บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสมาเย็นความดันบรรยากาศ (Cold Atmospheric Pressure Plasmas (CAPPs))

พลาสมาได้รับการระบุสถานะครั้งแรกโดยเซอร์วิลเลียม ครุคส์ (Sir William Crookes) ในปี ค.ศ.1879 โดยอธิบายว่าเป็น “สสารแผ่รังสี (radiant matter)” ประมาณร้อยละ 99 ของเอกภพที่เราสามารถสังเกตเห็นได้นั้นประกอบขึ้นมาจากพลาสมา ซึ่งเป็นสถานะที่ 4 ของสสารนอกเหนือจากสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ [22,23] พลาสมานั้นเป็นตัวกลางที่นำไฟฟ้าได้โดยมีลักษณะกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอน ไอออน และอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น อะตอม โมเลกุลและอนุมูลต่างๆ แต่เนื่องกลุ่มหมอกนี้มีจำนวนประจุบวกและประจุลบที่ใกล้เคียงกัน ทำให้เสมือนว่ากลุ่มพลาสมานี้เป็นกลางทางไฟฟ้า (quasi-neutral) [24] พลาสมาสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภท คือ พลาสมาอุณหภูมิสูง (thermal plasma) และพลาสมาอุณหภูมิต่ำ (non-thermal plasma) หรือพลาสมาเย็น (cold plasma) นั่นเอง พลาสมาอุณหภูมิสูงนั้นมีลักษณะโดยทั่วไป คือ อนุภาคทุกอย่างในพลาสมาทั้งอิเล็กตรอน ไอออนและอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าต่างอยู่ในภาวะสมดุลทางความร้อน (thermal equilibrium state) หรือใกล้เคียงภาวะสมดุล [22] หรือกล่าวอีกอย่างได้ว่าอิเล็กตรอนและอนุภาคมวลหนัก (heavy particles) ซึ่งก็คือ อนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าและไอออน มีอุณหภูมิที่เท่ากันนั่นเอง [23] ในขณะที่พลาสมาเย็นหรือพลาสมาอุณหภูมิต่ำนั่นคือพลาสมาที่ไม่ได้อยู่ในภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ นั่นคือ อิเล็กตรอนนั้นมีอุณหภูมิสูงกว่าอนุภาคมวลหนักซึ่งมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง [23] หรือสปีชีส์ (species) ต่างๆในพลาสมามีการกระจายตัวของความเร็ว (velocity distribution) ไม่เป็นไปตามการกระจายตัวแบบแม็กซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ (Maxwell-Boltzmann distribution) นั่นเอง [22]

พลาสมาเย็นความดันบรรยากาศเป็นพลาสมาที่มีลักษณะพิเศษคือ สามารถผลิตในบรรยากาศหรืออากาศธรรมดาได้และมีอุณหภูมิต่ำกว่า 40°C [23] โดยการผลิตพลาสมานี้ทำได้โดยการใช้สนามไฟฟ้าในการเร่งอิเล็กตรอนอิสระปฐมภูมิ (primary free electrons) ซึ่งเกิดจากการชนกันระหว่าง

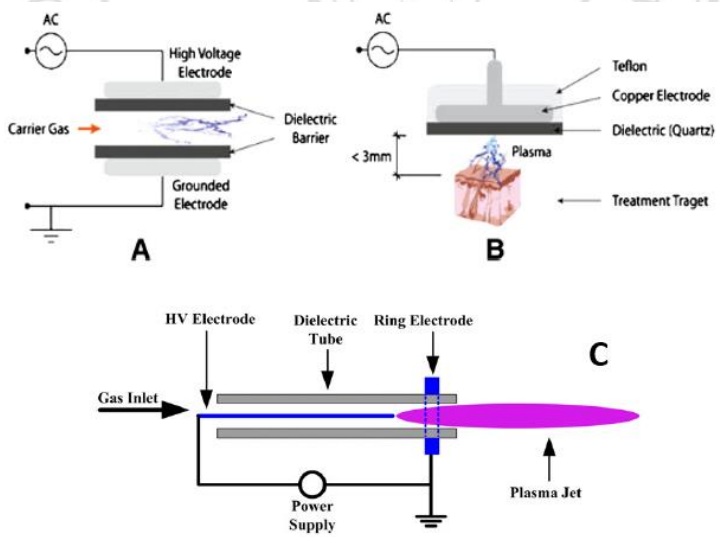
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รังสีคอสมิกกับชั้นบรรยากาศของโลก และอยู่ในอากาศทั่วไปโดยมีความหนาแน่นประมาณ 1000 อนุภาค /cm^3 [24] เข้าชนกับอะตอมหรือโมกุลของก๊าซทำงาน ซึ่งหลังจากการเข้าชนแล้วยังทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) [25] ที่จะรวมเข้ากับอิเล็กตรอนปฐมภูมิและจะถูกเร่งให้เข้าชนกับก๊าซทำงานทำให้เกิดพลาสมามากขึ้นต่อไป โดยทั่วไปแล้วการผลิตพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศจะกระทำโดยการประยุกต์ความต่างศักย์ไฟฟ้าแรงดันสูงคร่อมขั้วอิเล็กโทรด 2 อัน ที่ถูกปิดหุ้มด้วยสารไดอิเล็กทริก (dielectric) เอาไว้ ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองนี้จะมีช่องว่าง (gap) สำหรับการผลิตพลาสมา โดยการให้ก๊าซทำงาน เช่น ฮีเลียม (He) อาร์กอน (Ar) ไนโตรเจน (N_2) ออกซิเจน (O_2) หรือก๊าซผสมอื่นๆ ไหลผ่านช่องว่างนี้ เมื่อสนามไฟฟ้าในช่องว่างนี้มีค่าสูงพอก็จะสามารถทำให้เกิดพลาสมาได้ สำหรับอิเล็กตรอนหรือไอออนที่อยู่ในพลาสมาความดันบรรยากาศนี้โดยปกติจะมีปริมาณอยู่ในระดับหนึ่งล้านเท่าของก๊าซที่เป็นพื้นหลัง (background gas) เนื่องจากอิเล็กตรอนนั้นมีขนาดเล็กและมีมวลน้อยทำให้มันสามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้อิเล็กตรอนได้รับพลังงานมากกว่าอนุภาคที่มีมวลหนัก ได้แก่ ไอออนหรืออนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าเป็นอย่างมาก ทำให้ในภาวะไม่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์นี้ อุณหภูมิของอิเล็กตรอนจะมีค่าอยู่ในระดับ 10^4 เคลวิน ซึ่งมากกว่าอุณหภูมิของไอออนและอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าซึ่งมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องอยู่เป็นอย่างมาก นอกจากนี้ reactive species หลายๆตัว ซึ่งสามารถก่อให้เกิดผลต่อเซลล์และเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (biological cells and tissues) ได้นั้นสามารถถูกสร้างขึ้นมาจากกระบวนการทางฟิสิกส์และเคมีในพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศ ซึ่ง reactive species ได้แก่ ไอออนบวกและไอออนลบ (ทั้งที่อยู่ในรูปอะตอมและโมเลกุล) อิเล็กตรอนอิสระ อนุมูลต่างๆ รีแอคทีฟอะตอมและโมเลกุลที่เสถียร (stable reactive atomic and molecular molecules and atoms) เช่น โอโซน (O_3) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นต้น อะตอมและโมเลกุลกึ่งเสถียร (metastable atoms and molecules) และโฟตอนพลังงานสูง เช่น แสงยูวี เป็นต้น [24]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รูปแบบโครงสร้างของอุปกรณ์สำหรับใช้ผลิตพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศที่ใช้กันอยู่ทั่วไปแสดงในรูปที่ 2 โดยอุปกรณ์ในรูปที่ 2.1a คือ Dielectric Barrier Discharge (DBD) เป็นอุปกรณ์สำหรับผลิตพลาสมาใช้สามารถใช้งานได้กับเซลล์และเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้โดยการประยุกต์พลาสมากระทำนอกร่างกายสิ่งมีชีวิต (ex-vivo or in-vitro applications) ในขณะที่พลาสมาเจ็ท (CAPP jet) ในรูปที่ 2.1c เป็นอุปกรณ์ผลิตเจ็ทพลาสมาที่ใช้งานได้อเนกประสงค์นอกเหนือการใช้งานกับเซลล์และเนื้อเยื่อที่อยู่นอกร่างกายสิ่งมีชีวิตออกมาแล้ว ยังสามารถประยุกต์ใช้กับเซลล์และเนื้อเยื่อที่อยู่ในร่างกายสิ่งมีชีวิตได้โดยตรง (in-vivo cellular and tissue modifications) [24] สำหรับโครงสร้างของ DBD นั้นประกอบด้วย ขั้วอิเล็กโทรดที่เป็นแผ่นโลหะและถูกปิดหุ้มด้วยวัสดุที่เป็นสารไดอิเล็กทริกจำนวน 2 แผ่น โดยแผ่นหนึ่งเป็นอิเล็กโทรดศักย์สูง (high voltage electrode) ในขณะที่อีกแผ่นหนึ่ง

