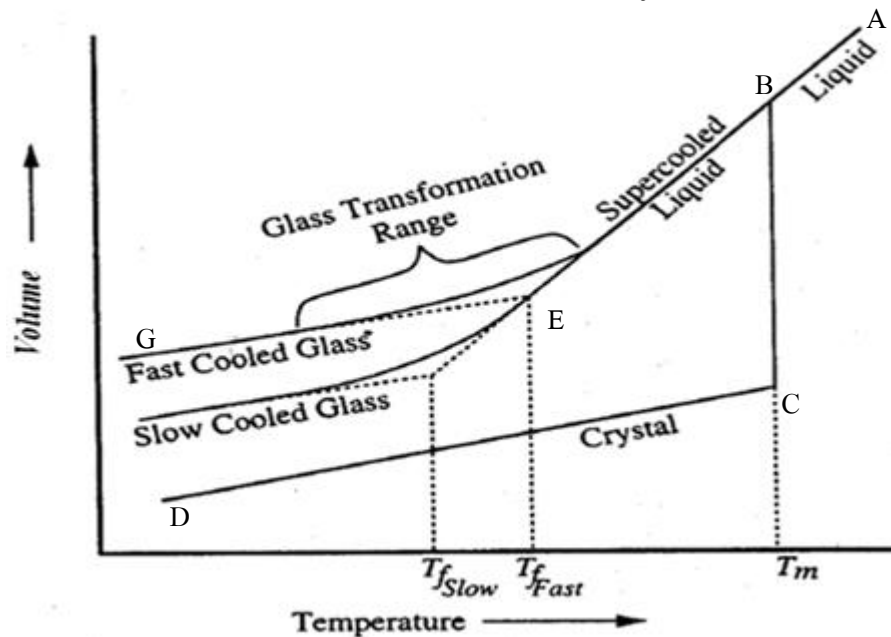


บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ [2, 9-11]

มนุษย์ในสมัยโบราณได้ค้นพบชิ้นส่วนแก้วที่เกิดจากภูเขาไฟระเบิดและนำมาใช้ทำเป็นเครื่องมือ และเครื่องใช้ต่างๆ โดยต่อมาได้รู้จักการทำแก้วขึ้นใช้เองเป็นครั้งแรกในแถบตะวันออกกลางเมื่อประมาณ 4,000 ปีก่อน โดยชาวอียิปต์และซีเรีย ได้เริ่มทำลูกปัดแก้ว (glass beads) เครื่องประดับอาภรณ์ (ornaments) และขวดเล็กๆ ชาวโรมันได้นำช่างทำแก้วจากอียิปต์ไปยังอิตาลีเมื่อประมาณ 100 ปีก่อนคริสตกาล ต่อมาในราวปี ค.ศ.500 ได้มีการประดิษฐ์หลอดเป่าแก้ว (blow tube) หลังจากอารยธรรมของอาณาจักรโรมันเสื่อมสลายลง การทำแก้วหลายแห่งในยุโรปได้สลายตัวตามไปด้วย ในสมัยกลางแก้วได้ถูกนำกลับมาใช้ในการตกแต่งประดับประดาในโบสถ์ต่างๆ โดยการทำเป็นโมเสกส์ (mosaics) และแก้วสี (stained glass) นำมาปะติดรวมกันเป็นรูปภาพตามเรื่องราวจากคัมภีร์ศาสนาคริสต์ ในสมัยนั้นแก้วชนิดที่ดีที่สุดสำหรับการประดับหน้าต่างโบสถ์ เป็นแก้วที่ทำมาจากแคว้นนอร์มันดีและลอเรน (Normandy and Lorraine) แหล่งศูนย์กลางการทำแก้วค่อยๆ เคลื่อนย้ายมาอยู่ที่เวนิสเป็นลำดับ เป็นเวลานานนับศตวรรษที่ชาวเวนิสได้พัฒนาแบบการตกแต่งประดับประดาแก้วที่เป็นของตนเอง มีการใช้แก้วสีใหม่ๆ และกระจกเงา แก้วของชาวเวนิสเป็นที่ยอมรับว่าเป็นแก้วชนิดที่ดีที่สุดในโลกติดต่อกันเป็นเวลา 300-400 ปี จนถึงศตวรรษที่ 17 การทำแก้วของชาวเวนิสได้เริ่มแพร่เข้าสู่ยุโรปตอนเหนือ และในระหว่างศตวรรษนี้เองที่โบฮีเมีย ฝรั่งเศส และเนเธอร์แลนด์ สามารถผลิตแก้วที่มีความสวยงามมากมาย ฝรั่งเศสได้พัฒนาการทำแก้วแผ่นเรียบแบบ plate glass ส่วนอังกฤษค้นพบวิธีการทำแก้วผสมตะกั่ว (lead glass) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้ว เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ได้ โดยคุณสมบัติของแก้วคือวัสดุคล้ายกับของแข็ง มีความหนาแน่น สมบัติทางกล และสมบัติทางความร้อนเหมือนวัสดุที่ไม่เป็นผลึก แต่แก้วมีจุดหลอมเหลวกว้าง และเมื่อได้รับแรงหรือมีความเครียดภายใน มีแนวการแตกหักที่ไม่ชัดเจน นอกจากนี้แล้วสมบัติของแก้วยังไม่ขึ้นกับทิศทาง (isotropic) คล้ายกับของเหลว โดยเฉพาะสมบัติทางกายภาพ เพราะมีการจัดเรียงอะตอมแบบสุ่ม นักวิทยาศาสตร์ได้ให้คำนิยามของแก้วตามมาตรฐาน The American Society for Testing and Materials (ASTM) ไว้ว่า “แก้ว คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ได้เป็นของแข็งที่ปราศจากผลึก” แก้วมีคุณสมบัติที่เด่นชัดอย่างหนึ่ง คือ ความโปร่งใส เนื่องจากแก้วปราศจากขอบของเกรน (grain boundary) และสิ่งแปลกปลอม (inclusion) ที่เป็นสาเหตุของการกระเจิงของแสง (scattering of light) การกระเจิงแสงของแก้วแสดงให้เห็นว่าแก้วแตกต่างจากเซรามิก ทั้งนี้เพราะเซรามิกโดยทั่วไปมีขอบเกรนและรูพรุน จึงทำให้เซรามิกทึบแสง ถึงแม้ว่าเซรามิกส่วนใหญ่จะมีความเป็นฉนวนเหมือนกับแก้วซึ่งมีค่าของช่องว่างพลังงาน (energy gap) ระหว่างแถบการนำ (conduction band) และแถบวาเลนซ์ (valence

band) ที่มากกว่า 1 อิเล็กตรอน โวลต์ก็ตาม แก้วและเซรามิกส์มีลักษณะที่เหมือนกัน คือ ประกอบขึ้นจากสารอนินทรีย์เหมือนกัน และต้องผ่านการอบที่อุณหภูมิสูง แต่มีลักษณะที่แตกต่างกัน^A คือ แก้วต้องอาศัยการหลอมตัวก่อนที่จะขึ้นรูป ในขณะที่เซรามิกส์ต้องขึ้นรูปก่อน และแก้วมีการแข็งตัวโดยไม่มี การเกิดผลึก ผลึกภัณฑ์แก้วที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เช่น กระจกแผ่น ซึ่งเป็นวัสดุที่ใช้ ตกแต่งอาคารและทำเครื่องใช้ต่างๆ การผลิตกระจกแผ่นอาจทำได้โดยการดึงและรีดน้ำแก้วที่มีความหนืดเหมาะสมต่อการขึ้นรูปอย่างต่อเนื่องไปตามแนวราบ แล้วให้กระจกแผ่นผ่านไปยังเตา ปรับสภาพเนื้อแก้วเพื่อให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ และผ่านไปยังเครื่องขัด จะได้กระจกแผ่นที่มีผิวเรียบไม่เป็นคลื่น มีความหนาสม่ำเสมอตลอดทั้งแผ่น คุณภาพของกระจกแผ่นจึงขึ้นอยู่กับกระบวนการทำให้เป็นแผ่น กระจกแผ่นที่ได้ มีการนำไปแปรรูปเพื่อใช้ประโยชน์ตามสมบัติและลักษณะงานที่แตกต่างกัน เช่น กระจกเงา กระจกสะท้อนแสง กระจกนิรภัย กระจกฉนวน กระจกเสริมลวดและกระจกกันกระสุน นอกจากนี้แก้วยังสามารถนำไปใช้งานได้ครอบคลุมตามแขนงต่างๆ เช่น ทางด้านวิทยาศาสตร์ อุตสาหกรรม สถาปัตยกรรม โทรคมนาคม วิศวกรรมศาสตร์ ตลอดจนอาคารบ้านเรือน โดยผลึกภัณฑ์ที่เกิดจากแก้วได้จากการหลอมของแข็งที่เป็นผลึกที่อุณหภูมิสูง และเมื่อทำให้เย็นตัวลง อะตอมของแก้วจะถูกล็อกให้อยู่ในสถานะแบบไม่มีระเบียบ หรือแบบสุ่มก่อนที่อะตอมเรียงตัวกัน อย่างเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal arrangement) นอกจากนี้แก้วยังมีพฤติกรรมไม่ขึ้นอยู่กับเวลา คือ พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation behavior) ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า บริเวณการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation region) จากลักษณะของการเกิดแก้วแสดงได้ด้วยแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตร แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์อุณหภูมิกับปริมาตรในการเปลี่ยนแปลงสถานะของแก้วจากของเหลวเป็นของแข็ง [12]

แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตรซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงสถานะของเหลว แก้ว และผลึก ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เมื่อของเหลว ณ จุด A ถูกทำให้เย็นตัวลง ปริมาตรของของเหลวนั้นจะลดลงตามแนว AB ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจาก normal thermal contraction และ configuration contraction อัตราการเย็นตัวของของเหลวจากจุด A ดังกล่าวจะมีอิทธิพลต่อการเกิดเป็นผลึกหรือเป็นแก้ว ถ้าหากว่าอัตราการเย็นตัวของของเหลวเป็นไปอย่างช้าๆ ภายในของเหลวจะเกิดนิวเคลียส ซึ่งจะนำไปสู่กระบวนการตกผลึกที่จุดเยือกแข็งอุณหภูมิ T_m ซึ่งขนาดนั้นปริมาตรของของเหลวจะลดลงอย่างฉับพลันตามแนว BC โดยกลายสถานะเป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ และยังคงมีการลดลงปริมาตรของของแข็งอย่างต่อเนื่องตามแนว CD โดยการลดลงของปริมาตรตามแนว CD ดังกล่าว เกิดจาก normal contraction เท่านั้น แต่หากอัตราการเย็นตัวของของเหลวจากจุด A เป็นไปอย่างรวดเร็วจะไม่เกิดกระบวนการตกผลึกที่ T_m แต่ปริมาตรของของเหลวจะลดลงอย่างต่อเนื่องไปตามแนว BE (ของเหลวในช่วง BE จะถูกเรียกว่า supercooled liquid เนื่องจากยังมีสภาพเป็นของเหลวอยู่ได้ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง) จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ T_g (glass transformation temperature) ที่จุด E ณ ตำแหน่ง E จะไม่เกิด configuration contraction อีกต่อไป และ supercooled liquid จะกลายสภาพไปอยู่ในสถานะแก้วที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g อย่างไรก็ตามถ้าลดอุณหภูมิต่อไปอย่างต่อเนื่อง ปริมาตรของแก้วจะลดลงไปตามแนว EG ด้วยสาเหตุเช่นเดียวกันกับที่เกิดตามแนว CD

2.1.1 สารประกอบออกไซด์ในแก้ว [2]

- ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นโครงข่ายของแก้ว เนื่องจากมีอุณหภูมิหลอมเหลวสูง ทนต่อความร้อนและสารเคมี
- โบรอนออกไซด์ (B_2O_3) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นโครงร่างของแก้วเช่นเดียวกับซิลิกอนไดออกไซด์ โดยจะมีความคงทนต่อความเป็นกรด-ด่าง และทนต่อความร้อน ซึ่งจะทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนลดลง
- แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) จะช่วยในการขึ้นรูป ทำให้แก้วคงตัวเร็วขึ้นเมื่อเย็นลง และเพิ่มความทนต่อสารเคมี แก้วที่มีปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ มากกว่า แคลเซียมออกไซด์จะทำให้การตกผลึกเป็นไปอย่างช้าๆ ส่งผลให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม
- โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ช่วยให้การตกผลึกเป็นไปอย่างช้าๆ ทำให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม
- โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) ช่วยลดอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว แต่ถ้ามีปริมาณ โซเดียมออกไซด์สูงมากจนเกินไปจะสามารถละลายน้ำได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสูตรของแก้วแต่ละชนิดด้วย
- อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ช่วยให้แก้วมีความทนทานต่อการสึกกร่อนและสารเคมีได้ดีขึ้น

7. ไอออนออกไซด์ (Fe_2O_3) ช่วยประหยัเชื้อเพลิงในขณะที่หลอม แต่จะทำให้เนื้อกระจกใส มีสีค่อนข้างเขียว
8. เลดออกไซด์ (PbO) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่สามารถประพฤติตัวเป็นโครงร่างของแก้วหรือตัวเชื่อมโยงโครงร่างของแก้วก็ได้ โดยเลดออกไซด์จะช่วยให้เนื้อแก้วใสวาวเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหสูง มีความอ่อน (soft) ไม่แข็งกระด้าง ง่ายต่อการเจียรระใน เวลาเคาะมีเสียงกังวาน
9. ออกไซด์อื่นๆ หากต้องการให้แก้ว หรือกระจกมีสีสันต่างๆ สามารถเติมสารนอกเหนือจากส่วนผสมข้างต้น

จากสารประกอบดังกล่าวข้างต้นสามารถแยกหน้าที่หลักของสารประกอบออกไซด์แก้วได้ดังนี้

1. ตัวสร้างโครงข่ายแก้ว (network former หรือ glass former)

เป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่สามารถเกิดเป็นแก้วได้ด้วยตัวเองภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม มักมีโครงข่ายเป็นแบบทรงสี่หน้า โดยส่วนใหญ่มักจะเป็นซิลิกา (SiO_2) หน่วยย่อยพื้นฐานของแก้วซิลิกา ซึ่งมีไอออนของแก้วซิลิกอน (Si^{4+}) อยู่ตรงกลางของรูปทรงสี่หน้า เกิดพันธะโคเวเลนต์ไอออนิกกับไอออนของออกซิเจนอีก 4 ไอออน
2. ตัวทำลายโครงข่าย (network modifier)

เมื่อเติมสารบางชนิดลงไปแก้ว จะทำให้โครงข่ายโครงข่ายของแก้วบางส่วนทำลาย เราเรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวทำลายโครงข่าย เช่น หมู่ของอัลคาไลออกไซด์ (alkali oxide) และหมู่ของอัลคาไลเอิร์ท (alkali earth oxide) เมื่อโครงข่ายของแก้วบางส่วนแตกออก จะทำให้ความหนืด (viscosity) และอุณหภูมิการหลอมของแก้ว (melting temperature) ลดลง อะตอมของออกซิเจนจากออกไซด์เหล่านี้จะเข้าสู่โครงข่ายโครงข่ายของซิลิกาที่จุดเชื่อมต่อระหว่าง tetrahedra และทำลายโครงข่ายโครงข่ายนั้น ทำให้เกิดอะตอมของออกซิเจนไม่มีคู่ขึ้น ส่วนไอออนของ Na^+ และ K^+ จาก Na_2O และ K_2O จะไม่สามารถเข้าไปในโครงข่ายนี้ได้ แต่จะยังคงอยู่ในรูปของไอออนและเกิดพันธะไอออนิกภายในช่องของโครงข่ายโครงข่ายนั้น
3. ตัวเชื่อมโยงโครงข่าย (intermediate)

เป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่ไม่สามารถเกิดโครงข่ายโครงข่ายของแก้วได้ด้วยตัวเอง แต่สามารถเข้าไปร่วมกับโครงข่ายโครงข่ายที่มีอยู่ เช่น Al_2O_3 , BeO , TiO_2 , ZrO_2 เป็นต้น

2.1.2 การเกิดสีของแก้ว [13]

แก้วสามารถทำให้เกิดสีได้ การเกิดสีของแก้วสามารถจำแนกได้ตามกระบวนการผลิตได้ 2 ประเภท คือ สีที่เกิดในเนื้อแก้ว และสีที่เกิดจากการเคลือบสีลงไปบนผิวแก้ว ในที่นี้จะขอลดเฉพาะสีที่เกิดในเนื้อแก้ว ซึ่งเกิดขึ้นได้จาก

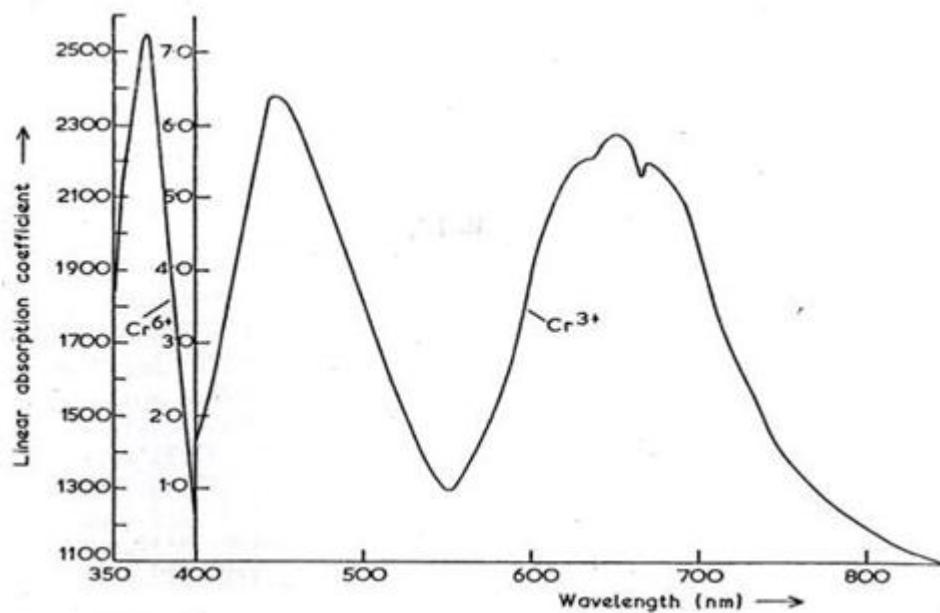
1. สีที่เกิดจากการดูดกลืนแสง แสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นช่วงคลื่นใดช่วงคลื่นหนึ่ง โดยสารเคมีที่อยู่ในเนื้อแก้ว ทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้เกิดสี ซึ่งสารเหล่านี้จะเป็นไอออนของโลหะทรานซิชัน (transition-metal ion) เช่น Ti, V, Cr, Mn, Fe และ Co โดยสีที่เกิดขึ้นจากไอออนเหล่านี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การเกิดสีเนื่องจากสิ่งแวดล้อมทางเคมีในโครงสร้างของเนื้อแก้ว เช่น NiO ในแก้วโซเดียม-ตะกั่ว จะให้สีน้ำตาล แต่ในแก้วโปแตส-ตะกั่ว จะให้สีม่วงแดง เป็นต้น และการเกิดสีจากออกซิเดชันสเททของโลหะไอออน เช่น ออกไซด์ของโครเมียมจะให้สีที่แตกต่างกัน โครเมียมที่มีออกซิเดชันสเททเป็น +3 ให้สีเขียว แต่ +6 ให้สีเหลือง-เขียว เป็นต้น สีจากการดูดกลืนแสงของแก้วจากไอออนของโลหะทรานซิชัน แสดงดังตารางที่ 2.1
2. สีที่เกิดจากอนุภาคคอลลอยด์ (solid colloid) โดยปกติแล้ว คอลลอยด์ที่ตกค้างอยู่ในเนื้อแก้วจะไม่มีสี แต่เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน จะทำให้เกิดสีขึ้นได้ เช่น คอลลอยด์ของทองคำ ทำให้เกิดสีแดงทับทิม เป็นต้น
3. สีที่เกิดจากอนุภาคขนาดเล็กที่มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคในระดับโมเลกุล เช่น สีแดงที่เกิดจากอนุภาคเล็กๆของซิลิเนียมออกไซด์จะไม่มีสี แต่สามารถหักเหหรือสะท้อนแสงในช่วงคลื่นหนึ่งๆ ได้ดีเป็นพิเศษ เช่น ทำให้เกิดสีคล้ายโอปอลซึ่งเป็น hydrate amorphous silica ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเดิมมีสีขาวขุ่น เมื่อหักเหหรือสะท้อนแสงจะทำให้มีสีที่เปลี่ยนแปลงไป

