้รามัน



รูป 7-5 ในการสั่นของคาร์บอนไดออกไซด์แบบ (ก) สมมาตร (ข) nonsymmetry ของรามันและอินฟราเรด

รูป 7-5 (ข) คาร์บอนไดออกไซด์มีการยืดแบบสมมาตรจะมีการเปลี่ยนขั้วคู่ จึงให้คุณลักษณะของการบิดเบี้ยวของพันธะที่ต่ำกว่าค่าสูงสุดเมื่อยูที่ตำแหน่งสมดุลและต่ำสุดระหว่างปลายสุดของการสั่นทั้งสอง

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเกิดจากการเปลี่ยนขั้วคู่ ถ้าการเปลี่ยนขั้วคู่เกิดจากไม่เลกุลที่มีไม่สามารถสั่นแบบชีสซอริงจะไม่เกิดการโพลาไรส์ทำให้มีการกระเจิงของรามัน แต่พบการกระเจิงของรามันที่ความถี่เป็นสองเท่าความถี่การสั่น สเปกตรัมอินฟราเรดและรามันอาจเกิดที่เดียวกันเนื่องจาก พีคเหล่านี้มีพลังงานเท่ากันแต่ความเข้มของพีคต่างกันเนื่องจากโอกาสการแทรกซ้อนต่างกัน

### ความเข้มของพีครามัน (Intensity of Raman Peak)

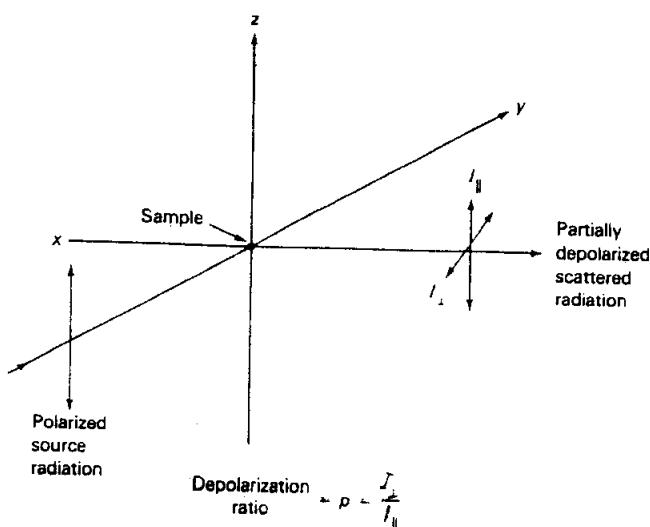
ความเข้มหรือกำลังของพีครามันขึ้นกับความสามารถในการโพลาไรส์ของไม่เลกุล ความเข้มของแหล่งกำเนิดรังสี ความเข้มข้นของหมุนที่เกิดปฏิกิริยา เมื่อไม่มีการดูดกลืน ความเข้มของรามันมีค่าเท่ากับความถี่แหล่งกำเนิดรังสียกกำลังสี่ ความเข้มของรามันโดย

ตรงกับความเข้มข้นของหมุนที่เกิดการกระเจิง โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มเป็นแบบ  
ลอการิทึม รามันสเปกโกรสโกป์คล้ายกับฟลูอเรสเซนซ์มากกว่าการดูดกลืน

### อัตราส่วนการดีโพลาไรร์รัมัน Raman Depolarization Ratios

ข้อมูลที่ได้จากการมัณ คือ ความเข้มและความถี่ อัตราส่วนการดีโพลาไรร์หรือ พารามิเตอร์นี้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล ก่อนอื่นต้องเข้าใจคำว่าสภาพมี ข้อได้ (polarisability) และการเกิดข้อ (polarisation) สภาพมีข้อได้อธิบายสมบัติของโมเลกุลที่ เกิดจากพันธะมีการผิดรูป การโพลาไรร์เป็นสมบัติของลำรังสีและอธิบายระนาบของรังสีที่ มีการสั่น

เมื่อสเปกตรารามันถูกกระตุ้นโดยรังสีระนาบโพราไรร์ (แหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์) รังสีที่ถูกกระเจิงถูกโพลาไรร์ไปหลายองศา บุณฑ์ที่เปลี่ยนไปขึ้นกับชนิดของการสั่นและ ทำให้เกิดการกระเจิง ปรากฏการณ์นี้แสดงในรูป 7-5 รังสีจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์มีการ โพลาไรร์ในระนาบ  $yz$  ส่วนหนึ่งของรังสีที่ถูกกระเจิงแสดงในรูปลำรังสีโพลาไรร์ที่ขานาน กับรังสีจากแหล่งกำเนิดในระนาบ  $xz$  ความเข้มของรังสีในระนาบนี้แทนด้วย  $I_{\perp}$  ส่วนที่ เหลือของลำที่ถูกกระเจิงถูกโพลาไรร์ในระนาบ  $xy$  ซึ่งตั้งฉากกับรังสีเดิม ความเข้มของ รังสีโพลาไรร์ในระนาบที่ตั้งฉากแทนด้วย  $I_{\parallel}$  อัตราส่วนการดีโพลาไรร์ (ลดการมีข้อ) เขียนแทนด้วย



รูป 7-5 การลดการมีข้อที่เกิดจากกระเจิงแบบรามัน

$$P = I_{\perp} / I_{\parallel} = I_{xy} / I_{xz}$$

7-5

อัตราส่วนการลดการมีข้อวัด ได้จากการใส่ปริซึมนิกอลที่ใช้วิเคราะห์ระหว่างสารตัวอย่างและตัวทำแสงเอกสาร์ สเปกตร่าที่ได้จากปริซึมนิชทางงานกับรูปแบบแรก  $xz$  และรูปแบบสอง  $xy$  ดังรูป 7-5

อัตราส่วนการลดการมีข้อขึ้นกับการสั่นแบบสมมาตรที่มีต่อผลการกระจาย เช่น พิคการ์บอนเทตราคลอไรด์ที่ 459 ต่อเซนติเมตร ในรูป 7-1 เกิดจากการสั่นแบบสมมาตรของอะตอมคลอไรด์ทั้งสี่อะตอมที่จัดตัวแบบเทตราเอิดรัลกับอะตอมคาร์บอนตรงกลาง อัตราส่วนการลดการมีข้อขึ้นค่า 0.005 แสดงว่ามีการลดการมีข้อขึ้นอยู่ ( เส้น 459 ต่อเซนติเมตร ก้าวว่าสูกโพลาไรส์ ) พิคการ์บอนเทตราคลอไรด์ที่ 218 และ 314 ต่อเซนติเมตร เกิดจากการสั่นแบบสมมาตรมืออัตราส่วนการลดการมีข้อขึ้น 0.75 จากทฤษฎีการกระจายกล่าวว่า การลดการมีข้อของ การสั่นแบบสมมาตรเป็น  $3 / 4$  ของการสั่นแบบสมมาตร อัตราส่วนนี้มากกว่าก่อนอื่น อัตราส่วนการลดการมีข้อใช้หากความสัมพันธ์ของเส้นรัมันกับโมดูลของการสั่น

## วิชาการอุปกรณ์ Instrumentation

วิชาการอุปกรณ์ของสเปกโโทรสโคปีรัมันรุ่นใหม่มีสามองค์ประกอบ แหล่งกำเนิดรังสีให้ความเข้มสูง ระบบไส้ตัวอย่างที่เกิดการกระจาย และสเปกโโทรโฟโตมิเตอร์ที่เหมาะสม

สม

### แหล่งกำเนิด Sources

แหล่งกำเนิดรังสีสเปกโตรเมตอร์รัมันรุ่นใหม่ใช้ลำรังสีเลเซอร์ เพราะให้ความเข้มรังสีสูง และมีความเข้มสูงพอที่จะเกิดการกระจายรัมัน แหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์ที่นิยมใช้อยู่ในตาราง 7-1 ความเข้มการกระจายรัมันแปรโดยตรงกับความถี่ยกกำลังสี่ แหล่งกำเนิดที่อยู่ในอาร์กอนและ氪ปตตอนเปลี่ยนรังสีช่วงสีน้ำเงินและเขียว แหล่งกำเนิดรังสีสีสันอาร์กอน 488 นาโนเมตร ให้ความเข้มสูงกว่าแหล่งกำเนิดไฮเดรียม / นีโอน ( ความเข้มแหล่งกำเนิดเท่ากัน ) สามเท่า

แหล่งกำเนิดรังสีส่องชนิดสุดท้ายในตาราง ให้รังสีไอกล็อกอินฟราเรด จึงนิยมใช้เป็นแหล่งกำเนิดช่วงอินฟราเรด ข้อดีของแหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดคือกว่าแหล่งกำเนิดรังสีความยาวคลื่นสั้น 1 ทำงานที่กำลังสูง ( สูงถึง 50 วัตต์ ) ตัวอย่างไม่เกิดการสลายตัว

แหล่งกำเนิดรังสีนี้ 2 แหล่งให้พลังงานนี้มีพลังงานไม่สูงพอที่จะทำให้ตัวอย่างเกิดการเปล่งรังสีฟลูออเรสเซนซ์ ตัวอย่างที่วิเคราะห์โดยใช้สี Nd / YAG 1064 นาโนเมตร ไม่ให้รังสีฟลูออเรสเซนซ์ บริษัทผลิตเลเซอร์ชั้นนำได้พยายามออกแบบให้ความเข้มรังสีที่ออก ( 782 และ 830 นาโนเมตร ) ลดความเข้มรังสีฟลูออเรสเซนซ์

ตาราง 7-1 แหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์สำหรับรามันสเปกโตรสโคป

ชนิดแหล่งกำเนิด	ความยาวคลื่น ( นาโนเมตร )
ไอออนอาร์กอน	488.0 หรือ 514.5
ไอออน氪ปตตอน	530.9 หรือ 647.1
ไฮเดรียม / นีโอน	632.8
ไคโอดเลเซอร์	782 หรือ 830
Nd / YAG	1064

รูป 7-6 แหล่งกำเนิดรังสี Nd / YAG ไม่ให้รังสีฟลูออเรสเซนซ์แบบลึกกว้าง เกอร์ฟบัน A จากเครื่องสเปกโตรรามันใช้แหล่งกำเนิดไอออนอาร์กอนเลเซอร์ 514.5 นาโนเมตร ตัวอย่างเป็นแอนතราเซ็น สัญญาณที่วัดได้เกิดจากรังสีฟลูออเรสเซนซ์ของตัวอย่าง เคอร์ฟอันด่างเป็นตัวอย่างแอนතราเซ็นจากเครื่องสเปกโตรมิเตอร์แทรนซ์ฟอร์มใช้แหล่งกำเนิด Nd / YAG เส้น 1064 นาโนเมตร เคอร์ฟนี้ไม่มีสัญญาณแบบลึกกว้างฟลูออเรสเซนซ์

แหล่งกำเนิดเลเซอร์มีหลายชนิด เครื่องสเปกโตรมักออกแบบให้มีแหล่งกำเนิดเลเซอร์ให้เลือกมากกว่าหนึ่งชนิด เพื่อความเหมาะสมในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

#### ระบบกระตุ้น ( จารังสีชน ) ตัวอย่าง Sample Illumination System

การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับวัดรังสีรามันง่ายกว่ารังสีอินฟราเรด เครื่องสเปกโตรรามันใช้หน้าต่าง และ วัสดุรวมแสง และ ทางเดินแสงเป็นแก้ว เครื่องสเปกโตรอินฟราเรด ต้องใช้กล้องดิจิตอลและคอมพิวเตอร์ที่มีหน่วยในทางเดินแสง วัสดุนี้แตกง่ายและไม่เสถียรต่อความชื้น เครื่องสเปกโตรรามันใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ไฟฟลูออเรสเซนซ์ที่เล็กๆ ของสารตัวอย่าง ปกติใช้หลอดแค匹ลารีแก้วใส่ตัวอย่าง

