

บทที่ 4

ทฤษฎีพื้นฐานการวัดแสง NIR

การวัดด้วยแสงอินฟราเรดถูกใช้ในการศึกษาคุณสมบัติการสั่นของตัวอย่าง ในการวัดคุณภาพผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร ช่วงแสงที่ใช้ส่วนใหญ่คือ Near-infrared โดยอาศัยหลักการการดูดกลืนแสงและแปลผลข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับช่วงการดูดกลืนแสง โดยสามารถทำการวัดได้โดยใช้เวลาไม่นาน มีความน่าเชื่อถือ ไม่สัมผัสกับตัวอย่างโดยตรง ตัวอย่างที่นำมาวัดอาจจะไม่จำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนหรือมีการเตรียมน้อยมาก เมื่อเทียบกับการวัดในช่วง MIR ทำให้สามารถวัดได้ง่าย และสามารถวัดสารชนิดอื่นที่มีการดูดกลืนในช่วง NIR ได้โดยการวัดในครั้งเดียว ความสะดวกของการวัดนั้นขึ้นอยู่กับตัวอย่างที่ใช้และวิธีการแปลผลข้อมูล

การวัดแบบอินฟราเรดมีพื้นฐานอยู่บนการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสงในช่วงอินฟราเรดสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงด้วยกัน [7] คือ

- 5) Near-infrared ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 800-2500 นาโนเมตร ในช่วงนี้จะเกิดสเปกตรัมที่ซับซ้อนจากการสั่นของโมเลกุล
- 5) Mid-infrared ช่วงความยาวคลื่น 2500-50000 นาโนเมตร ช่วงนี้เกิดสเปกตรัมการดูดกลืนที่เด่นชัด แต่มีความลำบากในการเตรียมเนื้อวัสดุ เนื่องจากเกิดการดูดกลืนที่สูง
- 5) Far-infrared ช่วงความยาวคลื่น 50-1000 ไมโครเมตร ช่วงนี้เกิดการดูดกลืนที่สูงมาก ส่วนใหญ่ใช้ในการศึกษาการหมุนของโมเลกุล

4.1 ประวัติการพัฒนา NIR [8]

แสงในช่วง NIR ถูกค้นพบในปี ค.ศ.1800 โดย Sir William Herschel ขณะที่พยายามวัดพลังงานความร้อนจากการแผ่รังสีของดวงอาทิตย์ ในช่วงเลขจากแสงสีแดงที่เป็นส่วนหนึ่งของสเปกตรัมแสงที่มองเห็นได้ เป็นความยาวคลื่นที่อยู่ระหว่าง 780-1100 นาโนเมตร ถูกเรียกว่า 'Herschel infrared' หลังจากนั้น Abney และ Festing ได้ทำการวัดและแปลผลแสงในช่วง NIR เป็นครั้งแรกในปี 1881 ตามด้วย Coblenz ในปี 1905 นอกจากนี้ได้มีการศึกษาสเปกตรัมแสง NIR ของโมเลกุลสารประกอบอินทรีย์ และการกำหนดแถบสเปกตรัมของ functional group ในระหว่างปี 1922 และ 1929 ในช่วงปี 1930 ถึง 1945 และรวมถึงในช่วงปี 1980

การเกิดสงครามโลกครั้งที่ 2 เป็นจุดเปลี่ยนของประวัติศาสตร์การพัฒนาเทคโนโลยี NIR ระหว่างเวลานั้นได้มีการค้นพบโฟโตรีซิสทีทริกเตอร์จากตะกั่วซัลไฟด์ (PbS) ในที่สุดก็กลายมาเป็นตัวรับแสงหลักในช่วงแสง NIR และทำให้เกิดผลงานออกมาในช่วงปี 1955 ถึง 1965 พื้นฐานของการวิเคราะห์แสง NIR สมัยใหม่ถูกวางรากฐานในช่วงปี 1960 เมื่อ Karl Norris และ

ผู้ร่วมงานเริ่มใช้แสงในช่วง NIR ในการควบคุมคุณภาพของสินค้าทางการเกษตร เช่น ความชื้นใน ธัญพืชและเมล็ดพืช ความสุกของผลไม้ และความบกพร่องของไข่ Norris ยังได้ออกแบบและ พัฒนา grain moisture meter ตัวแรก และใช้การวิเคราะห์หลายตัวแปร (Multivariate analysis) ในการนำเอาข้อมูลเชิงปริมาณออกมาจากสเปกตรัมของแสง NIR สิ่งนี้ทำให้ Karl Norris ถูกเรียกว่า ‘บิดา’ แห่งเทคโนโลยี NIR ยุคใหม่ Dickeyjohn ได้พัฒนาเครื่องมือทาง NIR เชิงการค้าตัวแรกคือ Grain Analysis Computer (GAC) ในปี 1971 หลังจากนั้นได้มีหลาย บริษัทและหลายบุคคลที่เกี่ยวข้องในการพัฒนาเครื่องมือ NIR

4.2 หลักการวัดแสงแบบ Near-infrared

NIR เป็นส่วนหนึ่งของสเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อที่จะเข้าใจถึงต้นกำเนิดและ สามารถแปลผลจากสเปกตรัม NIR ได้ เราควรจะทำ ความคุ้นเคยกับพื้นฐานของสเปกโตรสโคปีแบบสั่น (Vibrational spectroscopy) สเปกตรัมของ NIR นั้นเกิดจากการถ่ายเทพลังงานแสงไป เป็นพลังงานเชิงกล ที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของอะตอมที่ถูกยึดกันด้วยพันธะเคมีของโมเลกุล [9]

4.2.1 สเปกโตรสโคปีแบบสั่น

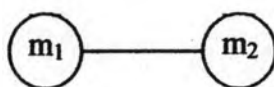
ที่อุณหภูมิห้อง โมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ในระดับชั้นพลังงานการสั่นพื้นฐาน อะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่ถูกยึดกันด้วยพันธะเคมี กำลังเคลื่อนที่เข้าออกจากอีกอะตอมหรือกลุ่มของโมเลกุล ด้วยความถี่ค่าหนึ่ง ซึ่งถูกกำหนดด้วยความแข็งแรงของพันธะ และมวลของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่ถูกยึดกันด้วยพันธะ มีแอมพลิจูดของการสั่นไม่กี่นาโนเมตร และจะเพิ่มขึ้นถ้ามีพลังงานถ่ายเทสู่โมเลกุล พลังงานนี้สามารถถ่ายเทสู่โมเลกุลจากโฟตอนที่มีความยาวคลื่น (λ) และพลังงาน (E_p) โดย

$$E_p = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

โดยที่ h คือค่าคงตัวของ Planck c คือค่าความเร็วของแสง และ v คือความถี่ของการสั่น

4.2.2 แบบจำลองทางกลศาสตร์คลาสสิกของโมเลกุล 2 อะตอม

แบบจำลองแบบง่ายที่สุดเพื่อที่ใช้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาของแสงและสสารกับสเปกตรัมที่เกิดขึ้นในช่วง NIR โดยอธิบายโมเลกุล 2 อะตอมเป็นมวลทรงกลม (m_1 และ m_2) ยึดติดกันด้วยสปริง ตามรูปที่ 4.1 ด้วยค่าคงตัวของแรง (k) กฎของ Hook ได้กล่าวว่า พลังงานของระบบ (E) คือ