เป็นกราวด์อิเล็กโทรด (grounded electrode) ระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองจะมีช่องว่างตรงกลางเพื่อใช้ก๊าซทำงานสามารถไหลผ่านและผลิตพลาสมาได้ สำหรับที่ใช้แหล่งพลังงานสำหรับผลิตพลาสมานั้นส่วนมากจะใช้ไฟฟ้ากระแสสลับที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าอยู่ในระดับกิโลโวลต์ (kV) มีความถี่ในระดับกิโลเฮิรตซ์ (kHz) โดยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการผลิตพลาสมาจะอยู่ระหว่างช่วง 10 ถึง 100 วัตต์ รูปแบบโครงสร้างของ DBD นั้นมีหลากหลายรูปแบบด้วยกันขึ้นกับการออกแบบของแต่ละห้องปฏิบัติการ แต่อย่างไรก็ตามก็ยังมีหลักการพื้นฐานที่อยู่เบื้องหลังเป็นอันเดียวกัน เช่น ในบางกรณีอาจเปลี่ยนขั้วอิเล็กโทรดจากที่มีลักษณะเป็นแผ่นก็เปลี่ยนเป็นแท่งทรงกระบอกแทน และบางครั้งก็ปิดหุ้มวัสดุไดอิเล็กทริกบนขั้วอิเล็กโทรดเพียงขั้วเดียวแทนที่จะปิดหุ้มทั้งสองขั้ว และปัจจุบันได้มีการพัฒนาอุปกรณ์สำหรับผลิตพลาสมาความดันบรรยากาศที่เรียกว่า floating electrode DBD (FE-DBD) ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.1b โดยมีลักษณะคล้ายกับ DBD แบบเดิม ต่างกันเพียงแค่ FE-DBD นั้นใช้ผิวหนังของคน สิ่งมีชีวิต ผิวของตัวอย่างหรือแม้แต่อวัยวะส่วนที่ต้องการประยุกต์ด้วยพลาสมาเป็นขั้วกราวด์อิเล็กโทรดแทนที่จะเป็นแผ่นโลหะเหมือนกรณี DBD โดยอิเล็กโทรดศักย์สูง (powered electrode) นั้นต้องอยู่ใกล้กับกราวด์อิเล็กโทรดมาก โดยต้องอยู่ห่างกันน้อยกว่า 3 mm เพื่อจะทำให้เกิดการดิสชาร์จ (discharge) ได้ [23]



รูปที่ 2.1 อุปกรณ์สำหรับผลิตพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศ (cold atmospheric pressure plasma sources) ไดแก่ (a) dielectric barrier discharge (BDB) (b) floating electrode dielectric barrier discharge (FE-DBD) และ (c) cold DBD plasma jet [23,26]

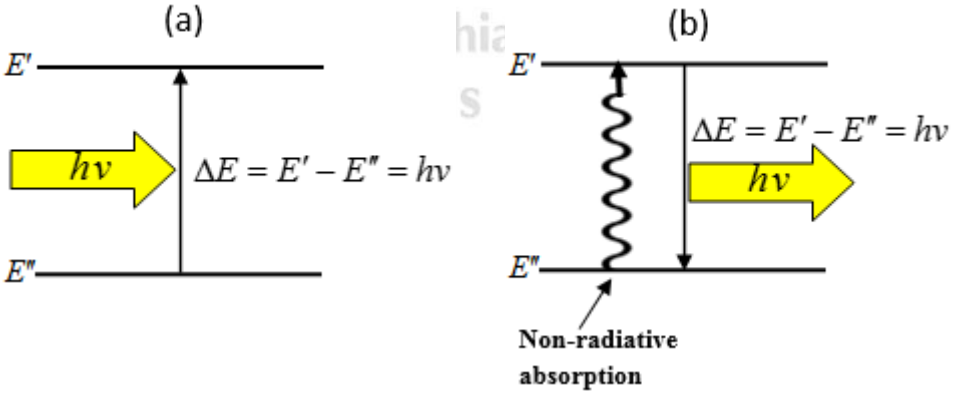
สำหรับเจ็ทพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศนั้น atmospheric pressure non equilibrium plasma jets (APNP-J) หรือ CAPP jet มีการออกแบบและสร้างที่หลากหลายรูปแบบ เจ็ทพลาสมานั้นสามารถใช้ประยุกต์บนพื้นผิวตัวอย่างได้โดยตรงและไม่มีข้อจำกัดด้านขนาดของตัวอย่างที่ใช้เจ็ทพลาสมา

ประยุกต์ อุปกรณ์ผลิตเจ็ทพลาสมาในรูปที่ 2.1c นั้นเรียกว่า DBD-like jet ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วย coaxial electrodes 2 อัน โดยช่องว่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะมี feed gas หรือ working gas เช่น He, Ar, O_2 ไหลผ่าน แท่งอิเล็กโทรดศักย์สูง (needle high voltage electrode) นั้นทำจากโลหะทังสเตน สเตนเลส หรือ ทองแดงซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตร เชื่อมต่อกับแหล่งจ่ายไฟ (power source) ซึ่งใช้ RF generator หรือ pulsed dc power supply ที่มีความถี่อยู่ในระดับกิโลเฮิรตซ์ แท่งอิเล็กโทรดนี้จะอยู่ภายในท่อควอรตซ์หรือแก้วทรงกระบอกและมีกราวด์อิเล็กโทรดซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นโลหะม้วนเป็นรูปวงแหวนติดอยู่ด้านนอกของท่อควอรตซ์หรือแก้ว ในทางปฏิบัติเจ็ทพลาสมานี้ขณะที่ไม่ได้อยู่ใกล้หรือสัมผัสกับผิวตัวอย่าง การดิสชาร์จจะเกิดขึ้นน้อย แต่เมื่อไหร่ก็ตามถ้าเจ็ทพลาสมานี้เข้าใกล้กับหรือสัมผัสกับผิววัสดุที่นำไฟฟ้าได้ การดิสชาร์จระหว่างแท่งอิเล็กโทรดศักย์สูงและผิวตัวอย่างจะเกิดมากขึ้น [26]

2.2 สเปกโทรสโคปีของอะตอมและโมเลกุล

สเปกตรัมของอะตอมเกิดจากการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างอะตอมกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยที่อะตอมนั้นจะดูดกลืนพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (absorption) หรือเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากการเผา การปล่อยประจุ (discharge) ประกายไฟฟ้า (spark) หรือการอาร์ค (electric arc) ทำให้อะตอมเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state) และหลังจากนั้นอะตอมก็จะมีการปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบของแม่เหล็กไฟฟ้า (emission) ออกมาเพื่อกลับลงมาสู่สถานะพื้นดังเดิม การดูดกลืนหรือปลดปล่อยพลังงานของอะตอมจะทำให้อะตอมเปลี่ยนสถานะโดยการเปลี่ยนสถานะของอะตอมเกิดจากการที่อิเล็กตรอนในอะตอมเปลี่ยนวงโคจร ดังแสดงในรูปที่ 2.2

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



รูปที่ 2.2 แสดงการดูดกลืนและปลดปล่อยพลังงานโดยอะตอม

พลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปของอะตอมหลังจากเปลี่ยนวงโคจร (ΔE) จะเท่ากับ

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu \tag{2.1}$$

โดยที่ h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.626×10^{-34} m^2kg/s และ ν คือ ความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในหน่วยเฮิรตซ์ (Hz)

การควบคู่สปิน-ออร์บิท (Spin-orbit coupling) หรือที่เรียกอีกชื่อว่าการควบคู่แบบรัสเซล-ซอนเดอร์ส (Russell-Saunders coupling) ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสนามแม่เหล็กที่เกิดจากการโคจรรอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอนและสปินของอิเล็กตรอน สำหรับการอธิบายโครงสร้างแบบละเอียด (fine structure) ของอะตอมต่างๆนั้นเลขควอนตัม n (principle quantum number) และ l (orbital angular momentum quantum number) ไม่เพียงพอสำหรับอธิบายแถบเส้นสเปกตรัมต่างๆ ดังนั้นซอมเมอร์ฟิลด์ (Sommerfield) จึงได้นำค่า J มาใช้ในการอธิบายโครงสร้างแบบละเอียด โดย J คือ เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ (total angular momentum quantum number) ซึ่งเกี่ยวข้องกับโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ของอะตอม $\vec{J}$ โดยที่

