

# บทที่ 5

## รามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

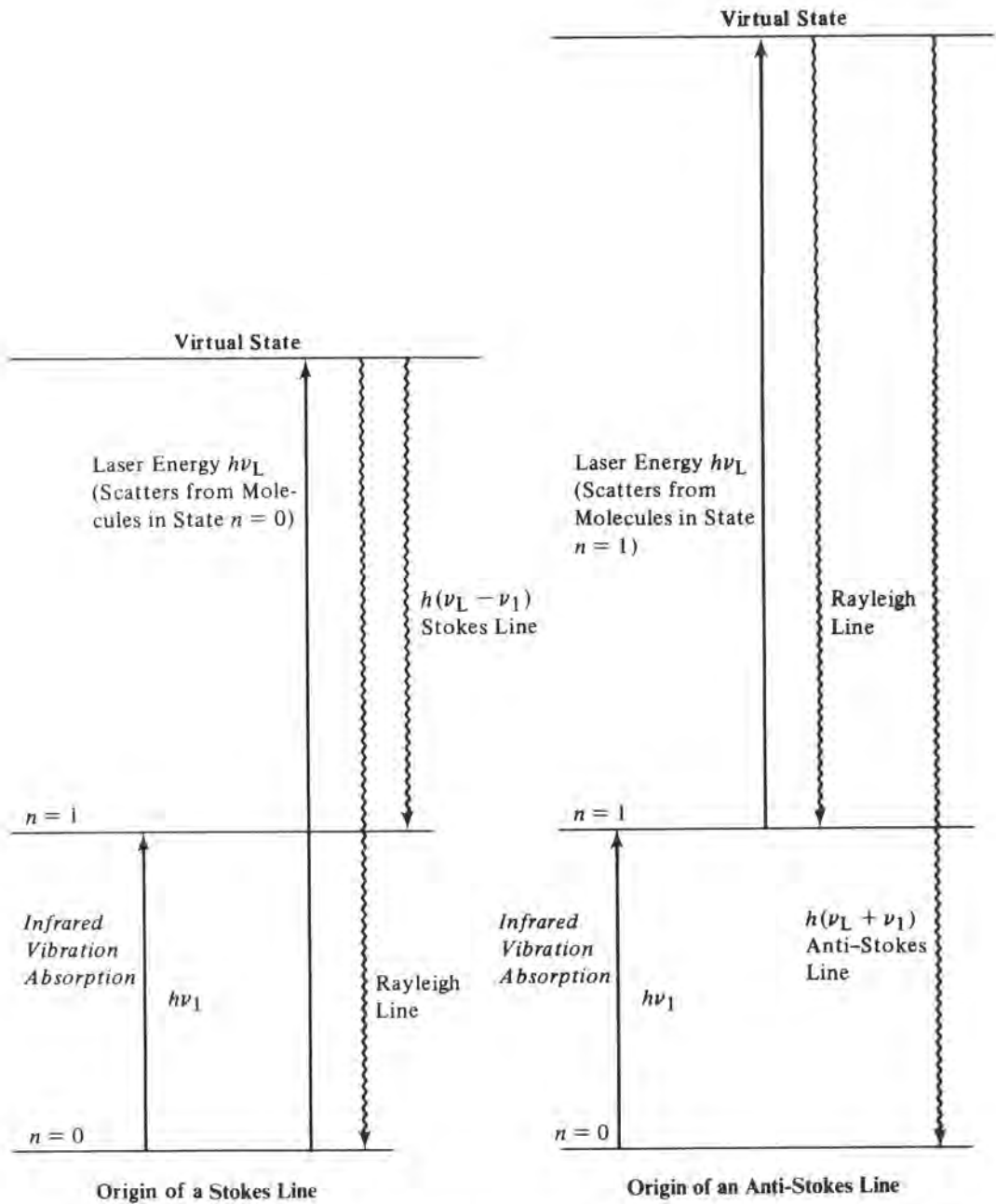
เมื่อปี ค.ศ. 1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดียชื่อ ซี.วี. รามาน ได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งใส (transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่า Raman Scattering หรือ Raman Effect ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร และได้นำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารทำให้รามานได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ เมื่อปี ค.ศ. 1931 ลักษณะของรามานสเปกตรัมคล้าย ๆ กับอินฟราเรดสเปกตรัม แต่มีบางอย่างที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตัวอย่างที่เป็นน้ำจะไม่มีการรบกวนเลยถ้าใช้เทคนิคทางรามานสเปกโทรสโกปี ทำให้มีความสะดวกขึ้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีน้ำผสมอยู่ และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเซลล์และ windows เหมือนอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

### 5.1 ทฤษฎีว่าด้วยรามาน สเปกโทรสโกปี (Theory of Raman Spectroscopy)

Raman scattering เกิดขึ้นได้โดยใช้ลำแสงโมโนโครมาติกที่มีความเข้มสูง เช่น ลำแสงเลเซอร์ (laser beam) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งใส แสงส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้ แต่จะมีแสงส่วนน้อยบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทุกทางด้วยการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) กับโมเลกุลของสาร เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) แต่ถ้าเป็นการชนกับอนุภาคเล็ก ๆ เช่น ฝุ่นละออง เรียกว่า การกระเจิงแบบทินดอลล์ (Tyndall scattering) การกระเจิงของแสงแบบนี้ความถี่ยังคงเดิม หรือพลังงานเท่าเดิม แต่มีการชนอีกแบบหนึ่ง คือ การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ซึ่งเกิดขึ้นเป็นส่วนน้อย และมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ไปเล็กน้อย เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (raman scattering)

จากรูปที่ 5.1 เมื่อโฟตอน (จากแสงเลเซอร์) มีพลังงาน  $h\nu_L$  ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร จะเกิดอันตรกิริยาขึ้นโดยมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไป ทำให้เกิดการรบกวนการจัดตัวของอิเล็กตรอน (electronic configuration) ทำให้โมเลกุลนั้นไปสู่สถานะใหม่ ซึ่งเรียกว่า สถานะเสมือน (virtual state) ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร พลังงานที่หายไปเท่ากับ  $h\nu_1$  นี้จะไปทำให้ vibrational หรือ rotational state เปลี่ยนระดับของพลังงานซึ่งอยู่ในย่านของอินฟราเรด ดังนั้น พลังงานที่เหลือ  $h\nu_L - h\nu_1$  จึงเป็นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิง โดยให้สเปกตรัมออกมาเป็น stokes line บางครั้งโฟตอนอาจได้รับพลังงานจากโมเลกุล ทำให้โฟตอนนั้นมีพลังงานสูงขึ้น นั่นคือ เมื่อชนกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลสู่สถานะเสมือนสูงขึ้น และเมื่อเกิดการกระเจิงจึงให้

พลังงานเป็น  $h\nu_L + h\nu_1$  เรียกว่า anti-stokes line โดยทั่วไปแล้ว stokes line ที่ได้จะมีความเข้มมากกว่า anti-stokes line



รูปที่ 5.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงานที่เป็นต้นเหตุของการเกิด stokes line และ anti-stokes line

เมื่อก้าวถึงปรากฏการณ์ของการเกิดกระเจิง ไม่ควรพิจารณาเกี่ยวกับกระบวนการดูดกลืนแสง และการเกิดอิมิสชันอย่างธรรมดา ในกระบวนการดูดกลืนแสงธรรมดา การเกิดแทรนซิชันจะสิ้นสุดลงที่สถานะกระตุ้นอันหนึ่งของโมเลกุลที่ยังไม่ถูกรบกวนโดยเกี่ยวข้องกับเวลาที่จำกัด แต่ถ้าพิจารณาถึงกระบวนการกระเจิง สิ่งที่สำคัญที่จะต้องเน้นก็คือ การดูดกลืนแสงหรือโฟตอนเริ่มต้น และการให้อิมิสชันของการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น เป็นกระบวนการเกิดอย่างต่อเนื่อง ประสิทธิภาพของการเกิดอันตรกิริยานี้ขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนในโมเลกุลถูกรบกวน หรือ distorted ได้ง่ายเพียงใด คุณสมบัติอันนี้เรียกว่า polarizability ( $\alpha$ ) ถ้า polarizability ของโมเลกุลถูกเปลี่ยนไปในระหว่างการสั่นของโมเลกุล จะมีผลต่อการเกิด raman shifted ของโฟตอนจากการเกิดอันตรกิริยาหรือโฟตอนเริ่มต้นด้วยพลังงาน  $h\nu$

ดังนั้น โมเลกุลที่ทำให้แสงโมโนโครมาติกเกิดการกระเจิงแล้วเกิด Raman shifted lines ได้ โมเลกุลนั้นจะต้องเกิดการสั่นแล้วทำให้ polarizability ของสารนั้นเปลี่ยนไป

Raman lines ที่เกิดจาก polarized light สามารถหาได้จากการทดลอง โดยวัดปริมาณของ depolarization ratio ( $\rho$ ) ซึ่งเป็นอัตราส่วนโดยพื้นที่ของแบนด์หรือพีคที่วัดได้จากการที่ให้แสงผ่าน polarizer ในแนวตั้งฉากและแนวขนานกับแสงที่กระเจิง ดังแสดงให้เห็นได้ดังนี้

$$\rho = \frac{3\bar{\beta}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\beta}^2}$$

$$= \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

$I_{\perp}$  = ความเข้มของแสงที่ผ่าน polarizer ในแนวตั้งฉากกับแสงที่กระเจิง

$I_{\parallel}$  = ความเข้มของแสงที่ผ่าน polarizer ในแนวขนานกับแสงที่กระเจิง

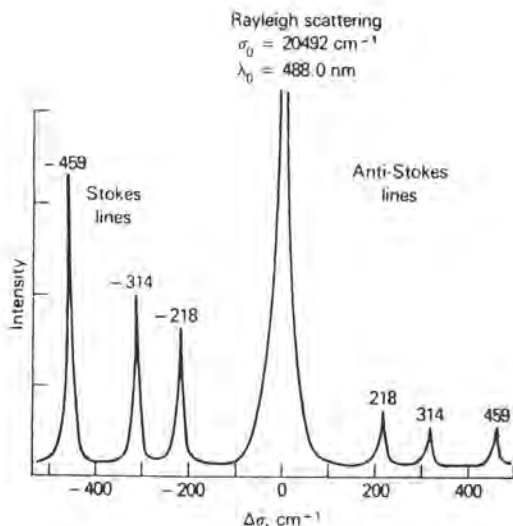
โดยให้  $\bar{\alpha}$  = isotropic part ของ polarizability

$\bar{\beta}$  = anisotropic part ของ polarizability

ค่าของ  $\rho$  ที่ไม่มีค่า IR ร่วมด้วยจะรายงานออกมาเป็น Raman shift ถ้า  $\rho = 0$  ( $\bar{\beta} = 0$ ) polarized light จะกระเจิงด้วยการสั่นแบบสมมาตรทั้งหมด ถ้า  $\rho = 3/4$  ( $\bar{\alpha} = 0$ ) จะเป็นการสั่นที่ให้ depolarized light กระเจิงเกิดขึ้นเมื่อค่าของ depolarization ratio ต่ำกว่า 0.2 ค่า  $\bar{\alpha}$  จะมีอำนาจเหนือ แต่ถ้า  $\rho$  มีค่ามากกว่า 0.2 ค่า  $\bar{\beta}$  จะมีความสำคัญมากขึ้น และแสดงว่ามีตึกริของการสั่นแบบ asymmetry ด้วย

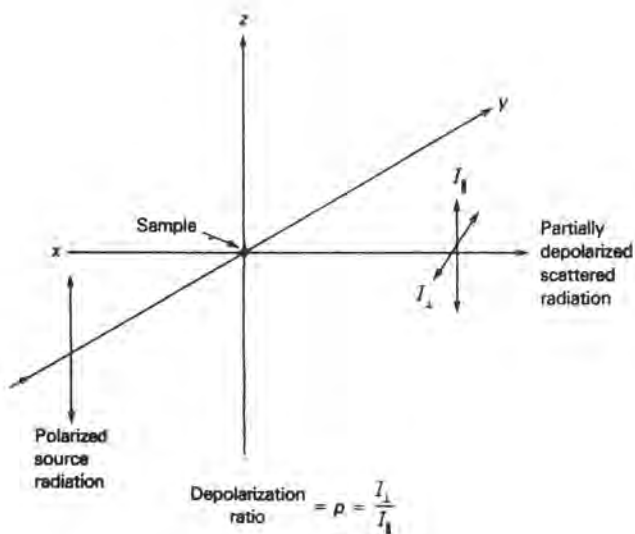
ค่า depolarization ratio สามารถหาได้โดยเริ่มต้นด้วยการใส่ polarization analyzer เข้าไประหว่างสารตัวอย่างที่วัดกับช่องแสงเข้าของโมโนโครเมเตอร์ ค่า  $\rho$  หาได้จากการวัดความสูงของพีคของแสงที่กระเจิงเมื่อหมุนให้ polarizer ไปอยู่ในตำแหน่งตั้งฉากและขนานกับแสงที่เข้ามา ก่อนจะทำการวัด ควรจะต้อง standardized เครื่องรามาาน สเปกโทรมิเตอร์เสียก่อน โดยใช้ polarized band ที่  $459 \text{ cm}^{-1}$  ของคาร์บอนเททระคลอไรด์ ( $\rho = 0.005 \pm 0.002$ ) และ depolarized band ที่  $218 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 0.75$ ) ดังรูปที่ 5.2 และ 5.3

รูปที่ 5.2 แสดงรามาน สเปกตรัมของ  $\text{CCl}_4$  ที่กระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 488 nm



depolarization ratio สามารถหาได้เฉพาะของเหลว แก๊ส หรือพอลิเมอร์ฟิล์ม สารที่เป็นของแข็ง แม้จะบดละเอียดไม่สามารถหาได้โดยตรง รูปที่ 5.3 แสดงให้เห็นว่า แสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดเป็น polarized light ใน plane  $y z$  แสงบางส่วนจะกระเจิงอยู่ใน plane เดียวกันกับ  $y z$  เป็นแสงที่กระเจิงใน plane  $x z$  และให้สัญลักษณ์เป็น  $I_{\parallel}$  ส่วนแสงที่เหลือจะถูก polarized ใน plane  $x y$  ซึ่งตั้งฉากกับ plane  $y z$  ให้มีความเข้มเป็น  $I_{\perp}$

รูปที่ 5.3 แสดงการ depolarization เนื่องจากผลของการกระเจิงแบบรามาน



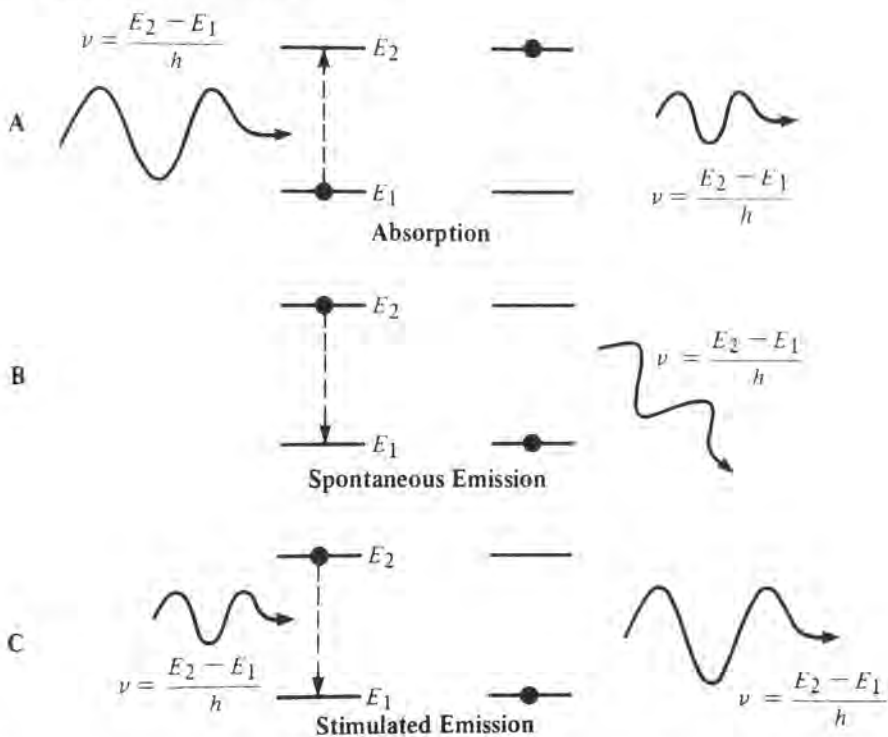
## 5.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer)

องค์ประกอบของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์นั้นไม่ยุ่งยาก และยิ่งง่ายกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์อีกด้วย ส่วนที่สำคัญก็คือ ต้องมีเครื่องที่จะสามารถวัดแสงที่กระเจิงได้ ซึ่งโดยปกติแล้วเป็นแสงที่มีน้อย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาแหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูง ๆ อย่างไรก็ตาม เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ก็ประกอบด้วยอุปกรณ์หลัก 3 ส่วน คือ

1. แหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูง
2. ระบบใส่สารตัวอย่าง (sample illumination system)
3. เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่เหมาะสม

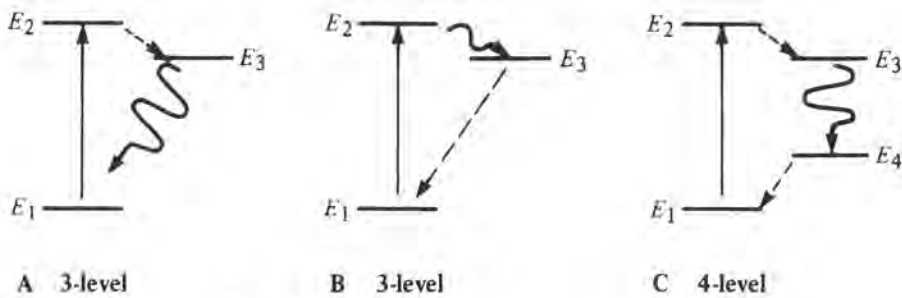
## 5.3 แหล่งกำเนิดแสง (Light Source)

เลเซอร์จัดว่าเป็นต้นกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มของแสงสูง จึงได้นำมาใช้สร้างเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่มีคุณภาพดี ความจริงแล้วเลเซอร์สามารถใช้ได้ในงานต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เลเซอร์ (laser) ย่อมาจากคำว่า light amplification by stimulated emission of radiation สารที่ใช้ทำเลเซอร์ได้อาจเป็นสารที่อยู่ในรูปของโมเลกุล หรืออาจเป็นไอออนก็ได้ เพื่อให้เข้าใจหลักการทำงานของเลเซอร์ดีขึ้น จำเป็นจะต้องเข้าใจถึงกระบวนการกระตุ้นให้เกิดอิมิสชัน (stimulated emission) ซึ่งเป็นกระบวนการก่อให้เกิดความเข้มของแสงเพิ่มขึ้น (light amplification) เสียก่อน



รูปที่ 5.4 แสดงการเกิดอันตรกิริยาของแสงกับวัตถุเมื่อมีการดูดกลืนแสงและการให้อิมิสชัน

จากรูปที่ 5.4 แสดงกระบวนการพื้นฐานของการดูดกลืนแสง และการให้อิเล็กตรอนออกมา มี 3 ชนิด คือ รูป 5.4 A แสดงพลังงานของแสงเท่ากับพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างระดับ  $E_1$  และ  $E_2$  resonant photon จะถูกดูดกลืน ทำให้สารนั้นสู่สภาวะกระตุ้น โดยความเข้มของแสงลดลง แต่  $\nu$  คงเดิม รูป 5.4 B เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นแบบสุ่ม (random process) และเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิด fluorescent photon เรียกว่ากระบวนการ spontaneous emission แสงที่เกิดขึ้นด้วยกระบวนการนี้เรียกว่าเป็น incoherent สำหรับรูป 5.4 C เป็นกระบวนการที่ไอน์สไตน์ยอมรับว่า resonant photon สามารถเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ สถานะพื้นให้กลายเป็นอะตอมหรือโมเลกุลสู่สถานะกระตุ้นได้ และ resonant photon ก็สามารถจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่สถานะกระตุ้นให้กลับมาสู่สถานะพื้นได้เช่นกัน กระบวนการอย่างนี้ เรียกว่า กระบวนการ stimulated emission แสงเลเซอร์นี้จัดว่าเป็น coherent จากที่กล่าวมาแล้วนี้เป็นเพียง การพิจารณาเฉพาะระบบของ 2 ระดับพลังงาน (two-level system) ซึ่งใช้ไม่ค่อยได้ ระบบที่ใช้กันได้ดีนั้น เป็นระบบ multilevel ซึ่งเรียกว่า “pumping” multilevel pumping schemes แสดงในรูปที่ 5.5 ซึ่งเป็น ระบบที่ให้เลเซอร์อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 5.5 แสดง multilevel pumping schemes

เส้นทึบแสดง pump transitions เส้นประแสดงการสลายตัว (decay) โดยไม่ให้แสงหรือรังสี เส้นคด ๆ แสดงการให้เลเซอร์จากทรานซิชัน

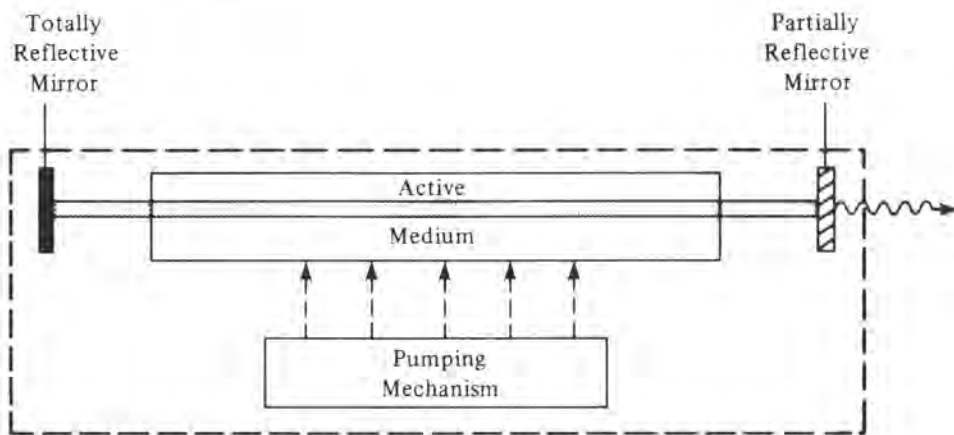
รูปที่ 5.5 A เป็นระบบ 3 ระดับ (three-level system) ซึ่งเป็นระบบที่เรียกว่าเป็น electronically หรือ optically pumped จากระดับ  $E_1$  สู่  $E_2$  แล้วเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วแบบไม่ให้รังสีไปยัง  $E_3$  ซึ่งมีชีวิตยาวพอสมควร แล้วกลับมาสู่ระดับ  $E_1$  จะให้เลเซอร์ออกมา

รูปที่ 5.5 B เป็นระบบ 3 ระดับอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งจัดว่าเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพดีกว่า นั่นคือ การเกิดทรานซิชันได้เลเซอร์ คือ การเปลี่ยนระดับจาก  $E_2$  สู่  $E_3$  ระบบนี้เกิดได้ง่าย เพราะเริ่มต้นจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลที่  $E_3$  ไม่จำเป็นต้องมีเลย ซึ่งต่างจากระบบแรก

รูปที่ 5.5 C เป็นระบบ 4 ระดับ (four-level system) ซึ่งจัดว่าเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพมาก เพราะ  $E_4$  ไม่ได้อยู่ที่สถานะพื้น และทรานซิชันที่ให้เลเซอร์คือการเปลี่ยนระดับจาก  $E_3$  ไป  $E_4$  ดังนั้น ถ้าจะให้เลเซอร์เกิดขึ้นมาก ๆ ก็เพียงแต่ pump ให้เกิด  $E_2$  หรือ  $E_3$  มาก ๆ เท่านั้น ซึ่งการ pump นี้ใช้ power ต่ำกว่าระบบ 3 ระดับอีกด้วย

## วิธีที่ใช้กันโดยทั่วไปสำหรับ pumping มี 2 วิธี คือ

ใช้ optically pump ด้วยหลอดแสงที่เหมาะสม วิธีนี้เหมาะที่จะใช้กับของแข็งและของเหลว โดยที่แสงบางส่วนเท่านั้นที่จะทำให้เกิด pumping transition ดังนั้น ถ้าต้องการจะเพิ่มประสิทธิภาพของการ pumping ให้สูงขึ้น จะต้องขยายความกว้างของแถบแสงที่เหมาะสมให้กว้างขึ้น ซึ่งโดยเฉพาะแก๊สแล้ว แถบแสงที่ถูกดูดกลืนเพื่อให้เกิด pumping transition นั้นแคบมาก และยังต้องใช้ความดันต่ำอีกด้วย ดังนั้นแสงจึงไม่พอที่ pump เมื่อใช้กับแก๊ส ในทางปฏิบัติเพื่อต้องการให้ stimulated emission เกิดมากขึ้น โดยไปลดการสูญเสียเนื่องจากการดูดกลืนแสง และเกิด spontaneous emission นั่นคือ ใช้ optical resonator ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 แสดงส่วนประกอบของ optical resonator laser

เครื่องเลเซอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยกระจก (mirrors) คู่หนึ่ง เพื่อให้แสงเลเซอร์สะท้อนผ่านตัวกลางกลับไปกลับมา เป็นการทำให้เกิดเลเซอร์มากขึ้น (amplification) กระจกแผ่นหนึ่งจะทำให้เกิดการสะท้อนเพียงบางส่วน และมีช่องที่ยอมให้เลเซอร์ผ่านออกไปใช้งานได้

## 5.4 ชนิดของเลเซอร์

เลเซอร์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่หลายแบบ ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเกิดเลเซอร์ ซึ่งแบ่งออกได้เป็น

5.4.1 Ionic Crystal Lasers โดยที่ไอออนที่ถูกดูดหรือเข้าแทนที่ในผลึกของสารเป็น optically pump เลเซอร์ชนิดนี้ ได้แก่ เลเซอร์ที่ทำด้วยทับทิม (ruby laser) ซึ่งเป็นเลเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรก แต่ภายหลังได้ใช้  $\text{Cr}^{3+}$  ไอออนเข้าไปแทนที่  $\text{Al}^{3+}$  ประมาณ 0.05% โดยน้ำหนักในผลึก  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งจะถูก optically pumped ด้วย Xe flash lamp สำหรับ solid state laser ที่ใช้กันมากที่สุดได้แก่ Nd : YAG โดยใช้ neodymium ไอออนเข้าแทนที่ในผลึก yttrium aluminium garnet (ไกอเมน) ซึ่งเป็นประเภท 4-level pumping system power ที่ใช้ และความยาวคลื่นของเลเซอร์ที่ให้ออกมาดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงลักษณะของเลเซอร์ชนิดต่าง ๆ

เลเซอร์	ความยาวคลื่น (nm)	เพาเวอร์, W
Ruby	694.3	1 – 10 MW
Nd : YAG	1064.0	25 MW
He-Ne	632.8	0.001 – 0.05
He-Cd	441.6	0.05
Ar <sup>+</sup>	325.0	0.01
	514.5	7.5
	496.6	2.5
	488.0	6.0
	476.5	2.5
	465.8	7.0
	475.9	1.3
	333.6 – 363.8 (4 lines)	3.0
Kr <sup>+</sup>	752.5	1.2
	647.1	3.5
	530.9	1.5
	482.5	0.4
	468.0	0.5
	413.1	1.8
	406.7	0.9
N <sub>2</sub>	337.5 – 356.4 (3 lines)	2.0
	337.1	200 kW (300 ps)

5.4.2 Gas Lasers เลเซอร์ที่ทำด้วยแก๊สจำเป็นต้องเป็น electrically pumped ดังได้กล่าวมาแล้ว และสามารถจำแนกออกได้เป็น 4 แบบ คือ

- (1) neutral atom lasers เช่น He-Ne or He-Cd
- (2) ion lasers เช่น Ar<sup>+</sup> หรือ Kr<sup>+</sup>
- (3) molecular lasers เช่น N<sub>2</sub> หรือ CO<sub>2</sub>
- (4) excimer lasers

เลเซอร์ที่เป็น He-Ne เป็นเลเซอร์ที่ใช้กันมากที่สุด และเป็น continuous-wave กระบวนการเกิดเลเซอร์นั้น เกิดกับอะตอม Ne ส่วน He ผสมเข้าไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ pumping He อะตอมจะถูก electrically pump ไปยัง metastable state แล้วมีการถ่ายเทพลังงานไปยัง Ne แล้วทำให้เกิดเลเซอร์ขึ้นเป็นแบบ 4-level scheme ความยาวคลื่นที่ได้คือ 632.8 nm ซึ่งอยู่ในย่านสีแดง

สำหรับไอออนเลเซอร์ที่ใช้กันทั่วไป คือ Ar<sup>+</sup> และ Kr<sup>+</sup> เลเซอร์ กระบวนการเกิดเลเซอร์ชนิดนี้ หรือ กระบวนการ pumping ต้องใช้การชนกับอิเล็กตรอนถึง 2 ครั้งติดต่อกัน คือ การชนครั้งแรกจะทำให้เกิดไอออไนเซชัน (ionization) แล้วชนอีกครั้งเพื่อทำให้เกิดสถานะกระตุ้น (excitation) ดังนั้น วิธีนี้จึงจำเป็นต้องใช้ current densities สูงกว่าวิธีแรก และทำให้มีอุณหภูมิสูงด้วย การทำเลเซอร์ชนิดนี้ต้องมีระบบทำความเย็นเข้าช่วย เช่น ใช้น้ำเย็นผ่านด้วยอัตรา 3 ลิตร/ นาที วัสดุที่ใช้ทำท่อเลเซอร์ก็ต้องทนทาน เช่น ใช้



แกรไฟต์ เบอริลเลียมออกไซด์ หรือทังสเตน เลเซอร์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายเส้น (lines) (ดูตารางที่ 5.1) ซึ่งสามารถจะเลือกใช้ได้

เลเซอร์ที่ใช้โมเลกุลของแก๊ส เช่น  $\text{CO}_2$  และ  $\text{N}_2$  เลเซอร์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกระตุ้น vibrational หรือ electronic states  $\text{CO}_2$  ให้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น  $10.6 \mu\text{m}$  ซึ่งเป็น continuous wave และนำไปใช้เป็นประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมมาก  $\text{N}_2$  เลเซอร์ใช้ระบบทำงานเป็นช่วง และให้เลเซอร์ออกมาที่มีความยาวคลื่น  $337.1 \text{ nm}$  นอกจากนี้ ยังมี dye lasers ซึ่งใช้สารอินทรีย์ที่สามารถเกิดฟลูออเรสเซนซ์กับแสงยูวี-วิสิเบิล หรือใกล้อินฟราเรด โดยทำเป็นสารละลาย จัดเป็นพวก excimer lasers (excited dimer lasers)

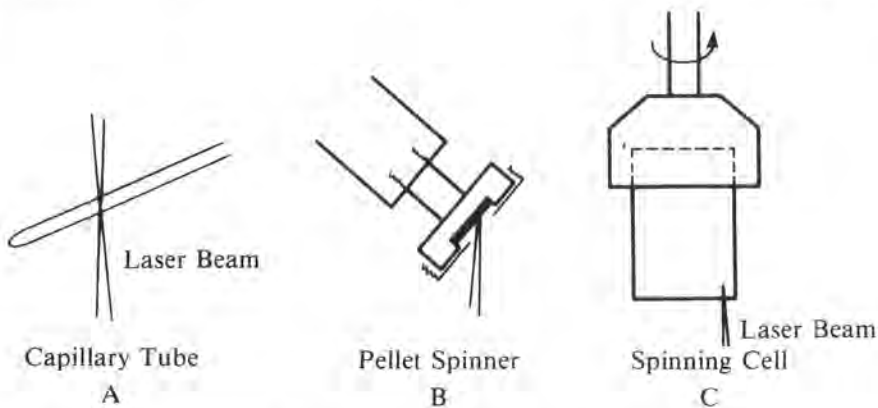
## 5.5 การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางรามานสเปกโทรสโกปี สารตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นสามารถนำไปใส่ภาชนะหรืออุปกรณ์ซึ่งทำได้ง่าย ๆ และบางครั้งก็มีอุปกรณ์พิเศษเพื่อป้องกันผลที่จะเกิดขึ้นตามมาภายหลัง อุปกรณ์ที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ 5.7

รูป 5.7 A เป็น capillary tube ที่ใช้สำหรับหาจุดหลอมเหลวธรรมดา โดยที่ปลายข้างหนึ่งเชื่อมให้ติดกัน สารที่วิเคราะห์ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็งก็ได้ โดยนำมาใส่ในหลอดนำไปวิเคราะห์ได้เลย

สำหรับสารตัวอย่างที่อาจเกิดการสลายตัวเมื่อได้รับแสงเลเซอร์ หรือถูกทำให้ร้อนด้วยแสงเลเซอร์ อาจใช้วิธีการผสมกับ KBr แล้วอัดให้เป็นแผ่นบาง ๆ (pellets) เหมือนกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แล้วนำแผ่นที่อัดนั้นไปใส่ในที่รองรับซึ่งหมุนได้ด้วยความเร็วสูง ดังรูป 5.7 B เพื่อป้องกันมิให้สารตัวอย่างเกิดความร้อนเฉพาะแห่งจากการถูกกับแสงเลเซอร์

ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลว มีอีกวิธีหนึ่งที่ใช้กัน คือ นำสารตัวอย่างนั้นไปใส่ในเซลล์ที่หมุนได้ ดังรูป 5.7 C หรืออาจใช้วิธีบีบสารตัวอย่างนั้นผ่านเข้าไปในหลอดเล็ก ๆ ก็ได้ นอกจากนี้ สารตัวอย่างที่เป็นจุด ๆ อยู่บน TLC plates ก็สามารวิเคราะห์ได้โดยโฟกัสให้เลเซอร์ตกลงบนจุดต่าง ๆ นั้น



รูปที่ 5.7 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางรามาน-สเปกโทรสโกปี

## 5.6 ประโยชน์ของการใช้เทคนิคทางรามานสเปกโทรสโกปี

ประโยชน์ของการนำเทคนิคนี้ไปใช้ทางเคมีก็คือ ใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ วิเคราะห์สารต่าง ๆ ทั้งสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และชีวสาร (biological substances) ซึ่งการวิเคราะห์นี้ จะได้ผลออกมาคล้ายกับเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ดังนั้น เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์จึงสามารถ ทำได้ในทำนองเดียวกัน คือ ใช้หลักการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเพื่อการพิสูจน์ตรวจสอบชนิดของสาร โดยสเปกตรัมจะต้องเหมือนกันถ้าเป็นสารเดียวกัน แต่ถ้าลักษณะของสเปกตรัมไม่เหมือนกัน ก็อาจใช้หา พหุฟังก์ชันนัลกรุปของโมเลกุลได้โดยเทียบตำแหน่งของแบนด์ในสารตัวอย่างกับ correlation chart หรือ ตำแหน่งของฟังก์ชันนัลกรุปในตารางที่ 5.2

### ตารางที่ 5.2 แสดง Raman scattering bands ของฟังก์ชันนัลกรุปต่าง ๆ

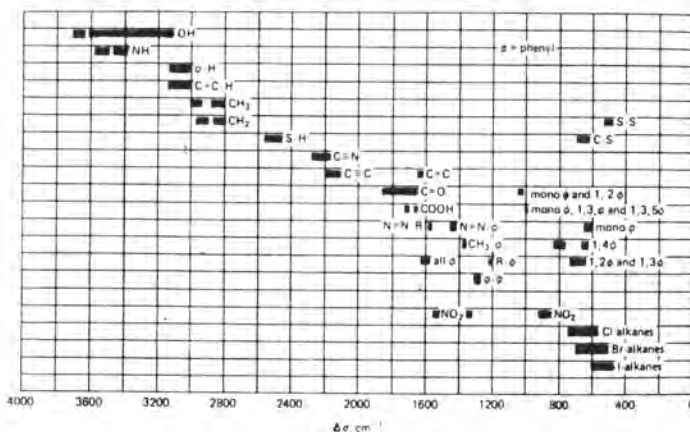
The intensities of the bands are indicated by s for strong, m for medium, and w for weak

Functional group	Range of wavenumber shift, $\text{cm}^{-1}$	Comment
Acetylene	2300 – 2100 (s)	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretch
Alcohol	3650 – 3000 (0 – w)	O – H stretch
Alkane	3000 – 2800 (s)	C – H stretch
	1475 – 1450 (s)	$\text{CH}_3$ antisym bend
	1350 – 1300 (m – s)	$\text{CH}_2$ bend
Alkene	400 – 230 (s)	C – C bend $n = 3 - 12$
	3100 – 3000 (m – s)	C – H stretch
	1900 – 1500 (m – s)	C = C stretch
Amine	1450 – 1200 (s)	C – H in-plane
	3550 – 3300 (w – m)	N – H stretch
Aromatic	1380 – 1070 (m – s)	C – N stretch
	1620 – 1580 (m – s)	C = C stretch
	1045 – 1015 (m)	C – H in-plane
	1010 – 990 (s)	Mono-, meta-, and 1,3,5 derivative
	750 – 700 (s)	1,2, 1,3, 1,2,4 substituted
	655 – 645 (s)	1,2,3 substituted
Bromo	630 – 610 (s)	Monosubstituted
	570 – 550 (s)	1,3,5 substituted
Carbonyl	700 – 490 (s)	C – Br stretch
Chloro	1870 – 1650 (w – s)	C = O stretch
Disulfide	850 – 550 (s)	C – Cl stretch
Ester	550 – 430 (s)	S – S stretch
Ether	1100 – 1025 (s)	C – O – C stretch
Nitrate	1140 – 800 (m – s)	C – O – C stretch
Nitrile	1285 – 1260 (s)	ONO stretch
Nitrite	2260 – 2220 (s)	$\text{C}\equiv$ stretch
Nitro (– $\text{NO}_2$ )	1660 – 1620 (s)	N = O stretch
	1590 – 1530 (w – m)	N = O stretch
	1380 – 1340 (s)	
	920 – 830 (s)	C – N stretch
Peroxide	650 – 520 (m)	$\text{NO}_2$ bend
	900 – 845 (w – s)	O – O stretch

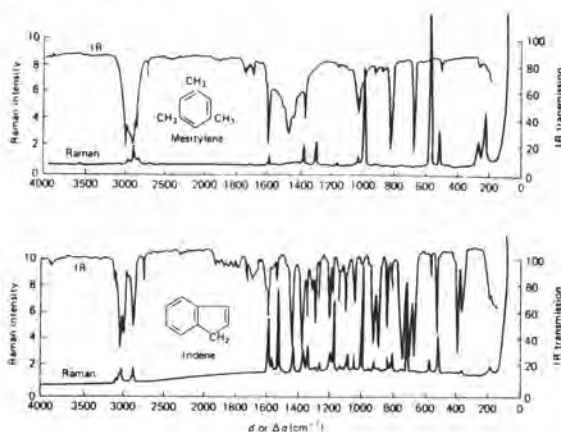
ตาราง 5.2 (ต่อ)

The intensities of the bands are indicated by s for strong, m for medium, and w for weak

Functional group	Range of wavenumber shift, $\text{cm}^{-1}$	Comment
Pyridine	1620 – 1560 (m) 1020 – 980 (s)	
Sulfide	790 – 570 (s)	C – S stretch
Thiocyanate (–S–C≡N)	650 – 600 (s)	S – C stretch
Thiol	2590 – 2560 (s) 850 – 820 (s) 790 – 550 (s) 340 – 320 (s)	S – H stretch S – H in-plane C – S stretch S – H out-of-plane



รูปที่ 5.8 เป็น correlation chart แสดงตำแหน่งของแบนด์ของฟังก์ชันนัลกรุ๊ปในรามานสเปกตรัม



รูปที่ 5.9 แสดงรามานสเปกตรัมเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ mesitylene และ indene

เครื่อง Luminescence Spectrometers หรือ Fluorescence Spectrophotometer  
ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



เครื่อง Luminescence Spectrometer, model LS-30 ซึ่งเป็นเครื่องที่ออกแบบให้ใช้งาน รวดเร็ว และให้ สภาพไวที่ยอดเยี่ยม ใช้วัดได้ทั้ง fluorescence, phosphorescence, chemical bioluminescence สามารถ ต่อเข้ากับ 40 position autosampler แล้วใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงานและการประมวลผลการ วิเคราะห์

## บรรณานุกรม

1. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3rd edition. Saunders College Publishing, Tokyo, Chicago, 1985.
2. G.D. Christian and J.E. O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2nd edition. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986.
3. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 3rd edition. McGraw-Hill Book Co., N.Y.