รูปที่ 4.1 แบบจำลองโมเลกุลสองอะตอม

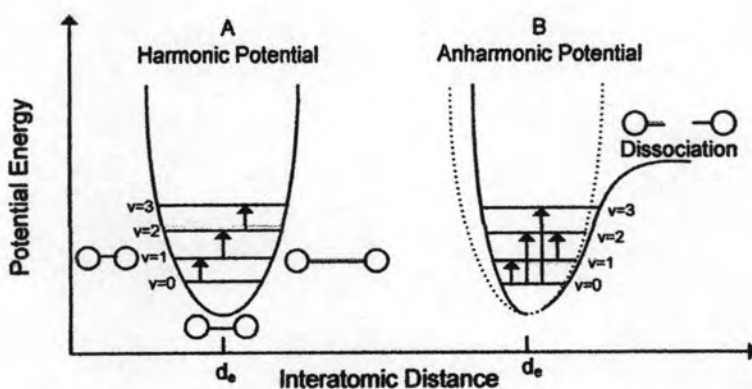
$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.2)$$

โดยที่ μ คือมวลลดทอน

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.3)$$

การสั่นของโมเลกุลสามารถอธิบายโดยสมมติแบบจำลองอย่างง่ายเป็นการสั่นแบบฮาร์มอนิก มีพลังงานศักย์ (V) เป็นฟังก์ชันของการการกระจัดของอะตอม (x) โดย

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.4)$$



รูปที่ 4.2 แบบจำลองฮาร์มอนิก (A) และแอนฮาร์มอนิก (B) พลังงานศักย์ของโมเลกุล 2 อะตอม: d_e = ระยะห่างระหว่างอะตอมที่สภาวะสมดุล

รูปที่ 4.2 แสดงพลังงานศักย์เป็นฟังก์ชันของการการกระจัดของอะตอมจากตำแหน่งสมดุล วิธีนี้มีประโยชน์ในการที่จะเข้าใจหลักการของพลังงานการสั่น อย่างไรก็ตาม วิธีนี้เกิดความผิดพลาดในการอธิบายระบบจุลภาค (Microscopic system) ความผิดพลาดเกิดจากความจริงที่ว่า ระบบของโมเลกุลไม่สามารถอธิบายเป็นรูปแบบพลังงานที่ต่อเนื่องตามแบบจำลองคลาสสิก “ถูกบดอัดอยู่กับสปริง” ได้ ระบบของโมเลกุลสามารถมีได้เพียงระดับชั้นพลังงานแบบไม่ต่อเนื่อง (Discrete energy) (E_n) ถูกกำหนดโดยกลศาสตร์ควอนตัม คือ

$$E_{vib} = (n + \frac{1}{2})hv \quad (4.5)$$

โดยที่ n คือเลขควันตัมเชิงความถี่ E_{vib} คือพลังงานที่เกี่ยวข้องกับระดับชั้นพลังงานที่ n และ v คือความถี่การสั่นพื้นฐาน ในแบบจำลองคลาสสิกความถี่นี้ถูกกำหนดโดย

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.6)$$

ระดับชั้นพลังงานสามารถเขียนในรูปของ wavenumber (cm^{-1}) $\bar{\nu}$ ได้เป็น

$$G(n) = E_{vib}/hc = \bar{\nu}(n + \frac{1}{2}) \quad (4.7)$$

selection rules ได้กล่าวว่า การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจะเกิดขึ้นหรือไม่ สามารถพิจารณาได้จากการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์จากสมการ [10]

$$P_{n' \rightarrow n''} = \int \psi_{n'}^* \varepsilon \psi_{n''} d\tau \quad (4.8)$$

โดยที่ $\psi_{n'}$ และ $\psi_{n''}$ คือฟังก์ชันคลื่นของสถานะ n' และ n'' และ ε คือไดโพลโมเมนต์ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการเชิงเส้นของ x สำหรับการกระตุ้นที่เกิดขึ้นน้อยๆ

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_e x \quad (4.9)$$

ซึ่ง ε_0 คือไดโพลโมเมนต์ที่ระยะสมดุลระหว่างนิวเคลียสของอะตอม และ $\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_e$ คือการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ เมื่อมีการกระตุ้นเกิดขึ้นจากสนามไฟฟ้า

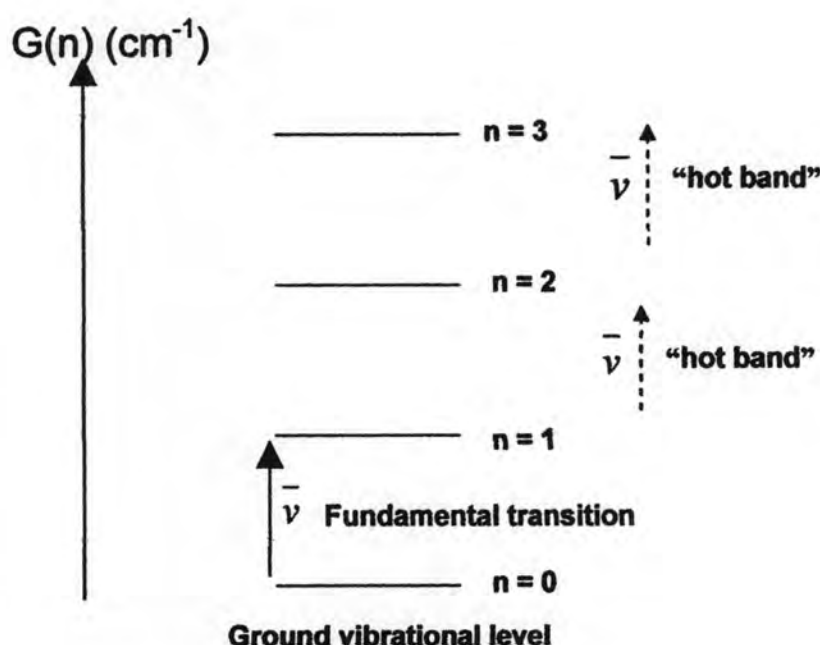
การเปลี่ยนแปลงโมเมนต์จากสถานะ $n' \rightarrow n''$ สามารถคำนวณได้จากสมการ โดยการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจะเกิดขึ้นได้เมื่อการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์มีค่าไม่เท่ากับศูนย์ นั่นคือจะเกิดขึ้นได้เมื่อการสั่นเกิดควบคู่ไปกับการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ กล่าวคือ มีเพียงโมเลกุลสองอะตอมที่มีอะตอมต่างกันเท่านั้นที่จะเกิดการดูดกลืนและเกิดการสั่นจากสนามไฟฟ้าได้ โมเลกุลจะเหนี่ยวนำกับสนามไฟฟ้าของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดการสั่นไดโพลโมเมนต์ พลังงานจะเกิดการแลกเปลี่ยนกันระหว่าง โมเลกุลและแสงที่ตกกระทบ

ตามกฎของ *selection rules* การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานอนุญาตให้เกิดได้ตามเงื่อนไข
คือ

$$1. \left(\frac{d\epsilon}{dx} \right)_e \neq 0$$

$$2. \Delta n = \pm 1$$

ตาม Boltzman distribution โมเลกุลส่วนใหญ่ที่อุณหภูมิห้องอยู่ที่สภาวะการสั่นพื้นฐาน (vibrational ground state) ผลคือ การเปลี่ยนชั้นพลังงานที่เป็นไปได้ $n=0 \rightarrow n=1$ เรียกว่า *fundamental transition* ซึ่งเกิดขึ้นในการดูดกลืนแสงอินฟราเรด และเป็นที่น่าสนใจของนักสเปกโตรสโคปี เนื่องจากเกิดการดูดกลืนที่เด่นชัด



รูปที่ 4.3 ระดับชั้นพลังงานการสั่น [10]

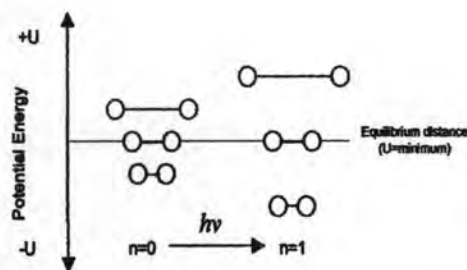
การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานอีกแบบคือ $n=1 \rightarrow n=2$, $n=2 \rightarrow n=3$, ... เกิดการสั่นที่สภาวะถูกกระตุ้น ($n \neq 0$) แถบการดูดกลืนนี้เกิดน้อยกว่าการดูดกลืนพื้นฐาน เรียกว่า "hot bands" จากความจริงที่ว่าระดับชั้นที่ถูกกระตุ้นนั้นมีโอกาสที่จะเกิดขึ้นน้อย และจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การดูดกลืนแบบนี้ก็จะเกิดมากขึ้นด้วย สำหรับแบบจำลองแบบฮาร์มอนิกนั้น การเกิด hot bands นั้นมีความถี่เดียวกับการเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานพื้นฐาน

ข้อจำกัดถูกกำหนดโดยแบบจำลองฮาร์มอนิกวันคัมคือ การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานนั้นเกิดขึ้นได้เพียงชั้นพลังงานที่อยู่ติดกัน $\Delta n = \pm 1$ นอกจากนี้ ความแตกต่างของพลังงานที่อยู่ระหว่างชั้นพลังงานที่อยู่ติดกันเท่ากันเสมอ (เห็นได้จากรูปที่ 4.3)

พลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืน เพื่อที่โมเลกุลจะถูกกระตุ้นขึ้นไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น ควรมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับชั้นพลังงานที่อยู่ติดกัน ดังนั้น พลังงานโฟตอนต้องมีค่าเป็น

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \Delta n h \nu \quad (4.10)$$

ในการสั่นแบบฮาร์มอนิกโดยที่มี $\Delta n = 1$ และ $E_p = h\nu$ ซึ่งมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับชั้นพลังงานหนึ่งกับอีกชั้นพลังงานหนึ่งที่อยู่มากกว่า



รูปที่ 4.4 ผลของการดูดกลืนโฟตอนที่มีต่อพลังงานศักย์และขนาดของการสั่น

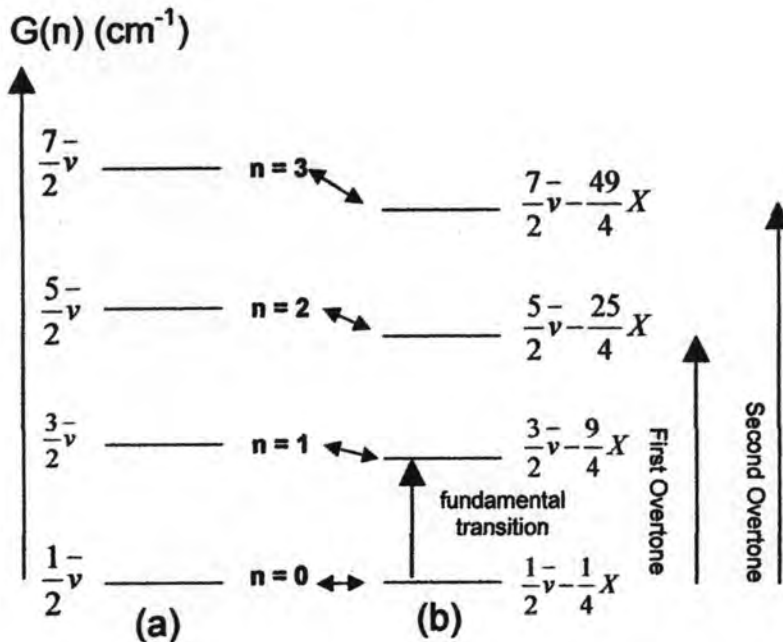
รูปที่ 4.4 แสดงการดูดกลืนโฟตอนที่มีผลต่อพลังงานศักย์และขนาดของการสั่นระหว่างอะตอม สิ่งที่สำคัญกันนี้คือหลักการของการสั่นพ้อง ได้แก่ลักษณะทางฟิสิกส์ของเชือกที่ถูกขึงอยู่ระหว่างจุดสองจุด โดยความหนาแน่นและแรงที่ทำให้เกิดการดึงจะเป็นตัวกำหนดความถี่ธรรมชาติ ขนาดการสั่นที่ความถี่ธรรมชาติสามารถเพิ่มขึ้นได้เมื่อมีคลื่นเสียงในอากาศที่มีความถี่เดียวกัน เช่น การคิดเชือกที่มีลักษณะเหมือนกัน เชือกเส้นแรกจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ถ้าความถี่คลื่นเสียงและความถี่ธรรมชาติไม่ตรงกับเชือกอีกเส้นหนึ่ง ในทำนองเดียวกัน คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าสามารถกระตุ้นระดับชั้นพลังงานการสั่นของโมเลกุลได้ อย่างไรก็ตาม แบบจำลองนี้ไม่สามารถใช้ได้กับโลกของโมเลกุล เพราะว่าคำว่า “โลกของเชือก” (“String world”) นั้นพลังงานสามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้จากการกระตุ้นทางกลได้อย่างต่อเนื่อง ขณะที่ “เชือกควันตัม” นั้นสามารถสั่นเพียงความถี่ค่าหนึ่งๆเท่านั้น

แม้ว่าแบบจำลองฮาร์มอนิกสามารถช่วยให้เข้าใจสเปกโตรสโคปีแบบสั่น แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในการอธิบายการวัดแบบ NIR เพราะไม่อนุญาตให้มีการเปลี่ยนแปลงชั้นพลังงานที่ Δn มีค่ามากกว่า 1 ไม่อนุญาตให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานที่มี $\Delta n = 2$ หรือมีค่ามากกว่าขึ้นไป ในแบบจำลองฮาร์มอนิกควันตัม

ด้วยเหตุนี้ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในช่วง NIR เป็นแถบของโอเวอร์โทนก็ไม่เกิดขึ้นได้ และการเกิดคอมบินชันก็จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ด้วยเช่นกัน เนื่องจากแบบจำลองฮาร์มอนิกเป็นอิสระในแต่ละความถี่ แต่อย่างไรก็ตาม ทั้งโอเวอร์โทนและคอมบินชันก็ยังเกิดขึ้นได้อยู่

4.2.3 แบบจำลองแอนฮาร์โมนิกของโมเลกุล 2 อะตอม

สิ่งที่สังเกตจากการทดลองสองสิ่ง ได้แสดงให้เห็นว่า โมเลกุลไม่ได้สั่นไปตามอุดมคติ สิ่งแรก ได้แก่ ระดับชั้นพลังงานการสั่น ไม่ได้ห่างเท่าๆกัน ดังนั้น hot bands ที่เกิดขึ้นจึงมีความถี่ไม่เท่ากับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานพื้นฐาน สิ่งที่สองคือ การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานแบบ โอเวอร์โทนเช่น $n=0$ ไปสู่ $n=2, 3, 4, \dots$ เกิดขึ้นได้



รูปที่ 4.5 ระดับชั้นพลังงานการสั่นและการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานที่เกี่ยวข้องตามแบบจำลองแอนฮาร์โมนิก

รูปที่ 4.2(b) ได้แสดงแบบจำลองกลศาสตร์ที่เหมือนจริงมากขึ้นสำหรับ โมเลกุลสองอะตอม โมเลกุลยังคงประมาณเป็นลูกบอลสองลูกยึดติดกันด้วยสปริง อย่างไรก็ตาม แบบจำลองได้แสดงความไม่เป็นอุดมคติบางอย่างของการสั่น โดยคิดแรงผลักระหว่างกลุ่มอิเล็กตรอนเมื่อนิวเคลียสเคลื่อนที่เข้าหากัน (จากรูปที่ 4.2(b) สังเกตเห็นได้ว่า พลังงานสัณฐานขึ้นชันมากกว่าในแบบจำลองฮาร์โมนิก) และค่าของแรงที่เกิดจากพันธะที่ไม่คงที่เมื่ออะตอมเคลื่อนที่ออกจากอีกอะตอมหนึ่ง ใน โมเลกุลจริง การกระจัดที่เกิดมากขึ้นมากๆ เป็นผลให้พันธะของโมเลกุลขาดออกจากกัน และอะตอมหลุดออกจากกัน

สิ่งที่ทำให้ไม่เป็นไปตามแบบจำลองฮาร์โมนิกสามารถแสดงได้จากผล 2 อย่าง [10] คืออย่างแรกเรียกว่า แอนฮาร์โมนิกทางกลศาสตร์ เกิดจากผลของกำลังสามและอันดับสูงของสมการพลังงานศักย์

ฟังก์ชันที่ใช้ในการอธิบายนั้นสามารถประมาณเป็นพจน์อันดับสูงของการกระจัดตามสมการ

$$V = k_1 x^2 + k_2 x^3 + k_3 x^4 + \dots \quad (4.11)$$

ฟังก์ชันซึ่งประมาณพฤติกรรมแอนฮาร์โมนิกของโมเลกุลสองอะตอมคือ ฟังก์ชัน Morse ที่อธิบายพลังงานศักย์โมเลกุลโดยใช้สมการ

$$V = D_e (1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (4.12)$$

β เป็นค่าคงตัวของโมเลกุล D_e คือ พลังงานสลายพันธะ r_e คือระยะห่างระหว่างอะตอมที่สภาวะสมดุล และ r คือระยะห่างระหว่างอะตอมที่เวลาใดๆ

เมื่อนำสมการพลังงานศักย์มาใช้กับสมการ Schrödinger ก็สามารถหาระดับชั้นพลังงานที่อนุญาตให้เกิดขึ้นได้ในแบบจำลองแบบแอนฮาร์โมนิก โดยสมการ Schrödinger ที่ใช้กับพลังงานศักย์คือ

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.13)$$

โดยที่ m คือมวล $\psi(x)$ คือสมการคลื่น $V(x)$ คือพลังงานศักย์ E คือพลังงานการสั่น

เมื่อใช้กลศาสตร์คว้นดัมกับสมการพลังงานศักย์ ทำให้สามารถอธิบายระดับชั้นพลังงานการสั่นตามสมการ

$$E_{\text{vib}} = hv(n + \frac{1}{2}) - \chi_e hv(n + \frac{1}{2})^2 \quad (4.14)$$

โดยที่ χ_e คือค่าคงตัวแอนฮาร์โมนิกของการสั่น ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.005 ถึง 0.05 และสามารถเขียนในรูปของเลขคลื่น (cm^{-1}) ได้เป็น

$$G(n) = E_{\text{vib}}/hc = h\bar{\nu}(n + \frac{1}{2}) - \chi_e h\bar{\nu}(n + \frac{1}{2})^2 \quad (4.15)$$

จากผลอย่างแรกทำให้ระดับชั้นพลังงานห่างไม่เท่ากัน

อย่างที่สองเรียกว่า แอนฮาร์โมนิกทางไฟฟ้า ทำให้เกิดโอเวอร์ โทนซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานสองหรือสามหน่วยเลขคว้นดัมการสั่น ($\Delta n = +2, 3, \dots$) ในสเปกตรัมของแสงอินฟราเรด แอนฮาร์โมนิกทางไฟฟ้าเกิดจากผลของกำลังสองและอันดับสูงในสมการไดโพลโมเมนต์

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (4.16)$$

ซึ่งเห็นได้จาก โคอะแกรมของระดับชั้นพลังงานและการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานในรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า ในการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิกนั้น ความถี่ของการเกิด โอเวอร์ โทน ไม่เป็น 2, 3, ... เท่าของการเกิดการคูดกลืนพื้นฐาน เมื่อคิดผลของการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิก ทำให้ความถี่การเกิด hot bands นั้นน้อยกว่าการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานแบบพื้นฐาน

แบบจำลองแอนฮาร์โมนิกควันตัมจำกัดความเป็นไปได้ของระดับชั้นพลังงาน โมเลกุล ใดก็ตาม ก็ได้ทำนายความเป็นไปได้ในการเกิดการเปลี่ยนชั้นพลังงานที่ $\Delta n = 2$ หรือมากกว่า และการมีอยู่ของคอมบินชันแบนด์ระหว่างเกิดการสั่น โดยแถบการเกิดของสองแบบนี้ส่วนใหญ่ เป็นแถบการคูดกลืนที่เกิดขึ้นในช่วง NIR และยังได้ทำนายอีกด้วยว่า การแยกกันของระดับชั้น พลังงานจะลดลงด้วยค่า n (เลขควันตัมการสั่น)

การเกิด โอเวอร์ โทนนั้นเป็นหัวใจของการวัดแบบ NIR เพื่อพิจารณาการเกิดขึ้นและ คุณสมบัติของ สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิก

ความเข้มของการคูดกลืนของโอเวอร์ โทนขึ้นอยู่กับค่าคงตัวแอนฮาร์โมนิกตามที่แสดงใน ตารางที่ 4.1 โดยพันธะที่มีค่าค่าหมายความาเกิดโอเวอร์ โทนน้อย โดย XH นั้นจะมีค่าคงที่สูง ที่สุดและจะเกิดโอเวอร์ โทนที่เด่นของสเปกตรัม

ตารางที่ 4.1 ตัวอย่างค่าคงตัวแอนฮาร์โมนิก χ_c

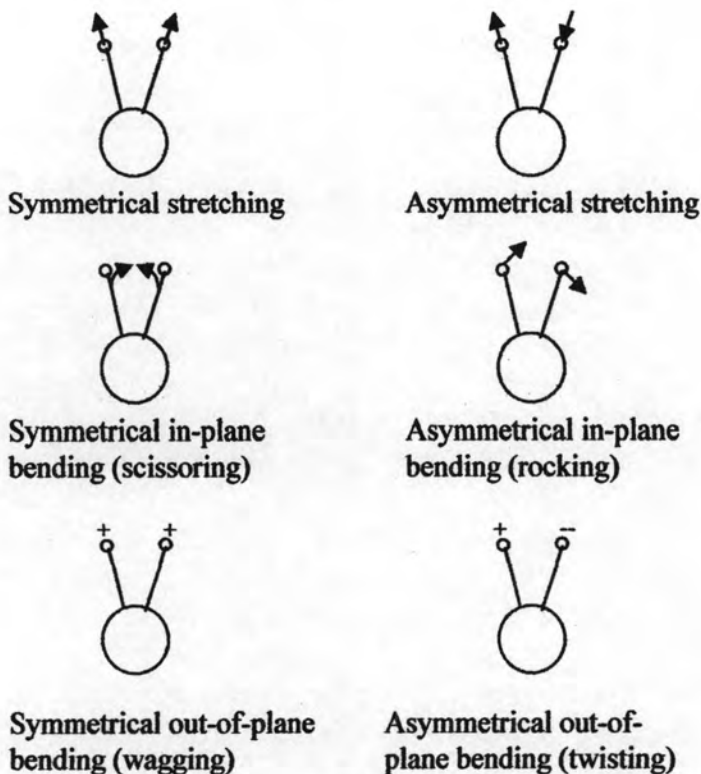
$\chi_c(\nu \text{ CH})$	$\sim 1.9 \times 10^{-2}$
$\chi_c(\nu \text{ CD})$	$\sim 1.5 \times 10^{-2}$
$\chi_c(\nu \text{ CF})$	$\sim 4 \times 10^{-3}$
$\chi_c(\nu \text{ CCl})$	$\sim 6 \times 10^{-3}$
$\chi_c(\nu \text{ C=O})$	$\sim 6.5 \times 10^{-3}$

4.2.4 แบบจำลองของโมเลกุลหลายอะตอม

การสั่นของ โมเลกุลสามารถทำนายจำนวนรูปแบบการสั่นของ โมเลกุลหลายอะตอมได้ใน ระบบ 3 แกนคือ

- 1) ถ้าเป็น โมเลกุลแบบเชิงเส้น จำนวนแบบการสั่นจะได้เป็น $3n-5$
- 2) ถ้าเป็น โมเลกุลแบบ ไม่เชิงเส้น จำนวนแบบการสั่นที่มีได้จะเป็น $3n-6$

โดยที่ n คือ จำนวนอะตอม และจำนวนรูปแบบการสั่นที่ทำนายได้นั้นจะเป็นการสั่นแบบพื้นฐาน (Fundamental Vibration) โดยการสั่นที่เกิดขึ้นนั้นอาจจะเกิดแบบยืดหด (stretching) คือ การสั่นที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง กกับการเปลี่ยนระยะห่างระหว่าง โมเลกุล ไปตามแกนของ พันธะระหว่างสองอะตอมอย่างต่อเนื่อง หรือแบบการงอ (bending) คือ การสั่นที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนมุมระหว่างพันธะ ทั้งแบบสมมาตรและแบบไม่สมมาตร ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6



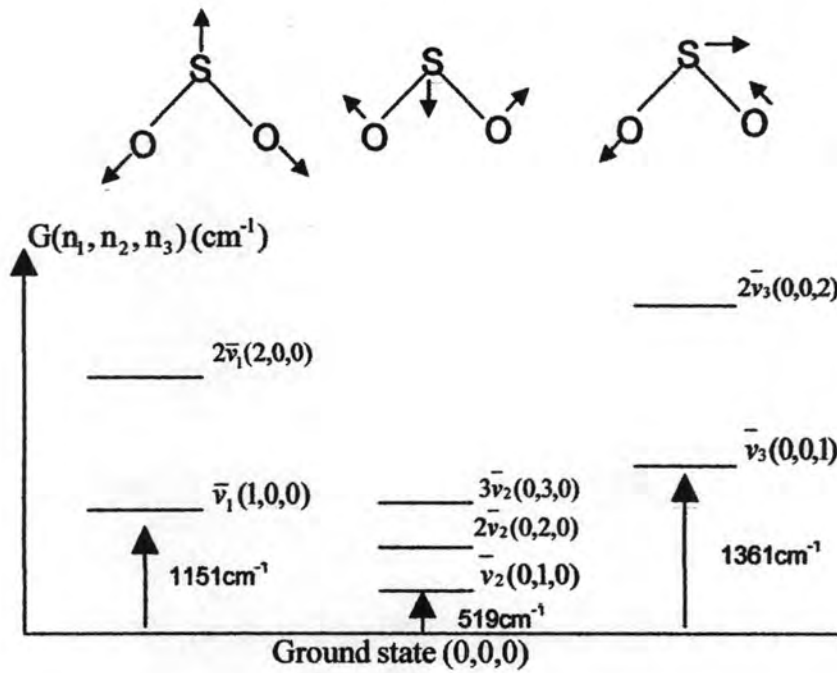
รูปที่ 4.6 ตัวอย่างรูปแบบการสั่นของโมเลกุล [8]

4.2.4.1 ระดับชั้นพลังงานของโมเลกุลหลายอะตอม

ในการประมาณการสั่นของโมเลกุลอย่างง่ายนั้น ใช้การทับซ้อน (superposition) ในการประมาณ ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของ SO_2 ซึ่งเป็น โมเลกุลสามอะตอมแบบไม่เชิงเส้น มีสามความถี่พื้นฐานคือ ν_1 สอดคล้องกับการสั่นยืดหดแบบสมมาตร มีแถบการดูดกลืนอยู่ที่ 1151 cm^{-1} การสั่นแบบงอ ν_2 มีการดูดกลืนอยู่ที่ 519 cm^{-1} และ ν_3 การยืดหดแบบไม่สมมาตรอยู่ที่ 1361 cm^{-1} โดยจากรูปที่ 4.7 ลักษณะของระดับชั้นพลังงานเป็นการประมาณโดยใช้แบบจำลองฮาร์มอนิกของโมเลกุลสองอะตอม สามารถประมาณสมการพลังงานได้เป็น

$$E = h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \quad (4.17)$$

โดยที่ n_1, n_2 และ n_3 เป็นเลขควันตัมการสั่นที่สอดคล้องในแต่ละโหมดการสั่น ν_1, ν_2 และ ν_3 เป็นความถี่ที่สอดคล้องของแต่ละโหมดการสั่น

รูปที่ 4.7 ระดับชั้นพลังงานการสั่นของ SO₂

ดังนั้น สามารถเขียนสมการทั่วไปได้เป็น

$$E(n_1, n_2, n_3, \dots, v_1, v_2, v_3) = hv_1(n_1 + \frac{1}{2}) + hv_2(n_2 + \frac{1}{2}) + hv_3(n_3 + \frac{1}{2}) + \dots \quad (4.18)$$

โดย n_1, n_2, n_3, \dots สอดคล้องกับการสั่นในแต่ละโหมดการสั่น

v_1, v_2, v_3, \dots คือความถี่การสั่นของแต่ละโหมดการสั่น

และสามารถเขียนในรูปเลขคลื่น (cm^{-1}) ได้เป็น

$$G(n_1, n_2, n_3, \dots) = \bar{\nu}_1(n_1 + \frac{1}{2}) + \bar{\nu}_2(n_2 + \frac{1}{2}) + \bar{\nu}_3(n_3 + \frac{1}{2}) + \dots \quad (4.19)$$

4.2.4.2 Selection Rules

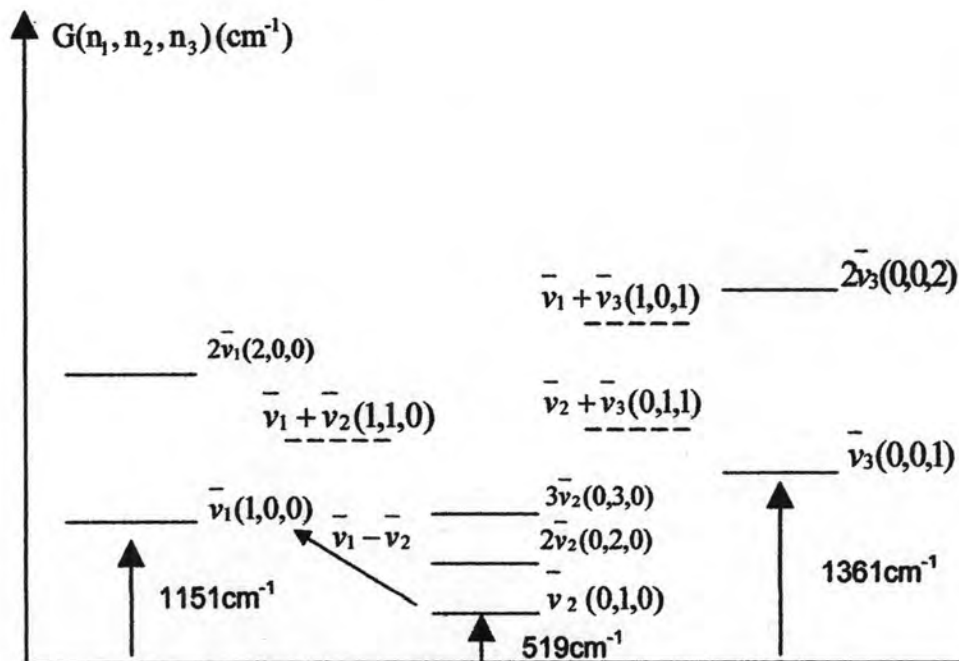
ถ้าการสั่นถูกกำหนดโดยแบบจำลองฮาร์โมนิกแล้ว การเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจะถูกกำหนดเป็น $\Delta n_1=1, \Delta n_2=1$ และ $\Delta n_3=1$ ในการประมาณการสั่นแบบฮาร์โมนิกจะมีเพียงการสั่นพื้นฐานเท่านั้นที่อนุญาตให้เกิดขึ้นได้ และในการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดนั้นต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ด้วย

4.2.4.3 ผลจากแอนฮาร์โมนิก

เนื่องจากในกรณีของโมเลกุลสองอะตอม ถ้านำเอาผลของแอนฮาร์โมนิกมาคิด การเกิดโอเวอร์โทนและคอมบิเนชันก็สามารถเกิดขึ้นได้ การเกิด โอเวอร์โทน ($n_1 > 1$) และคอมบิเนชัน

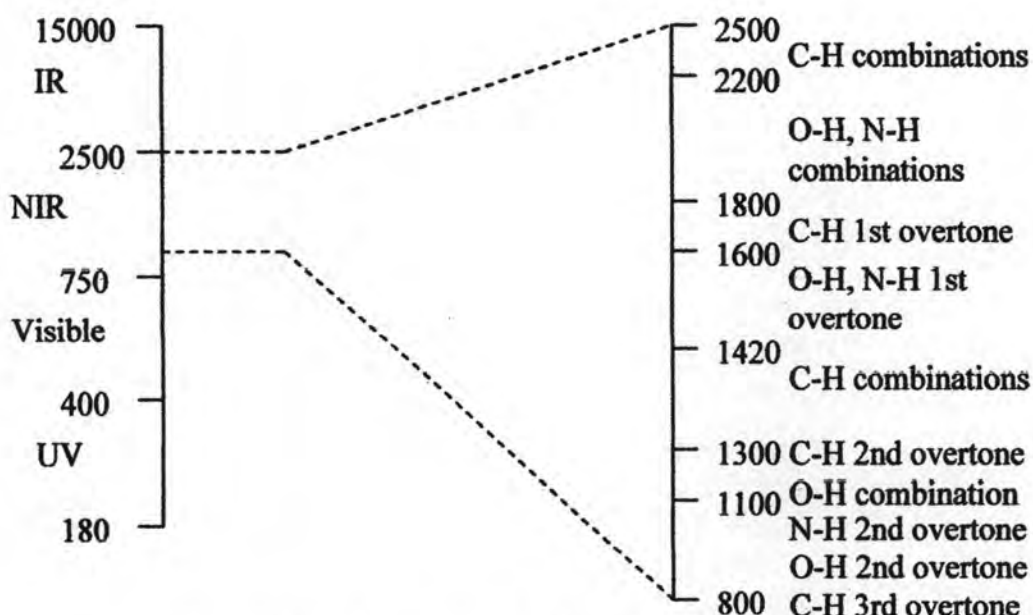
($\sum \Delta n_i > 1$) สามารถแสดงตัวอย่างได้จากโมเลกุลของ SO_2 ตามแผนภาพในรูปที่ 4.8 จากสามโหมดการสั่นพื้นฐานคือ ν_1 , ν_2 และ ν_3 และการเกิดคอมบิเนชันเช่น $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$ เป็นต้น

เพื่อจะแปลผลสเปกตรัมโมเลกุลนี้ได้อย่างสมบูรณ์ เป็นที่น่าสังเกตว่าที่ $n_2=1$ เมื่อเทียบแล้วมีพลังงานต่ำและสามารถที่จะถูกกระตุ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก $n_2=1$ จึงสามารถเกิดขึ้นได้ เช่น “hot bands” ($2\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$) หรือ ($\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$) และความน่าจะเป็นที่จะเกิดขึ้นได้จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ



รูปที่ 4.8 ระดับชั้นพลังงานการสั่นของ SO_2

ในโมเลกุลหลายอะตอม แอนฮาร์โมนิกไม่เพียงทำให้เกิด โอเวอร์ โทนเท่านั้น แต่ทำให้เกิดคอมบิเนชันด้วย เมื่อการดูดกลืนพื้นฐาน C-H, O-H, และ N-H ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันซึ่งเกิดขึ้นในช่วง 4000 ถึง 2500 cm^{-1} การเกิดโอเวอร์ โทนและคอมบิเนชันก็เป็นปรากฏการณ์หลักของ “Near infrared” [10]



รูปที่ 4.9 รูปแบบพื้นฐานการดูดกลืนในช่วง NIR ในแต่ละช่วง [3]

รูปที่ 4.9 ได้แสดงช่วงการดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานของการสั่นสเปกตรัม NIR ของอาหารเกิดขึ้นจากการซ้อนทับของการดูดกลืน ที่สอดคล้องกับการเกิด โหมดการสั่นแบบโอเวอร์โทนและแบบคอมบิเนชัน ที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C-H, O-H, N-H ในแต่ละช่วงของ สเปกตรัม NIR ความเข้มข้นขององค์ประกอบ เช่น น้ำ โปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรต สามารถหาได้โดยใช้วิธีวัดแบบดูดกลืนแสง [3]

4.2.4.4 การพิจารณาค่าคงตัวแอนฮาร์โมนิก

การนำเอาพจน์ของแอนฮาร์โมนิกมาคิดพลังงานการสั่นที่เกิดขึ้น ทำให้แบบจำลอง โมเลกุลสามอะตอมไม่เป็นการบวกของพจน์อิสระต่อไป แต่มีส่วนของพจน์ที่มีความสัมพันธ์ระหว่างเลขคว้นดัมการสั่นของแต่ละโหมดการสั่น ซึ่งสามารถเขียนพลังงานการสั่นของ SO_2 ใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned}
 G(n_1, n_2, n_3) = & \bar{\nu}_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{11} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + X_{22} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + X_{33} \left(n_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + X_{12} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{13} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) + X_{23} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \left(n_3 + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

โดยที่ X_{ik} เป็นค่าคงตัวแอนฮาร์โมนิกสอดคล้องกับ $\bar{\nu}_i$ ของโมเลกุลสองอะตอม จากสมการ (4.20) สามพจน์แรกเป็นการสั่นแบบฮาร์โมนิก ส่วนอีกหกพจน์จะมีค่าคงตัวของแอนฮาร์โมนิก โดยสามพจน์เป็นค่าการสั่นแบบปกติ และอีกสามพจน์เป็นการค่าคงตัวเหนี่ยวนำ

โมเดลทั่วไปที่มีมากกว่าสามอะตอม สามารถเขียนสมการในรูปทั่วไปได้เป็น

$$G(n_1, n_2, \dots) = \sum_i \bar{v}_i (n_i + \frac{1}{2}) + \sum_i \sum_{k \geq i} X_{ik} (n_i + \frac{1}{2})(n_k + \frac{1}{2}) + \dots \quad (4.21)$$

4.3 Degenerate Vibration

โมเดลที่มีการสั่นแบบ nondegenerate vibration คือ การสั่นพื้นฐานทั้งหมดเกิดขึ้นที่ต่างความถี่กัน แต่ในบาง โมเดลมีการสั่นพื้นฐานที่เกิดขึ้นที่ความถี่เดียวกันเช่น $\nu_a = \nu_b$ หรือ $\nu_a = \nu_b = \nu_c$ ยกตัวอย่างเช่น โมเดลสามอะตอมเชิงเส้นที่มีการสั่นแบบหนึ่งในแนวระนาบ และอีกแบบหนึ่งตั้งฉากกับระนาบ นั่นคือเราสามารถเขียนสมการพลังงานการสั่นได้เป็น

$$G(n_1, n_2, n_3, \dots) = \sum_i \bar{v}_i (n_i + \frac{d_i}{2}) \quad (4.22)$$

โดยที่ d_i เป็นระดับดีเจเนอเรตของการสั่น n_i ($d_i=1$ สำหรับการสั่นแบบไม่เกิดดีเจเนอเรต)

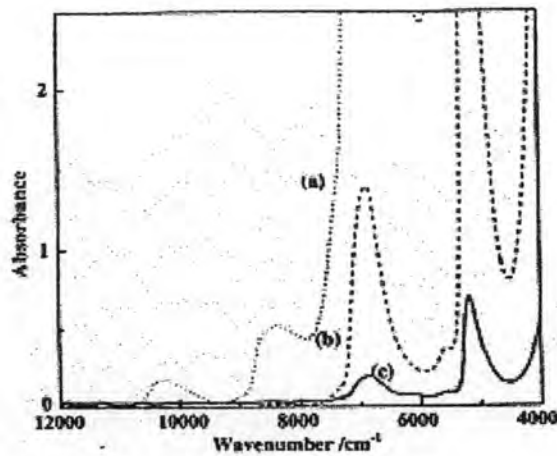
ดังนั้นระดับชั้นพลังงานของกลศาสตร์ควันตัมที่สอดคล้องกับสภาวะนี้จะเกิดการสั่นแบบดีเจเนอเรต ดังนั้น เราสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปได้เป็น

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \bar{v}_i (v_i + \frac{d_i}{2}) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} (v_i + \frac{d_i}{2})(v_k + \frac{d_k}{2}) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k + \dots \quad (4.23)$$

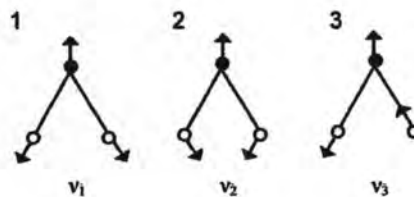
โดยที่ $d_i = 1$ หรือ 2 ขึ้นอยู่กับว่าเกิดการสั่นแบบไม่เกิดดีเจเนอเรต หรือเกิดแบบ doubly degenerate และ g_{ik} เกิดขึ้นจากการสั่นแบบดีเจเนอเรตที่เกี่ยวข้องกับการสั่น โมเมนตัมเชิงมุม l_i และ l_k โดย $l_i = v_i, v_i-2, v_i-4, \dots, 1$ หรือ 0 โดยที่การสั่นแบบไม่เกิดดีเจเนอเรต $l_i=0$ และ $g_{ik}=0$

4.4 น้ำ [3]

การศึกษาด้วยการวัดแสง NIR ย้อนกลับไปมากกว่าสามสิบกกว่าปีที่แล้ว เพราะว่ามี ความสำคัญมาก ไม่เพียงเฉพาะในพื้นฐานของวิทยาศาสตร์ แต่ยังมีความสำคัญในงานประยุกต์ด้านต่าง ๆ ด้วย น้ำเกี่ยวข้องกับสสารเกือบทุกชนิด โดยที่ปริมาณน้ำและ โครงสร้างของน้ำที่มีอยู่ในสสารเหล่านั้นมีความสำคัญ ในการพิจารณาโครงสร้างและหน้าที่ของพวกมัน การวัดแสง NIR ใช้ในการตรวจสอบปริมาณน้ำ พันธะไฮโดรเจนของน้ำ และ hydration ในหลายสาขาด้วยกันเช่น อุตสาหกรรมการเกษตรและอาหาร วิทยาศาสตร์ทางการแพทย์และเภสัชกรรม อุตสาหกรรมโพลีเมอร์และสิ่งทอ อย่างไรก็ตาม เป็นเรื่องไม่ง่ายที่จะเข้าใจสเปกตรัมของน้ำ โดยสมบูรณ์ได้ เนื่องจากน้ำไม่ได้อยู่เดี่ยว แต่โมเลกุลน้ำจะรวมตัวสร้าง โครงสร้างหลากหลายแบบ



รูปที่ 4.10 NIR สเปกตรัมของน้ำในช่วง 900-2500 นาโนเมตร ที่มีความหนาของที่ใส่ตัวอย่างต่าง ๆ กัน (a) 10, (b) 1.0, (c) 0.05 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.11 โหมดการสั่นของน้ำ: v_1 การสั่นยืดหดแบบสมมาตรของ OH v_2 การสั่นแบบงอของ OH และ v_3 การสั่นยืดหดแบบไม่สมมาตรของ OH

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัมของน้ำในช่วง 900-2500 นาโนเมตร ($11100-4000 \text{ cm}^{-1}$) ความเข้มในช่วงปลายใกล้ๆกับ 2500 นาโนเมตรนั้นเกิดจากการสั่นพื้นฐานแบบยืดหดของ OH (v_1, v_3) การดูดกลืนที่เกิดขึ้นในช่วง 1910 1430 และ 942 นาโนเมตร ($5235 6900$ และ 10613 cm^{-1}) เป็นการสั่นของ $v_2 + v_3$, $v_1 + v_3$ และ $2v_1 + v_3$ ความเข้มของการดูดกลืนของน้ำจะลดลงแบบขั้นบันไดเมื่อความยาวคลื่นลดลง หมายความว่าสามารถเลือกช่วงที่ต้องการใช้ หรือความยาวของทางเดินแสงที่ต้องการใช้งานได้ โดยในรูปที่ 4.10 นั้นแสดงสเปกตรัมที่วัดด้วยที่ใส่ตัวอย่าง (Sample cell) ที่มีระยะทางเดินแสงเป็น (a) 10, (b) 1.0, (c) 0.05 มิลลิเมตร

ความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วง NIR เกิดน้อยมากเมื่อเทียบกับช่วง MIR ทำให้ง่ายในการนำมาวัดตัวอย่างที่เป็นของเหลว สเปกตรัมของ NIR ช่วงการดูดกลืนที่สังเกตได้ สรุปอยู่ในตารางที่ 4.2 ซึ่งได้กำหนดความถี่และโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นด้วย

การเกิด โอเวอร์ โทนการสั่นแบบยืดหดแรกและที่สองของ OH ที่เกิดขึ้นในแอลกอฮอล์ และฟีนอล อยู่ตำแหน่งประมาณ 1400 และ 1000 นาโนเมตร ตามลำดับ ขณะที่คอมบิเนชันของการยืดหด-โค้งงอเกิดขึ้นใกล้ 2000 นาโนเมตร สิ่งหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับงานประยุกต์หลักอย่างหนึ่งของ NIR คือ การหาความชื้นที่อยู่ในอาหาร น้ำจะมีช่วงการดูดกลืนเฉพาะที่ 1940 นาโนเมตร

(คอมบิเนชัน) และ 1440 นาโนเมตร (โอเวอร์โทนแรกของการสั่นแบบยืดหดของ OH) ซึ่งมีประโยชน์ในการศึกษาสถานะของน้ำในหลากหลายตัวอย่าง

ตารางที่ 4.2 ความถี่สำหรับการดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับน้ำ [10]

Vibrational quantum number of upper level			Wavenumber(cm ⁻¹) of band center H ₂ O
v ₁	v ₂	v ₃	
0	1	0	1594.59
1	0	0	3656.65
0	0	1	3755.79
0	2	0	3151.4
0	3	0	4667
1	1	0	5235
0	1	1	5332
1	2	0	6775
0	2	1	6874
2	0	0	7201
1	0	1	7250
0	0	2	7445
2	1	0	8762
1	1	1	8807
0	1	2	9000
3	0	0	10600
2	0	1	10613
1	0	2	10869
0	0	3	11032