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2.2}$$

โมเมนตัมเชิงมุมรวม ($\vec{L}$) เกิดจากการรวมโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{l}$ ของอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด (valence electron) ทั้งหมดแบบเวกเตอร์ ซึ่งโมเมนตัมเชิงมุมรวมจะมีค่าเป็นจำนวนเต็ม เช่น ในกรณีของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด 2 ตัว แต่ละตัวมีโมเมนตัมเชิงมุม l_1 และ l_2 ตามลำดับ เมื่อโมเมนตัมเชิงมุมทั้งสองมารวมกันแบบเวกเตอร์จะได้

$$L = l_1+l_2,\ l_1+l_2\text{-}1,\ l_1+l_2\text{-}2,\ \ldots,\ |l_1\text{-}l_2| \tag{2.3}$$

ขนาดของโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{l}_1$ คือ $|\vec{l}_1| = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$ ขนาดของโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{l}_2$ คือ $|\vec{l}_1| = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$ และขนาดของโมเมนตัมเชิงมุมรวม $\vec{L}$ คือ $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นปิด (closed shell) จะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับค่า L เพราะระดับชั้นปิดมีค่าโมเมนตัมรวมเท่ากับศูนย์ เราจึงพิจารณาแค่อิเล็กตรอนวงนอกสุด ถ้าหาก $l_1 = 1$ และ $l_2 = 1$ แล้วจะได้ว่า $L = 3, 2, 1$

สำหรับค่าเลขควอนตัมของสปินของอะตอม S หาได้จากการนำสปินของอิเล็กตรอนในวงนอกสุดมารวมกันแบบเวกเตอร์ สำหรับกรณีของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด 2 ตัว ซึ่ง $s_1 = s_2 = 1/2$ ในหน่วยของเวกเตอร์ $\hbar$ สปินสามารถเรียงตัวกันได้ 2 แบบ คือ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1. ขนานไปในทิศทางเดียวกัน $\uparrow\uparrow$ หรือ $\downarrow\downarrow$ ซึ่งค่าสปินรวม S = $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$ = 1 และมีขนาดของสปินโมเมนตัม $\left|\vec{S}\right| = \sqrt{2}\hbar$

2. ขนาดแต่ไปในทิศทางตรงกันข้าม $\uparrow\downarrow$ หรือ $\downarrow\uparrow$ ซึ่งค่าสปินรวม S = $\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$ = 0 และมีขนาดของสปินโมเมนตัม $\left|\vec{S}\right| = 0$

ถ้าหากอิเล็กตรอนวงนอกสุดมี 3 ตัว เลขควอนตัมของสปินที่เป็นไปได้ คือ $S=\frac{3}{2}$ และ $S=\frac{1}{2}$ ซึ่งตรงกับการเรียงตัวของสปิน 2 แบบ คือ 1) $\uparrow\uparrow\uparrow$ หรือ $\downarrow\downarrow\downarrow$ และ 2) $\uparrow\downarrow\downarrow$ หรือ $\downarrow\uparrow\downarrow$ หรือ $\downarrow\downarrow\uparrow$ ตามลำดับ

โมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ของอิเล็กตรอนของอะตอม (total angular momentum) คือ: $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$

$$J = L+S\ ,\ L+S-1\ ,\ L+S-2,\ ...,\ \left|L-S\right| \tag{2.4}$$

โดยจะมีค่า J อยู่ทั้งหมด $(2S+1)$ สำหรับแต่ละ L ในกรณีที่ค่า L มีค่ามากกว่าค่า S และ $(2L+1)$ ถ้าค่า S มากกว่าค่า L และขนาดของโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์เท่ากับ $\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$

สำหรับกรณีของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด 2 ตัวและ มี $L=1$ ในขณะที่ $S=0$ และ 1 จะได้ว่า เมื่อ $S=0$ และ $L=1$ จะได้โมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ $J=1$ ในขณะที่ $S=1$ และ $L=1$ จะได้ $J = 2,1,0$

ในทางฟิสิกส์อะตอม จะใช้สัญลักษณ์เทอม (Term symbol) ในการบอกค่าโมเมนตัมเชิงมุมชนิดต่างๆ โดยสัญลักษณ์เทอมของการควบคู่แบบสปิน-ออร์บิท หรือ การควบคู่ (L,S) ประกอบด้วยค่าสำคัญ 3 ค่า คือ

1. เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม L โดยจะใช้ตัวอักษรพิมพ์ใหญ่ $S,P,D,F,G,H,...$ เป็นสัญลักษณ์แทนโมเมนตัมเชิงมุมรวม $L = 0,1,2,3,4,5,...$ ตามลำดับ

2. ค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสปินหรือมัลติพลิซิตีของสปินหรือจำนวนการแยกของเทอม (spin multiplicity) คือ $2S+1$

3. เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ J

สัญลักษณ์เทอมเขียนได้ว่า

$$^{2S+1}L_J$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ในกรณีที่ $S=0$, $L=1$ และ $J=1$ สัญลักษณ์เทอมเขียนได้เป็น ${}^1P_1$

และในกรณีที่ $S=1$, $L=1$ และ $J=2,1,0$ สัญลักษณ์เทอมเขียนได้เป็น ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ ตามลำดับ

ในบางครั้งอาจเขียนสัญลักษณ์เทอมได้เป็น $n\ell^{w\ 2S+1}L_J$ หรือ $n^{2S+1}L_J$ เมื่อ w คือ จำนวนของอิเล็กตรอนใน shell

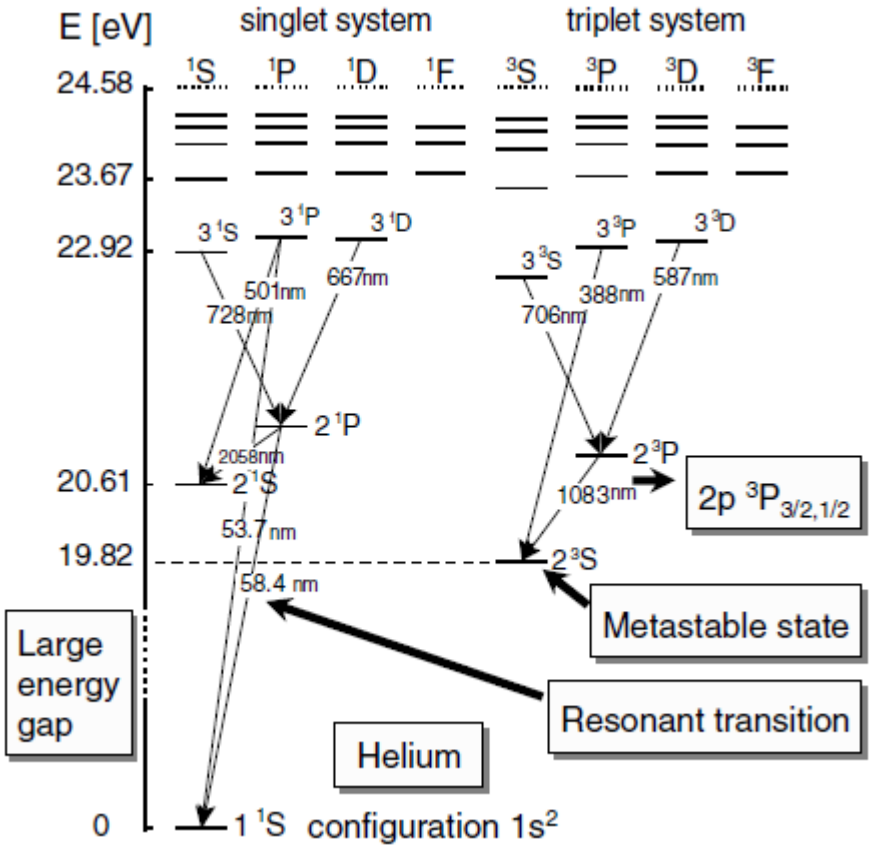
การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนต้องเป็นไปตามกฎการเลือก (selection rule) ถ้าหากระดับพลังงานเป็นการควบคู่แบบสปิน-ออร์บิทและเป็นการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานแบบไดโพลไฟฟ้าจะมีกฎการเลือกดังนี้

1.) $\Delta J = 0, \pm 1$

2.) $\Delta L = 0, \pm 1$ (2.5)

3.) $\Delta S = 0$

4.) การเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะที่ $J' = 0$ และสถานะ $J'' = 0$ ไม่สามารถเกิดขึ้นได้



รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างระดับพลังงานแบบละเอียดของอะตอม [27]

สำหรับสถานะกึ่งเสถียร (metastable state) นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมไม่สามารถกลับลงไปสู่สถานะพื้นผ่านการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานแบบไดโพลไฟฟ้าได้ ซึ่งทำให้ต้องอาศัยการเปลี่ยนแปลงแบบอื่นเพื่อให้อะตอมกลับไปยังสถานะพื้นซึ่งใช้เวลามากกว่าการสลายตัวแบบไดโพลไฟฟ้า

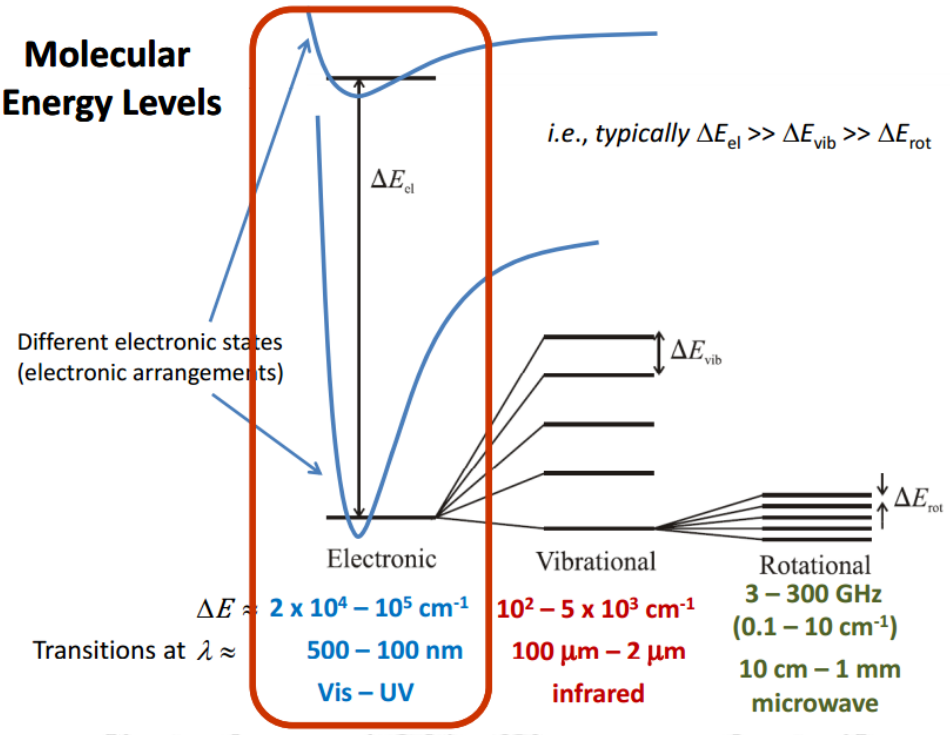
อะตอมที่มีระดับพลังงานเป็นการควบคู่แบบสปิน-ออร์บิทนั้น อันตรกิริยาระหว่างสปินของเวเลนซ์อิเล็กตรอนทุกตัว ($\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \ldots$) ที่กระต่อกันมีค่าสูงและอันตรกิริยาระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอนวงนอกสุดทุกตัว ($\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3, \ldots$) ที่กระทำต่อกันก็มีค่าสูงเช่นกัน เมื่อเทียบกับ อันตรกิริยาระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมและสปินของอิเล็กตรอนวงนอกสุดแต่ละตัว สำหรับอะตอมหนักบางตัว อันตรกิริยาระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมและสปินของเวเลนซ์อิเล็กตรอนวงนอกสุดแต่ละตัว มีค่าสูงกว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเมนตัมเชิงมุมของทุกตัวที่กระทำต่อกัน ดังนั้นสำหรับเวเลนซ์อิเล็กตรอนแต่ละตัว โมเมนตัมเชิงมุม l_i จะควบคู่กับสปิน s_i ของมันเอง ทำให้เกิดโมเมนตัมเชิงมุมรวม j_i จากนั้น j_i ของแต่ละตัวจะควบคู่กันทำให้เกิดเป็นโมเมนตัมรวมของทุกตัว J อันตรกิริยาแบบนี้เรียกว่าการควบคู่แบบ (j, j) ระดับพลังงานจำนวนมากของอะตอมต่างๆ สามารถจัดได้เป็นกลุ่มของการควบคู่ (L, S) หรือการควบคู่ (j, j) หรืออาจจะอยู่ในการควบคู่อื่นที่อยู่ระหว่างการควบคู่สองแบบนี้

สำหรับโมเลกุลนั้น การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของโมเลกุลสามารถเกิดได้ 3 แบบ คือ

1. การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition)
2. การเปลี่ยนแปลงการสั่นของพันธะของโมเลกุล (vibrational transition)
3. การเปลี่ยนแปลงการหมุนของโมเลกุล (rotational transition)

ระดับพลังงานรวมของโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าในหนึ่งชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนจะประกอบด้วยชั้นพลังงานการสั่นของพันธะของโมเลกุลหลายอันและในขณะเดียวกันในหนึ่งชั้นพลังงานของการสั่นของจะประกอบด้วยระดับชั้นพลังงานการหมุนของโมเลกุลหลายๆ ชั้นรวมกัน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.4 แสดงระดับชั้นพลังงานแบบละเอียดของโมเลกุล [28]

จากรูปด้านบนนี้จะเห็นได้ว่าพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic energy) นั้นมากกว่าพลังงานของการสั่นและการหมุน การประมาณ order of magnitude ของการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของโมเลกุล สามารถประมาณได้ว่า

$$\Delta E_{elec} \approx \Delta E_{vib} \times 10^{3} \approx \Delta E_{rot} \times 10^{6} \tag{2.6}$$

โดย คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่จะถูกดูดกลืนหรือถูกปลดปล่อยออกมาจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนนั้นจะอยู่ในช่วงของแสงที่ตามองเห็น (visible light) และรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) ซึ่งในการวัดทางสเปกโทรสโคปีที่ใช้กับพลาสมา โดยทั่วไปสามารถวัดได้ความละเอียดถึงแค่การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนนี้เท่านั้น

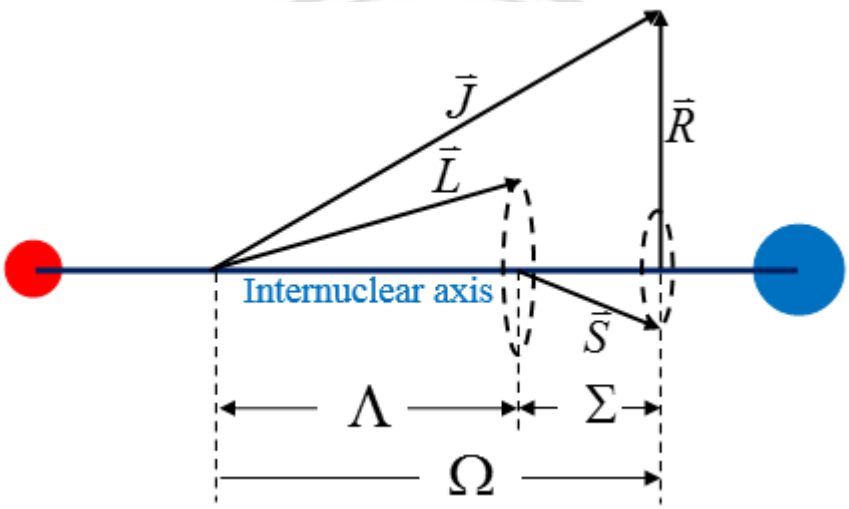
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จากการประมาณแบบ Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer Approximation) ทำให้สามารถประมาณได้ว่า พลังงานของอิเล็กตรอน พลังงานของการสั่นของโมเลกุลและพลังงานของการหมุนของโมเมกุลเป็นอิสระต่อกัน และสามารถเขียนได้ว่า

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \tag{2.7}$$

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \tag{2.8}$$

เมื่อพิจารณา Hund's coupling case (a) ซึ่งโมเมนตัมเชิงมุมของโมเลกุล (total electronic orbital angular momentum) $\vec{L}$ นั้นควบคู่กับแกน internuclear ของโมเลกุลโดยอันตรกิริยาแบบไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ในขณะเดียวกันการควบคู่แบบสปิน-ออร์บิท ของ $\vec{L}$ กับ $\vec{S}$ (electronic spin angular momentum) ทำให้ $\vec{S}$ หมุนควงรอบแกน internuclear เช่นกัน องค์ประกอบตามแนวแกน internuclear ของ $\vec{L}$ และ $\vec{S}$ ตามแนวแกน internuclear นั้นนิยามให้เป็น Λ และ Σ ตามลำดับ ในขณะเดียวกันการหมุนของโมเลกุลเชิงเส้น (linear molecules) ทำให้เกิด rotational angular momentum $\vec{R}$ ซึ่งมีแนวการหมุนตั้งฉากกับกับแกน internuclear axis ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.5 แสดงเวกเตอร์และเลขควอนตัมต่างๆของโมเลกุลอะตอมคู่