ตารางที่ 2.1 สีที่เกิดจากการดูดกลืนแสงแก้วจากไอออนของโลหะทรานซิชัน [10]

Element	Chemical state	Color	Element	Chemical state	Color
V	V^{5+}	Faint yellow	Co	Co^{3+}	Faint pink
	V^{4+}	Blue		Co^{2+}	Deep blue
	V^{3+}	Green	Ni	Ni^{2+}	Brown-purple
Cr	Cr^{6+}	Yellow-green	Cu	Cu^{2+}	Blue-green
	Cr^{3+}	Green	Ce	Ce^{4+}	Yellow
Ti	Ti^{3+}	Violet-purple	Pr	Pr^{3+}	Green
Mn	Mn^{3+}	Purple	Nd	Nd^{3+}	Purple
	Mn^{2+}	Light yellow	Sm	Sm^{3+}	Yellow
Fe	Fe^{3+}	Faint yellow	Eu	Eu^{2+}	Yellow
	Fe^{2+}	Blue-green	Er	Er^{3+}	Pink

2.1.3 โครเมียม [14]

โครเมียมจัดอยู่ในธาตุอันดับที่ 24 ของตารางธาตุ มีเลขอะตอมเท่ากับ 24 และมีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 51.9961 g/mol สามารถจัดเรียงอิเล็กตรอนได้เป็น $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ มีรัศมีอะตอมเท่ากับ 144 pm โดยส่วนใหญ่แล้วโครเมียมจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ โดยเมื่อเจือโครเมียมออกไซด์ในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตเพียงเล็กน้อย จะส่งผลถึงสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมลาร์ และสมบัติทางแสง ได้แก่ ค่าดัชนีหักเห การดูดกลืนแสง สีของแก้ว เป็นต้น สำหรับสมบัติทางแสงเมื่อเจือโครเมียมออกไซด์จะพบไอออนของโครเมียมประจุ $3+$ และ $6+$ โดยไอออนของโครเมียมประจุ $3+$ จะทำให้แก้วมีสีเขียว ซึ่งมีช่วงดูดกลืนแสงประมาณ 350 nm สัมพันธ์กับการทรานซิชันจาก ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ [5, 15-16] ส่วนโครเมียมไอออนประจุ $6+$ จะทำให้แก้วมีสีเหลืองแกมเขียว ซึ่งมีช่วงดูดกลืนประมาณ 650 nm สัมพันธ์กับการทรานซิชันจาก ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ [5, 15-16] สำหรับการดูดกลืนของโครเมียมประจุ $3+$ และ $6+$ แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้นของโครเมียมไอออนในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต [14]

2.2 สมมติฐานการเกิดแก้ว [17]

2.2.1 สมมติฐานอัตราส่วนรัศมีอะตอมของ Goldschmidt

Goldschmidt ได้เสนอสมมติฐานการเกิดแก้วสำหรับสารประกอบออกไซด์ที่มีรูปแบบ A_mO_n โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเกิดแก้วกับอัตราส่วนของรัศมีอะตอม A กับอะตอมของออกซิเจน (R_A/R_O) โดยเสนอว่าสารประกอบออกไซด์ที่จะสามารถเกิดเป็นแก้วได้นั้นจะต้องมีค่า R_A/R_O อยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.4 ทั้งนี้ในการคำนวณ R_A/R_O จะพิจารณาจากเลขโคออดิเนต

และพิจารณากรณีที่โครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ A_mO_n ในแบบ Closed pack เท่านั้น ผลการคำนวณอัตราส่วน R_A/R_O ของรูปทรงต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

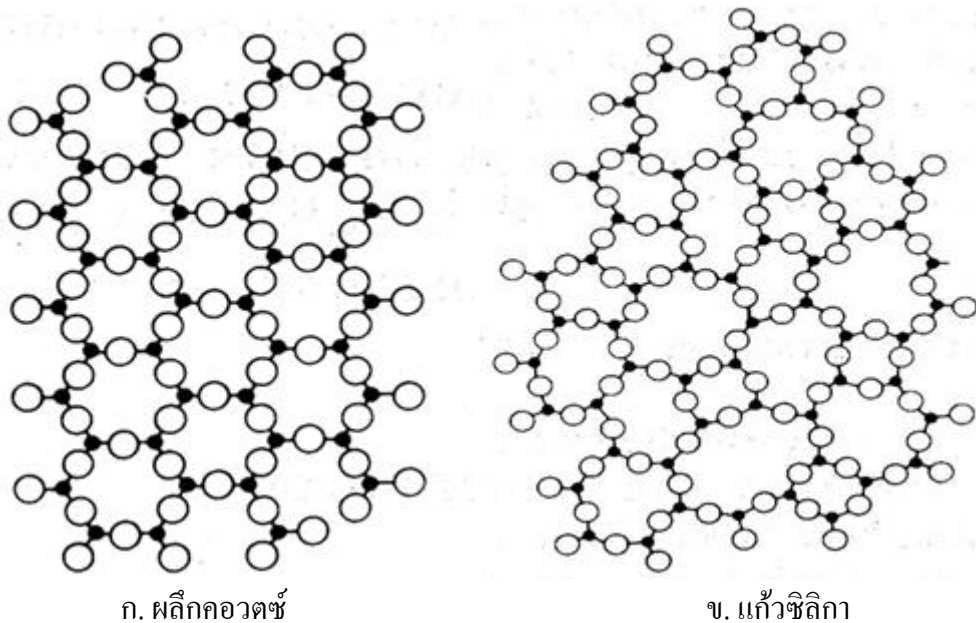
ตารางที่ 2.2 แสดงอัตราส่วนของรัศมีอะตอม (R_A/R_O) ของรูปทรงต่างๆ [17]

Polyhedron	Coordinate number	Minimum radius ratio (R_A/R_O)
Hexagonal	12	1.0
Cubic	8	0.732-1.0
Octahedral	6	0.414-0.732
Tetrahedral	4	0.225-0.414
Triangular	3	0.155-0.255
Linear	2	< 0.155

จากข้อมูลในตารางที่ 2.3 สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) จะมีแนวโน้มเกิดเป็นแก้วได้มากที่สุดตามสมมติฐานของ Goldschmidt

2.2.2 สมมติฐานโครงสร้างแบบสุ่มของ Zacharaisen [2, 10, 18]

Zacharaisen เสนอโครงสร้างของแก้วเป็นแบบ 3 มิติที่ไม่มีลักษณะของหน่วยโครงสร้างซ้ำๆ กัน และไม่มีสมมาตรเรียกว่า random network ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ข



รูปที่ 2.3 เปรียบเทียบความแตกต่างของโครงสร้างผลึกควอตซ์และแก้วซิลิกา [10]

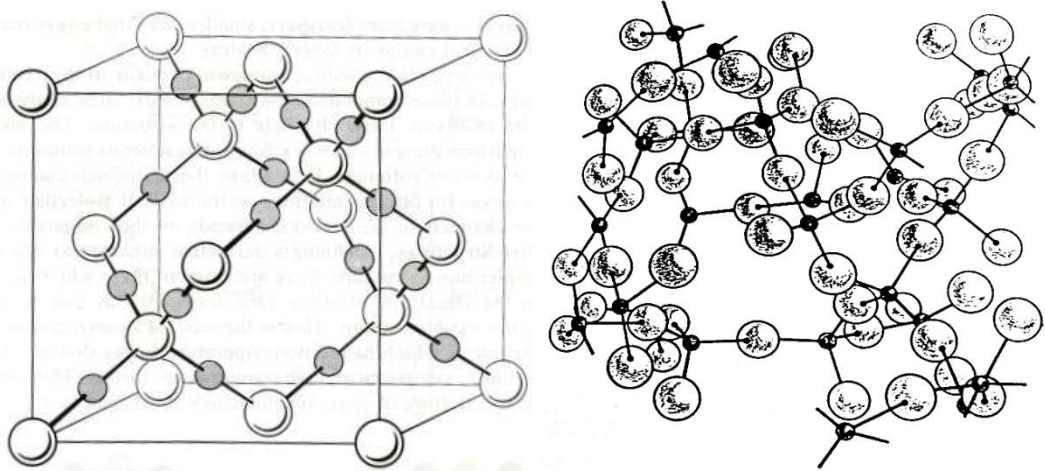
Zacharaisen เสนอข้อกำหนดสำหรับสารประกอบออกไซด์ใดๆ ที่จะสามารถเป็นโครงข่ายของแก้วได้ 4 ข้อดังนี้

1. ออกซิเจนแต่ละอะตอมจะสามารถสร้างพันธะกับไอออนประจุบวก (cation) ได้ไม่เกิน 2 พันธะ
2. เลขโคออดิเนต ของออกซิเจนไอออนที่อยู่รอบไอออนประจุบวกต้องเป็น 3 หรือ 4
3. oxygen polyhedron จะสร้างพันธะร่วมระหว่างกันที่บริเวณมุมไม่ใช่ที่ขอบ (edge) หรือที่พื้นผิว (face)
4. ในแต่ละ Polyhedron จะต้องมีการสร้างพันธะร่วมอย่างน้อย 3 มุม

จากสมมติฐานและข้อกำหนดของ Zacharaisen ต่อมาได้มีการค้นพบว่า glass forming oxygen polyhedral จะเป็นแบบ triangle และ tetrahedra โดยไอออนประจุบวกที่จับกับอะตอมของออกซิเจนในรูปทรงดังกล่าวจะจัดว่าเป็นโครงข่ายของแก้ว

2.3 แก้วซิลิเกต [17, 19]

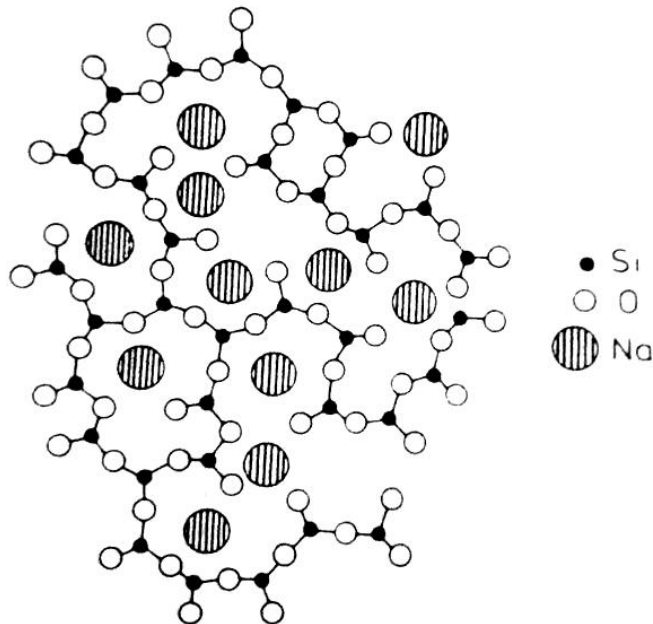
โครงข่ายของแก้วมีหลายประเภททั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้วสูตรนั้นๆ ในที่นี้จะขออธิบายเพียงประเภทแก้วซิลิเกต ซึ่งมีสารประกอบซิลิกอนไดออกไซด์เป็น โครงร่างหลักของแก้ว พบมากในรูปของผลึกบริสุทธิ์ เช่น ควอตซ์ คริสโตบาไรต์ (cristobalite) และที่เป็นสารประกอบของแร่ซิลิเกต และทราย ซิลิกอนไดออกไซด์มีจุดหลอมเหลวประมาณ 1700°C โดยอะตอมของซิลิกอนจะจับพันธะกับอะตอมของออกซิเจนแบบทรงสี่หน้า แสดงดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเมื่อนำไปอ้างอิงกับข้อกำหนดของ Zacharaisen แล้วพบว่าซิลิกอนไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวสร้างโครงข่ายแก้ว สามารถขึ้นรูปเป็นแก้วได้



รูปที่ 2.4 (ก) โครงสร้างของคริสโตบาไรต์มีลักษณะเป็น face centered cubic [2] (ข) โครงข่ายของแก้วซึ่งมีความไม่เป็นระเบียบ [13]

2.3.1 แก้วอัลคาไลน์ซิลิเกต [20-21]

แก้วอัลคาไลน์ซิลิเกต คือแก้วที่เติมสารประกอบที่เกิดจากธาตุอัลคาไลน์ (alkali) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นพวกทำลายโครงสร้าง ส่วนใหญ่จะเติมประมาณ 0-33 mol%Li₂O, 0-20 mol%Na₂O การเติมสารประกอบอัลคาไลน์จะทำให้ ลดความหนืด ลดอุณหภูมิ (เพื่อลดพลังงานความร้อนในการหลอม) นอกจากนั้นการเติมสารประกอบอัลคาไลน์ยังเพิ่มความหนาแน่น และค่าดัชนีหักเหด้วย สำหรับแก้วอัลคาไลน์ซิลิเกตเมื่อเติมสารประกอบประเภทตัวทำลายโครงสร้าง เช่น ลิเทียม ออกไซด์ โซเดียม ออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์ เป็นต้น เข้าไปจะทำให้เกิดการขาดของพันธะ (non-bridging oxygen, NBO) ขึ้นในโครงข่ายของแก้ว ซึ่ง NBO เป็นการช่วยลดอุณหภูมิการหลอมแก้วลง โดยทุกๆอัลคาไลน์ไอออนจะทำให้เกิด 1 NBO และทุกๆอัลคาไลน์ออกไซด์จะทำให้เกิด 2 NBO ในงานวิจัยนี้ได้เติมธาตุโซเดียมเข้าไปในแก้วซิลิเกต โดยโซเดียมเป็นตัวทำลายโครงสร้าง ที่ไปทำลายโครงข่ายของซิลิกาและเกิดเป็น NBO ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงภาพ 2 มิติของแก้วซิลิเกตเมื่อเติมโซเดียมออกไซด์ [13]

2.3.2 แก้วอัลคาไลน์-เอิร์ธซิลิเกต

การเติมสารประกอบพวกอัลคาไลน์-เอิร์ธซิลิเกตเข้าไปในโครงข่ายซิลิกา จะมีผลกับโครงสร้างเช่นเดียวกัน คือ ทำให้พันธะของแก้วขาดออกจากกัน ส่งผลให้อุณหภูมิการหลอมลดต่ำลง เมื่อไอออนของธาตุหมู่นี้มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 2 เข้าไปในโครงข่ายของ ซิลิกาก็จะไปจับพันธะกับ 2 NBOs ซึ่งความแข็งแรงของ Ca²⁺ กับ NBO จะอ่อนกว่า Si-O ซึ่งเป็นพันธะโควาเลนต์ แต่มากกว่าพันธะที่เกิดจากอัลคาไลน์

2.3.3 แก้วโซดาไลม์ซิลิเกต [6]

เป็นแก้วชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบหลักคือ ทราย (71-75% โดยน้ำหนัก) เหมือนแก้วอื่นๆ แต่มีโซดาหรือโซเดียมออกไซด์ (Na_2O , เตรียมจากโซดาแอชหรือโซเดียมคาร์บอเนต, 12-16% โดยน้ำหนัก) กับปูนขาวหรือแคลเซียมออกไซด์ (CaO , lime เตรียมจากหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนต, 10-15% โดยน้ำหนัก) อยู่ในปริมาณมากด้วย ซึ่งอาจมีการเติมวัตถุดิบอื่นเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติที่เฉพาะขึ้น เช่น สารให้สี เป็นต้น ในบางครั้งอาจมีการแทนแคลเซียมด้วยแมกนีเซียมในหินปูน หรือแทนที่โซเดียมด้วยโปแทสเซียมในโซดา ก็ยังจัดว่าเป็นแก้วชนิดโซดาไลม์อยู่ แก้วโซดาไลม์มีราคาถูก หลอมละลายง่าย ถูกใช้ทำขวดน้ำขนาดต่างๆ ทั้งชนิดใสและมีสี แก้วน้ำ ซึ่งเราสามารถ พบเห็น ได้ทั่วไป และใช้ทำกระจกแผ่น กระจกหน้าต่าง ซึ่งสามารถนำไปทำกระจกนิรภัยหรือ safety glass กระจกกันกระสุน หรือ bullet proof glass ถูกฉนวนไฟฟ้า หรือ electrical insulator สมบัติทางเคมีและกายภาพของแก้วโซดาไลม์ทำให้แก้วชนิดนี้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวาง ความใสของแก้วโซดาไลม์ทำให้ถูกนำไปใช้ทำกระจกหน้าต่าง นอกจากนั้นความเรียบ และไม่มี รุพุนของพื้นผิว ทำให้ขวดน้ำ หรือภาชนะที่ทำจากแก้วชนิดนี้ทำความสะอาดได้ง่าย ภาชนะ จากแก้ว โซดาไลม์ใส่น้ำ เครื่องดื่ม อาหารโดยรสชาติไม่เปลี่ยนแปลง และไม่มีสิ่งอันตรายใดๆ ปนเปื้อน ปริมาณของอัลคาไลด์ที่สูงมากในแก้วทำให้จุดหลอมเหลวของแก้วลดต่ำลง แต่จะเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient, α_T) ลงประมาณ 20 เท่า จาก $\sim 0.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ ถึง $9 \times 10^{-6} / \text{K}$ ซึ่งแก้วโซดาไลม์เป็นแก้วชนิด soft glass (แก้วที่มีค่า α_T ต่ำกว่า $6 \times 10^{-6} / \text{K}$ จะเรียกว่า hard glass) เพราะมีค่าการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) สูง ความต้านทานต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง อย่างฉับพลันย่อมมีค่าน้อย ดังนั้น ต้องดูแลอย่างมาก ในขณะที่ใช้งาน โดยเฉพาะเมื่อนำไปบรรจุของเหลว ที่อุณหภูมิสูง

2.4 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลาร์ [20, 22]