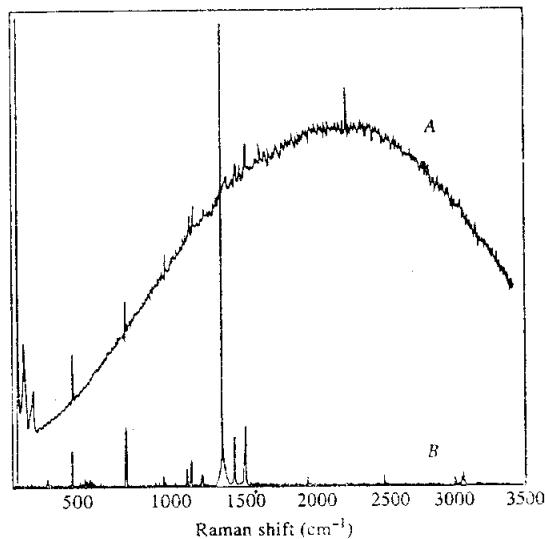
### ตัวอย่างของเหลว Liquid Samples

รูป 7-7 แสดงลำรังสีเลเซอร์ชนที่ใส่ตัวอย่างของเหลว ที่ใส่ตัวอย่างลงหลอดไว้แลบรองสีช่วงแกนผ่าน ( รังสีเลเซอร์เส้นเดียว หรือความยาวคลื่นเดียว ) ชนตัวอย่าง โดยมีรังสีเส้นที่ชันมากถึงร้อยละ 99.9 รังสีความยาวคลื่นอื่นชนเพียงร้อยละ 0.1 [ รูป 7-7 ] ขยายขนาดของหลอดครุภัค ( แคพิลารี ) ที่ใส่ตัวอย่าง เพื่อแสดงรายละเอียดการสะท้อนรังสีรามันบริเวณผนังหลอด หลอดครุภัคทำจากแก้วซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ยาว 5 เซนติเมตร

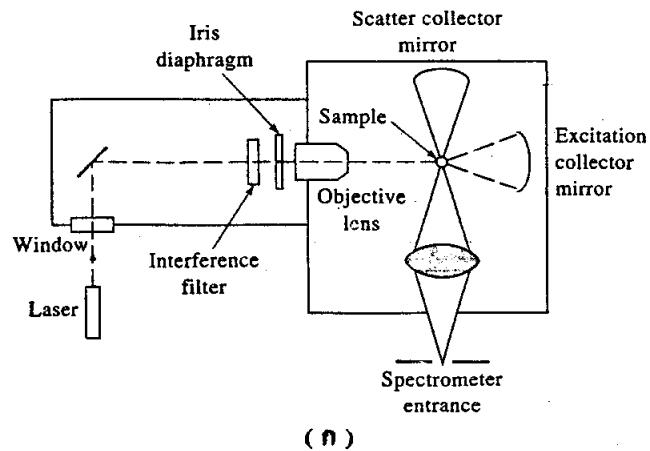
ข้อได้เปรียบของระบบใส่ตัวอย่างในเทคนิครามันเปรียบเทียบกับเทคนิคอินฟราเรด น้ำให้การกระเจิงรังสีรัมันเล็กน้อยแต่คุณภาพรังสีอินฟราเรด เทคนิครามันวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีน้ำปนໄ替 เทคนิครามันใช้ศักยภาพตัวอย่างซึ่งจะ และระบบอนินทรีที่มีน้ำปนໄ替

### ตัวอย่างของแข็ง Solid Samples

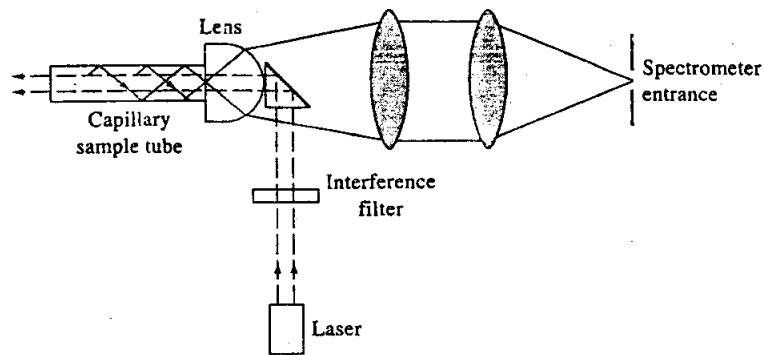
ตัวอย่างของแข็งเป็นผงใส่ลงในหลอดครุภัค ตัวอย่างพอเลือร์น์แมกนิฟิคและไดยตรอง ถ้าตัวอย่างมีความเข้มน้อยการกระเจิงน้อย เช่นตัวอย่างก้าวเดียวจะใช้เวลาเชลล์ใส่ตัวอย่างระหว่างกระบวนการหานแหล่งกำเนิดรังสีเลเซอร์ ( เพิ่มความเข้มรัมัน ) และวิ



รูป 7-6 スペクトราของแอนทราเซ็น A เครื่องสเปกโกรามันใช้รังสี 514.5 นาโนเมตร กระตุ้น B เครื่องฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มใช้รังสี 1064 ไมโครเมตรกระตุ้น



(a)



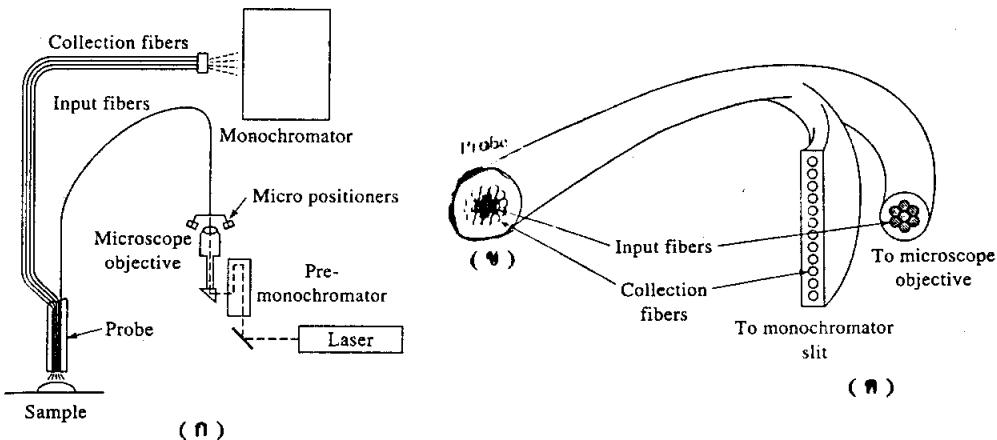
(b)

รูป 7-7 ระบบกระตุ้นตัวอย่างสองแบบ

เคราะห์ตัวอย่างก้าชอกรวีซึ่งเซลล์ก้าชที่มีทางเดินหลายทาง จัดให้ดูแก้วรูปทรงกระบอก ไว้ระหว่างกระจากเงาสองอัน สำรองสีเลเซอร์ผ่านหน้าต่างหลอดครูเด็กทางค้านหนึ่งของ กระจากเงา ชนตัวอย่างก้าชและเกิดการสะท้อนกลับไปกลับมาหลายครั้ง การกระเจิงรัมัน อยู่ในแนวตั้งจากกันหลอดใส่ตัวอย่างแล้วเข้าสู่ช่องเล็กยาวเข้า ซึ่งมีเลนส์รวมแสงขนาด ใหญ่ของสเปกโตรมิเตอร์

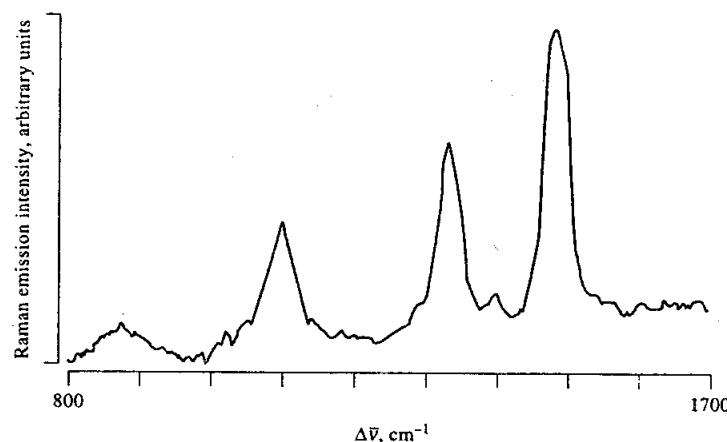
ข้อดีของรัมันสเปกโตรเมตريคือ ใช้แหล่งกำเนิดรังสีวิสิเบิล หรือ ไกลอินฟราเรค รังสีนี้ผ่านทางเดินแสง ( เส้นใยนำแสง ) ได้ยาวถึง 100 เมตร หรือมากกว่า ดังรูป 7-8 ก ซึ่งเป็นแผนภูมิเครื่องสเปกโตรรัมัน ระบบใส่ตัวอย่างกับไฟรัมันเส้นใยนำแสง เลนส์วัตตุ (ใช้กับไมโครสโคป) ทำหน้าที่โฟกัสสำรองสีเลเซอร์ความยาวคลื่นเดียว ผ่านเส้นใยนำแสง ไปยังไฟรัมันที่จุ่มในตัวอย่างของเหลว รูป 7-8 ข ปลายไฟรัมันเส้นใยนำแสงสองชุด ชุด

แรงงานกลมศีคำทำหน้าที่พารังสีความยาวคลื่นเดียวชันตัวอย่าง ตัวอย่างกระเจิงรังสีรามันรังสีรามันผ่านเส้นใยนำแสงชุดที่สองซึ่งเป็นวงกลมศีขาวล้อมรอบวงกลมศีคำ เข้าสู่ตัวทำแสงเอกสารก์ เส้นใยรับรังสีรามันเข้าสู่ช่องเลือกขาวของตัวทำแสงเอกสารก์จัดเป็นแบบเชิงเส้นดังรูป 7-8 ค



รูป 7-8 ( ก ) แผนภูมิระบบวิเคราะห์รังสีรามันด้วยอุปกรณ์โพรงเส้นใยนำแสง ( ข ) บริเวณปลายโพรงจุ่นในตัวอย่าง ( ค ) บริเวณที่รับสัญญาณรามันจากเส้นใยนำแสงตรงช่องเลือกขาวเข้าที่จัดเป็นแนวตรงของตัวทำแสงเอกสารก์ วงกลมคำแทนเส้นใยนำแสงให้รังสีเข้า วงกลมขาวแทนเส้นใยรับสัญญาณจากสารตัวอย่างกระเจิงรังสี

รูป 7-9 สเปกตรัมรามันของตัวอย่างพอลีเอทิลีนหลอมเหลว โพรงของเส้นใยนำแสงจุ่นในตัวอย่างนี้ โพรงมีแผ่นแก้วครอบ

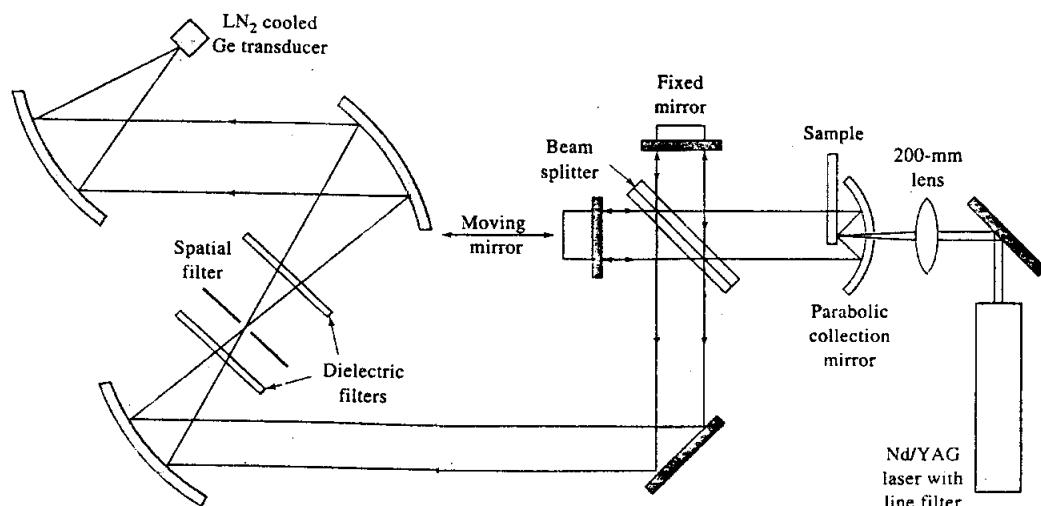


รูป 7-9 สเปกตรัมพอลีเอทิลีนเหลวจากเครื่องสเปกโกรามันที่ใช้โพรงเส้นใยนำแสงจุ่นในพอลีเมอร์เอทิลีนเหลว

## รานันสเปกโทรมิเตอร์ Raman Spectrometers

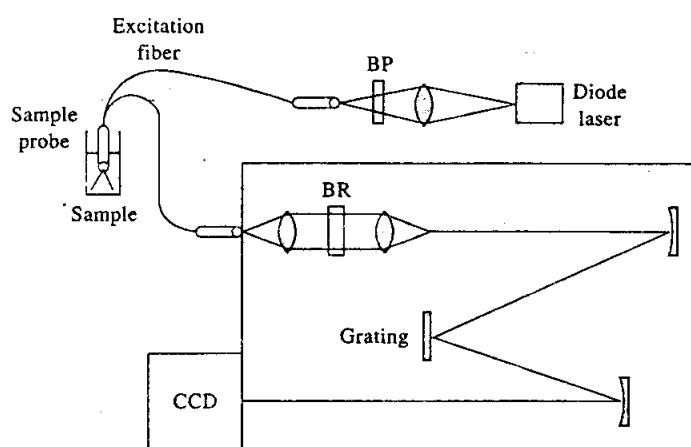
รานันสเปกโทรมิเตอร์ใช้ระบบเกรตติงคุ่ เพื่อลดปริมาณรังสีที่ไม่ต้องการเข้าสู่แทรนซ์คิวเซอร์ เครื่องนี้ใช้หลอดไฟโคมัลติพลาเยอร์เป็นแทรนซ์คิวเซอร์ เครื่องสเปกโทรมันรุ่นใหม่เป็นแบบเครื่องฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์ม ใช้เจอร์เมเนียมจุ่นในในโตรเจนเหลวเป็นแทรนซ์คิวเซอร์ หรือใช้เครื่องมือแบบหลายช่องที่ใช้อุปกรณ์ควบคุ่ประจุเป็นแทรนซ์คิวเซอร์ แทรนซ์คิวเซอร์ทั้งสามแบบไว้ต่อรังสีรานัน ซึ่งใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ไคลโอด แหล่งกำเนิดนี้ไม่ให้รังสีฟลูออยสเตนซ์ ถ้าใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ Nd / YAG 1064 นาโนเมตร ใช้แทรนซ์คิวเซอร์แบบควบคุ่ประจุไม่ได้

รูป 7-10 เป็นแผนภูมิของฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มรานัน ระบบแทรกสอด (interference) คล้ายกับเครื่องฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด แทรนซ์คิวเซอร์เป็นเจอร์เมเนียมจุ่นในในโตรเจนเหลว ความเข้มเส้นเรย์สีมากกว่าเส้นรานันมาก ตัวทำแสงออกรังค์ชุดที่จัดไว้ก็แล้วแต่แทรนซ์คิวเซอร์เป็นพิลเตอร์แทรกสอดแบบช่องโลหะราฟิก หรือ (notch filters) ทำหน้าที่กำจัดรังสีที่มีความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสง การจัดระบบแสงแบบนี้วัดได้เฉพาะเส้นสีที่ก่อเท่านั้น เครื่องฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มรานันออกแบบให้กำจัดรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีได้



รูป 7-10 แผนภูมิทางเดินแสงของสเปกโทรมิเตอร์ฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มรานัน (LN<sub>2</sub>) ในโตรเจนเหลว

รูป 7-11 สเปกโตรมิเตอร์รamanแบบกระจาย ( dispersing ) ที่ใช้อุปกรณ์ควบคู่ประจุ เป็นแทرنซ์ดิวอิร์ รังสีจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ไดโอดผ่านเลนส์รวมแสง เข้าสู่อิน เทอร์เพอร์เอนซ์ฟิลเตอร์ BP รังสีถูกไฟกัฟผ่านไปตามเส้นไยนำแสง ( ใช้กระตุ้น ) เข้าสู่ ไฟรบ รอบนอกเส้นไยนำแสงกระตุ้นเป็นเส้นไยรับสัญญาณมี 19 เส้น รังสีจากเส้นไย กระตุ้นชนตัวอย่าง ตัวอย่างให้รังสีรaman เส้นไยรับสัญญาณรวมรวมรังสีรaman รังสีเรย์ลี รังสีเปล่งนี้เข้าสู่ระบบกำจัดรังสีเรย์ลี ( ฟิลเตอร์ BR ) เกรตติงเลี้ยวบน 600 ร่องต่อ มิลลิเมตร ทำหน้าที่กระจายรังสีรamanและสะท้อนเข้าสู่แทرنซ์ดิวอิร์ควบคู่ประจุ ซึ่งมี ขนาด  $258 * 1152$  จุด จุดแนวตั้ง 258 จุด รวมสัญญาณก่อนที่จะอ่านสัญญาณ



รูป 7-11 สเปกโตรมิเตอร์รamanแบบหลายช่องที่ใช้ระบบกระจายอุปกรณ์ตรวจหาเป็นเครื่อง ควบคู่ประจุ BP ฟิลเตอร์แทรกสอดให้แบบรังสี ( band pass ) ผ่าน BR แด,en雷ย์ลีถูกกำจัด โดยฟิลเตอร์

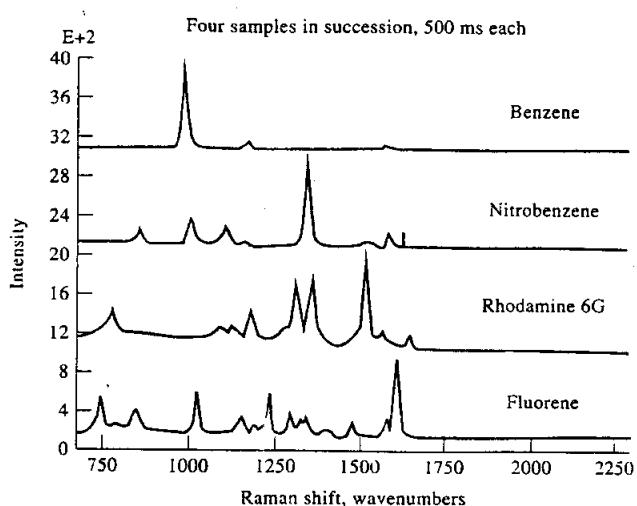
รูป 7-12 การประยุกต์ใช้สเปกโตรมิเตอร์แบบกระจายพร้อมด้วยไฟรบไยนำแสง วิเคราะห์ตัวอย่าง สเปกตราสองอันบนได้จากการจุ่มไฟรบในสารตัวอย่าง สเปกตราสอง อันล่างจัดไฟรบเหนือตัวอย่างของแข็ง 3 มิลลิเมตร โรดามีน - จี ให้รังสีฟลูออเรสเซนซ์ใน ไม่เห็นรังสีรaman ( ขณะที่ใช้รังสีวิสิเบิลกระตุ้น ) เมื่อเปลี่ยนใช้รังสีกระตุ้นที่ 763 นาโน เมตรจากเลเซอร์ไดโอดจะพบรังสีรaman

## การประยุกต์รaman สเปกโกรสโคปี Applications of Raman Spectroscopy

สเปกโกรสโคปีรามันใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์สารอินทรีย์  
อนินทรีย์ และชีวะโมเลกุล

### สเปกตรารามันของสเปซีฟิค อินทรีย์ Raman Spectra of Inorganic Species

เทคนิครามันใช่วิเคราะห์สารอินทรีย์ที่เป็นของเหลวได้ดีกว่าเทคนิคอินฟราเรด พลั่งงานการสั่นของพันธะโลหะลิเกนคอร์ดูในช่วง 1000 ถึง 700 ต่ำเซนติเมตร การสั่นในช่วงนี้วิเคราะห์ด้วยวิธีรามัน วิธีรามันยังใช้หาองค์ประกอบในโครงสร้าง ความเสถียร ของสารเชิงซ้อน และ ค่าคงที่การแตกตัวของกรด สเปกตรัมที่เกิดจากพันธะของโลหะกับออกซิเจน เช่น  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$ ,  $\text{Si(OH)}_6^{2-}$  และ  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$  หากความเสถียรของสารนี้ได้ด้วยวิธีรามัน สารเชิงซ้อนของชาโลเจน และชาโลเจนอยด์ได้สเปกตรัมรามัน นอกจากนี้ยังใช้หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดแก่ เช่น  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  และ  $\text{H}_5\text{IO}_6$  สเปกตรารามันยังใช้หาหมู่ฟังก์ชัน และโครงสร้างสารประกอบอินทรีย์ วิธีรามันยังใช้ทำปริมาณวิเคราะห์ได้แต่ไม่นิยมมากนัก เนื่องจากการหาความเข้มสัมบูรณ์ของแคนรามันทำได้ยากกว่าอินฟราเรด ความเข้มของเส้นรามันมักใช้วัดในเทอนของเส้นอ้างอิงปกติใช้เส้น  $\text{CCl}_4$  ที่ 459 ต่ำเซนติเมตร ความเข้มของเส้นรามันแปรโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลที่กระเจิงรังสี



รูป 7-12 สเปกตรารามันทั้งสี่ได้จากรูป 7-11

## รัมมันสเปกตรารของสปีชีส์อินทรีย์ Raman Spectra of Organic Species

สเปกตรารามันใช้ห้าฟังก์ชันนาเดและช่วงพิมพ์ลายนิ่วมือ ( finger print ) ของสารประกอบเคมีเพาค์สเปกตระอินฟราเรด สเปกตรารามันใช้ห้าข้อมูลรูปแบบของสารประกอบอินทรีย์ได้มากกว่าสเปกตระอินฟราเรด เช่น ความเข้มของการสั่นแบบบีดจากพันธะสองของโอลีฟิน จากเทคนิคอินฟราเรดอยู่มากจนมองไม่เห็น ส่วนเทคนิครามันมองเห็น แอบรามันที่ 1600 ต่อเซนติเมตร มีความเข้มสูง เช่น อนุพันธ์ของไฮโคลโอลีฟินให้พิครามันช่วง 700 ถึง 1200 ต่อเซนติเมตร พีคเกิดจากนิวเคลียสเดลี่อ่อนเข้าและออกแบบสมมาตรเทียบกับวงตรงกลาง คำแทนงพีคลดลง เมื่อโครงสร้างเปลี่ยน เช่น พีคที่ 1190 ต่อเซนติเมตรเป็นของไฮโคลโพรเพนพีคที่ 700 ต่อเซนติเมตรเป็นของไฮโคลออยเทน การหาขนาดของวงหาได้จากสเปกตระรัมมัน วิธีอินฟราเรดให้พีคอ่อนมากจึงใช้ไม่ได้

## การประยุกต์ใช้รัมมันสเปกโถรสโคปีทางชีววิทยา Biological Applications of Raman Spectroscopy

รัมมันสเปกโถรสโคปีสำหรับประยุกต์ใช้กับตัวอย่างชีวะ เทคนิคนี้ใช้ตัวอย่างน้อยปริมาณน้ำที่ปนเล็กน้อยไม่รบกวนการวิเคราะห์ เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์โครงสร้างและสภาพแวดล้อมสารตัวอย่างได้

## การประยุกต์ทำปริมาณวิเคราะห์ Quantitative Applications

จำนวนส่วนสเปกตรารามันมีน้อยกว่าสเปกตระอินฟราเรด พิครามันจึงไม่ค่อยทับกัน การทำปริมาณวิเคราะห์ง่าย การเตรียมตัวอย่างไม่ต้องระวังความชื้น น้ำปริมาณเล็กน้อยไม่รบกวนการวิเคราะห์ ห้องปฏิบัติการพื้นฐานมักไม่ค่อยมีเครื่องสเปกโถรรัมมัน เพราะราคาเครื่องแพง ปัจจุบันเลเซอร์ไฮโคลาถูก ราคาเครื่องสเปกโถรถูกกว่าเดิม

ลำเลเซอร์ถูกไฟกัสได้เที่ยง ( precise ) จึงทำปริมาณวิเคราะห์ตัวอย่างได้น้อย เครื่องมือแบบนี้เรียกเลเซอร์ในโกรไฟรับ เครื่องแบบนี้วิเคราะห์แบบที่เรียกเลเซอร์ได้ วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ในควัน ขี้เหล้า และสปีชีส์ต่างๆ ในแร่ได้

## รูปแบบอื่นของรัมมันสเปกโถรสโคปี Other types of Raman Spectroscopy

จากการพัฒนาอุปกรณ์ลำเลเซอร์แบบปรับความยาวคลื่นได้ ( tunable laser ) จึงมีการนำเลเซอร์นี้มาประยุกต์กับเทคนิคบางชนิดกับสเปกตระรัมมัน

## รัมันสเปกตรายของสปีชีส์อินทรีย์ Raman Spectra of Organic Species

สเปกตรามันใช้หาฟังก์ชันนาลและช่วงพิมพ์ลายนิ่วมือ ( finger print ) ของสารประกอบเฉพาะคล้ายสเปกตระอินฟราเรด สเปกตรามันใช้หาข้อมูลรูปแบบของสารประกอบอินทรีย์ได้มากกว่าสเปกตระอินฟราเรด เช่น ความเข้มของการสั้นแนบยึดจากพันธะสองของไอโอลีฟิน จากเทคนิคอินฟราเรดอ่อนมากจนมองไม่เห็น ส่วนเทคนิครามันมองเห็น แบบรามันที่ 1600 ต่อเซนติเมตร มีความเข้มสูง เช่น อนุพันธ์ของไฮโคลโอลีฟินให้พิกรามันช่วง 700 ถึง 1200 ต่อเซนติเมตร พีคเกิดจากนิวคลีโอเคลลีอันเข้าและออกแบบสมมาตรเทียบกับวงจรกล่าง ตำแหน่งพีคลดลง เมื่อโครงสร้างเปลี่ยน เช่น พีคที่ 1190 ต่อเซนติเมตรเป็นของไฮโคลโพรเพนพีคที่ 700 ต่อเซนติเมตรเป็นของไฮโคลออกเทน การหาขนาดของวงหาร้าวจากสเปกตระรัมัน วิธีอินฟราเรดให้พีคยื่นมากจึงใช้ไม่ได้

## การประยุกต์ใช้รัมันสเปกโถรสโคปีทางชีววิทยา Biological Applications of Raman Spectroscopy

รัมันสเปกโถรสโคปีสำหรับประยุกต์ใช้กับตัวอย่างชีวะ เทคนิคนี้ใช้ตัวอย่างน้อยปริมาณน้ำที่ปนเดือน้อยไม่รบกวนการวิเคราะห์ เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์โครงสร้างและสภาพแวดล้อมสารตัวอย่างได้

## การประยุกต์ทำปริมาณวิเคราะห์ Quantitative Applications

จำนวนเส้นสเปกตรามันมีน้อยกว่าสเปกตระอินฟราเรด พิกรามันจึงไม่ค่อยทับกัน การทำปริมาณวิเคราะห์ง่าย การเตรียมตัวอย่างไม่ต้องระวังความซื้น นำปริมาณเล็กน้อยไม่รบกวนการวิเคราะห์ ห้องปฏิบัติการพื้นฐานมักไม่ค่อยมีเครื่องสเปกโถรรัมัน เพราะราคาเครื่องแพง ปัจจุบันเดเซอร์ไอดิโอลราคาถูก ราคาเครื่องสเปกโถรรุกกว่าเดิม

ถ้าเดเซอร์ถูกไฟลัสร้าว ( precise ) จึงทำปริมาณวิเคราะห์ตัวอย่างได้น้อย เครื่องมือแบบนี้เรียกเดเซอร์ในโครโพรบ เครื่องแบบนี้วิเคราะห์แบบที่เรียเซลล์เดียวได้ วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ในควัน ชี้เดียว และสปีชีส์ต่างๆ ในแร่ได้

## รูปแบบอื่นของรัมันสเปกโถรสโคปี Other types of Raman Spectroscopy

จากการพัฒนาอุปกรณ์ถ้าเดเซอร์แบบปรับความยาวคลื่นได้ ( tunable laser ) จึงมีการนำเดเซอร์นี้มาประยุกต์กับเทคนิคบางชนิดกับสเปกตระรัมัน

## เทคนิคการเพิ่มพื้นที่ผิวสารตัวอย่าง

1 ใช้คอลloidเงิน หรือ อนุภาคทองแดงแขวนลอยในสารละลายเชื่อจาง ( ของเหลว ) ของตัวอย่าง หรือ ให้สารละลายไหลผ่านหลอดแก้วแคบ ใช้สำรังสีเลเซอร์ชันตัวอย่างนี้

2 ใช้ฟลัมบางของคอลloidโดยให้ติดกับแผ่นแก้วขนาดเล็ก หยดตัวอย่างของเหลวหนึ่งถึงสองหยดบนฟลัมนี้ ใช้สำรังสีเลเซอร์ชันตัวอย่างนี้

3 ใช้ตัวอย่างของเหลวเคลือบบนขั้วไฟฟ้าโลหะหยาน ใช้รังสีอินฟราเรดหรือตัวทำละลายนี้ ใช้สำรังสีเลเซอร์ชันตัวอย่างนี้

## รามันสเปกโกรสโคปแบบไม่เชิงเส้น Nonlinear Raman Spectroscopy

แหล่งกำเนิดเลเซอร์หลายชนิดมีความเข้ม ( พลังงาน ) สูงมากพอจนทำให้สารตัวอย่างให้รังสีแบบไม่เชิงเส้น ( เกาะความยาวคลื่น ) ดูในบทที่ 3 หัวข้อ nonlinear Optic effect with laser เทคนิครามันแบบไม่เชิงเส้นใช้หลักการเหนี่ยวนำด้วยรังสีอินดับส่อง ( ความยาวคลื่นสั้นลงครึ่งหนึ่งจากความยาวคลื่นเดิม หรือ ความถี่เพิ่มความถี่เป็นสองเท่า ) และใช้สนาณที่มีความแรงสูง เทคนิครามันไม่เชิงเส้นได้แก่ stimulated Raman scattering, hyper Raman , Stimulated Raman gain , inverse Raman Spectroscopy , coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy CARS

เทคนิคแบบไม่ใช่เชิงเส้นใช้แทนเทคนิครามันแบบพื้นฐาน เมื่อเทคนิคแบบพื้นฐานเมื่อเทคนิคแบบพื้นฐาน 1 มีประสิทธิภาพต่ำ 2 ช่วงรังสีวิสิเบิลและไกลตัวไว้ใจเดต 3 รังสีฟู่อօօเรสเซนซ์รับกวน ข้อเสียของเทคนิคแบบไม่เชิงเส้น การวิเคราะห์ตัวอย่างหลายชนิดต้องใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์แบบเปลี่ยนความยาวคลื่นหลายชนิด ซึ่งไม่ค่อยสะดวกและราคาแพง ผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญ เทคนิคแบบไม่เชิงเส้นจึงใช้ไม่กว้างขวาง

## แบบฝึกหัด

7-1. ที่ความยาวคลื่นเท่าใด (นาโนเมตร) ที่เส้นรำมันส์โติกและแอนไทส์โติกสำหรับคาร์บอนเทกราคลอไรด์ ( $\Delta\sigma = 218, 314, 459, 762$  และ  $790$  ต่อเซนติเมตร) จะปรากฏถ้าใช้แหล่งกำเนิด

- (ก) เลเซอร์นีโอน/ไฮเลียม ( $632.8$  นาโนเมตร)
- (ข) เลเซอร์ไอโอน/อาร์กอน ( $488.0$  นาโนเมตร)

7-2. จงเปรียบเทียบความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นรำมันของคาร์บอนเทกราคลอไรด์เมื่อใช้แหล่งกำเนิดการกระตุ้นในข้อ 1

7-3. เมื่อได้ควรใช้เลเซอร์ไฮเลียม/นีโอนมากกว่าไอโอนอาร์กอน

7-4. สำหรับสถานะการสั่น สมการโบลซ์มันน์เขียนแทนด้วย

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT}$$

$N_0$  และ  $N_1$  แทนประชากรที่อยู่ที่สถานะพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ  $\Delta E$  ผลต่างพลังงานระหว่างสถานะ  $k$  ค่าคงที่โบลซ์มันน์  $T$  อุณหภูมิสัมบูรณ์ของคาดลวินที่อุณหภูมิ  $20$  และ  $40$  องศาเซลเซียส จงคำนวณอัตราส่วนความเข้มเส้นแอนไทส์โติกต่อเส้นส์โติกของ  $CCl_4$  ที่

- (ก)  $218$  ต่อเซนติเมตร (ข)  $459$  ต่อเซนติเมตร (ค)  $790$  ต่อเซนติเมตร

7-5. ข้อมูลความเข้มเส้นรำมันของ  $CHCl_3$  ที่ได้จากการจัดโพลาไรเซอร์สเปกโกรโฟโตมิเตอร์ (1) ขนาดกับระนาบของการโพลาไรส์ของเลเซอร์ (2)  $90$  องศา กับระนาบของแหล่งกำเนิด

จงคำนวณอัตราส่วนการลดสภาพมีขี้วและดูว่าพิรามันอันได้โพลาไรส์

	$\Delta\sigma$ ต่อเซนติเมตร	ความเข้มสัมพัทธ์	
ก	760	111	211
ข	660	0.60	0.46
ด	357	8.4	0.1
ง	258	7.9	0.6
		4.2	3.2