สำหรับเวกเตอร์ $\vec{\Omega}$ นิยามให้มีขนาดเท่ากับ $\Lambda+\Sigma$ และมีทิศทางชี้ไปตามแนวแกน internuclear การควบคู่ของระหว่าง $\vec{\Omega}$ กับ $\vec{R}$ ทำให้เกิดเป็นโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ $\vec{J}$ (total electronic angular momentum), $\vec{J}=\vec{\Omega}+\vec{R}$ สำหรับ case (a) นี้ การหมุนควงของ L และ S รอบแกน internuclear นั้นเร็วกว่าการหมุนของ Ω กับ R รอบ J อยู่มาก ในกรณีของ Hund's case (a) นี้ J, S, Σ, Λ และ Ω ถือเป็น good quantum numbers และทำให้เขียนสัญลักษณ์เทอมของโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule term symbols) โดยพิจาณาเฉพาะ unfilled shells (จาก Molecular Orbital Theory; MOT) ได้ดังนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

$$^{2S+1}\Lambda^{(+/-)}_{\Omega,(g/u)}$$

เมื่อ S คือ เลขควอนตัมสปินรวม (total spin quantum number)

Λ คือ องค์ประกอบของ $\vec{L}$ บนแนวแกน internuclear

Ω คือ องค์ประกอบของ $\vec{J}$ บนแนวแกน internuclear

g/u คือ parity

$+/-$ คือ reflection symmetry along an arbitrary plane containing the internuclear axis

ถ้ากำหนดให้แกน internuclear อยู่ในแนวแกน z และให้ λ เป็นค่าของโมเมนตัมเชิงมุมเชิงโมเลกุลรอบแกน internuclear (molecular orbital angular momentum) ซึ่งค่า λ นี้มีความคล้ายคลึงกับค่า m_l ของอะตอม นิยามให้ $\lambda \equiv |l_z|$ เมื่อ l_z เป็นองค์ประกอบของ orbital angular momentum ตามแนวแกน z ของอิเล็กตรอนใน unfilled shells หรือ open shell ของโมเลกุล

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า l_z และค่า λ ของแต่ละ l_z พร้อมสัญลักษณ์ของแต่ละ λ

l_z	λ	Symbol of λ
0	1	σ
±1	2	π
±2	3	δ
±3	4	ϕ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวมของอิเล็กตรอน คือ

$$L = \Sigma\ell, \Sigma\ell - 1, \Sigma\ell - 2, \ldots \tag{2.9}$$

องค์ประกอบของ L บนแกน z คือ โมเมนตัมเชิงมุมเชิงโมเลกุลลัพธ์ (total molecular orbital angular momentum) Λ โดย

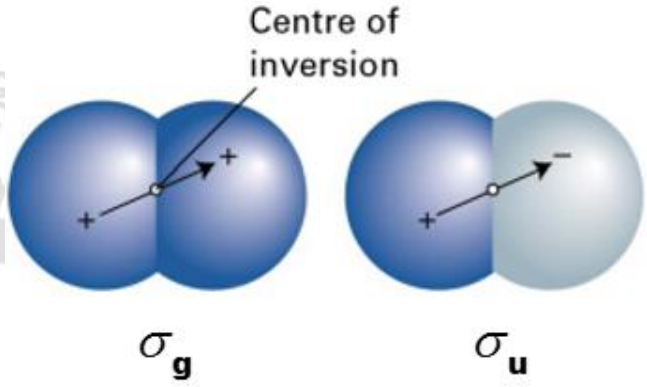
$$\Lambda = |\Sigma\lambda_i| \tag{2.10}$$

ตารางที่ 2.2 สัญลักษณ์ของแต่ละ Λ

Λ	**symbol**
0	Σ
1	Π
2	Δ
3	Φ

สำหรับโมเลกุลอะตอมคู่ธาตุเดี่ยว (homonuclear diatomic molecule) หรือโมเลกุลเชิงเส้นแบบสมมาตร (symmetric linear molecules) เช่น CO_2 จะมีการเพิ่มสัญลักษณ์เพื่อความสมมาตรการสะท้อนผ่านจุด inversion center หรือ parity โดยพิจารณาว่า หากกำหนดให้จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุล molecule center of mass เป็นจุดกำเนิดของพิกัดฉาก แล้วพิจารณาว่าหากเปลี่ยนตำแหน่งของอิเล็กตรอนจาก (x_i, y_i, z_i) เป็น $(-x_i, -y_i, -z_i)$ แล้ว ถ้าฟังก์ชันคลื่น (wavefunction) ที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลย จะเรียกว่า สมมาตรแบบ g (g symmetry) หรือ symmetric แต่ถ้าหากฟังก์ชันมีการเปลี่ยนเครื่องหมายจะเรียกว่า สมมาตรแบบ u (u symmetry) หรือ anti-symmetric และความสัมพันธ์ระหว่างสมมาตรทั้ง 2 แบบ ดังนี้

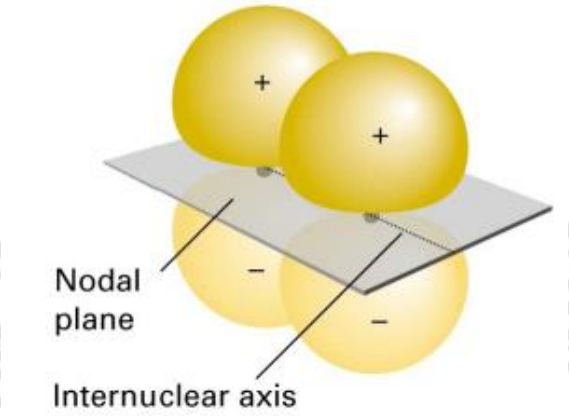
$$g \otimes g = g \;;\quad u \otimes u = g \quad ;\; g \otimes u = u \otimes g = u$$



รูปที่ 2.6 แสดง parity ของโมเลกุลอะตอมคู่ธาตุเดี่ยวและโมเลกุลเชิงเส้นแบบสมมาตร [28]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สำหรับเทอม Σ (Σ term) ได้มีการเพิ่มความสมมาตร $(+/-)$ ลงไปในสัญลักษณ์เทอมเพื่อแสดงการสะท้อนในระนาบสะท้อนที่อยู่บนแกน internuclear ถ้าฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมดไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลย จะใช้สัญลักษณ์ $+$ (symmetric) แต่ถ้าหากมีการเปลี่ยนเฉพาะเครื่องหมายโดยที่ค่า φ^2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลง จะใช้สัญลักษณ์ $-$ (antisymmetric)



รูปที่ 2.7 แสดงการสะท้อนของโมเลกุลอะตอมคู่บนระนาบสะท้อนที่อยู่บนแกน internuclear [28]

ยกตัวอย่างเช่น ถ้าโมเลกุลหนึ่ง มี π electron และ δ electron อยู่ในชั้น open shell เนื่องจาก π electron มี $\lambda=1$ และ σ electron มี $\lambda=2$ ดังนั้นโมเลกุลนี้จะมี $\Lambda=|1+2|,|1-2|=3,1$ นั่นหมายความว่าโมเลกุลนี้อยู่ในสถานะ Φ หรือ Π

ถ้า π electron และ δ electron นั้นมีสปินที่ขนานกันและไปในทิศทางเดียวกัน โมเลกุลนี้จะมีค่า $S=s_1+s_2=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$ มีค่า spin multiplicity $(2S+1)$ เท่ากับ 3 และเราสามารถเขียนสัญลักษณ์เทอมของโมเลกุลนี้ได้เป็น

$$^3\Phi,\ ^3\Pi$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แต่ถ้าหากอิเล็กตรอนทั้งสองตัวนี้มีสปินที่ขนานกันแต่มีทิศทางตรงกันข้าม ค่าสปินรวม $S=s_1+s_2=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$ และค่า spin multiplicity เท่ากับ 1 และเขียนสัญลักษณ์เทอมได้เป็น

$$^1\Phi,\ ^1\Pi$$

การควบคู่ของ $\vec{S}$ กับแกน internuclear นั้นเกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง $\vec{S}$ กับสนามแม่เหล็กที่มีทิศตามแนวแกน internuclear ซึ่งเกิดจากการโคจรของอิเล็กตรอนรอบแกนนี้ องค์ประกอบของ S ตามแนวแกน internuclear คือ Σ ซึ่งเลขควอนตัมตัวนี้มีความคล้ายคลึงกับเลขควอนตัม M_s ในกรณีของอะตอม โดยเลขควอนตัม Σ มีค่าเท่ากับ

$$\Sigma = S, S-1, S-2, ..., -S \tag{2.11}$$

และองค์ประกอบตามแนวแกน internuclear ของค่าโมเมนตัมรวม J คือ เลขควอนตัม Ω โดย

$$\Omega = \left|\Lambda + \Sigma\right| \tag{2.12}$$

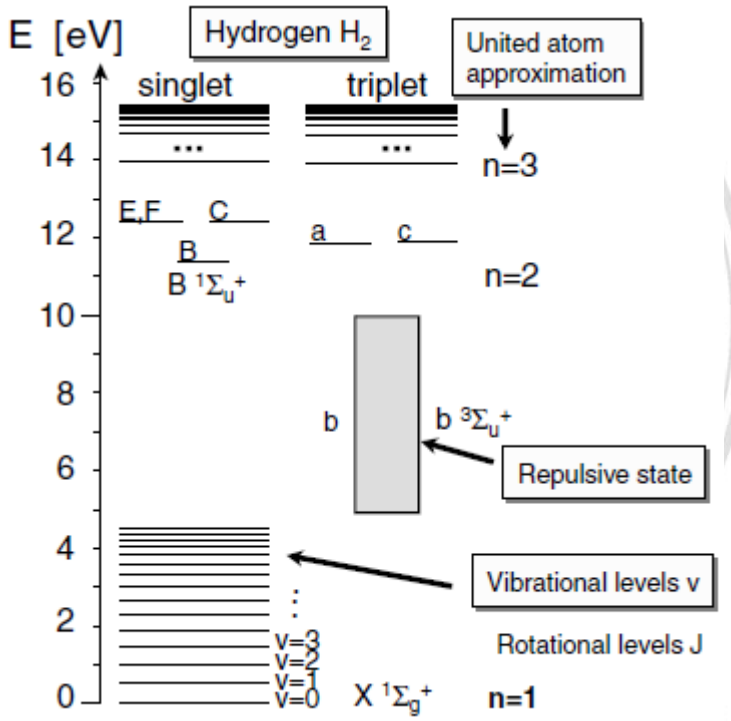
สำหรับเทอม $^3\Pi$ ซึ่งมีค่า $\Lambda = 1$ ในขณะที่ $S = 1$ ซึ่งจะได้ว่า $\Sigma = -1, 0, 1$ ทำให้สุดท้ายจะได้ว่า $\Omega = 2, 1, 0$ และทำให้เขียนสัญลักษณ์เทอมได้ว่าเป็น $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$

สัญลักษณ์เทอมสำหรับโมเลกุลแบบ completely filled shells เช่น โมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) ซึ่งอิเล็กตรอนทั้งสองตัวอยู่ในออร์บิทัล $(1s\sigma_g)^2$ จากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli's principle) ทำให้สปินของอิเล็กตรอนทั้งสองตัวนี้รวมได้ $S = 0$ และเนื่องจากอิเล็กตรอนทั้งสองตัวนี้เป็น σ electrons ดังนั้น $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ ทำให้ได้ $\Lambda = 0$ ซึ่งเขียนเป็นสัญลักษณ์เทอมได้เป็น $^1\Sigma$ (sigma term) เนื่องจาก $S = 0$ ส่งผลให้ $\Sigma = 0$ ทำให้ $\Omega = \Lambda + \Sigma = 0$ นอกจากนี้โมเลกุลนี้เป็น homonuclear diatomic molecule ทำให้ต้องเพิ่มสัญลักษณ์ของ parity (g/u) ลงไปในสัญลักษณ์เทอม อิเล็กตรอนทั้งสองตัวนี้อยู่ในออร์บิทัลที่มีสมมาตรแบบ g เหมือนกัน ทำให้ $g \otimes g = g$ และสำหรับโมเลกุลไฮโดรเจนที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) นั้นฟังก์ชันคลื่นเป็นแบบมีสมมาตร ทำให้สุดท้ายแล้วสัญลักษณ์เทอมของ H_2 เขียนได้เป็น $^1\Sigma_g^+$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University

บ่อยครั้งในการเขียนสัญลักษณ์เทอมของโมเลกุลจะมีการเพิ่มตัวอักษรภาษาอังกฤษไว้ข้างหน้าสัญลักษณ์เทอมที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยสำหรับสถานะพื้นจะมีการเพิ่มตัวอักษร X ไว้ข้างหน้าเทอมปกติ เช่น สถานะพื้นของไฮดรอกซิล (OH) จะเขียนสัญลักษณ์เทอมเป็น $X\,^2\Pi$ หรือในกรณีของโมเลกุลไฮโดรเจน สถานะพื้นมีสัญลักษณ์เทอมเป็น $X\,^2\Sigma_g^+$ เป็นต้น สำหรับสถานะกระตุ้นใดๆ ที่มีค่า multiplicity $(2S+1)$ หรือ มีค่าสปินรวม S เดียวกันกับสถานะพื้นจะมีการระบุตัวอักษรพิมพ์ใหญ่ A,B,C,... หน้าเทอมปกติ จากสถานะที่มีพลังงานต่ำไปสูง แต่หากสถานะกระตุ้นนั้นๆ มีค่า multiplicity แตกต่างไปจากสถานะพื้นก็จะมีการระบุอักษรพิมพ์เล็ก a,b,c,... แทน นอกจากนี้ในการเขียนสมการการเปลี่ยนสถานะของโมเลกุลนั้นยังมีการระบุระดับพลังงานของการสั่นของพันธะ

ต่อท้ายสัญลักษณ์เทอมด้วย เช่น การเปลี่ยนสถานะของอนุมูลไฮดรอกซิลจากสถานะกระตุ้น $A^2\Sigma^+,(\upsilon=0)$ ไปสถานะพื้น $X^2\Pi,(\upsilon=0)$ ให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 308 nm โดยเทอมที่อยู่ในวงเล็บ $(\upsilon=0,1,2,3,...)$ บ่งบอกถึง ระดับพลังงานการสั่นของพันธะของโมเลกุลก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ในกรณีนี้เดิมทีโมเลกุลอยู่ในระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ $A^2\Sigma^+$ และพันธะของโมเลกุลอยู่ในระดับพลังงานการสั่นที่ $\upsilon=0$ ก่อนที่จะปลดปล่อยพลังงานออกมาแล้วโมเลกุลกลับมาอยู่ที่สถานะพื้นที่ระดับพลังงานการสั่นของพันธะที่ $\upsilon=0$ ในระดับพลังงานของอิเล็กตรอน $X^2\Pi$.



รูปที่ 2.8 แสดงตัวอย่างระดับพลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ [27]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

กฎการเลือกสำหรับโมเลกุล (molecular electronic selection rule) ในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) แบบ Transition dipole moment

1.) $\Delta\Lambda=0,\pm1$ เช่น การเปลี่ยนแปลงสถานะระหว่าง $\Sigma\leftrightarrow\Sigma,\Pi\leftrightarrow\Sigma,\Delta\leftrightarrow\Pi$ สามารถเกิดขึ้นได้ แต่การเปลี่ยนแปลงระหว่าง $\Delta\leftrightarrow\Sigma$ หรือ $\Phi\leftrightarrow\Pi$ ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ใน Transition dipole moment

2.) $\Delta S=0$ คือ การเปลี่ยนสถานะระหว่างสองสถานะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลง multiplicity

3.) $\Delta\Sigma=0,\Delta\Omega=0,\pm1$ สำหรับการเปลี่ยนแปลงระหว่าง multiplet components

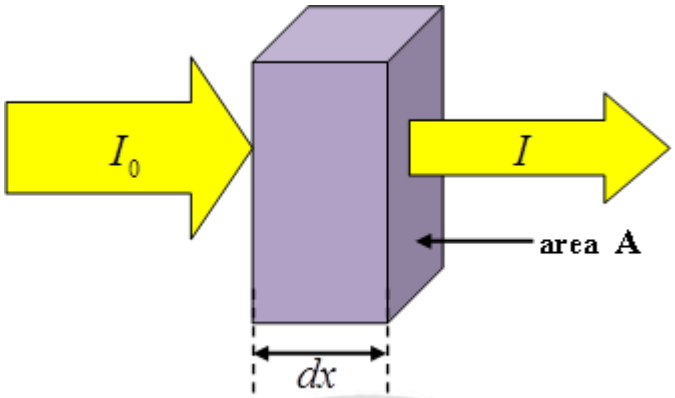
4.) สำหรับการเปลี่ยนแปลงระหว่างสถานะ Σ กับสถานะ Σ การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้เฉพาะ $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ และ $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ เท่านั้น

5.) ระหว่างเปลี่ยนแปลงสถานะ parity ต้องเปลี่ยนแปลง คือ การเปลี่ยนแปลงสถานะจะเกิดขึ้นได้ $g \rightarrow u$ หรือ $u \rightarrow g$ เท่านั้น เช่น $\Sigma_u^+ \leftrightarrow \Sigma_g^+$ หรือ $\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$ ส่วนการเปลี่ยนแปลงระหว่างสองสถานะที่มี parity เหมือนกันจะเกิดขึ้นไม่ได้ เช่น $\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_u^-$ หรือ $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_g^+$ เป็นต้น

2.3 กฎการดูดกลืนของเบียร์-แลมเบิร์ท (Beer-Lambert Law of Absorption)

ในการหาความหนาแน่นของอะตอมหรือโมเลกุลต่างๆในพลาสมานั้น อาศัยหลักการจากกฎของเบียร์-แลมเบิร์ท เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลนั้นเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่างเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิดก่อนผ่านเข้าไปในพลาสมาที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ท ซึ่งค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง โดยถ้าอนุภาคนั้นมีภาคตัดขวางของการดูดกลืนแสง (absorption cross section) σ ซึ่งเป็นพื้นที่ยังผล (effective area) ของอะตอมหรือโมเลกุลที่ใช้อธิบายความน่าจะเป็นที่แสงจะถูกดูดกลืนโดยอนุภาค อาจจะมีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่าภาคตัดขวางจริงของอนุภาค (geometric cross section) ซึ่งค่านี้จะแปรผันตามค่าความยาวคลื่นของแสง (λ) หรือกล่าวได้อีกว่า ค่า σ ก็คือพื้นที่ยังผลของอะตอมหรือโมเลกุลที่ปรากฏให้โฟตอนที่มีความถี่ f เห็นนั่นเอง โดยถ้าความถี่ของโฟตอนนี้มีค่าแตกต่างจากค่าความถี่สั่นพ้อง (resonant frequency) ของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลมาก ๆ โฟตอนตัวนี้จะเห็นอนุภาคเหล่านี้มี $\sigma \approx 0$ ในขณะที่ถ้าหากโฟตอนตัวนี้มีความถี่ตรงกับความถี่สั่นพ้องของอิเล็กตรอนในอนุภาคนั้นๆ โฟตอนจะเห็นอนุภาคนี้มีพื้นที่ภาคตัดขวางมากที่สุด ค่า permittivity (ε) รูปร่าง (shape) และขนาด (size) ของอนุภาค เมื่อพิจารณาแสงความเข้ม I_0 ตกกระทบบนกลุ่มอนุภาคพื้นที่ A (cm^2) และความหนา dx (cm) และมีความหนาแน่น (density) หรือความเข้มข้น (concentration) ของอะตอมหรือโมเลกุล C ในหน่วย cm^{-3}

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 2.9 แสดงปริมาตรของกลุ่มอนุภาคที่ถูกแสงความเข้ม I_0 ตกกระทบ

จะได้ว่า จำนวนของอนุภาคที่ดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับ $CAdx$ และพื้นที่ยังผลทั้งหมดที่มีอนุภาคปรากฏอยู่ คือ $\sigma CAdx$ ดังนั้นความน่าจะเป็นที่แสงจะถูกดูดกลืนโดยระนาบอนุภาคหนา dx คือ

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma CA}{A} dx \tag{2.13}$$

เมื่อ dI คือ ความเข้มแสงที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านระนาบอนุภาคหนา dx

$$\begin{aligned} \int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} &= -\int_0^x \sigma C dx \\ \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) &= -\sigma C x \\ I &= I_0 e^{-\sigma C x} \end{aligned} \tag{2.14}$$

จากสมการนี้จะเห็นได้ว่า ความเข้มแสงจะมีการลดลงแบบเอ็กซ์โปรเนนเชียล (exponential) เมื่อเข้าลึกไปในกลุ่มอนุภาค และเนื่องจาก σ เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น (λ) นั่นคือ $\sigma = \sigma(\lambda)$ ดังนั้นกฎของเบียร์-แลมเบิร์ทจึงเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่นด้วย

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda) C x} \tag{2.15}$$

สำหรับการความหนาแน่นของอนุมูลในพลาสมานั้น เนื่องจากพลาสมามีการเปล่งแสงออกมาด้วย ดังนั้นในการหาค่าความหนาแน่นของอนุมูลในพลาสมาจากกฎของเบียร์-แลมเบิร์ท จึงหาได้จาก [15,29]

$$C = \frac{1}{\sigma \cdot x} \ln\left(\frac{I^s}{I^{t+p} - I^p}\right) \tag{2.16}$$

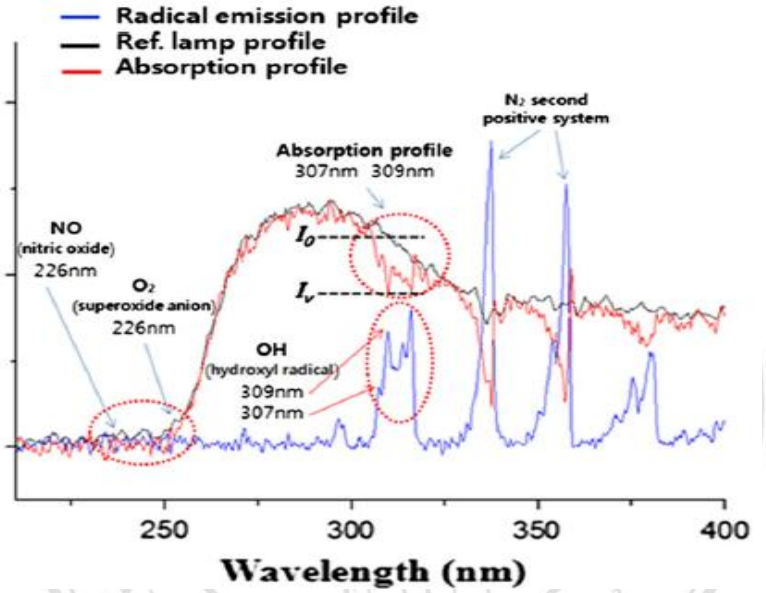
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อ I^s คือ ความเข้มของแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยทำการวัดเมื่อยังไม่มีการผลิตพลาสมา

I^p คือ ความเข้มแสงของพลาสมา ทำการวัดเมื่อปิดแหล่งกำเนิดแสง

I^{t+p} คือ ความเข้มแสงทั้งหมดซึ่งทำการวัดขณะที่มีการเปิดแหล่งกำเนิดแสงและผลิตพลาสมา

ตัวอย่างโปรไฟล์การดูดกลืนแสงยูวีของอนุมูลไนตริกออกไซด์และอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งทำการทดลองโดย Kim และคณะ [15] แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงโปรไฟล์การดูดกลืนแสงยูวีของอนุมูลไนตริกออกไซด์และอนุมูลไฮดรอกซิล [15]

2.4 อนุมูลไฮดรอกซิล

การเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical; OH) ในพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศมีนั้นเกิดจากการที่ไอน้ำในอากาศถูกชนให้แตกตัวโดยอิเล็กตรอนอิสระดังสมการที่ 2.17 หรือการถูกชนโดยสปีชีร์ที่มีช่วงชีวิตนาน (long lived species) [30] โดยเฉพาะถ้าหากใช้ก๊าซอาร์กอน (argon; Ar) ในการผลิตพลาสมานั้น อาร์กอนที่อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (Ar metastable; Ar^m) นั้นทำหน้าที่ในการชนกับไอน้ำแล้วทำให้เกิดอนุมูล OH ดังแสดงในสมการที่ 2.18 [31–33]

