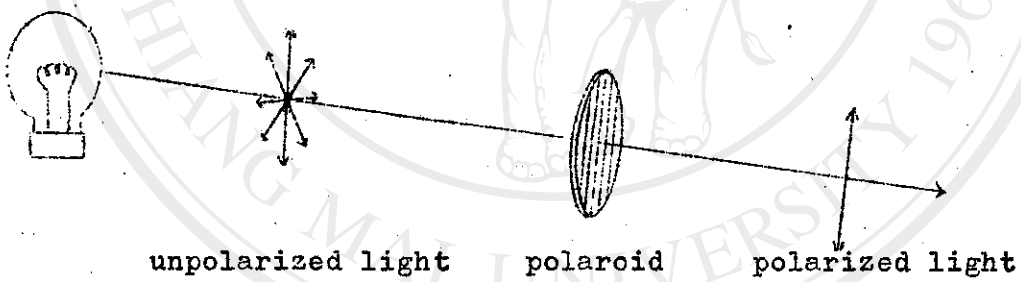
บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีทั่วไป

2.1.1 Plane Polarized Light

แสงซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงทั่ว ๆ ไปเช่นดวงอาทิตย์ หลอดไฟฟ้า ฯลฯ เป็นต้น มีทิศทางของสนามกระจายออกไปทุกทิศทางเพราะอะตอมและโมเลกุลของแหล่งกำเนิดแสงดังกล่าวสั่นอย่างเป็นอิสระไปทุกทิศทางไม่ขึ้นแก่กัน แสงประเภทนี้เรียกว่าแสงอันโพลาไรซท์ (unpolarized light) เราสามารถทำให้แสงประเภทนี้เป็นแสงเพลนโพลาไรซท์(plane polarized light) คือมีทิศทางของสนามไฟฟ้าอยู่ในระนาบเดียว โดยให้แสงอันโพลาไรซท์ ผ่านวัตถุบางชนิดเช่นแผ่นโพลารอยด์ (polaroid) เป็นต้น



รูป 2.1 แสดงการใช้โพลารอยด์สร้างแสงโพลาไรซท์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

2.1.2 สารต้นกำเนิดออปติคอลแอคทิวิตี้ (optically active substances)

สารบางชนิดซึ่งอาจเป็นของแข็ง ของเหลว หรือไอในธรรมชาติ สามารถหมุนระนาบของแสงโพลาไรซท์ที่ผ่านเข้าไปได้ มุมที่หมุนไปของระนาบของแสงโพลาไรซท์ดังกล่าวเรียกว่ามุมโรเตชัน (angle of rotation) สารที่มีคุณสมบัติดังกล่าวเรียกว่าสารออปติคอลลีแอคทิฟ (optically active substances)จากลักษณะการหมุนระนาบของแสงโพลาไรซท์โดยสารออปติคอลลีแอคทิฟ ทำให้แบ่งชนิดของสารออปติคอลลีแอคทิฟได้ 2 ชนิดคือ

1. Dextrorotatory (d-rotatory) หรือ Right-handed Substances สารพวกนี้จะหมุนระนาบแสงโพลาไรซท์ไปตามเข็มนาฬิกา

2. Leavorotatory (l-rotatory) หรือ Left-handed Substances สารพวกนี้จะหมุนระนาบแสงโพลาไรซท์ทวนเข็มนาฬิกา

Schellman เสนอว่าปรากฏการณ์บางชนิดในธรรมชาติมีส่วนช่วยให้เกิดสารออปติคอลลีแอคทิฟได้ ตัวอย่างเช่นการทดลองสังเคราะห์กรด ดี-ทาร์ทาริค (D-tartaric) ของKuhn และ Braun จากโมเลกุลที่สมมาตรด้วยแสงโพลาไรซท์ชนิดที่หมุนทิศทางสนามไฟฟ้า (circularly polarized light) ได้[18] เป็นต้น

2.1.3 การอธิบายออปติคอลแอคทิวิตี้ของเฟรสเนล

เฟรสเนล (Augustine Fresnel) ได้อธิบายการเกิดออปติคอลแอคทิวิตี้ โดยมีหลักการดังนี้