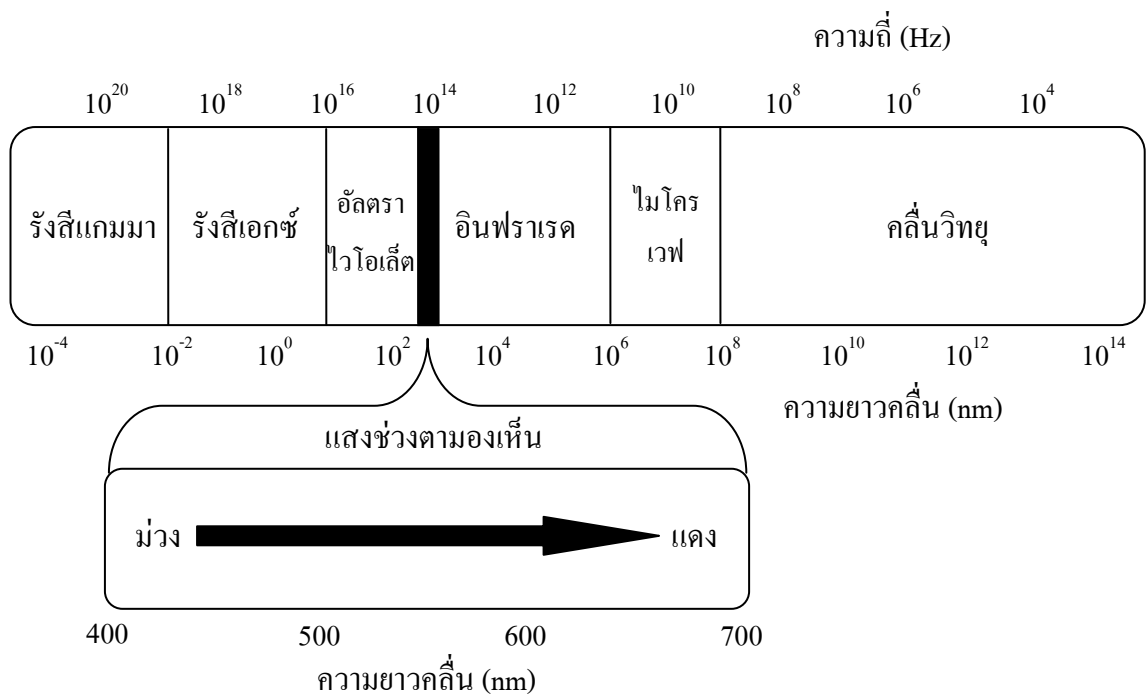
ความหนาแน่นของสาร คือ อัตราส่วนระหว่างมวลต่อปริมาตรของสาร เป็นคุณสมบัติเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิด หน่วยที่นิยมใช้คือ g/cm^3 หรือ kg/m^3 นอกจากความหนาแน่นแล้วคุณสมบัติที่สำคัญอีกตัวแปรหนึ่ง คือ ปริมาตรเชิงโมล (molar volume, V_m) หรือปริมาตรต่อโมลของสาร ซึ่งเป็นคุณสมบัติโดยรวมทั้งหมดของของผสม ปริมาตรเชิงโมลถูกนิยามไว้ว่า ปริมาตรในหนึ่งกรัมโมล แต่แก้วที่เกิดจากสารประกอบออกไซด์หลายชนิดรวมกัน ซึ่งออกไซด์แต่ละชนิดจะมีปริมาตรจำเพาะค่าหนึ่งเมื่อเป็นสารบริสุทธิ์ แต่เมื่อเป็นของผสมจะส่งผลต่อค่าปริมาตรรวมของระบบของผสมไม่เหมือนกันกับสารบริสุทธิ์ อันเนื่องมาจากผลของสิ่งแวดล้อม และการจัดตัวที่ต่างกันของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์และของผสม ปริมาตรเชิงโมลสามารถคำนวณได้จากสัดส่วนระหว่างน้ำหนักโดยรวมของสารผสมนั้นๆ ในหนึ่งโมลต่อความหนาแน่นของมัน ดังสมการที่ 2.1

$$V_m = \frac{M \cdot W}{\rho} \quad (2.1)$$

เมื่อ $M.W.$ คือ มวลโมเลกุลของแก้วตัวอย่าง
 ρ คือ ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง

2.5 สมบัติทางแสง [23]

แสงสามารถแสดงเป็นสมบัติได้ทั้งคลื่นและอนุภาค เป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่สามารถเคลื่อนที่ได้ การเคลื่อนที่ของพลังงานแสงจะอยู่ในรูปแบบของคลื่นซึ่งมีช่วงความยาวประมาณ 380-760 nm ช่วงความยาวแสงดังกล่าวช่วยทำให้เกิดการมองเห็น ส่วนพลังงานรูปแบบอื่น เช่น รังสีอัลตราไวโอเล็ต รังสีเอ็กซ์ ที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า 380 nm หรือ คลื่นวิทยุ คลื่นโทรทัศน์ ที่มีช่วงความยาวคลื่นยาวกว่า 760 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นความยาวคลื่นที่ตาของมนุษย์ไม่สามารถมองเห็นได้ สำหรับสมบัติต่างๆที่สำคัญของแสง ได้แก่ การสะท้อน (reflection) การหักเห (refraction) การกระจาย (diffusion) การดูดกลืน (absorption) การทะลุผ่าน (transmission) การส่องสว่าง (illumination) ความจ้าของแสง (brighten) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะสมบัติบางประการของแสง ได้แก่ การหักเห และการดูดกลืนแสง



รูปที่ 2.6 ช่วงความยาวคลื่นต่างๆของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

2.5.1 การหักเหของแสง

การหักเหของแสง คือ การที่รังสีของแสงตกกระทบผิวรอยต่อ ซึ่งแสงบางส่วนจะสะท้อน และบางส่วนจะทะลุผ่านและเบนออกจากแนวเดิมในตัวกลางใหม่ โดยเส้นรังสีของแสงเมื่อเปลี่ยนตัวกลางแล้ว ความเร็ว และทิศทางจะเปลี่ยนด้วย รังสีที่หักเหออกมาจะเรียกว่า รังสีหักเห ความเร็วของ

แสงในตัวกลางที่โปร่งกว่า เช่น อากาศ จะมีความเร็วมากกว่าตัวกลางที่ทึบกว่า เช่น น้ำ แก้ว เป็นต้น การหักเหของแสงแบ่งออกตามการเบี่ยงเบนของรังสีได้ 2 แบบ คือ

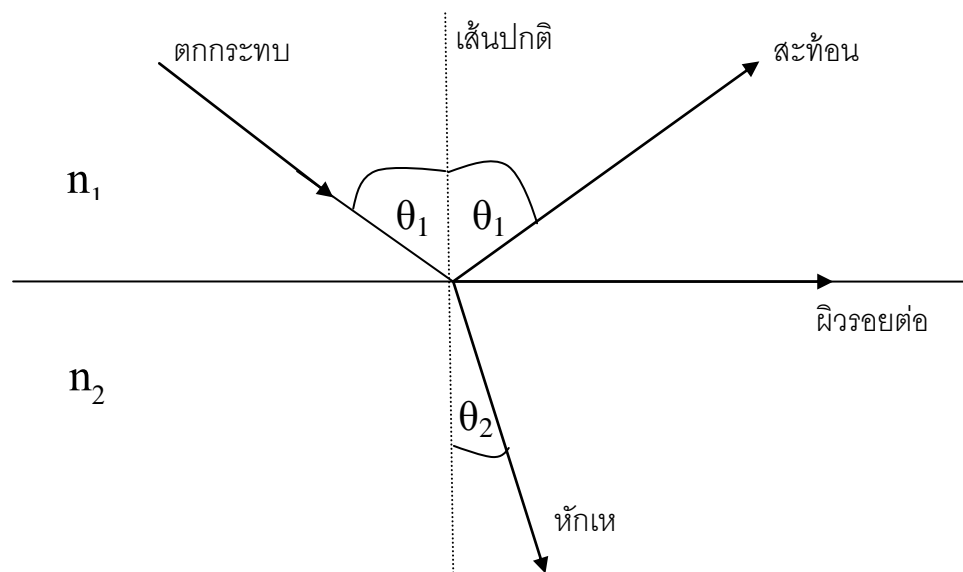
1. การหักเหเข้า คือ รังสีที่หักเหเบนเข้าหาเส้นปกติ เกิดจากการที่รังสีของแสงเดินทางจากตัวกลางที่มีความหนาแน่นน้อยไปสู่ตัวกลางที่มีความหนาแน่นมากกว่า เช่น เดินทางจากอากาศไปสู่แก้ว เป็นต้น
2. การหักเหออก คือ รังสีที่หักเหเบนออกจากเส้นปกติ เกิดจากการที่รังสีของแสงเดินทางจากตัวกลางที่มีความหนาแน่นมากไปสู่ตัวกลางที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า เช่น เดินทางจากแก้วไปสู่อากาศ เป็นต้น

การหักเหที่บริเวณรอยต่อของตัวกลางเกิดขึ้นเมื่อคลื่นแสงตกกระทบเข้าสู่ตัวกลางใหม่ จะมีการเปลี่ยนแปลงความเร็ว แต่ความยาวคลื่น และความถี่ของแสงยังคงเดิม ซึ่งสามารถหามุมของการหักเหที่สัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหของตัวกลางทั้งสองได้จากกฎของสเนลล์ (Snell's law) ดังสมการที่ 2.2

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} \quad (2.2)$$

โดยที่ n_1 และ n_2 คือ ดัชนีหักเหของตัวกลางที่ 1 และตัวกลางที่ 2

θ_1 และ θ_2 คือ มุมที่แสงตกกระทบในตัวกลางที่ 1 และตัวกลางที่ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 2.7 แสดงการหักเหและการสะท้อนของแสงกรณี $n_1 < n_2$

จากรูปที่ 2.7 เมื่อพิจารณากรณีที่แสงเดินทางผ่านตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเหต่ำ (n_1) ไปยังตัวกลางที่มีค่าดัชนีหักเหสูง (n_2) ถ้าให้แสงตกกระทบทำมุมน้อยกว่ามุมวิกฤติ (critical angle, θ_c) จะทำให้เกิดมุมหักเหเบนเข้าหาเส้นปกติ ถ้าให้แสงตกกระทบทำมุมเท่ากับมุมวิกฤติ จะทำให้เส้นรังสีขนานไปกับผิวรอยต่อ แต่ถ้ามุมตกกระทบของแสงมากกว่ามุมวิกฤติ จะเกิดการสะท้อนกลับหมดของแสงภายในตัวกลางนั้น

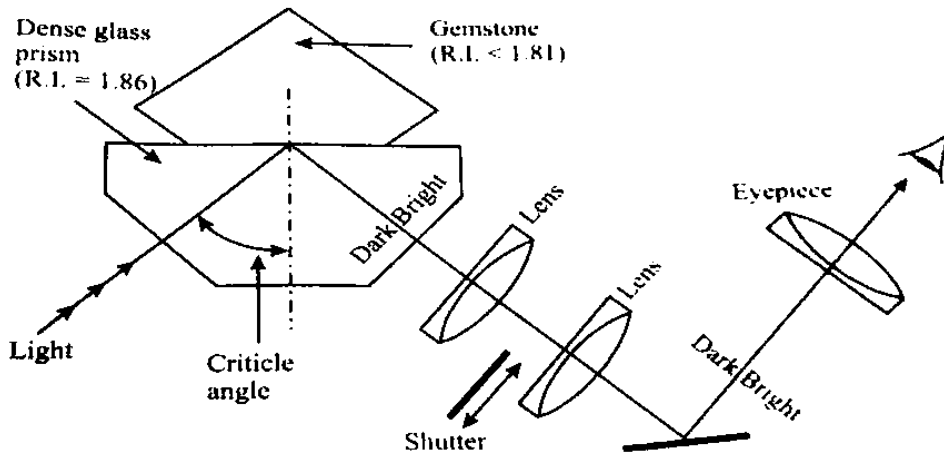
โดยทั่วไปแล้วอัตราความเร็วของแสงในตัวกลางใดๆจะมีค่าน้อยกว่าอัตราเร็วในสุญญากาศเสมอ ซึ่งอัตราเร็วของแสงในสุญญากาศมีค่าประมาณ 2.99792458×10^8 m/s หรือประมาณ 3×10^8 m/s จึงได้มีการกำหนดค่าอัตราส่วนของอัตราเร็วแสงในสุญญากาศต่ออัตราเร็วแสงในตัวกลางใดๆ คือ ค่าดัชนีหักเหของแสง ดังสมการที่ 2.3

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.3)$$

เมื่อ n คือ ค่าดัชนีหักเหของตัวกลางนั้นๆ c คือ อัตราเร็วของแสงในสุญญากาศ (m/s) และ v คือ อัตราเร็วของแสงในตัวกลางนั้นๆ (m/s) จากสมการที่ 2.3 ทำให้ทราบว่าโดยทั่วไปค่าดัชนีหักเหของตัวกลางจะมีค่ามากกว่า 1 เสมอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่มีความหนาแน่นมากเท่าไร แสงก็จะเดินทางได้ช้าลงเท่านั้น ดังนั้นค่าดัชนีหักเหในวัสดุหนึ่งๆ คือ ค่าที่บอกว่ารังสีของแสงมีการเบี่ยงเบนไปมากหรือน้อยเมื่อแสงผ่านเข้าไปในวัสดุนั้น ค่าดัชนีหักเหยิ่งสูงจะทำให้แสงยิ่งเบี่ยงเบนมากค่าดัชนีหักเหก็จะมีค่ามาก เช่น แสงจะเบนในตัวกลางที่เป็นแก้วมากกว่าในตัวกลางที่เป็นอากาศ หรือในน้ำ เนื่องจากแก้วหักเหได้ดีกว่า และมีค่าดัชนีหักเหสูงกว่าอากาศและน้ำ

การหาค่าดัชนีหักเหโดยใช้ Abbe refractometer (ATTAGO) เป็นวิธีที่สะดวก ซึ่งเครื่อง Abbe refractometer อาศัยหลักการทำงานเปรียบเทียบกับค่าดัชนีหักเหมาตรฐานของแก้วที่ทราบค่าแน่นอนอน จึงทำให้มีข้อเสียเนื่องจากค่าดัชนีหักเหที่เครื่อง Abbe refractometer วัดได้จะอยู่ในช่วง 1.4700-1.8700 เท่านั้น สำหรับหลักการทำงานของเครื่องวัดดังกล่าวมีหลักการดังนี้ คือ แสงจากแหล่งกำเนิดตกกระทบบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วตะกั่วครึ่งวงกลมกับแก้วตัวอย่างเป็นมุมต่างๆ แสงตกกระทบที่ทำมุมกับเส้นปกติน้อยกว่ามุมวิกฤติจะหักเหเข้าไปในแก้วตัวอย่าง ส่วนแสงที่ตกกระทบที่ทำมุมมากกว่ามุมวิกฤติจะสะท้อนกลับหมด จึงทำให้เกิดส่วนต่างๆของการหักเห และการสะท้อนกลับเป็นแถบมืดและแถบสว่าง ค่าดัชนีหักเหจะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของรอยต่อระหว่างแถบมืดและแถบสว่างดังกล่าว ซึ่งหลักการทำงานของเครื่องวัดค่าดัชนีหักเห Abbe refractometer แสดงดังรูปที่ 2.8 สำหรับปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าดัชนีหักเห [24] ได้แก่

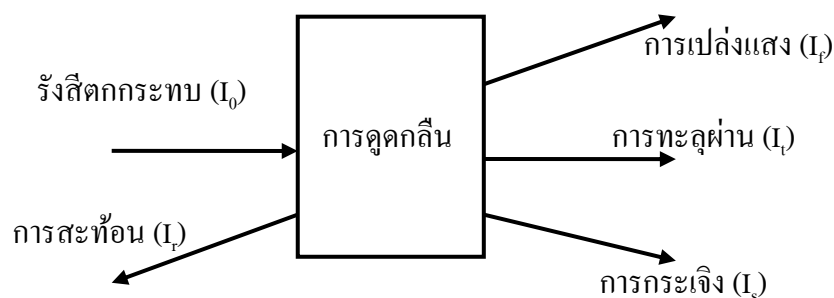
1. ค่าความเป็นขั้ว (Polarizability) ของออกไซด์ไอออน
2. ความเข้มของสนาม Z/a^2 โดยที่ Z คือ วาเลนซ์ของประจุ และ a คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม
3. เลขโคออดิเนต (Coordination number) ของไอออน
4. พันธะที่ไม่ได้เชื่อมต่อกับออกซิเจน (non-bridging oxygen, NBO)
5. ค่าความเป็นเบสแสง (optical basicity) ของแก้ว



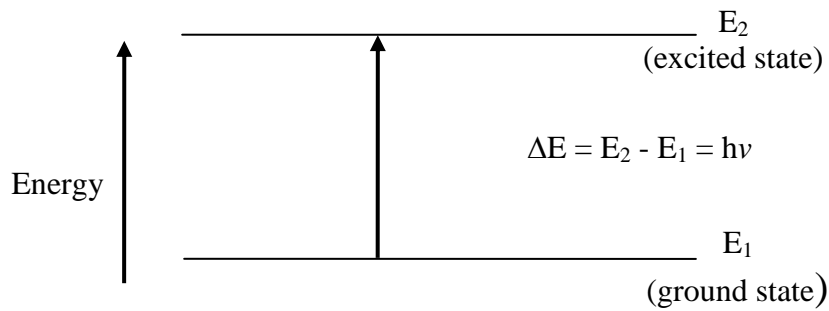
รูปที่ 2.8 แสดงหลักการทำงานของเครื่องวัดค่าดัชนีหักเห Abbe refractometer [13]

2.5.2 การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล [25-27]

การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 nm ของสาร ได้แก่ สารอินทรีย์ (organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้วิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงตรง และมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปพิสูจน์ว่าสารนั้นๆเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย เพื่อให้เกิดความแม่นยำมากขึ้น เช่น ใช้เทคนิคทางอินฟราเรด เป็นต้น โดยอันตรกิริยาระหว่างแสงกับตัวกลางหนึ่งๆพบว่า เมื่อให้ลำแสงผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดการสะท้อน กระจิง ทะลุออกไป และอาจเกิดการเปล่งแสง รวมถึงมีแสงบางส่วนถูกดูดกลืนไว้ในตัวกลางหรือวัตถุนั้นๆ ดังรูปที่ 2.9 ถ้าให้แสงทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม หรือเกรตติง สเปกตรัมจะถูกดูดกลืน (absorption spectrum) ซึ่งพลังงานที่ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) ดังรูปที่ 2.10 สำหรับการดูดกลืนแสงของสารสามารถอธิบายได้จากกฎของแลมเบิร์ต-เบียร์ (Lambert-Beer's law)



รูปที่ 2.9 อันตรกิริยาต่างๆเมื่อแสงตกกระทบยังตัวกลางหนึ่ง



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

กฎของแลมเบิร์ต-เบียร์ (Lambert-Beer’s law) [27]

กฎของแลมเบิร์ตและเบียร์สามารถนำมาอธิบายการดูดกลืนของสารประกอบได้โดยไม่คิดค่าการกระเจิงแสง (scattering of light) และการสะท้อนกลับ (reflection) ของแสงบนผิวตัวกลาง โดยใจความสำคัญของกฎของแลมเบิร์ต-เบียร์มีดังต่อไปนี้

1. กฎของแลมเบิร์ต

ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงกับระยะทางที่แสงผ่านตัวกลางที่ดูดกลืนแสงเริ่มต้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Bouguer ในปี 1729 และต่อมาในปี 1768 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Lambert ได้ศึกษาอันตรกิริยาของแสงความยาวคลื่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงความหนาของตัวกลางที่ดูดกลืนแสง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -\alpha I \\ -\frac{dI}{dt} &= kI \\ -\frac{dI}{I} &= kdt \\ \ln \frac{I_0}{I_t} &= kt \\ \frac{I_0}{I_t} &= e^{kt} \\ I_t &= I_0 \times 10^{-0.4343kt} \\ I_t &= I_0 \times 10^{-kt} \end{aligned} \tag{2.4}$$

โดยที่	I_0	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบ
	I	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่าน
	t	คือ	ระยะทางที่แสงผ่าน
	k	คือ	เศษส่วนของความหนาในหน่วยเซนติเมตร ที่ทำให้ความเข้มของแสงลดลงจากความเข้มเดิมสิบเท่า ($I_0 = 10 I_t$)

2. กฎของเบียร์

ในปี 1859 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Beer ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงกับค่าการดูดกลืนแสง โดยให้ระยะทางที่แสงผ่านคงที่ แล้ววัดการดูดกลืนแสงของสารที่มีความเข้มข้นต่างๆ และใช้แสงความยาวคลื่นเดียว ซึ่งพบว่าแสงที่ถูกดูดกลืนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตามสมการ

$$I_t = I_0 \times 10^{-kc} \quad (2.5)$$

โดยที่ c คือ ความเข้มข้นของตัวกลาง

เมื่อรวมกฎของแลมเบิร์ตและกฎของเบียร์ โดยการบวกสมการที่ 2.4 กับสมการที่ 2.5 จะได้สมการใหม่ ดังนี้

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon ct} \quad (2.6)$$

โดยที่แสงส่องผ่าน (transmittance, T) ที่ค่าเท่ากับ $\frac{I_t}{I_0}$ และแสงที่ถูกดูดกลืน (absorbance, A) มีค่า

เท่ากับ $\log \frac{I_t}{I_0}$ ดังนั้น

$$A = \epsilon ct = -\log T = 2 - \log(\%T) \quad (2.7)$$

โดยที่ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง T คือ ค่าการส่งผ่านแสง
 c คือ ค่าความเข้มข้นของสาร t คือ ระยะทางที่แสงผ่าน
 ϵ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

สำหรับแก้วเจือโลหะทรานซิชันพบว่าสีเกิดจากการดูดกลืนแสงสีหนึ่ง ซึ่งเราสามารถเห็นแก้วนั้นเป็นสีเติมเต็ม (complementary colors) ของสีที่ถูกดูดกลืน ตัวอย่างเช่น แสงสีขาวซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของแสงที่มีความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้ คือ สีม่วง น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม และแดง ถ้าแก้วดูดกลืนแสงสีแดง เราจะมองเห็นว่าแก้วนั้นมีสีเขียว เนื่องจากสีเขียวเป็นสีเติมเต็มของสีแดง แต่การดูดกลืนแสงของแก้วอาจไม่ได้ดูดกลืนแสงเพียงสีเดียว แต่อาจดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน ดังนั้นสีของสารประกอบที่มองเห็นจึงอาจมีสีผสมกัน ทำให้แก้วที่มีสีอื่นๆเพิ่มขึ้น เช่น แก้วที่มีสีครามอาจเกิดจากสีม่วงปนกับสีน้ำเงิน เป็นต้น โดยความสัมพันธ์ของการดูดกลืนและการส่งผ่านสีแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ของสีและการดูดกลืนแสง [27]

ช่วงความยาวคลื่น (nm)	การดูดกลืนสี	การส่งผ่านสี
380-420	ม่วง	เหลือง-เขียว
420-440	น้ำเงิน-ม่วง	เหลือง
440-470	น้ำเงิน	ส้ม
470-500	เขียว-น้ำเงิน	แดง
500-520	เขียว	ม่วง
520-550	เขียว-เหลือง	ม่วง
550-580	เหลือง	น้ำเงิน-ม่วง
580-620	ส้ม	น้ำเงิน
620-680	แดง	เขียว-น้ำเงิน
680-780	ม่วง	เขียว

เครื่องมือที่ใช้วัดการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล คือ ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดสมบัติทางแสงในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิลที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนของตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ที่สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นยูวีวิสิเบิล โดยผลที่ออกมาจะอยู่ในรูปแบบของสเปกตรัม ซึ่งเป็นแม่เหล็กไฟฟ้าตั้งแต่ความยาวคลื่น 190-780 nm เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปีเป็นเครื่องมือที่นำเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปีมาใช้งาน โดยทำหน้าที่ในการตรวจวัดตรวจวัดความเข้มแสงที่ส่องผ่านหรือสะท้อนจะตัวอย่าง ซึ่งเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยทั่วไปจะมีส่วนประกอบหลักได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง (light source) เกรตติง (grating) หรือ โมโนโครมาเตอร์ (monochromator) ช่องบรรจุสารตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัด

หลักการทำงานของเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ คือ การให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ทะลุออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสงเมื่อที่ส่งผ่านตัวอย่างอ้างอิง ส่วนใหญ่แหล่งกำเนิดลำแสงที่นิยมใช้กัน คือ หลอดฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320-2,500 nm โดยลำแสงที่ออกมาต้องผ่านโมโนโครมาเตอร์เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่ผ่านไปยังตั้งอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียว แสงที่ผ่านออกมาจะถูกแปรสัญญาณด้วยเครื่องตรวจวัดแสง สำหรับเครื่องตรวจวัดแสงที่นิยมใช้ ได้แก่ PMT (photomultiplier tube) diode arrays และ CCDs (charge coupled devices) เครื่องจะทำการบันทึกความยาวคลื่นร่วมกับมุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการส่งผ่าน ผลของกราฟสเปกตรัมที่ได้จะแสดงอยู่ในรูปของกราฟระหว่างค่าการส่งผ่านหรือการดูดกลืนแสงกับค่า

ความยาวคลื่น เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโคปโฟโตมิเตอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ระบบ คือ ระบบลำแสงเดี่ยวและระบบลำแสงคู่ สำหรับระบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องมือที่ใช้ที่ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ระบบนี้สามารถใช้งานง่าย สะดวก และมีราคาไม่แพงมากนัก สำหรับระบบลำแสงคู่ นั้น ลำแสงจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ลำก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยลำแสงหนึ่งจะเป็นลำแสงอ้างอิง ในขณะที่อีกลำแสงหนึ่งจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือวัดระบบนี้อาจมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัวเพื่อตรวจวัดลำแสงอ้างอิง และแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง เครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองได้ เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโคปโฟโตมิเตอร์ ทุกชนิดประกอบด้วยองค์ประกอบหลักๆ ดังนี้

1. แหล่งกำเนิดแสง : สำหรับเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโคปโฟโตมิเตอร์มีแหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดไฮโดรเจน (hydrogen lamp) หรือหลอดดิวเทอเรียม (deuterium lamp) โดยให้แสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 185-375 nm ซึ่งเกิดจากการคายพลังงานของไฮโดรเจน หรือดิวเทอเรียมอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ช่องที่จะให้แสงออกจากหลอดจะต้องทำด้วยควอตซ์หรือ fuse silica แต่ถ้าใช้วัสดุอื่น เช่น แก้ว จะดูดกลืนแสงในช่วงนี้ได้ ทั้งหลอดไฮโดรเจน และหลอดดิวเทอเรียม จะถูกบรรจุด้วยแก๊สนั้นไว้ที่ความดันต่ำประมาณ 5 mmHg และใช้ระบบไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 40 volt เท่านั้น ทั้งหลอดไฮโดรเจนและหลอดดิวเทอเรียมมีอายุใช้งานจำกัด แต่หลอดดิวเทอเรียมที่มีราคาแพงกว่าจะมีอายุใช้งานมากกว่า และให้ความเข้มแสงมากกว่าด้วย นอกจากนี้ยังมีการใช้แหล่งกำเนิดเป็นหลอดทังสเตน (tungsten filament lamp) ซึ่งมีลักษณะคล้ายๆ หลอดไฟธรรมดา โดยใช้ไส้หลอดเป็นโลหะทังสเตน เมื่อให้กระแสไฟฟ้าเข้าไป ลวดทังสเตนจะถูกเผาให้ร้อน และเปล่งแสงออกมาอยู่ในช่วง 300-2500 nm ถ้าใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ลักษณะของสเปกตรัมจะเคลื่อนที่ไปทางความยาวคลื่นสั้นมากขึ้น แต่จะทำให้หลอดมีอายุการใช้งานน้อยลง จึงได้มีการปรับปรุงให้หลอดมีอายุการใช้งานยาวขึ้น โดยการใส่แก๊สไอโอดีนหรือแก๊สโบรมีนที่ความดันต่ำเข้าไปในหลอดที่ทำด้วย fuse silica เรียกว่า หลอดควอร์ตซ์-ฮาโลเจน (quartz-halogen lamp) ซึ่งเป็นที่นิยมในปัจจุบันนี้

2. โมโนโครเมเตอร์ : เป็นส่วนประกอบที่ใช้ควบคุมแสงที่ออกมาจากแหล่งกำเนิด ซึ่งเป็นแสงที่มีค่าความยาวคลื่นต่างๆ ให้เป็นแสงเดี่ยว โดยโมโนโครเมเตอร์จะประกอบด้วย

- ช่องที่ปล่อยให้แสงเข้า (entrance slit) เพื่อให้แสงที่เข้ามาแรงพอที่จะผ่านออกไปยังสารตัวอย่าง ซึ่งคิดต่อพื้นที่ที่แสงผ่าน ดังนั้นความกว้างของสลิตจึงมีความสำคัญ
- กระจกและเลนส์ (mirror and lens) เพื่อใช้ทำให้แสงที่เกิดจากการสะท้อนไปมาในเครื่อง บางครั้งเกิดการรวมกัน ทั้งนี้เพื่อช่วยลดขนาดของเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer ให้เล็กกลง และทำให้เป็นลำแสงขนานได้ด้วย

- ส่วนที่ใช้ทำให้แสงกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆกัน เพื่อให้เหมาะแก่การเลือกใช้ งานหรืออาจเป็นส่วนที่ตัดแสงบางช่วงออก เหลือเฉพาะช่วงคลื่นแสงที่ต้องการเท่านั้น โดยอุปกรณ์นี้ ประกอบด้วยฟิลเตอร์ (filter) ปริซึม (prism) และเกรตติง (grating) เป็นต้น

- ช่องแสงออก (exit slit) เป็นส่วนที่จะปล่อยให้แสงที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วสามารถผ่าน ไปยัง มาตรฐานวัดแสง ตลอดจนเป็นส่วนที่ช่วยตัดแสงรบกวนด้วย โดยทั่วไปช่องแสงเข้าและช่องแสงออก มักจะเปิดกว้างเท่ากัน

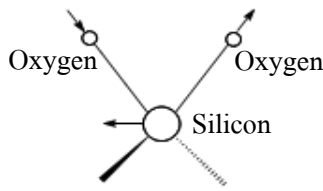
3. ช่องใส่สาร (cell compartment) : ช่องใส่สารบางครั้งเรียกว่า คิวเวทท์ (cuvettes) มีด้วยกัน หลายรูปแบบและรูปร่างต่างกัน โดยทั่วไปทำมาจากแก้วธรรมดา แต่มีข้อจำกัด คือ ใช้ได้เฉพาะ ในช่วงวิสิเบิลเท่านั้น เพราะเนื้อแก้วธรรมดาสามารถดูดกลืนแสงที่ช่วงยูวีได้ นอกจากนี้ช่องใส่สาร อาจทำด้วยซิลิกา และควอตซ์ ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

4. เครื่องวัดแสง (detector) : เป็นอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า สำหรับเครื่องวัดแสงมีหลายแบบ ซึ่งแต่ละแบบอาจมีความแตกต่างกันทางด้านความกว้างของช่วง คลื่นแสง ความตอบสนองต่อแสง เครื่องวัดแสงที่ดีควรมีสภาพไวสูง ตอบรับแสงเป็นแบบสภาพเชิง เส้น มีสัญญาณรบกวนน้อย มีความเสถียร และตอบสนองต่อแสงได้ดี

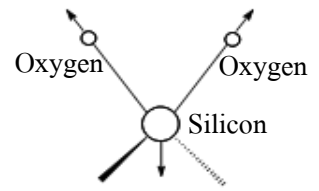
2.5.3 การดูดกลืนรังสีในช่วงอินฟราเรด [25]

รังสีอินฟราเรด (infrared radiation) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีความถี่อยู่ระหว่างช่วงของรังสี ไมโครเวฟกับแสงที่ตามองเห็นได้ การอ้างถึงความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงนี้จะเรียกว่า เลข-คลื่น (wavenumber) ซึ่งมีหน่วยเป็น cm^{-1} (reciprocal centimeter) ซึ่งหมายถึง จำนวนคลื่นต่อหน่วย เซนติเมตร เช่น รังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ 3000 cm^{-1} หมายถึง ในระยะทาง 1 cm ที่คลื่นนี้เดินทางไป จะมีจำนวนลูกคลื่นทั้งหมด 3000 ลูกคลื่น ดังนั้นตัวเลขยิ่งมากย่อมหมายถึงพลังงานของรังสีก็ยิ่งมาก ด้วยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารมีลักษณะเช่นเดียวกับการดูดกลืนชนิดอื่นๆ นั่นคือ โมเลกุล หนึ่งๆจะดูดกลืนรังสีที่มีพลังงานพอดีที่ทำให้เกิดการกระตุ้นหนึ่งๆเท่านั้น แต่รังสีอินฟราเรดมี พลังงานต่ำ เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจึงทำให้เกิดเพียงการเคลื่อนไหวของพันธะ โดยพันธะแต่ละชนิด จะดูดกลืนรังสีที่มีความถี่เฉพาะแตกต่างกันไป การดูดกลืนขนาดพลังงานที่เฉพาะนี้ เราเรียกว่าเป็น พลังงานควอนไทซ์ (quantized energy) ผลของการดูดกลืนพลังงานที่เฉพาะนี้ ทำให้เราทราบได้ว่าเป็น การดูดกลืนรังสีที่เกิดจากพันธะชนิดใด อย่างไรก็ตามหากการเคลื่อนไหวของพันธะเป็นการ เคลื่อนไหวในลักษณะที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) แล้ว เราจะตรวจไม่ พบการดูดกลืนรังสีของพันธะนั้นๆ ยิ่งการเคลื่อนไหวของพันธะที่ก่อให้เกิดไดโพลโมเมนต์มากเท่าใดสัญญาณที่ตรวจได้จะยิ่งสูงขึ้นเท่านั้น สำหรับรูปแบบของการสั่นเป็นดังรูปที่ 2.11

(ก) stretching vibrations:

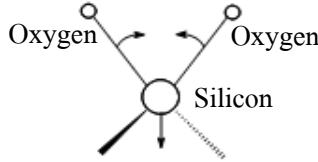


asymmetric stretching

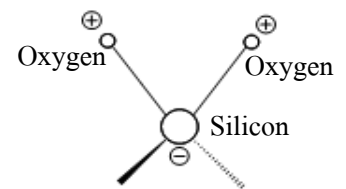


symmetric stretching

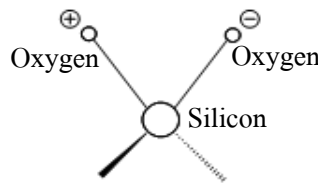
(ข) bending vibrations:



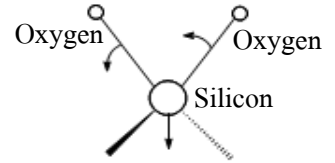
in-plane bending
or scissoring



out-of-plane bending
or wagging



out-of-plane bending
or twisting



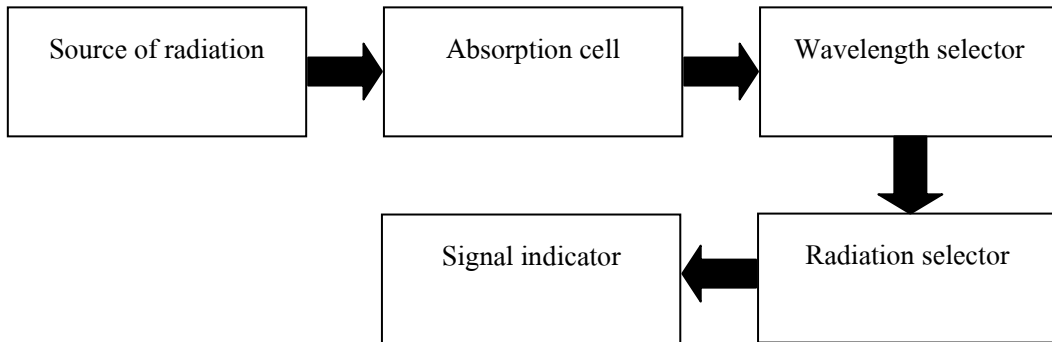
in-plane bending
or rocking

รูปที่ 2.11 การสั่นของโมเลกุลแบบยึดหดและแบบโค้งงอของซิลิกอนไดออกไซด์ [25]

จากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าการสั่นของโมเลกุลสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทหลักๆ คือ การยึดหด หรือการเสตรซซิง (stretching) ของพันธะ ซึ่งเป็นการเคลื่อนที่อย่างเป็นจังหวะตามแนวแกนพันธะของอะตอมที่ต่อกันอยู่ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความยาวพันธะ โดยมี 2 รูปแบบย่อย คือ เสตรซซิงแบบสมมาตร (symmetric) และแบบอสมมาตร (asymmetric) การสั่นอีกรูปแบบหนึ่ง คือ การงอหรือเบนดิง (bending) ของพันธะ เป็นการเคลื่อนที่ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมุมพันธะ ซึ่งอาจมีรูปแบบย่อย ได้แก่ twisting, wagging และ rocking เป็นต้น โดยอาจจะมีเคลื่อนที่ในระนาบเดียวกัน (in-plane) หรือต่างระนาบ (out of plane) สำหรับเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด คือ เอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโตรมิเตอร์ (attenuated total reflectance fourier transform infrared spectrometer , ATR-FTIR) ซึ่งใช้เทคนิคการสะท้อนของรังสีอินฟราเรดผ่านเข้ามายังตัวอย่าง จากนั้นจะเกิดการหักเหขึ้นภายในระหว่างตัวอย่างกับผลึกที่มีค่าดัชนีหักเหสูงกว่าตัวอย่าง เนื่องจากต้องการให้ค่ามุมตกกระทบมีค่ามากกว่ามุมวิกฤติ เพื่อให้เกิดการสะท้อนกลับหมดของรังสีอินฟราเรด ส่วนประกอบของเครื่องเอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโตรมิเตอร์ จะคล้ายกับเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพียงแต่แหล่งกำเนิดแสงและสมบัติการวิเคราะห์ในเครื่องเอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโตรมิเตอร์มีความละเอียดมากกว่า โดยประกอบด้วยส่วนหลักๆ 3 ส่วน คือ

1. แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรด
2. โมโนโครเมเตอร์
3. อุปกรณ์วัดและบันทึกผล

สำหรับแหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดทำมาจากแท่งหลอดขนาดเล็กที่ทำให้เกิดความร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า โดยถ้าทำมาจากส่วนผสมของธาตุเซอร์โคเนียม แทลเลียม หรือซีเลียม จะเรียกว่า Nernst filament แต่ถ้าเป็นซิลิกอนคาไบด์ จะเรียกว่า Nernst Globar โดยลำรังสีจะถูกแยกเป็นสองทางสู่เซลล์บรรจุสารอ้างอิง และเซลล์บรรจุสารตัวอย่าง ลำแสงทั้งสองจะผ่านอุปกรณ์ตัดรังสีซึ่งจะสลับกัน ผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์ ต่อไปยังเครื่องตรวจรับสัญญาณ และส่งไปยังเครื่องบันทึกผลต่อไป ส่วนประกอบของเครื่องเอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเอทีอาร์เอฟทีไออาร์สเปกโตรมิเตอร์