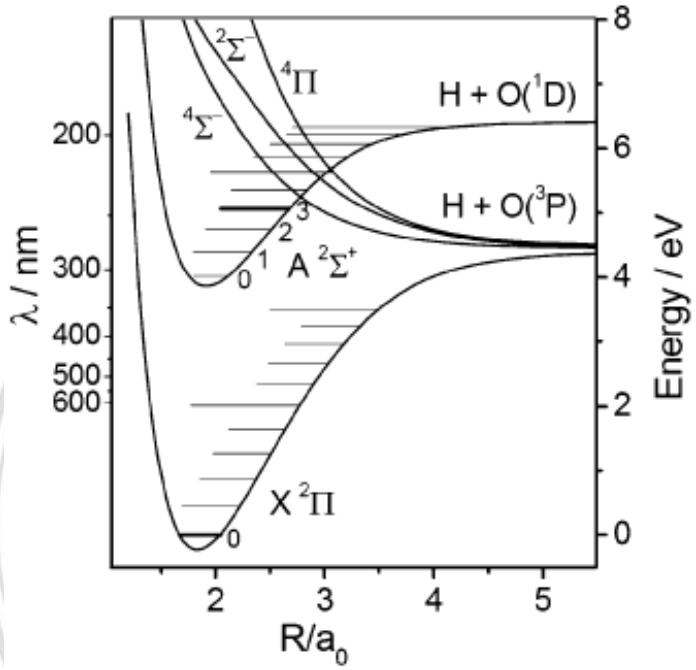
$$e^- + H_2O \rightarrow OH + H + e^-, k_1 = 2\times10^{-18\sim-16} m^3 s^{-1} \qquad (2.17)$$

$$Ar^m + H_2O \rightarrow OH + H + Ar,\ k_2 = 4.5\times10^{-16} m^3 s^{-1} \qquad (2.18)$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สำหรับการใช้แสงยูวีทำให้น้ำแตกตัวนั้น ต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 184.9 nm ในการทำให้ไอน้ำแตกตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลที่อยู่ในสถานะพื้น ดังสมการที่ 2.19 [34]

$$H_2O + h\nu(184.9nm) \rightarrow H + OH\left(X\,^2\Pi, \upsilon = 0\right) \tag{2.19}$$



รูปที่ 2.11 แสดงระดับชั้นพลังงานของโมเลกุลไฮดรอกซิล (OH) [35]

2.5 อนุมูลไนตริกออกไซด์

ไนตริกออกไซด์ (Nitric oxide; NO) หรือไนโตรเจนออกไซด์ หรือไนโตรเจนมอนอกไซด์ เป็นโมเลกุลที่มีสูตรทางเคมีเป็น NO เป็นอนุมูลอิสระที่อยู่ในรูปของก๊าซ สำหรับอนุมูลไนตริกออกไซด์ในพลาสมาเย็นความดันบรรยากาศนั้นโดยส่วนใหญ่เกิดจากการที่ก๊าซไนโตรเจนในบรรยากาศถูกชนโดยสปีชีส์ที่มีช่วงชีวิตนาน การชนกันระหว่างไนโตรเจนไดออกไซด์กับอะตอมออกซิเจนในสถานะกึ่งเสถียร และอะตอมไนโตรเจนชนเข้ากับก๊าซออกซิเจนในบรรยากาศ ดังแสดงสมการที่ 2.30 ถึง 2.32 ตามลำดับ [20,36]

$$N_2(A) + O \rightarrow NO + N(^2D) \tag{2.30}$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \tag{2.31}$$

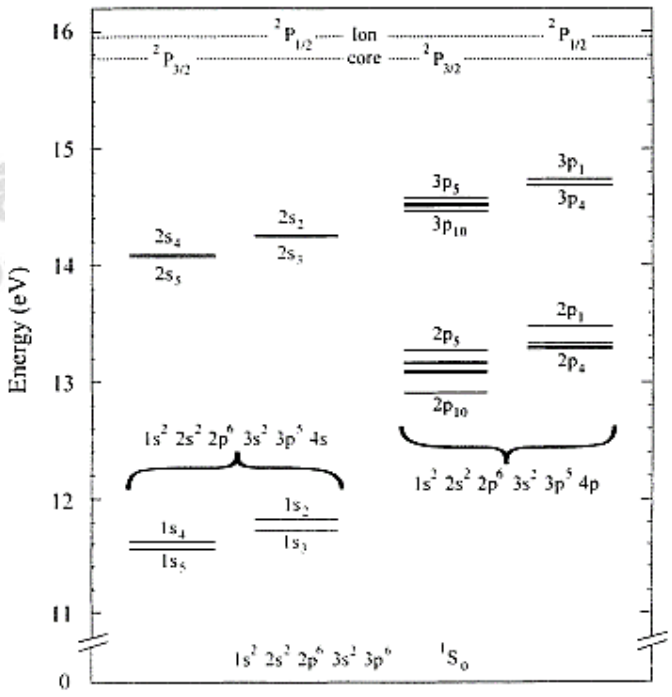
$$N + O_2 \rightarrow NO + O \tag{2.32}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ซึ่งถ้าหากพิจารณาในระดับ longer time scales แล้วกระบวนการที่เด่นชัดที่สุด (dominate) ในการทำให้เกิด NO คือ ปฏิกิริยาในสมการที่ 2.31 [36]

2.6 อาร์กอน (Argon; Ar)

อาร์กอน(Argon) ใช้สัญลักษณ์เป็น Ar มีเลขอะตอม 18 เมื่ออยู่ในอุณหภูมิห้องจะมีสถานะเป็นก๊าซและจัดเป็นก๊าซเฉื่อย สำหรับ Ar I (neutral atom) สถานะพื้นมีการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electronic configuration) เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ หรือ $[Ne]3s^2 3p^6$ สัญลักษณ์เทอมของสถานะพื้น คือ $^1S_0$ สำหรับสถานะกระตุ้น 4 สถานะแรกที่มีพลังงานต่ำที่สุด (four lowest-lying excited levels) มีการจัดเรียนอิเล็กตรอนแบบ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s$ หรือ $3p^5 4s$ และถูกเรียกว่า ระดับ $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$ และ $1s_5$ ตามการเขียนสัญลักษณ์แบบพาสเซน (Paschen's notation) สำหรับอะตอมอาร์กอนที่อยู่ในสถานะ $J=0$ $1s_3$ $\left(^3P_0\right)$ และสถานะ $J=2$ $1s_5$ $\left(^3P_2\right)$ เป็นอาร์กอนสถานะกึ่งเสถียร (Ar metastable; Ar^m) ทั้งคู่ โดย $J=0$ $1s_3\left(^3P_0\right)$ มีเวลาชีวิต (lifetime) มากกว่า 1.3 วินาที และ $J=2$ $1s_5\left(^3P_2\right)$ มีเวลาชีวิต 38 วินาที สำหรับ สถานะ $1s_2$ และ $1s_4$ ต่างก็มี $J=1$ เหมือนกัน ซึ่งทั้งสองสถานะนี้จะมีการสลายตัว (spontaneously decay) ให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาแล้วกลับลงมาสู่สถานะพื้น โดยมีเวลาชีวิตเป็น 2.0 และ 8.4 นาโนวินาที ตามลำดับ [37] ข้อมูลของสเปกตรัมที่เกิดจากอะตอมอาร์กอนในสถานะกึ่งเสถียรได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.12 แสดงระดับพลังงานแบบละเอียดของอะตอมอาร์กอน [38]

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลของสเปกตรัมที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอะตอมอาร์กอนในสถานะกึ่งเสถียร

Lower level	Wavelength	Transition	Aij (s^{-1})	Reference
$1s_5$ ($^3P_2$)	696.54	$2p_2 \rightarrow 1s_5$	6.39×10^6	[39,40]
	706.72	$2p_3 \rightarrow 1s_5$	3.80×10^6	[39,40]
	714.70	$2p_4 \rightarrow 1s_5$	6.25×10^5	[40,41]
	772.37	$2p_7 \rightarrow 1s_5$	5.18×10^6	[40,41]
	763.51	$2p_6 \rightarrow 1s_5$	2.45×10^7	[37,40,42]
	801.48	$2p_8 \rightarrow 1s_5$	9.28×10^6	[40,42,43]
	811.53	$2p_9 \rightarrow 1s_5$	3.31×10^7	[39,40,42]
$1s_3$ ($^3P_0$)	772.42	$2p_2 \rightarrow 1s_3$	1.17×10^7	[40,41]
	794.81	$2p_4 \rightarrow 1s_3$	1.86×10^7	[37,39,40,42]

การเกิดอาร์กอนสถานะกึ่งเสถียรในพลาสมานั้น มีกลไกการเกิดหลักอยู่ 3 กระบวนการ ดังต่อไปนี้ [44–46]

(1) Electron-impact excitation;

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^m + e^- \tag{2.32}$$

(2) Ion-(atom-) impact excitation;

$$Ar + Ar^+(Ar) \rightarrow Ar^m + Ar^+(Ar) \tag{2.33}$$

(3) Electron-ion radiative recombination;

$$Ar^+ + e^- \rightarrow Ar^m + h\nu \tag{2.34}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved