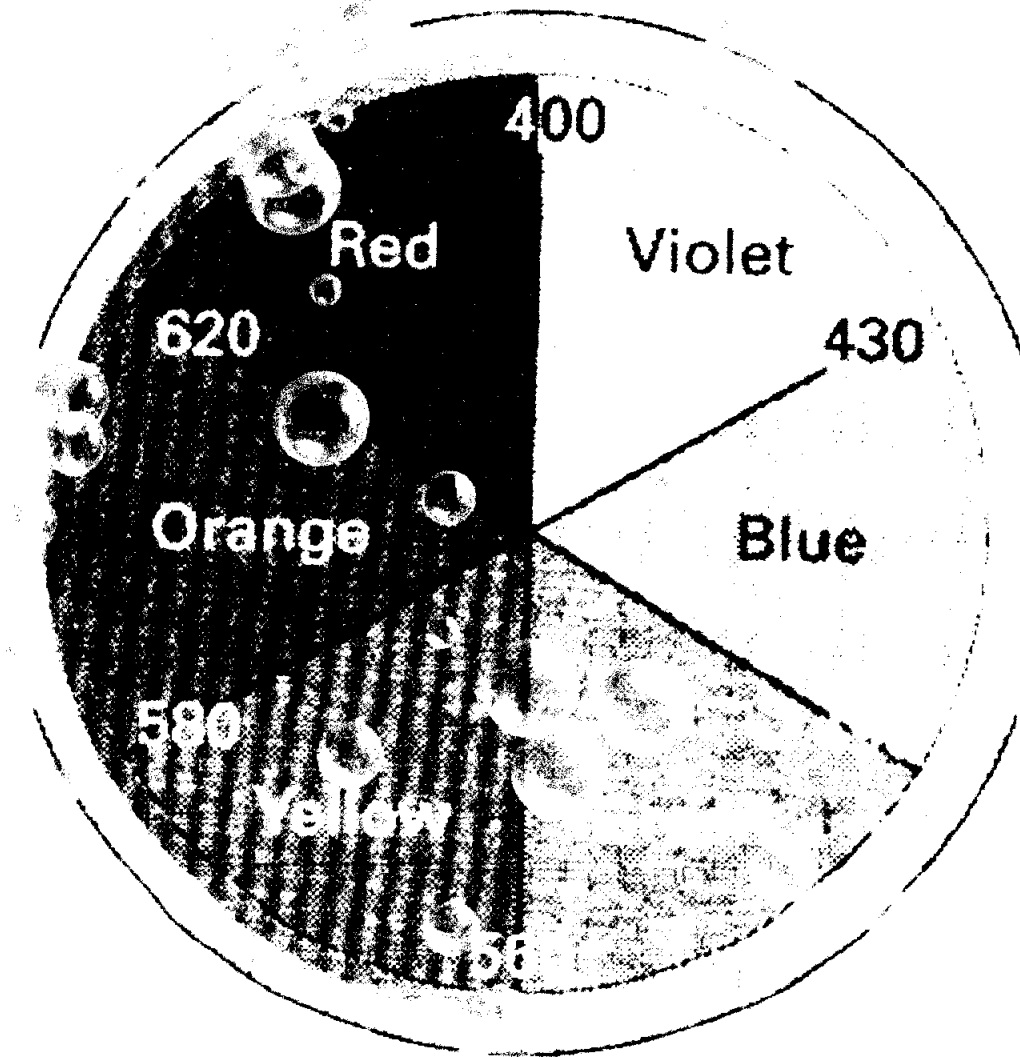


ตอนที่ 3





แอร์เนอร์ ไฮเซนเบิร์ก (1901–1976) ได้รับปริญญาเอกทางฟิสิกส์จากมหาวิทยาลัยมิวนิก ในปี 1923 เขาใช้เวลา 1 ปีทำงานร่วมกับ แมกซ์ บอร์น ที่กอตติงเกน และใช้เวลา 3 ปีกับ นีลส์ บอห์ร ในโคเปนเฮเกน เขาเป็นศาสตราจารย์ทางฟิสิกส์ที่มหาวิทยาลัยไลป์ซิก ตั้งแต่ปี 1927 ถึง 1941 ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 เขาทำงานวิจัยให้กับเยอรมันด้านอะตอมิกบอมบ์ หลังสงคราม เขาได้เป็นผู้อำนวยการของสถาบันทางฟิสิกส์ แมกซ์แพลงค์ในกอตติงเกน ไฮเซนเบิร์กเป็นนักต่อต้านลัทธิคอมมิวนิสต์ด้วยคนหนึ่ง เคยร่วมเดินขบวนตามท้องถนนตอนสมัยที่ยังเป็นหนุ่ม ไฮเซนเบิร์กได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1932

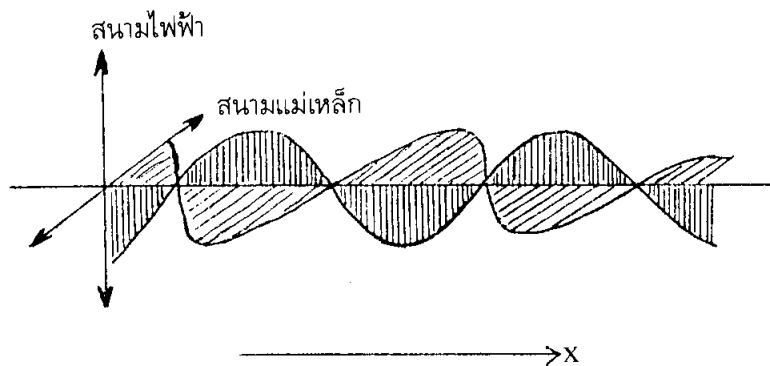
บทที่ 11

หลักพื้นฐานเกี่ยวกับสเปกโทรสโกปี

สเปกโทรสโกปี เป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาร่วมระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (หรือคลื่นแสง) กับสสารแล้วมีการดูดกลืนแสง (absorption) หรือการคายคลื่นแสง (emission) โดยสสารนั้น จากสเปกตรัมของโมเลกุลทำให้เราได้ข้อมูลหลายอย่างเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล และคุณสมบัติทางเคมีของมัน เช่น สมมาตรของโมเลกุล ความยาวพันธะ มุมพันธะ ความแข็งแรงของพันธะ การเปลี่ยนแปลงภายในและระหว่างโมเลกุล

11.1 คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจัดเป็นพลังงานรูปหนึ่งประกอบด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กซึ่งเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกัน แต่อยู่ในระนาบที่ตั้งฉากซึ่งกันและกันดังแสดงในรูป 11.1



รูป 11.1 แสดงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งเคลื่อนที่ไปตามแนวแกน x

สมการคลื่นของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กซึ่งเคลื่อนที่ไปตามแกน x ตามรูป 11.1 เป็นดังนี้

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad \dots\dots\dots (11.1)$$

$$H = H_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad \dots\dots\dots (11.2)$$

โดย ϵ และ H แทนสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กตามลำดับ, λ คือ ความยาวคลื่น, ν คือ ความถี่ของคลื่น ส่วน ϵ_0 และ H_0 แทนแอมพลิจูดของคลื่นสนามไฟฟ้าและคลื่นสนามแม่เหล็กตามลำดับ เนื่องจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กดังกล่าว ดังนั้นปฏิสัมพันธ์ระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับสสารก็หมายถึง ปฏิสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสสาร และ สนามแม่เหล็กกับคุณสมบัติทางแม่เหล็กของสสารนั่นเอง

ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและความถี่ของคลื่นแสดงได้ดังสมการ (11.3)

$$C = \lambda\nu \quad \dots\dots\dots (11.3)$$

โดย C หมายถึงความเร็วของคลื่นซึ่งมีค่าเท่ากับ $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ นอกจากความถี่และความยาวคลื่นแล้ว ปริมาณของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอีกอย่างหนึ่งที่มักกล่าวถึงเสมอ คือ จำนวนคลื่น (wave number) ซึ่งหมายถึง จำนวนคลื่นต่อระยะทาง 1 เซนติเมตร เราแทนด้วยสัญลักษณ์ $\bar{\nu}$ มีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่นดังสมการ (11.4)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (11.4)$$

หน่วยของ $\bar{\nu}$ เป็น cm^{-1} หรือ เกย์เซอร์ (kayser) โดย $1 \text{ cm}^{-1} = 1$ เกย์เซอร์

ตัวอย่างที่ 1 คลื่นแสงสีแดง ซึ่งมีความยาวคลื่น 7×10^{-5} ซม. (7,000 อังสตรอม) เคลื่อนที่ไปในสุญญากาศ จงคำนวณความถี่และจำนวนคลื่นของแสงสีแดงดังกล่าว

วิธีทำ จากสูตร $\nu = c/\lambda$

$$= \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}}{7 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

$$= 4.3 \times 10^{14} \text{ cps.}$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$= \frac{1}{7 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

$$= 14,000 \text{ cm}^{-1}$$

ตัวอย่างที่ 2 จงคำนวณความยาวคลื่นของแสงสีม่วง ซึ่งมีความถี่เท่ากับ $6.7 \times 10^{14} \text{ Hz}$

วิธีทำ $\lambda = c/\nu$

$$= \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}}{6.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

$$= 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$= 4,500 \text{ อังสตรอม}$$

คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า คือ เป็นอนุภาคที่ประกอบด้วย “กลุ่มโฟตอน” หรือ “ควานต์” ซึ่งแต่ละโฟตอนหรือควานต์จะมีพลังงานแน่นอนที่สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของพลังค์ ดังที่แสดงในสมการ (11.5)

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots (11.5)$$

ซึ่ง E_{photon} หมายถึงพลังงานของโฟตอน หรือ พลังงาน 1 ควานต์ และ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์มีค่าเท่ากับ 6.626×10^{-27} เอิร์ก.วินาที เช่นพลังงาน 1 ควานต์ของคลื่นแสงสีแดง

$$= 6.626 \times 10^{-27} \times 4.3 \times 10^{14}$$

$$= 2.85 \times 10^{-12} \text{ เอิร์ก}$$

โดยทั่วไปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีช่วงคลื่นกว้าง ๆ ในช่วงคลื่นตั้งแต่คลื่นวิทยุซึ่งมีพลังงานต่ำสุด (คลื่นยาวที่สุด) ไปจนถึงรังสีแกมมาซึ่งมีพลังงานสูงสุด (คลื่นสั้นที่สุด) ช่วงกว้าง ๆ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้างกล่าวนี้ มักเรียกกันว่า **ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic spectrum)** ซึ่งแสดงไว้แล้วในตาราง 11.1

ตาราง 11.1 ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และสเปกโทรสโกปี

Frequency, sec^{-1}	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}	10^{11}
Wave number, cm^{-1}	3.3×10^{-5}	3.3×10^{-4}	0.0033	0.0333	0.333	3.33
Wavelength	300 m	30 m	3 m	30 cm	3 cm	0.3 cm
Energy	4000 erg mole ⁻¹	0.004 joule mole ⁻¹	0.04 joule mole ⁻¹	0.4 joule mole ⁻¹	4 joule mole ⁻¹	40 joule mole ⁻¹
			0.01 cal mole ⁻¹	0.1 cal mole ⁻¹	1 cal mole ⁻¹	10 cal mole ⁻¹
Name	Radio (long-wave) (short-wave) (television and FM) (UHF)			Microwave (far IR)		
Source and detector	(not used) Vacuum tubes, wires, antenna, coil			Klystron, guide, cavity Hot wire, etc.		
Frequency, sec^{-1}	10^{12}	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
Wave number, cm^{-1}	33	333	3333	33333	3.3×10^5	3.3×10^6
Wavelength	300 μ	30 μ	3 μ	300 nm	30 nm	3 nm
			30,000 A°	3000 A°	300 A°	30 A°
Energy	0.1 kcal mole ⁻¹	1 kcal mole ⁻¹	10 kcal mole ⁻¹	100 kcal mole ⁻¹	1000 kcal mole ⁻¹	400 eV
	0.16 kT	1.6 kT	16 kT	4 eV	40 eV	
Name	Infrared (near IR)			Visible (red \rightarrow blue) Ultraviolet (far UV)		
Source and detector	Lamp, prism, grating; phototube or photographic plate			Lamp, etc., grating, phototube		
Frequency, sec^{-1}	10^{18}	10^{19}	10^{20}			
Wave number, cm^{-1}	3.3×10^7	3.3×10^8	3.3×10^9			
Wavelength	3 A°	0.3 A°	0.03 A°			
Energy	4 keV	40 keV	400 keV			
			0.4 MeV			
Name	X rays			Gamma rays		
Source and detector	X-ray tube, photographic plate			Nuclear reaction, counter		

จะเห็นว่าตาราง 11.1 ยังแสดงชนิดของสเปกโทรสโกปีที่ใช้ศึกษาในช่วงคลื่นแต่ละช่วงอีกด้วย กล่าวคือ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการหมุนใช้พลังงานน้อยมาก ($\sim 0.1-10 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงตั้งแต่อินฟราเรดย่านไกล (far-infrared) จนถึงไมโครเวฟ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนใช้พลังงานมากขึ้น ($\sim 100-4,000 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรดย่านใกล้ (near-infrared) และช่วงอินฟราเรด ส่วนการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นนอกต้องใช้พลังงานมากยิ่งขึ้น ($\sim 10,000-100,000 \text{ cm}^{-1}$) ตรงกับการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงวิสิเบิลและอัลตราไวโอเล็ตของสเปกตรัม

11.2 กฎการเลือก

กฎการเลือกเป็นกฎข้อบังคับที่ใช้บอกว่า เมื่อผ่านคลื่นแสงเข้าไปในระบบแล้วฟังก์ชันคลื่นของระบบจะเกิดทรานสิชันได้เมื่อใดบ้าง ทั้งนี้เนื่องจากว่าหลังจากผ่านคลื่นแสงไปยังโมเลกุลแล้วไม่จำเป็นต้องทำให้เกิดทรานสิชันระหว่าง 2 ระดับพลังงานใดๆ ในโมเลกุลเสมอไป ทรานสิชันที่มีโอกาสเกิดได้มากที่สุด เรียกว่า **ทรานสิชันยอมให้** (allowed transition) ทรานสิชันที่มีโอกาสเกิดได้น้อยที่สุดเรียกว่า **ทรานสิชันหวงห้าม** (forbidden transition)

การหาที่มาของกฎการเลือก เราจะเริ่มต้นด้วยการพิจารณาสถานะหนึ่ง * 2 สถานะ คือ สถานะ m และสถานะ n ซึ่งมีฟังก์ชันสถานะ (state function) เป็น ψ_m และ ψ_n ตามลำดับ ฟังก์ชันทั้งสองนี้ต่างก็เป็นคำตอบของสมการคลื่นของชโรดิงเงอร์ชนิดที่คำนึงถึงเวลาด้วย ซึ่งมีรูปแบบสมการเป็น

$$H \psi (q, t) = i\hbar \frac{\partial \psi (q, t)}{\partial t} \dots\dots\dots (11.6)$$

โดยฟังก์ชัน $\psi (q, t)$ ต้องเป็นฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. $\psi (q, t)$ ต้องมีค่าเดียวและแน่นอน
2. $\psi (q, t)$ และ $\partial \psi (q, t) / \partial q$ เป็นฟังก์ชันต่อเนื่อง
3. $\psi (q, t)$ ต้องนอร์มัลไลซ์ นั่นคือ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* (q, t) \psi (q, t) dq = 1$$

ซึ่ง $\psi^* (q, t)$ เป็นสังยุคเชิงซ้อน (complex conjugate) ของ $\psi (q, t)$

* สถานะหนึ่ง หมายถึง สถานะที่ยังคงไม่เปลี่ยนแปลงแม้ไม่มีสิ่งรบกวนจากภายนอกมากระทำ

4. ถ้าให้ α เป็นปริมาณที่สังเกตได้ค่าหนึ่ง จะต้องมีโอเปอเรเตอร์ของกลศาสตร์คลื่นค่าหนึ่งคู่กับปริมาณดังกล่าวซึ่งเขียนแทนด้วย α_{op} โดย α_{op} มีคุณสมบัติที่ว่า เมื่อดำเนินการต่อฟังก์ชัน $\psi(q, t)$ แล้วต้องได้ผลดังสมการ (11.7)

$$\alpha_{op} \psi(q, t) = \alpha \psi(q, t) \dots\dots\dots (11.7)$$

และค่าเฉลี่ยของ α ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ $\bar{\alpha}$ หรือ $\langle \alpha \rangle$ คำนวณได้จากสมการ (11.8) ดังนี้

$$\bar{\alpha} = \langle \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(q, t) \alpha_{op} \psi(q, t) dq \dots\dots\dots (11.8)$$

นอกจากนี้เราอาจเขียนฟังก์ชัน $\psi(q, t)$ ให้อยู่ในรูปผลคูณของฟังก์ชัน f และ Φ ได้ดังสมการ (11.9)

$$\psi(q, t) = f(q) \Phi(t) \dots\dots\dots (11.9)$$

โดยแทนค่า $\psi(q, t)$ จากสมการ (11.9) ลงในสมการ (11.6) จะได้ว่า

$$\frac{1}{f(q)} H f(q) = i\hbar \frac{1}{\Phi(t)} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} \dots\dots\dots (11.10)$$

เนื่องจาก q และ t ต่างก็เป็นตัวแปรต้น (independent variable) เพราะฉะนั้นแต่ละข้างของสมการ (11.10) ต้องเท่ากับค่าคงที่ค่าหนึ่งนั่นคือ

$$\frac{1}{f(q)} H f(q) = C \dots\dots\dots (11.11)$$

$$\frac{i\hbar}{\Phi(t)} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = C \dots\dots\dots (11.12)$$

ซึ่งค่าคงที่ดังกล่าวก็คือ พลังงานรวมของระบบ (E) นั่นเอง สมการ (11.12) จึงเขียนใหม่ได้ว่า

$$\frac{i\hbar}{\Phi(t)} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = E \dots\dots\dots (11.13)$$

คำตอบของสมการ (11.13) คือ

$$\Phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \dots\dots\dots (11.14)$$

ดังนั้นฟังก์ชัน $\psi(q,t)$ จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$\psi(q,t) = f(q) e^{-iEt/\hbar} \quad \dots\dots\dots (11.15)$$

เพราะว่าฟังก์ชัน ψ_m และ ψ_n ต่างก็เป็นคำตอบของสมการคลื่น (11.6) ดังกล่าวแล้ว ผลบวกเชิงเส้นของฟังก์ชันทั้งสองต้องเป็นคำตอบของสมการคลื่น (11.6) ด้วย นั่นคือ

$$\psi = C_m \psi_m(q,t) + C_n \psi_n(q,t) \quad \dots\dots\dots (11.16)$$

โดย ψ แทนผลบวกเชิงเส้นของฟังก์ชัน ψ_m และ ψ_n ค่า C_m และ C_n เป็นค่าคงที่

ในที่นี้เรากำลังพิจารณาทรานสิชันจากสภาวะ m ซึ่งอยู่ต่ำกว่าไปยังสภาวะ n ที่สูงกว่า หลังจากที่ผ่านมาคลื่นแสงเข้าไปในระบบ โดยอาศัยทฤษฎีเพอเทอเบชัน ถ้าให้ $H^0 \gg H'$ เราสามารถเขียนแฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์ได้เป็น

$$H = H^0 + H' \quad \dots\dots\dots (11.17)$$

โดย H^0 แทนแฮมิลโทเนียนของระบบในสภาวะอิสระ ไม่ขึ้นกับเวลา ส่วนพจน์ H' หมายถึงเพอเทอเบชันแฮมิลโทเนียนที่แสดงถึงปฏิกริยาร่วมระหว่างระบบกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้า เนื่องจากการพิจารณาทรานสิชันจากสภาวะ m ไปยังสภาวะ n ภายในเวลาตั้งแต่ $t = 0$ จนถึง $t = t_1$ ค่าคงที่ C_m และ C_n จึงต้องเป็นฟังก์ชันของเวลา กล่าวคือต้องเขียนใหม่เป็น $C_m(t)$ และ $C_n(t)$ ตามลำดับ ค่า $C_m(t)$ และ $C_n(t)$ นี้จะอยู่ระหว่าง 0 กับ 1 โดยเป็นไปตามเงื่อนไขดังนี้

$$\begin{aligned} C_m(0) &= 1 & C_m(t_1) &= 0 \\ C_n(0) &= 0 & C_n(t_1) &= 1 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นในระหว่างเกิดทรานสิชัน ฟังก์ชันคลื่นของระบบจึงเขียนได้เป็น

$$\psi = C_m(t) \psi_m(q,t) + C_n(t) \psi_n(q,t) \quad \dots\dots\dots (11.18)$$

แล้วนำไปแทนในสมการ (11.6) ได้ว่า

$$\begin{aligned} (H^0 + H) \left[C_m(t) \psi_m(q,t) + C_n(t) \psi_n(q,t) \right] \\ = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[C_m(t) \psi_m(q,t) + C_n(t) \psi_n(q,t) \right] \quad \dots\dots\dots (11.19) \end{aligned}$$

จากการใช้หลักการแยกตัวแปร เราเปลี่ยนสมการ (11.19) ได้เป็น

$$H^0 \left[C_m \psi_m(q,t) + C_n \psi_n(q,t) \right] = i\hbar \left[C_m \frac{\partial \psi_m(q,t)}{\partial t} + C_n \frac{\partial \psi_n(q,t)}{\partial t} \right] \quad \dots\dots\dots (11.20)$$

$$\begin{aligned}
& H' \left[C_m(t) \psi_m(q,t) + C_n(t) \psi_n(q,t) \right] \\
& = i\hbar \left[\psi_m(q,t) \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} + \psi_n(q,t) \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} \right] \dots\dots\dots (11.21)
\end{aligned}$$

ถ้าให้ ψ_m และ ψ_n เป็นฟังก์ชันที่ออร์โธโกนัลกัน, นั่นคือ

$$\int \psi_n^* \psi_n dq = 1, \int \psi_n^* \psi_m dq = 0$$

ต่อไปให้คูณสมการ (11.21) ทั้งสองข้างด้วย $\psi_n^*(q,t)$ แล้วอินทิเกรตทั่วทั้งปริภูมิ ผลที่ได้คือ

$$\begin{aligned}
& C_m(t) \int \psi_n^*(q,t) H' \psi_m(q,t) dq + C_n(t) \int \psi_n^*(q,t) H' \psi_n(q,t) dq \\
& = i\hbar \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} \dots\dots\dots (11.22)
\end{aligned}$$

หลังจากผ่านคลื่นแสงเข้าไปในระบบแล้ว เราจะหาอัตราเริ่มต้นของการเกิดทรานสิชันได้โดยแทนค่า $t = 0, C_m(0) = 1$ และ $C_n(0) = 0$ ลงในสมการ (11.22) ซึ่งได้ดังนี้

$$\frac{dC_n(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \int \psi_n^*(q,t) H' \psi_m(q,t) dq \dots\dots\dots (11.23)$$

โดย $\frac{dC_n(t)}{dt}$ เป็นอัตราเริ่มต้นของการเกิดทรานสิชัน

ถ้าระบบที่กำลังพิจารณานี้เป็นตัวสั่นสะเทือนแบบฮาร์โมนิกเชิงเส้น (linear harmonic oscillator) ที่ประกอบด้วยอนุภาคซึ่งมีประจุ e ตรงตำแหน่ง x ใด ๆ และประจุ $-e$ ที่ตำแหน่งสมมูล ดังนั้นที่เวลาขณะใดขณะหนึ่งโมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้าของระบบ (μ) มีค่าเป็นไปตามที่แสดงในสมการ (11.24)

$$\mu = ex \dots\dots\dots (11.24)$$

และถ้าสนามไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปยังระบบมีฟังก์ชันคลื่นอยู่ในรูป

$$\epsilon = \epsilon_0 (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \dots\dots\dots (11.25)$$

เพื่อเทอเบชันแฮมิลโทเนียนในสมการ (11.17) ก็จะแทนปฏิกริยาร่วมระหว่างสนามไฟฟ้า (ϵ) กับ โมเมนต์ขั้วคู่ไฟฟ้า (μ) ซึ่งเขียนแทนด้วยผลคูณแบบเวกเตอร์ได้ว่า

$$H' = \bar{\epsilon} \cdot \bar{\mu} \dots\dots\dots (11.26)$$

แทนค่า H' ลงในสมการ (11.23) จะได้เป็น

$$\begin{aligned} \frac{dC_n(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \int \psi_n^*(q,t) [\epsilon_0 (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \cdot \mu] \psi_m(q,t) dq \\ &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \int \psi_n^*(q,t) \mu \psi_m(q,t) dq \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11.27)$$

เพราะว่า $\psi_m(q,t) = \psi_m(q) e^{-iE_m t/\hbar}$ (11.28)

และ $\psi_n(q,t) = \psi_n(q) e^{-iE_n t/\hbar}$ (11.29)

โดย E_m และ E_n เป็นพลังงานของสภาวะ m และ n ตามลำดับ เมื่อนำสมการ (11.28) และ (11.29) แทนลงใน (11.27) และแทนค่า q ด้วย x (ในที่นี้เราผ่านสนามไฟฟ้าไปตามแนวแกน x) ผลที่ได้เป็นดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{dC_n(t)}{dt} &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \int \psi_n^*(x) e^{iE_n t/\hbar} \mu \psi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar} dx \\ &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} (e^{i h \nu t/\hbar} + e^{-i h \nu t/\hbar}) e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \int \psi_n^*(x) \mu \psi_m(x) dx \\ &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} [e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}] \mu_{nm} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11.30)$$

โดย $\mu_{nm} = \int \psi_n^*(x) \mu \psi_m(x) dx$ ซึ่งเรียกว่า **ทรานสิชันไดโพลโมเมนต์**

ขั้นต่อไปให้อินทิเกรตสมการ (11.30) ตามตัวแปร t ในช่วง $t=0$ จนถึง $t=t$

$$\begin{aligned} C_n(t) \Big|_{t=0}^{t=t} &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} \mu_{nm} \int_0^t [e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}] dt \\ C_n(t) - C_n(0) &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} \mu_{nm} \left[\frac{e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar}}{i(E_n - E_m + h\nu)/\hbar} + \frac{e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}}{i(E_n - E_m - h\nu)/\hbar} \right]_0^t \\ C_n(t) &= \frac{\epsilon_0}{i\hbar} \mu_{nm} \left[\frac{e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar} - 1}{i(E_n - E_m + h\nu)/\hbar} + \frac{e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar} - 1}{i(E_n - E_m - h\nu)/\hbar} \right] \\ &= \epsilon_0 \left[\frac{1 - e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar}}{E_n - E_m + h\nu} + \frac{1 - e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}}{E_n - E_m - h\nu} \right] \mu_{nm} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11.31)$$

ถ้าความถี่ของคลื่นที่ผ่านเข้าไปเป็นไปตามความสัมพันธ์

$$h\nu = E_n - E_m \quad \dots\dots\dots (11.32)$$

ซึ่งความสัมพันธ์ตามที่ได้แสดงในสมการ (11.32) นี้ เรียกว่า เงื่อนไขของการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance condition) เมื่อพิจารณาสมการ (11.31) จะเห็นว่าพจน์แรกในวงเล็บมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับพจน์ที่สอง เราสามารถตัดทิ้งได้ ฉะนั้นเขียนสมการ (11.31) เสียใหม่ว่า

$$C_n(t) = \epsilon_0 \left[\frac{1 - e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}}{E_n - E_m - h\nu} \right] \mu_{nm} \quad \dots\dots\dots (11.33)$$

ถึงตอนนี้เราจะหาโอกาสที่จะพบตัวสั่นสะเทือนตรงสภาวะ n หลังจากที่ผ่านมาสนามไฟฟ้าเข้าไปเป็นเวลา t ได้โดยคูณฟังก์ชัน $C_n(t)$ ในสมการ (11.33) ด้วยสังยุคเชิงซ้อนของมัน $C_n^*(t)$, กล่าวคือ

$$\begin{aligned} C_n^*(t) C_n(t) &= |C_n^2| \\ &= \mu_{nm}^2 \epsilon_0^2 \left[\frac{1 - e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}}{E_n - E_m - h\nu} \right] \left[\frac{1 - e^{-i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}}{E_n - E_m - h\nu} \right] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11.34)$$

ยิ่งกว่านั้น ถ้าพิจารณาเฉพาะคลื่นสนามไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว ในที่สุดเราสามารถหาได้ว่า

$$|C_n^2| = \frac{\epsilon_0^2}{\hbar^2} \mu_{nm}^2 t \quad \dots\dots\dots (11.35)$$

ซึ่งแสดงถึงว่าโอกาสที่จะพบตัวสั่นสะเทือนตรงสภาวะ n ขึ้นอยู่กับค่าแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้ายกกำลังสอง ค่าทรานสิชันไดโพลโมเมนต์ยกกำลังสอง และ เวลาที่ฉายแสง

สำหรับระบบอื่น เราพิจารณาการเกิดทรานสิชันได้ในทำนองเดียวกัน กล่าวคือ ระบบจะเกิดทรานสิชันได้ก็ต่อเมื่อ

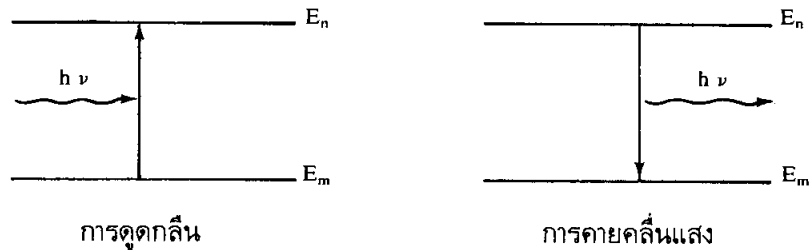
1. มีพลังงานจากภายนอกมากกระทำ
2. ค่าทรานสิชันไดโพลโมเมนต์ต้องไม่เป็นศูนย์
3. มีเงื่อนไขของการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance condition) คือ

$E_n - E_m = h\nu$ หรือ $E_n - E_m = -h\nu$ ซึ่งขึ้นกับว่าทรานสิชันที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบดูดกลืนแสงหรือแบบคายกลืนแสง

ถ้า $E_n - E_m = h \nu$ เรียกว่าเกิด เรโซแนนซ์แบบดูดกลืนแสง

ถ้า $E_n - E_m = -h \nu$ เรียกว่าเกิด เรโซแนนซ์แบบคายคลื่นแสง

เครื่องหมายลบในเรโซแนนซ์แบบคายคลื่นแสงบ่งถึงทิศทางของโฟตอน ($h \nu$) ว่ากลับทิศกันกับในเรโซแนนซ์แบบดูดกลืนแสง ดังที่แสดงในรูป 11.2



รูป 11.2 แสดงการเกิดทรานสิชันทั้งแบบการดูดกลืนแสงและการคายคลื่นแสง

11.3 หน่วยที่ใช้

ไม่ว่าจะเป็นวิชาสเปกโทรสโกปีสาขาใดก็ตาม เราอาจวัดตำแหน่งของเส้นสเปกตรัม และช่วงกว้างระหว่างเส้นสเปกตรัมเหล่านั้นในหน่วยของความถี่ ความยาวคลื่น หรือ จำนวนคลื่น หน่วยของปริมาณต่าง ๆ ดังกล่าวพอจะรวบรวมได้ดังต่อไปนี้

1. ความถี่ของคลื่น (ν) มีหน่วยเป็น

รอบต่อวินาที (cycle per second เขียนย่อว่า cps)

$$1 \text{ cps} = 1 \text{ sec}^{-1} = 1 \text{ Hz}$$

หมายเหตุ : สัญลักษณ์ Hz อ่านว่า เฮิร์ตซ์ ย่อมาจากคำว่า Hertz

กิโลไซเคิลต่อวินาที (kcps หรือ k Hz)

เมกะไซเคิลต่อวินาที (Mcps หรือ MHz)

$$1 \text{ MHz} = 10^3 \text{ kHz} = 10^6 \text{ Hz}$$

2. ความยาวคลื่น (λ) มีหน่วยเป็น

เมตร (m)

เซนติเมตร (cm)

มิลลิเมตร (mm)

ไมโครเมตร (μ m)

นาโนเมตร (nm)

อังสตรอม (Å)

$$\begin{aligned}
 1 \mu\text{m} &= 10^{-4} \text{ cm} &= & 10^{-3} \text{ mm} \\
 1 \text{ nm} &= 10^{-3} \mu\text{m} \\
 1 \text{ \AA} &= 10^{-8} \text{ cm} &= & 0.1 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

3. จำนวนคลื่น ($\bar{\nu}$) มีหน่วยเป็น
 จำนวนคลื่นต่อเซนติเมตร (cm^{-1})
 เกย์เซอร์ (K)
 กิโลเกย์เซอร์ (kK)

$$\begin{aligned}
 1 \text{ kK} &= 1000 \text{ K} &= & 1000 \text{ cm}^{-1} \\
 1 \text{ K} &= 1 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

11.4 โฟโตเมตรีของการดูดกลืนแสง

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดกลืนแสงกับธรรมชาติของสารที่กำลังดูดกลืน เราเรียกว่า กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต หรือ เรียกสั้นๆ ว่า กฎของเบียร์ แสดงได้ดังสมการ (11.36)

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad \dots\dots\dots (11.36)$$

โดยสัญลักษณ์แต่ละตัวมีความหมายดังนี้

- I_0 คือ ความเข้มของแสงความยาวคลื่นเดียวที่เริ่มตกกระทบ
- I คือ ความเข้มของแสงความยาวคลื่นเดียวที่เหลือออกมา
- b คือ ระยะทางที่แสงผ่านในหน่วยเซนติเมตร
- c คือ ความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงในหน่วยโมลาร์ (M)
- ϵ คือ โมลาร์แอบซอพทิวิตี หรือ โมลาร์เอกซ์ทิงชัน โคออฟฟิเชียน (Molar absorptivity or Molar extinction coefficient)

ค่า ϵ เป็นค่าคงที่ที่แสดงคุณลักษณะประจำของสารซึ่งขึ้นกับความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและชนิดของตัวทำละลาย

สมการตามที่แสดงนี้ใช้ได้กับสเปกโทรสโกปีของการดูดกลืนแสงทุกชนิดและใช้ได้ดีสำหรับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ คือ ประมาณน้อยกว่า 10^{-2} M เราอาจเขียนสมการ (11.36) เสียใหม่ได้เป็น

$$\log \frac{I_0}{I} = A \quad \dots\dots\dots (11.37)$$

โดยค่า $A = \epsilon bc$ เรียกว่า **ค่าแอบซอเบแนนซ์** (Absorbance) นอกจากนี้ อัตราส่วนของความเข้มของแสงความยาวคลื่นเดียวที่เหลือออกมาต่อความเข้มของแสงความยาวคลื่นเดียวที่เริ่มตกกระทบ (I/I_0) เราเรียกว่า **ทรานสมิตเทนซ์** (Transmittance ซึ่งเขียนย่อว่า T) ค่าเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตเทนซ์ (% T) แสดงได้ดังสมการ (11.38)

$$\% T = (I/I_0) \times 100 \quad \dots\dots\dots (11.38)$$

เราจึงอาจรวมสมการ (11.36) กับ (11.37) เข้าด้วยกันแล้วเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$-\log T = A = \epsilon bc \quad \dots\dots\dots (11.39)$$

เมื่อพิจารณาสมการ (11.39) จะเห็นว่าถ้ารู้ค่า b และ ϵ แล้ว ค่า A จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสง สมการ (11.39) จึงเป็นสมการหลักที่สำคัญมากในการทำปริมาณวิเคราะห์ของสารที่ดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทุก ๆ ช่วงคลื่นของสเปกตรัม

11.5 ความเข้มของเส้นดูดกลืนแสง

ความเข้มของเส้นดูดกลืนแสงขึ้นกับผลต่างระหว่างจำนวนอะตอม หรือ โมเลกุลที่ดำรงอยู่ ณ ระดับพลังงานที่ต่างกัน 2 ระดับ อัตราส่วนระหว่างจำนวนอะตอม หรือโมเลกุลในระดับพลังงานที่ต่างกัน 2 ระดับนี้ คำนวณได้จากสมการของโบลต์ซมันน์ตามสมการ (11.40)

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(E_2 - E_1) / kT} \quad \dots\dots\dots (11.40)$$

ซึ่ง n_2 และ n_1 คือ จำนวนอะตอมหรือโมเลกุลในระดับพลังงานที่มีค่า E_2 และ E_1 ตามลำดับ โดยพลังงาน E_2 มีค่ามากกว่า E_1 ค่า k คือ ค่าคงตัวโบลต์ซมันน์เท่ากับ 1.38054×10^{-16} เอิร์กต่อองศาเคลวิน (หน่วย CGS) หรือ 1.38054×10^{-23} จูลต่อองศาเคลวิน (หน่วย SI) ส่วน T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ในหน่วยองศาเคลวิน

ยิ่งผลต่างระหว่างจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลทั้งสองระดับ ($n_1 - n_2$) มีค่ามาก ความเข้มของเส้นดูดกลืนแสงยิ่งเข้มมากขึ้น

อย่างไรก็ตาม เราต้องเข้าใจว่าโดยทั่วไปสเปกตรัมทุกชนิดไม่ว่าจะเป็นสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงหรือสเปกตรัมของการคายคลื่นแสงก็ตาม ได้จากการรวมกันระหว่างเส้นหรือสเปกตรัมของแต่ละโมเลกุลจำนวนมากมาย เราไม่สามารถที่จะตรวจสอบหรือวัดพลังงานที่ถูกดูดกลืนหรือถูกคายออกมาจากโมเลกุลเพียงโมเลกุลเดียวได้ เส้นดูดกลืนแสงแต่ละเส้นซึ่งเป็นของแต่ละโมเลกุลนี้ เกิดจากปฏิกิริยาร่วมระหว่าง 1 โฟตอนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับโมเลกุลชนิดนั้น ๆ แล้วให้ทรานสิชันเกิดขึ้นเพียง 1 ทรานสิชัน นั่นคือ เมื่อมีทรานสิชันเกิดขึ้นในโมเลกุล 1 ครั้งก็จะให้เส้นดูดกลืนแสง 1 เส้น

11.6 ความกว้างของเส้นสเปกตรัม

เส้นสเปกตรัมทุกเส้นไม่ว่าจะเป็นเส้นดูดกลืนแสงหรือเส้นคายกลืนแสง โดยปกติไม่เป็นเส้นเดี่ยว ที่มีความถี่เดียวตามที่หวังไว้ แต่มีลักษณะที่ประกอบด้วยหลายความถี่รวมกัน ทำให้สเปกตรัมมีความกว้างเกิดขึ้น ดังรูป 11.3



รูป 11.3 ก) เส้นสเปกตรัมที่ไม่มี ความกว้าง
ข) เส้นสเปกตรัมที่มีความกว้างเท่ากับ ΔE

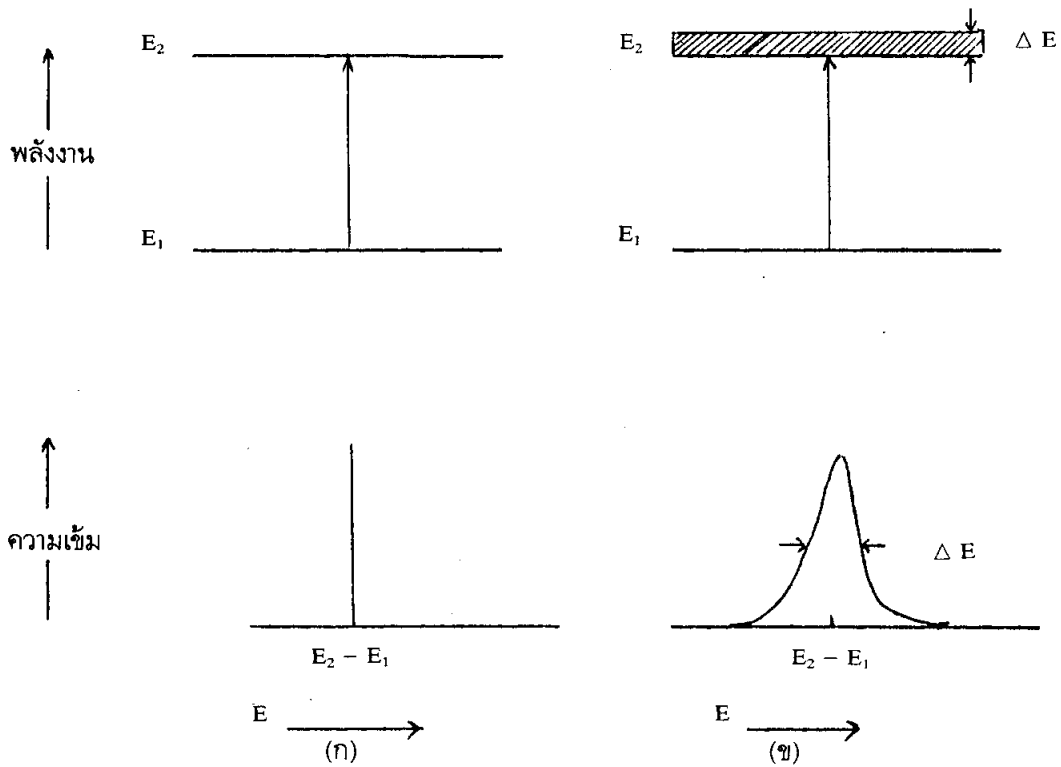
ความกว้างตรงระยะครึ่งหนึ่งของความสูงสเปกตรัม เราเรียกว่า **ความกว้างของเส้นสเปกตรัม** (line width) กรณีที่เรามีระดับพลังงานซึ่งเกี่ยวข้องกับขบวนการดูดกลืนแสงทั้งสองระดับ และรู้ค่าพลังงานแน่นอน ผลต่างระหว่างพลังงานทั้งสองระดับนี้ควรเป็นปริมาณที่วัดได้อย่างแน่นอน ด้วยจะทำให้ได้เส้นสเปกตรัมที่ไม่มี ความกว้างเลย ดังรูป 11.3 ก) สำหรับสาเหตุที่ทำให้เส้นสเปกตรัมมีความกว้างเกิดขึ้นตามรูป 11.3 ข) นั้น อาจเป็นเพราะ

1. มีความไม่แน่นอนในการวัดตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์กที่กล่าวไว้ว่า

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar \quad \dots\dots\dots (11.41)$$

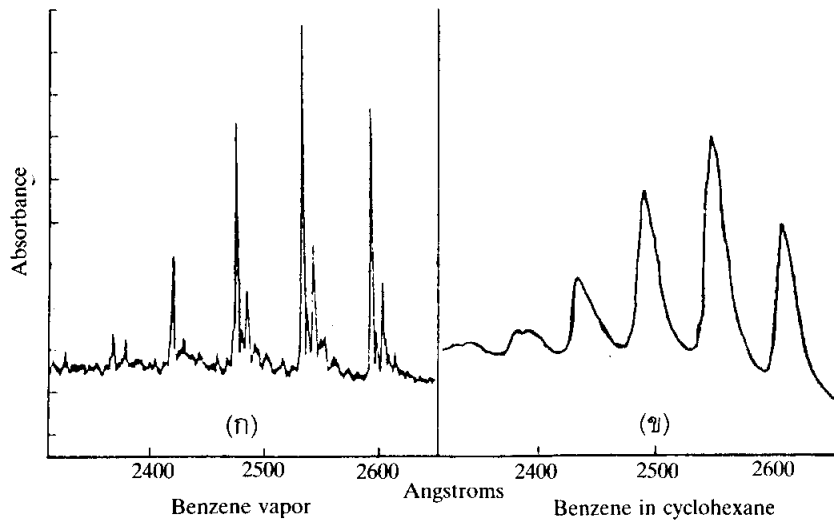
ซึ่ง ΔE และ Δt หมายถึงความไม่แน่นอนในการวัดค่าพลังงานและช่วงชีวิตของระบบหนึ่งตามลำดับ ถ้าโมเลกุลมีช่วงชีวิตสั้น Δt จะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ ΔE นั่นคือ เราจะวัดช่วงชีวิตของโมเลกุลได้แน่นอนเป็นค่าถูกต้อง แต่วัดค่าพลังงานได้ไม่แน่นอน ในทางตรงกันข้าม ถ้าโมเลกุลมีช่วงชีวิตยาว Δt จะมีค่ามาก เมื่อเทียบกับ ΔE นั่นคือ เราจะวัดระดับพลังงานของโมเลกุลได้แน่นอน แต่วัดค่าช่วงชีวิตได้ไม่แน่นอน

โดยทั่วไปช่วงชีวิตของโมเลกุลที่สถานะพื้นมีอายุยาวมาก ดังนั้นระดับพลังงานของสถานะพื้นจึงมีค่าแน่นอนค่าหนึ่ง เขียนแทนได้ด้วยเส้นตรงตามแนวนอน 1 เส้น (ระดับ E_1 ในรูป 11.4) แต่ที่สถานะกระตุ้น โมเลกุลไม่เสถียรและจะกลับลงมายังสถานะพื้นเองทันที โดยคายกลืนแสงออกมาตามธรรมชาติตลอดเวลา ช่วงชีวิตตรงสถานะกระตุ้นจึงสั้นกว่าสถานะพื้นมาก ทำให้วัดค่าพลังงานได้ไม่แน่นอน เกิดเป็นช่วงของพลังงานขึ้นมาซึ่งแสดงด้วยแถบที่แรงา (ΔE) ในรูป 11.4 ยิ่งค่า ΔE มีค่ามาก (แถบยิ่งกว้าง) เส้นดูดกลืนแสงจะยิ่งมีความกว้างมากตามไปด้วย



รูป 11.4 ก) แสดงการเกิดเส้นสเปกตรัมตามทฤษฎีที่ไม่มีควมกว้าง
 ข) แสดงการเกิดเส้นสเปกตรัมที่แท้จริงซึ่งมีความกว้าง ΔE

2. เกิดจากการชนกันระหว่างอะตอม โมเลกุลและอิออน เนื่องจากการชนกันทำให้ความถี่ของสารที่กำลังดูดกลืนแสงหรือคายคลื่นแสงถูกรบกวนด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กของสารอีกตัวหนึ่ง ซึ่งมีผลทำให้ความถี่ของการดูดกลืนแสงหรือการคายคลื่นแสงของสารแต่ละตัวเปลี่ยนตำแหน่งไปจากเดิมเล็กน้อยเกิดเป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความกว้างขึ้นมา ยิ่งมีการชนกันเกิดขึ้นมาก ความกว้างของเส้นสเปกตรัมยิ่งมีค่ามาก โมเลกุลที่อยู่ในสภาวะของเหลวมีความถี่ของการชนสูงกว่าโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะก๊าซ หรือสภาวะไอ การกลับลงมาของโมเลกุลในสภาวะของเหลวจากสถานะกระตุ้นสู่สถานะพื้นเพื่อที่ลดพลังงานที่มากเกินไป จึงเกิดได้ดีกว่าโมเลกุลในสภาวะไอ ทำให้โมเลกุลในสภาวะของเหลวที่ถูกกระตุ้นมีช่วงชีวิตสั้นกว่า ความกว้างของเส้นสเปกตรัมจึงมีค่ามากกว่า ตัวอย่างเช่น สเปกตรัมดูดกลืนแสงโดยอิเล็กตรอนของเบนซีนในสภาวะไอมัลักษณะเส้นสเปกตรัมที่แคบและสังเกตได้ชัดเจนกว่าเบนซีนที่ละลายในตัวทำละลายไซโคลเฮกเซน ดังที่แสดงในรูป 11.5



รูป 11.5 สเปกตรัมดูดกลืนแสงโดยอิเล็กตรอนของเบนซีน

- ก) ที่อยู่ในสภาวะไอ
- ข) ที่ละลายในไซโคลเฮกเซน

3. มีปรากฏการณ์ “Doppler effect” เกิดขึ้น กล่าวคือ ปรากฏการณ์นี้เกิดจากการพิจารณาทิศทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลโดยเปรียบเทียบกับผู้สังเกต (ผู้สังเกตในที่นี้หมายถึงเครื่องมือที่กำลังวัดอยู่นั่นเอง) ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v เข้าหาเครื่องมือ ความถี่ของคลื่นที่ถูกสังเกตโดยโมเลกุล (ν') จะเป็นไปตามสมการ

$$\nu' = \nu \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

หรือ $\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = - \frac{v}{c}$ (11.42)

ซึ่ง ν เป็นความถี่ของคลื่น และ c เป็นความเร็วของแสง กรณีนี้เห็นได้ว่า ความถี่ของคลื่นที่ถูกสังเกตมีค่ามากกว่าเดิม แต่ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $-v$ ออกจากเครื่องมือ ความถี่ของคลื่นที่ถูกสังเกตโดยโมเลกุล (ν') จะมีค่าต่ำกว่าเดิมตามสมการ

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \right)$$

หรือ $\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{v}{c}$ (11.43)

ในขณะที่วัตถุอยู่ โมเลกุลกำลังเคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่าง ๆ เมื่อเทียบกับเครื่องมือ ผลที่เกิดขึ้นจึงทำให้ได้เส้นสเปกตรัมที่ประกอบด้วยหลายความถี่รวมกัน

นอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้วทั้ง 3 ประการ เหตุผลอื่นที่ทำให้เส้นสเปกตรัมมีความกว้างเกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากมีขบวนการต่าง ๆ ซึ่งเกี่ยวข้องกับอัตราเร็วเกิดขึ้นด้วย เช่น การสลายตัว, การหมุน, ปฏิกริยาการถ่ายเทโปรตอนและอิเล็กตรอน เป็นต้น แต่ไม่ขอกล่าวรายละเอียดในที่นี้

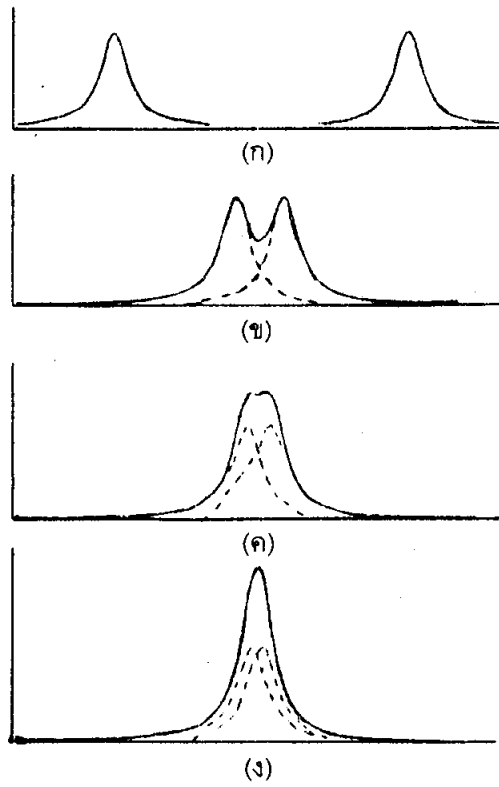
11.7 ความสามารถในการแยกสเปกตรัม

ตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 11.6 ว่าสเปกตรัมที่วัดได้โดยทั่วไปประกอบด้วยเส้นสเปกตรัมจำนวนมากมายหลายความถี่อยู่ร่วมกันทำให้มีลักษณะความกว้างของเส้นสเปกตรัมเกิดขึ้นในการวิเคราะห์เราจึงต้องแยกเส้นสเปกตรัมเหล่านั้นออกจากกัน ความสามารถของเครื่องมือในการแยกออกจากกันของเส้นสเปกตรัม 2 เส้นที่อยู่ใกล้กัน เราเรียกว่า **ความสามารถในการแยกสเปกตรัม (Resolving power)** โดยทั่วไปแล้วความสามารถในการแยกสเปกตรัมของเครื่องมือขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลที่ให้สเปกตรัม สิ่งแวดล้อมรอบโมเลกุล และคุณภาพของเครื่องมือที่ใช้วัดสเปกตรัมด้วย

การพิจารณาความสามารถของเครื่องมือในการแยกคลื่นแสง 2 คลื่นที่อยู่ใกล้กันมากตรงตำแหน่งที่มีความยาวคลื่น λ และ $\lambda + \Delta \lambda$ ให้ออกจากกันนั้น เราจะพิจารณาจากค่าความสามารถในการแยกสเปกตรัม (ใช้สัญลักษณ์ R) ที่กำหนดให้อยู่ในรูปอัตราส่วน $\bar{\lambda}$ ต่อ $\Delta \lambda$ ดังสมการ (11.44)

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta \lambda} \dots\dots\dots (11.44)$$

โดย $\bar{\lambda}$ หมายถึงความยาวคลื่นเฉลี่ยของเส้นสเปกตรัม 2 เส้นที่แยกออกจากกันแล้ว มีค่าเท่ากับ $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ และ $\Delta \lambda$ หมายถึง ผลต่างของความยาวคลื่นสเปกตรัมทั้งสอง เราอาจแสดงตัวอย่างการแยกออกจากกันของเส้นสเปกตรัมด้วยความสามารถที่ไม่เท่ากันของเครื่องมือได้ ดังรูป 11.6



รูป 11.6 แสดงการแยกจากกันและการเกยกันของเส้นสเปกตรัม 2 เส้น
 ก) เส้นสเปกตรัมแยกออกจากกันดีมาก
 ข) เส้นสเปกตรัมไม่แยกจากกัน
 ค) และ ง) เส้นสเปกตรัมเกยกันมาก

แบบฝึกหัดบทที่ 11

1. พิจารณาตารางแสดงช่วงสเปกตรัมบางช่วงของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าข้างล่าง

	ไมโครเวฟ	อินฟราเรด	วิสิเบิล	อุลตราไวโอเล็ต
λ (cm)	30–0.1	0.003–0.00025	$7 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-5}$
λ (Å)				
ν	1,000–300,000 megacycles/sec			
$\bar{\nu}$		300–4,000 cm^{-1}		

จงทำตารางให้สมบูรณ์โดยเติมตรงที่ว่างให้เต็ม

2. สำหรับตัวสันสะท้อน HCl จงคำนวณความถี่ในหน่วย cps และพลังงานความถี่ในหน่วยเอิร์ก ที่สัมพันธ์กับความถี่ของคลื่นแสง ขนาด $2,886 \text{ cm}^{-1}$ ที่ถูกดูดกลืนในขณะที่ HCl เกิดทรานสิชันแบบสันสะท้อนหลัก
3. จงอธิบายคำว่า "ความกว้างของเส้นสเปกตรัม (line width)"
4. ความกว้างของเส้นสเปกตรัมเกิดขึ้นได้อย่างไร
5. คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดใดที่มีความยาวคลื่นสั้นที่สุด และชนิดใดที่มีความยาวคลื่นยาวที่สุด
6. เงื่อนไขในการเกิดทรานสิชันของระบบมีอะไรบ้าง
7. จงอธิบาย "กฎการเลือก" มาพอเข้าใจ
8. จงกล่าวถึง กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต มาพอเข้าใจ
9. สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงโดยอิเล็กตรอนของเบนซีนที่อยู่ในสภาวะไอ กับที่ละลายในไซโคลเฮกเซน แตกต่างกันอย่างไรร
10. ความสามารถในการแยกสเปกตรัมของเครื่องมือขึ้นกับอะไรบ้าง



แวร์เนอร์ ไฮเซนเบิร์ก กับ นีลส์ บอห์ร กำลังรับประทานอาหารค่ำร่วมกันที่โคเปนเฮเกนในปี 1934