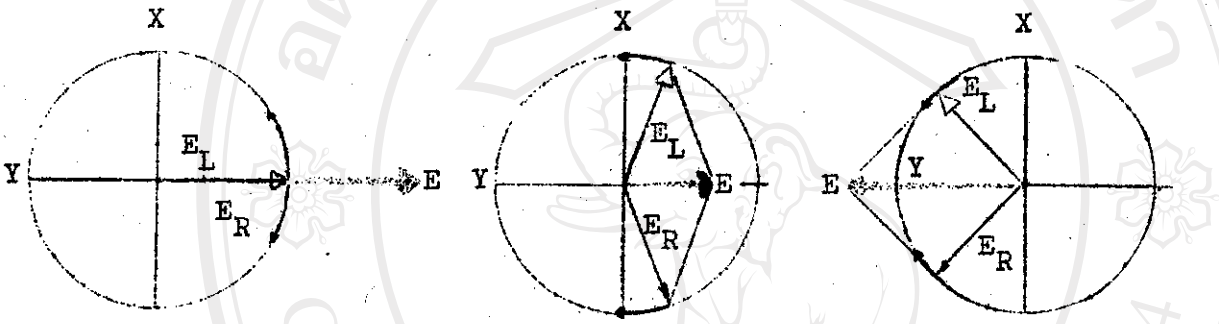
แสงเพลนโพลาไรซท์ อาจแสดงได้ว่าเกิดจากการซ้อน (superposition) ของแสงโพลาไรซท์ชนิดหมุนเวียนขวา และเวียนซ้ายที่หมุนสวนกันด้วยความเร็วเท่ากัน แต่เมื่อแสงเพลนโพลาไรซท์ผ่านเข้าไปในสารออปติคอลลีแอคทิฟแล้ว ความเร็วของส่วนประกอบทั้งสองจะต่างกัน ดังนั้นแสงเพลนโพลาไรซท์จะหมุนเป็นวงกลมตลอดทางที่ผ่านสารออปติคอลลีแอคทิฟ จากการกำหนดความเร็วของส่วนประกอบทั้งสองทำให้ได้ดัชนีหักเหที่เกี่ยวข้องคือ n_R

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

และ n_L ตามลำดับ จากการวัดมุมโรเตชันจะได้นิยามของ n_R และ n_L ว่า

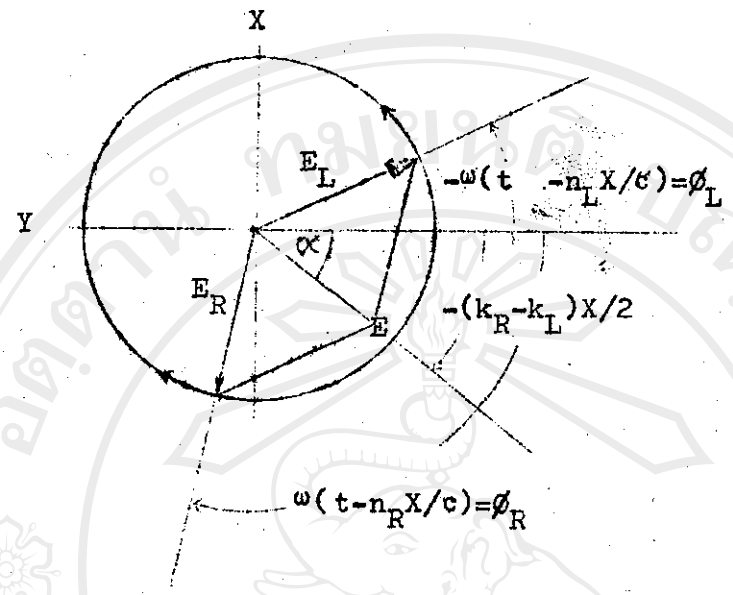
$$\alpha = \frac{\pi x}{\lambda_o}(n_L - n_R)$$

เมื่อ α เป็นมุมโรเตชัน λ_o เป็นความยาวคลื่นแสงในสุญญากาศ x เป็นความหนาของสารออปติคอลลีแอคทิฟ



รูป 2.2 แสดงการซ้อน (superposition) ของ R- และ L-state ขณะกำลังจะเข้าสู่สารออปติคอลลี แอคทิฟ (ณ z = o)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



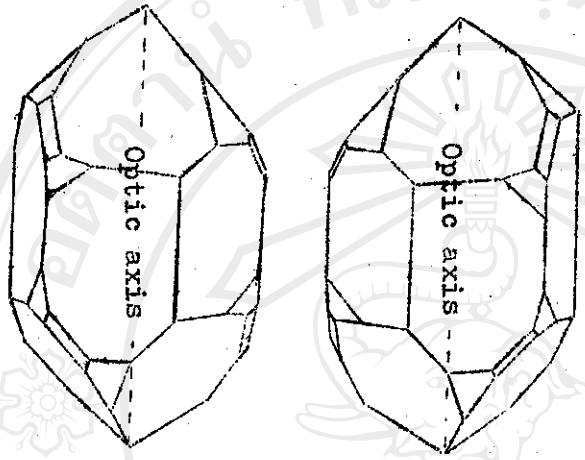
รูป 2.3 แสดงการซ้อนของ R- และ L-state เมื่อผ่านเข้าไปในสารออปติคอลลี แอคทิฟเป็นระยะ x(z = x) ในกรณีที่ n_L มากกว่า n_R ซึ่งได้ $\alpha = (\phi_L + \phi_R)/2$ (E_L, E_R เป็นสนามไฟฟ้าของแสงที่มีความถี่เชิงมุม ω c เป็นความเร็วแสงในสุญญากาศ t เป็นเวลาที่แสงนั้นใช้เดินทางผ่านในสารออปติคอลลี แอคทิฟเป็นระยะทาง x k เป็น wave number]

2.1.4 เงื่อนไขของการเกิดออปติคอล แอคทิวิตี้

โมเลกุลของสารออปติคอลลี แอคทิฟจะมีโครงสร้าง dissymmetry ซึ่งหมายความถึงการก่อรูป (formation) ที่มีความแตกต่างกันเหมือนกับตำแหน่งต่าง ๆ ที่ภาพในกระจกเงาต่างไปจากวัตถุที่ทำให้เกิดภาพนั้น เมื่อเรานำวัตถุที่มีลักษณะ dissymmetry กันมาซ้อนกัน จะทับกันไม่สนิท

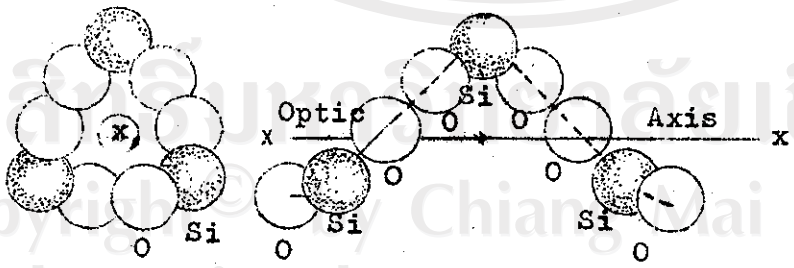
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ของแข็งเช่นผลึกควอทซ์ซึ่งเป็นสารออปติคอลลี่ แอคทิฟ (รูป 2.4) จะประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) จับเรียงตัวกันคล้ายสกรูโดยมีตำแหน่งคงที่ (รูป 2.5)



l-rotatory d-rotatory

รูป 2.4 Enantiomorphs ของควอทซ์



รูป 2.5 การเรียงตัวของอะตอมออกซิเจนและซิลิกอนในผลึกควอทซ์ไปตามแกนทางแสง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โมเลกุลของสารออปติ คอลลี แอคทิฟใด ๆ ก็ตาม จะมีลักษณะเป็นเกลียวคล้ายสกรู ซึ่งแต่ละโมเลกุลที่ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านมากระทบ จะมีแกนทางแสงอยู่ในแนวเดียวกันหรือไม่ก็ตามก็จะได้ทิศทางของโรเตชันเฉลี่ยจากโมเลกุลดังกล่าวไปในทิศทางเดียวกัน

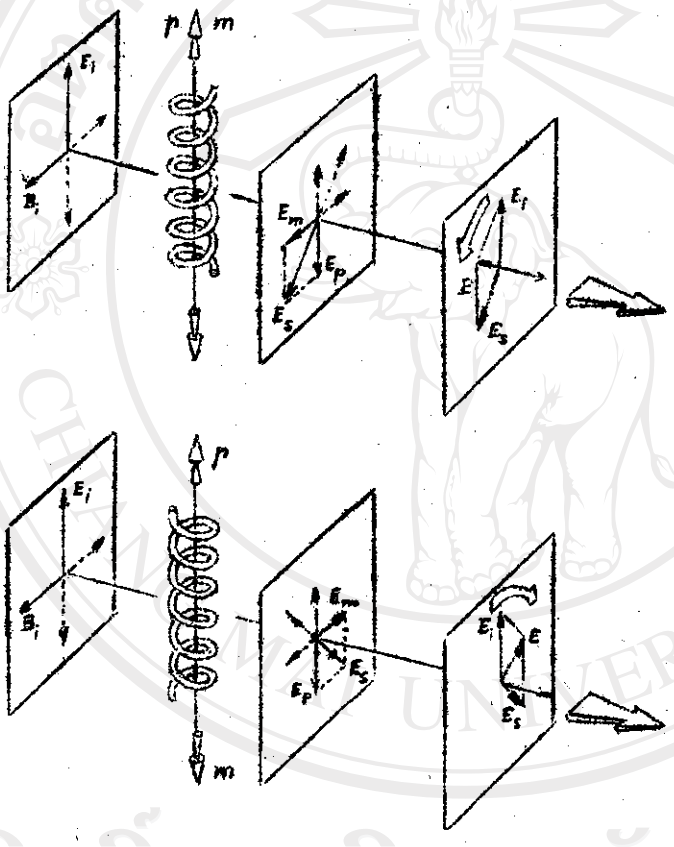
ลักษณะทางเคมีของโมเลกุลซึ่งเป็นแบบสเตริโอ จะบังคับการเคลื่อนที่ของวาเลนซ์อิเลคตรอนไปเป็นแนวคล้ายสกรู ซึ่งอธิบายได้ว่าการขจัดของวาเลนซ์อิเลคตรอนดังกล่าวในระหว่างระดับพลังงานคู่หนึ่งในโมเลกุลหนึ่ง โดยมีแนวการเคลื่อนที่เป็นรูปเกลียวเกิดจากการดูดกลืนรังสี ในขณะที่อิเลคตรอนเคลื่อนที่ไปนั้น อิเลคตรอนก็จะสั่นไปด้วย ทำให้มีอิเลคตริกและแมกนิติก ไดโพล โมเมนต์ขึ้นมาชั่วขณะหนึ่ง (transient electric and magnetic dipole moments)

สมมติว่าแนวแกนทางแสงของโมเลกุลขนานไปกับแนวสนามไฟฟ้า E ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า สนาม E จะขับให้อิเลคตรอนเกิดการขจัดไปตามความยาวของโมเลกุลตามที่กล่าวมาแล้ว อิเลคตริกไดโพลโมเมนต์ p(t) ซึ่งเปลี่ยนขนาดไปตามเวลาจะมีแนวขนานกับแกนทางแสง ในตอนนี้ อาจกล่าวได้ว่าจะมีกระแสไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับการเคลื่อนที่เป็นรูปเกลียว (helix)ของอิเลคตรอนแล้ว และเราก็ทราบอยู่แล้วว่าผลนี้จะทำให้เกิดแมกนิติกไดโพลโมเมนต์ m(t) ซึ่งแปรขนาดตาม p(t) ไปตามแนวเกลียวเช่นกันหรืออาจกล่าวว่า ถ้าโมเลกุลทอดตัวไปตามแนวสนามแม่เหล็ก B ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านเข้ามาก็จะมีฟลักซ์ (flux) ที่เปลี่ยนขนาดไปตามเวลาเกิดขึ้นอันจะเหนี่ยวนำให้อิเลคตรอนหมุนเวียนเป็นรูปเกลียวไปตามความยาวของโมเลกุล ผลก็คือจะได้อิเลคตริก และแมกนีติกไดโพล โมเมนต์ที่มีการสั่น (oscillate) อยู่ตลอดเวลาดังกล่าว ซึ่งมีผลต่อโรเตชันไปตามแนวแกนของโมเลกุลเช่นกัน ในกรณีอื่น ๆ p(t) กับ m(t) จะมีทิศขนานหรือตรงข้ามกันขึ้นกับลักษณะเกลียวของโมเลกุล

จากรูป 2.6 พลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โมเลกุลได้รับจะแผ่กระจายออกจากไดโพลทั้งสองชนิด ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอีก เราพิจารณาเฉพาะสนามไฟฟ้า E_s

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ซึ่งเกิดจากสนามไฟฟ้า E_p ซึ่งแผ่ออกมาจาก อิเลคตริกไดโพล (electric dipole moment) รวมกับ E_m ซึ่งเป็นสนามไฟฟ้าที่แผ่ออกจากแมกนีติก ไดโพลที่เกลียวกระเจิง (scatter) ออกมา จะไม่ขนานกับแนวของสนามไฟฟ้า E_i (หรือ B_i) ที่ตกกระทบโมเลกุล ระนาบของแสงที่ผ่านออกมาสู่ตาผู้สังเกตจะเป็นผลรวมทางพีชคณิตของ E_s กับ E_i โดยจะเป็นชนิดหมุนขวาหรือหมุนซ้าย ก็แล้วแต่ชนิดเกลียวของโมเลกุล



รูปที่ 2.6 ออปติคอล แอคทิวิตี้กับเกลียวชนิดเวียนขวา และเวียนซ้าย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

2.2 ออปติคอล แอคทิวิตี้ในของเหลว (Optical Activity in Liquids)

ถึงแม้ว่าสารออปติคอลลี แอคทิฟจะอยู่ในรูปของเหลวบริสุทธิ์ หรือสารละลาย ซึ่งโมเลกุลของมันจะอยู่กันอย่างสะเปะสะปะ (random) ไม่เหมือนกับโมเลกุลของพวกผลึก หรือของแข็งอื่น ๆ ก็ตาม แต่ลักษณะของเกลียวก็จะเป็นอยู่อย่างเดิมไม่ว่าจะมองทางด้านใดก็ตาม มุมโรเตชันเฉลี่ยที่ได้จากทุก ๆ โมเลกุลก็จะมีทิศทางหรือเครื่องหมายเช่นเดิมเสมอ

โดยนิยามของสเปซิฟิคโรเตชัน $[\alpha]$

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{lc}$$

โดย α เป็นมุมโรเตชันที่ได้จากการวัด. l เป็นความยาวของคอลัมน์ของเหลว (decimetre) และ c เป็นจำนวนของสารออปติคอลลี แอคทิฟ (gram)ในสารละลายจำนวน 1 ลบ.ซม.

2.2.1 ผลเนื่องจากความเข้มข้นที่มีต่อโรเตชัน

เมื่อจำนวนโมเลกุลของสารออปติคอลลี แอคทิฟเพิ่มขึ้น หรือสารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้น อัตราการเพิ่มของมุมโรเตชันก็จะเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย และเกือบจะเป็นสัดส่วนตรงเมื่อความเข้มข้นของสารออปติคอลแอคทิฟยังมีค่าน้อย ๆ แต่อัตราการเพิ่มของมุมโรเตชันจะค่อย ๆ ลดลงในขณะที่อัตราการเพิ่มความเข้มข้นของสารออปติคอลลีแอคทิฟสูงขึ้น ผลนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเมื่อจำนวนโมเลกุลของสารออปติคอลลีแอคทิฟ (ในตัวทำละลายที่เป็นออปติคอลลีอินแอคทิฟ) เพิ่มขึ้นโอกาสของโมเลกุลของสารออปติคอลลีแอคทิฟที่จะเคลื่อนที่ และมีแกนทางแสงในทิศทางที่ไม่แน่นอน (random orientation) ก็จะลดน้อยลงทุกที อนึ่งเมื่อโมเลกุลมีความใกล้ชิดกันมากขึ้น อันตรกริยา(interaction)ระหว่างกันย่อมเพิ่มมากขึ้น เป็นผลสะท้อนให้ไดโพลที่เกิดขึ้นหักล้าง (cancel) กันเองมากขึ้น

สำหรับโรเตชันหาได้จาก

$$\alpha = L + Mc + Nc^2$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อ L,M,N เป็นค่าคงที่ หาได้จากการทดลอง และ c เป็นจำนวนของสารออปติคอลลี่แอคทิฟ

2.2.2 ผลของความยาวคลื่นแสงที่มีต่อโรเตชัน

แสงที่มีความถี่คลื่นสูงเมื่อผ่านสารออปติคอลลี่แอคทิฟอันเดียวกันจะวัดมุมโรเตชันได้มากกว่า เมื่อใช้แสงที่มีความถี่คลื่นต่ำกว่า นั่นคือแสงที่มีความถี่คลื่นสูงกว่าทำให้โมเลกุลของสารออปติคอลลี่ แอคทิฟกระเจิง (scatter) แสงได้มากกว่าทั้งนี้เพราะพลังงานของแสงความถี่คลื่นสูงที่ให้แก่โมเลกุลดังกล่าวมีมากกว่าพลังงานแสงที่มีความถี่คลื่นต่ำกว่า ซึ่งตรงกับความคิดของแมกซ์แพลงค์ (Max Planck)ซึ่งให้สมการ $E = hf$ไว้ ผลคือ อิเลคตรอนในโมเลกุลจะเคลื่อนที่เป็นรูปเกลียวไปเป็นระยะทางได้มากกว่า

สมการของสเปซิฟิคโรเตชันในของเหลวเมื่อใช้แสงที่มีความยาวคลื่น λ ผ่านมีรูปร่างคล้ายสมการ Cauchy ที่ใช้ในเรื่อง refractive dispersion คือ

$$[\alpha] = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + ...$$

โดยหาค่าคงที่ A, B และ C ได้จากการทดลอง

2.2.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อโรเตชัน

เมื่อวัตถุมีอุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานจลน์ของอะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุลของวัตถุนั้นจะเพิ่มขึ้น[24] โดยประกอบไปด้วย Vibrational energy Rotational energy Translation energy ซึ่งจะมีผลต่อการเปลี่ยนระดับพลังงาน (electronic transition) และการขจัดของอิเลคตรอนในโมเลกุลนั้น และยังมีผลต่อความแข็งแรงของบอนด์ (bond) ระหว่างอะตอมที่จับกันเป็นโครงสร้างของโมเลกุลอีกด้วย

สำหรับซูโครสซึ่งอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเกาะกันเป็นแบบโซ่ (open chain) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะวัดมุมโรเตชันได้ลดลงเล็กน้อยและสเปซิฟิคโรเตชันจะลดน้อยกว่า 0.1[25] เปอร์เซนต์ตองศา เหตุผลที่เป็นไปเช่นนี้เพราะว่า[26]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1. จากการที่โมเลกุลเคลื่อนไหวเร็วขึ้น มากขึ้น จะเพิ่มการชนกันระหว่างโมเลกุลมากขึ้น การชนกันนี้มีแนวโน้มที่จะทำลายการเรียงตัวของไดโพล ของโมเลกุลอันเกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก ไดโพลโมเมนต์เหนี่ยวนำซึ่งเป็นดิสทอชัน(distortion)ของกลุ่มอิเลคตรอนเนื่องจากอิทธิพลของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ไม่เกี่ยวข้องกับการเรียงตัวของโมเลกุลนี้สามารถปรับทิศทางไปตามตำแหน่งของโมเลกุลได้อย่างรวดเร็วเมื่อตำแหน่งของโมเลกุลเปลี่ยนไป

2. เนื่องจากโมเมนต์ถาวร จะมีการวางแนวที่เทียบกับแกนของนิวเคลียสอย่างตายตัว การเคลื่อนที่ที่เร็วขึ้นของโมเลกุลจากผลของอุณหภูมิสูงขึ้นจะไปเพิ่มความสะเปะสะปะ (randomness) ของการเรียงตัวดังกล่าวอันจะมีผลหักล้างกับไดโพลที่เกิดจากการเหนี่ยวนำได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved