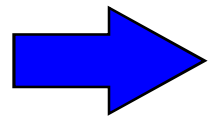


ขบวนการที่ทำให้เกิดสภาวะเร้า

1. Electrical Discharges



ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ แก่หลอด
หรือภาชนะที่บรรจุแก๊สเฉื่อยและไอปรอท



แก๊สแตกตัวเป็นไอออน



ไอออนที่เกิดขึ้นรวมตัวกับ e^-
ทำให้อะตอมของแก๊สอยู่ที่สภาวะเรา



เกิดการชนกับอะตอมของปรอท

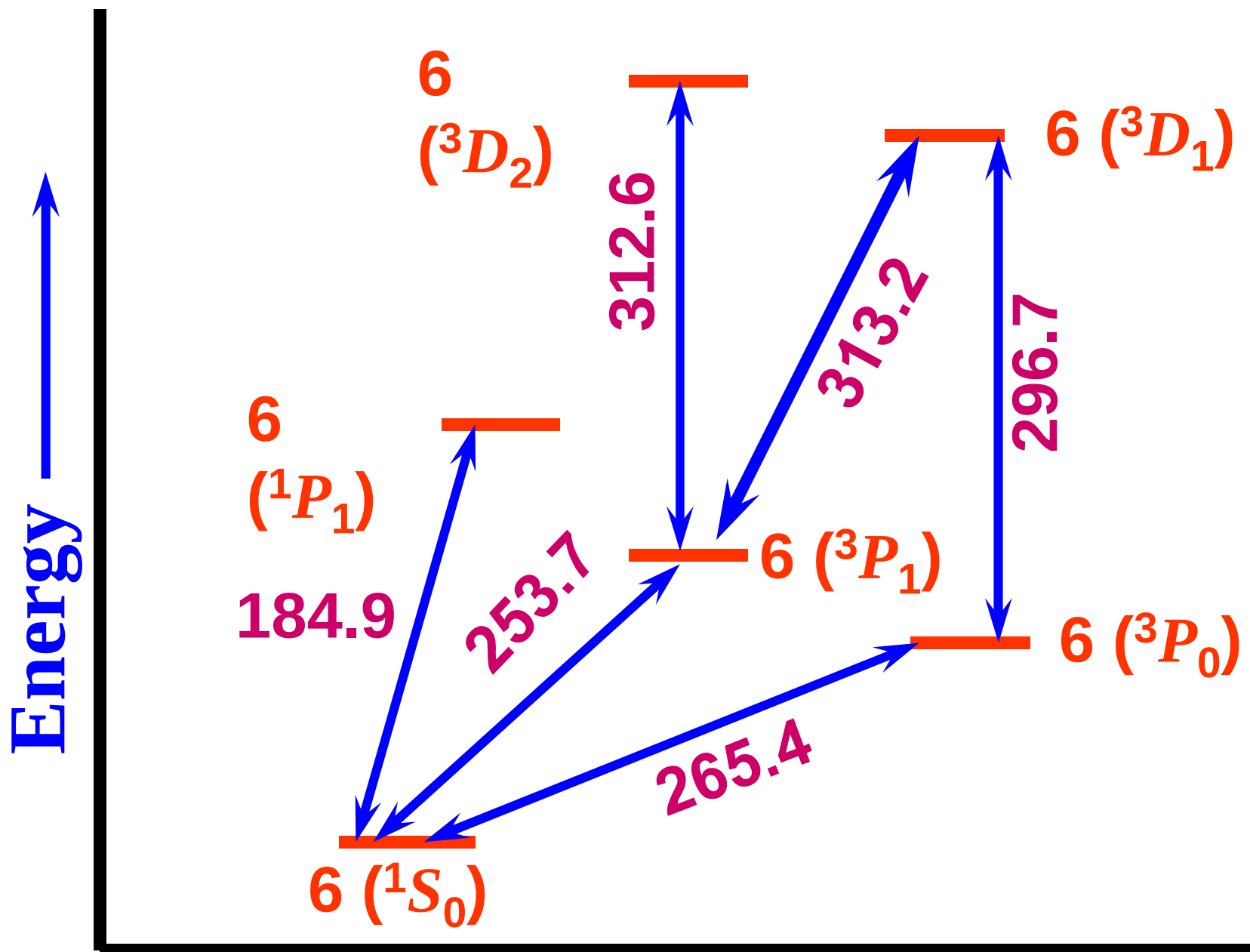
มีการส่งผ่านพลังงาน (ET)

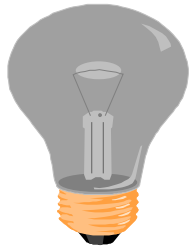


อะตอมของไอปรอท “คายแสง” ออกมา



ไคอะแกรมแสดงระดับพลังงาน ของสถานะต่าง ๆ ของปรอท (Hg)





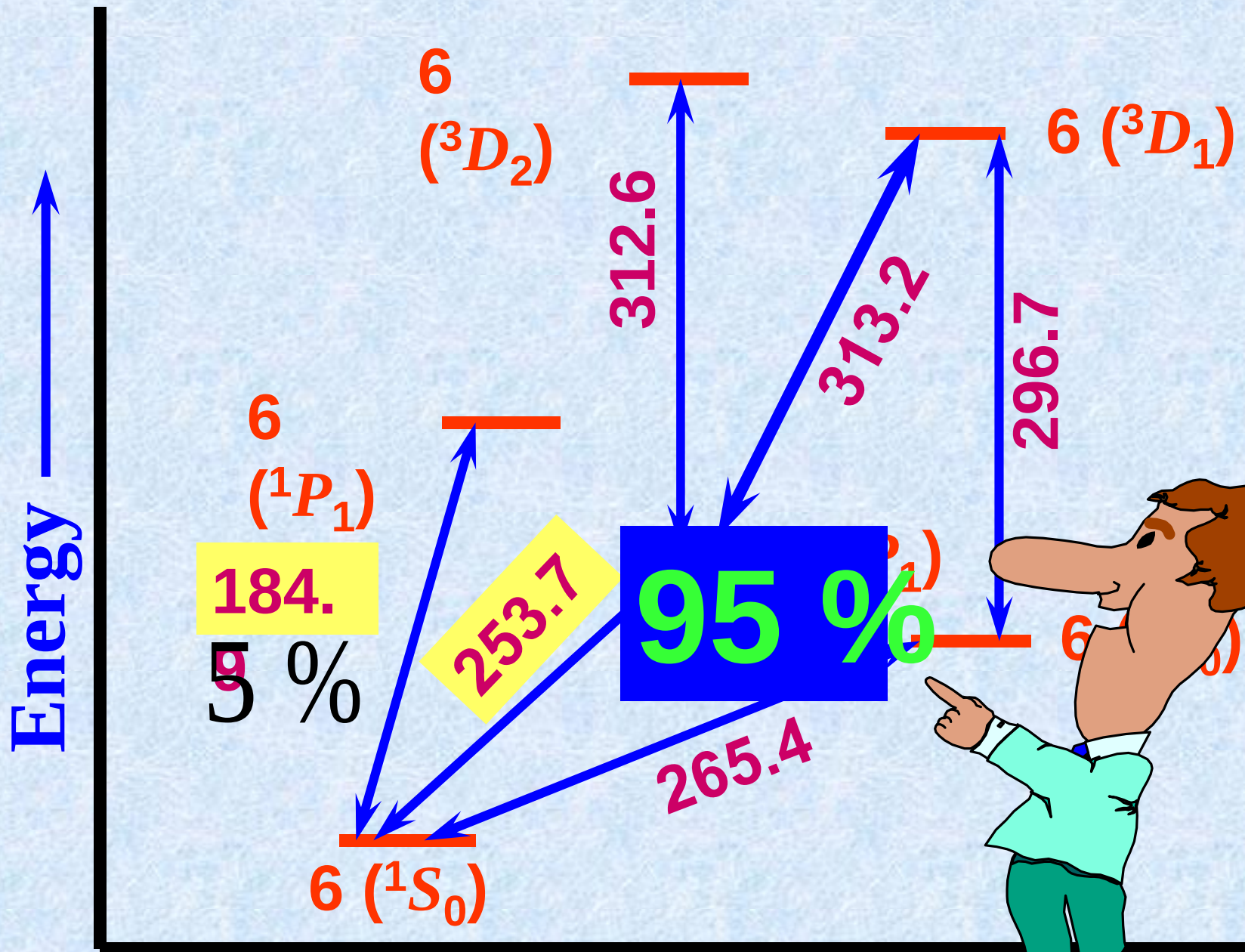
หลอดมีความดันต่ำ $\sim 10^{-3}$ mm Hg

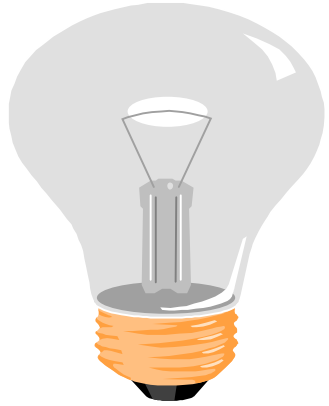


แสงที่ได้ $\sim 95 \%$ เป็นแสงที่มีความยาวคลื่น

253.7 nm

และอีก **5 %** เป็นแสงที่มีความยาวคลื่น **184.9 nm**

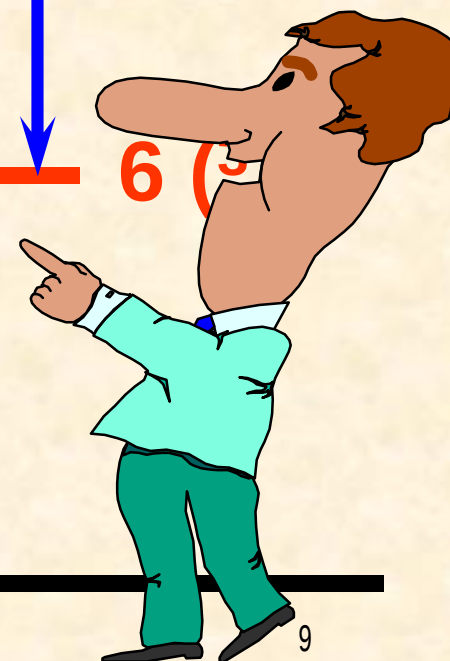
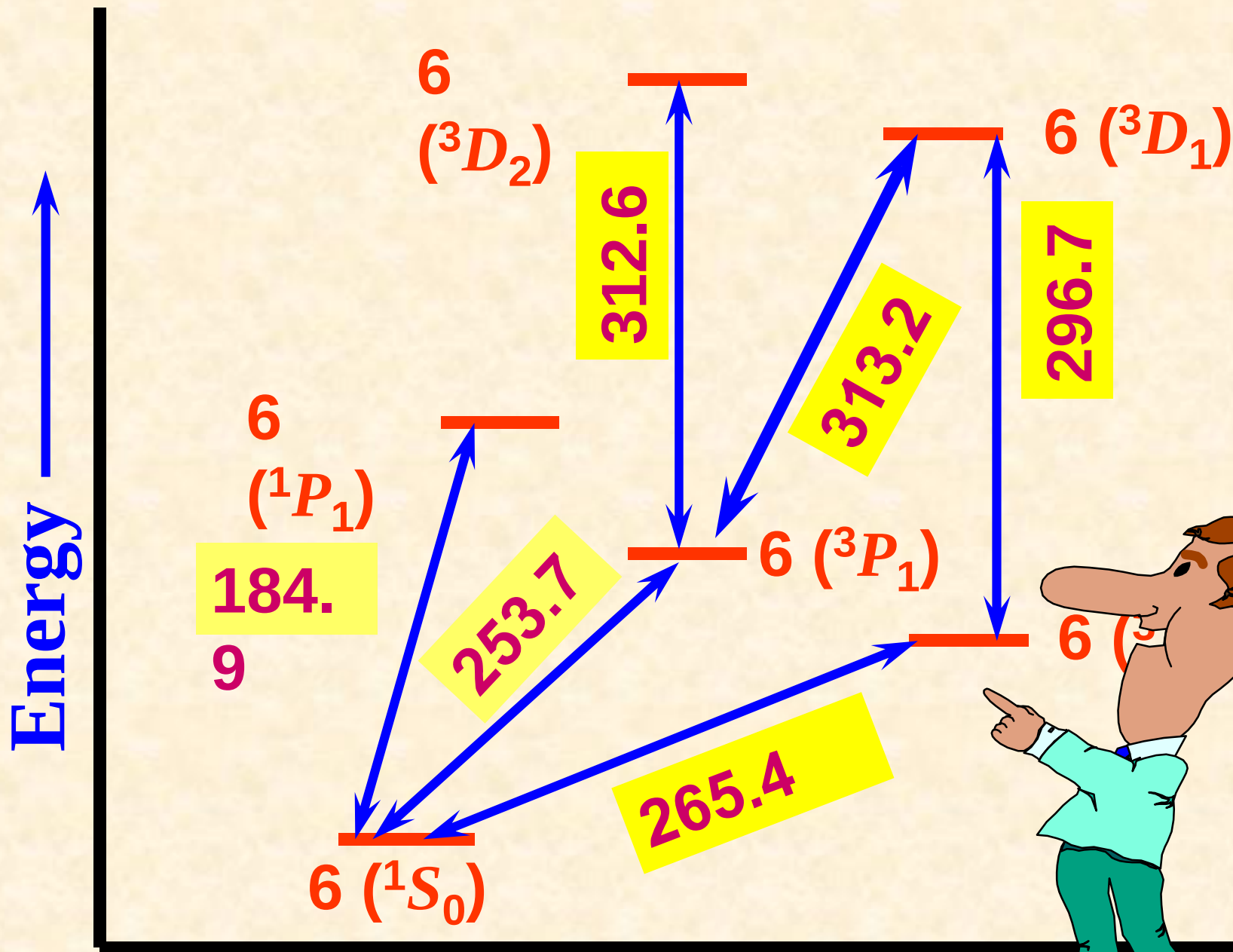


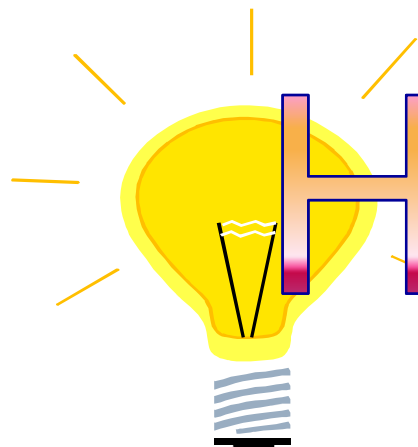


หลอดมีความดันขนาดกลาง

~ 1 บรรยากาศ (760 mmHg)

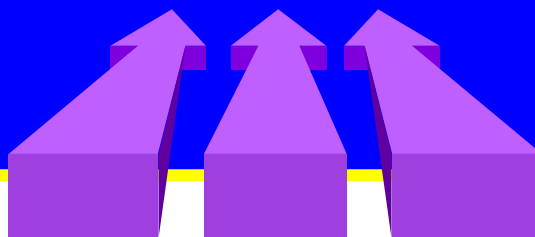
เนื่องจาก $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$ มีเสถียรภาพมากกว่า
กรณีที่มีความดันต่ำ จึงอาจถูกกระตุ้น
ให้มีพลังงานสูงขึ้นไปอีก
จะคายแสงได้หลายค่าความยาวคลื่น





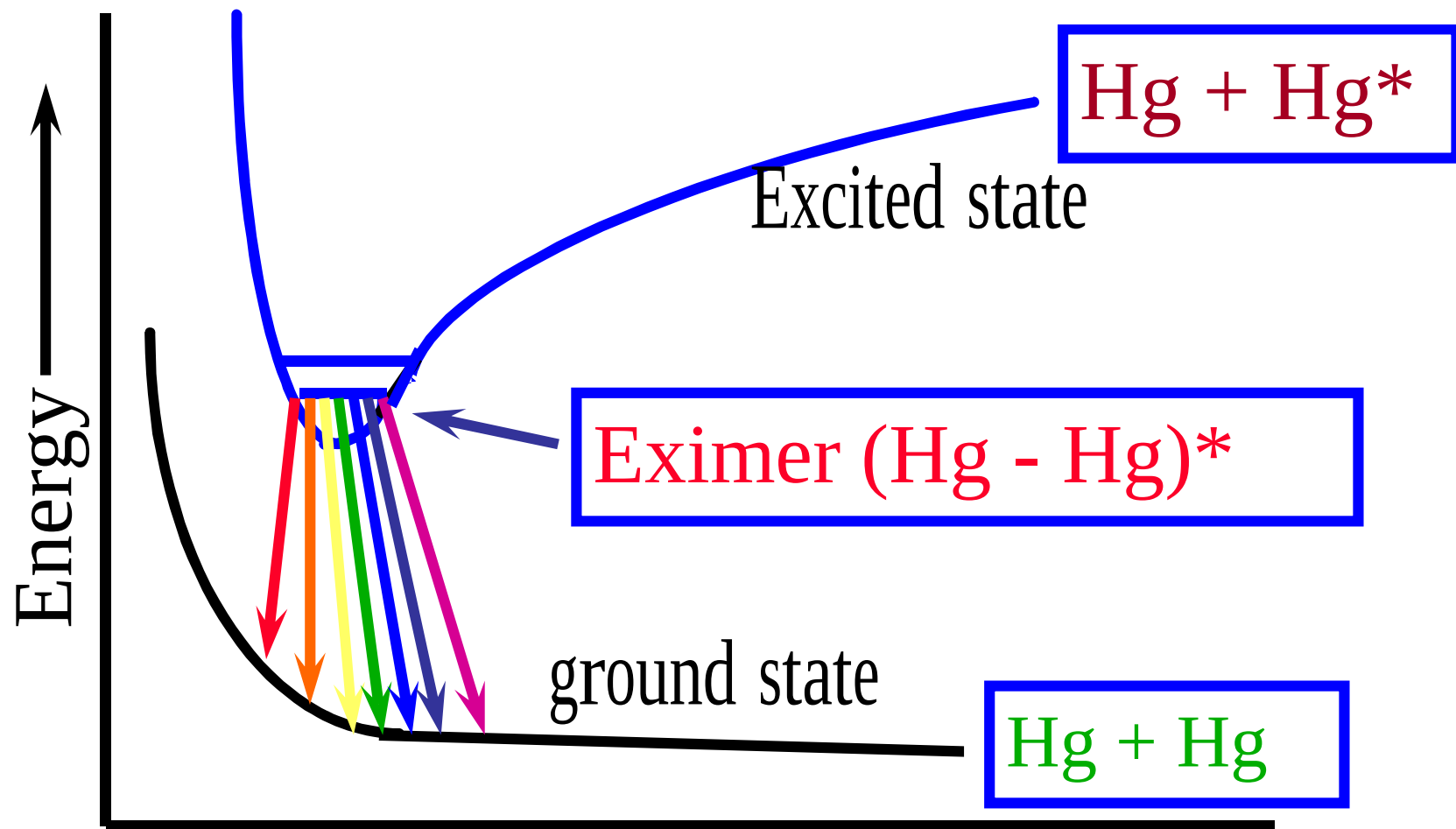
High Pressure Arc

($P > 100 \text{ atm}$)



“EXCIMER”

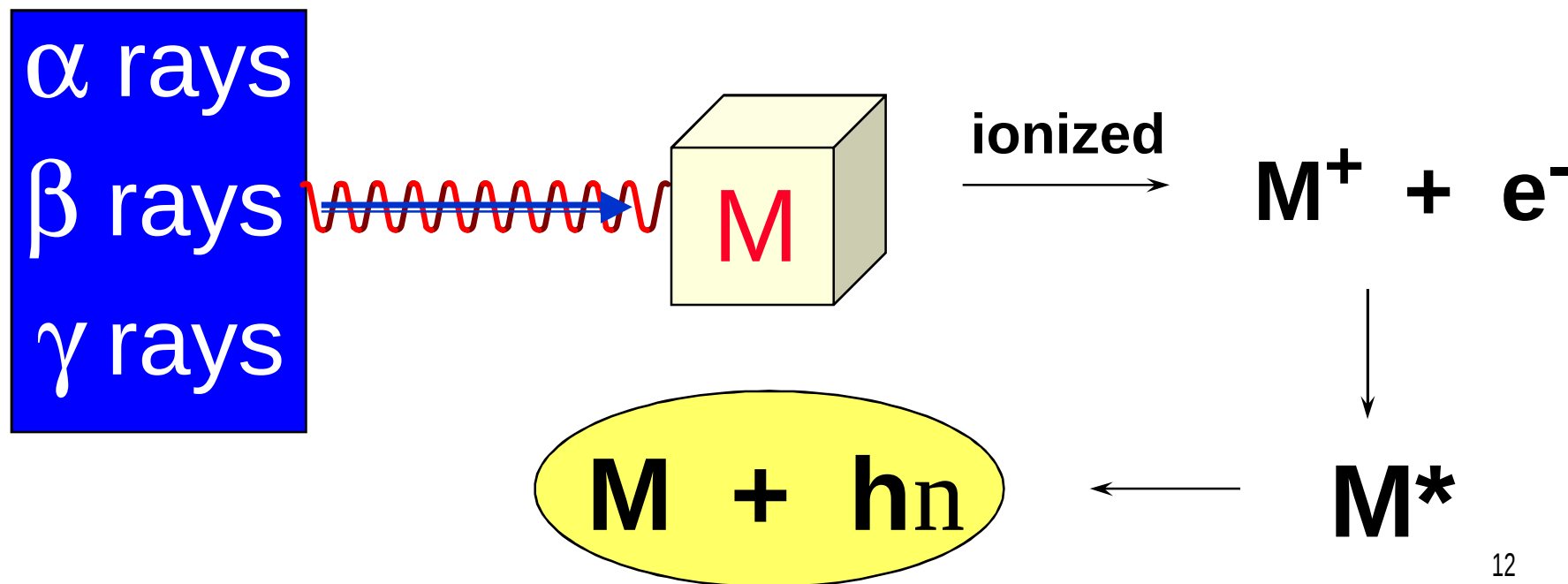
**Continuous
Wavelength**



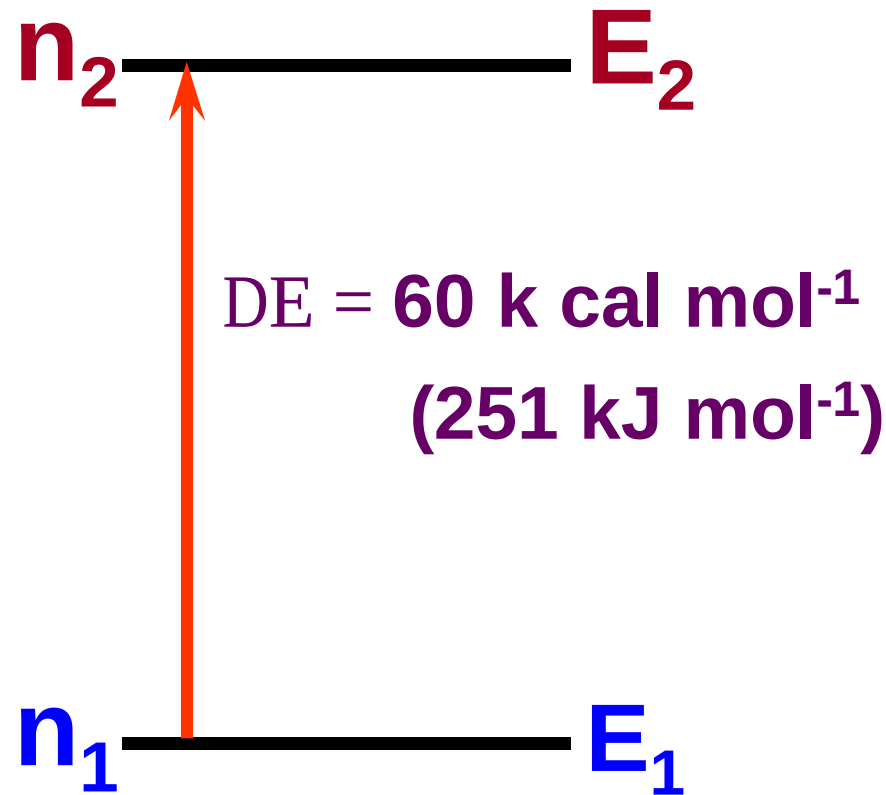
Arc Lamp ที่ใช้ Zn หรือ Cd ให้แสงที่ **200 - 300 nm**
 ถ้าใช้ Xe (แก๊สเฉื่อย) ให้แสงที่ **< 200 nm** (ช่วง IR)

2. Ionization (Ionizing Radiation)

“เป็นพื้นฐานของเทคนิค เช่น Pulse Radiolysis
หรือ Scintillation Detection”



3. Thermal Activation



จาก Boltzmann's
Distribution
Law

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT}$$

$$\text{ที่ } 7073 \text{ Kelvin} : \frac{n_2}{n_1} \sim 0.014$$

นั่นคือ มีอนุภาคขึ้นไปอยู่ที่สถานะเราได้ **1%**

$$\begin{array}{ll} \text{ที่ } 29^\circ\text{C} \text{ (302 Kelvin)} & \frac{n_2}{n_1} = e^{-100} = 4 \times 10^{-46} \\ \text{RT} \sim 600 \text{ cal} & \end{array}$$

Planck's Equation:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h c}{\lambda}$$

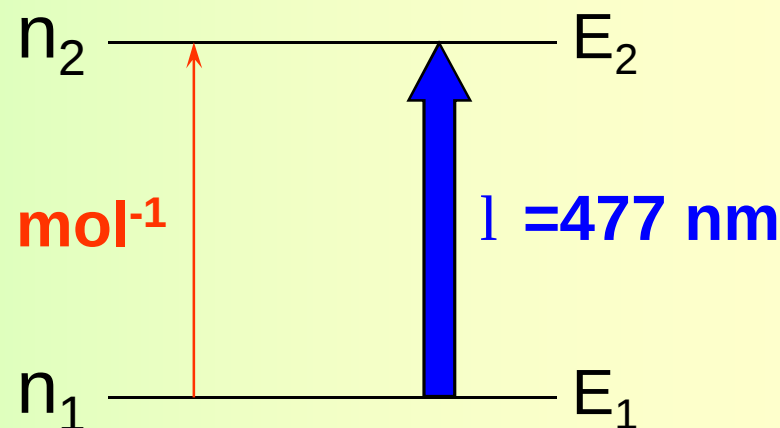
$$\lambda = \frac{h c}{\Delta E} = \frac{(6.62 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(251 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}$$

$$= 7.919 \times 10^{-22} \text{ nm mol}$$

$$= (7.919 \times 10^{-22} \text{ nm mol}) (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 477 \text{ nm} \text{ (ต่อโมเลกุล)}$$

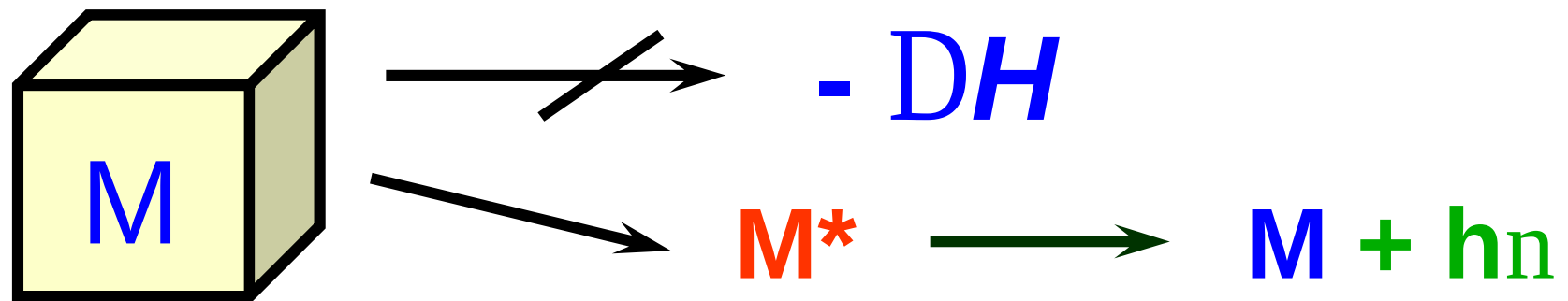
$$\Delta E = 251 \text{ kJ mol}^{-1}$$



4. การเรืองแสงทางเคมี

Chemical Activation

Chemiluminescence



สมการทั่วไป: $\Delta H \rightarrow * \rightarrow h\nu$

ปฏิกิริยาที่เกิด chemiluminescence ที่พบ

1) Singlet Oxygen

เป็นการคายแสงจากโมเลกุลของ
ออกซิเจนที่อยู่สถานะเร้า singlet

(ส่วนใหญ่ ที่สถานะเร้า

โมเลกุลของออกซิเจนอยู่ที่ triplet)

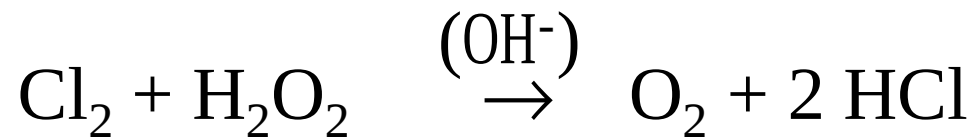
เกิดการเรืองแสงสีแดง “red glow”

เช่น การออกซิไดส์ H_2O_2 ด้วย Cl_2

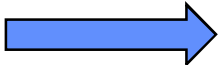
ในสารละลายเบส

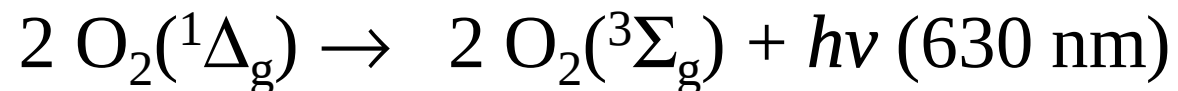


Chemoluminiscence - singlet oxygen

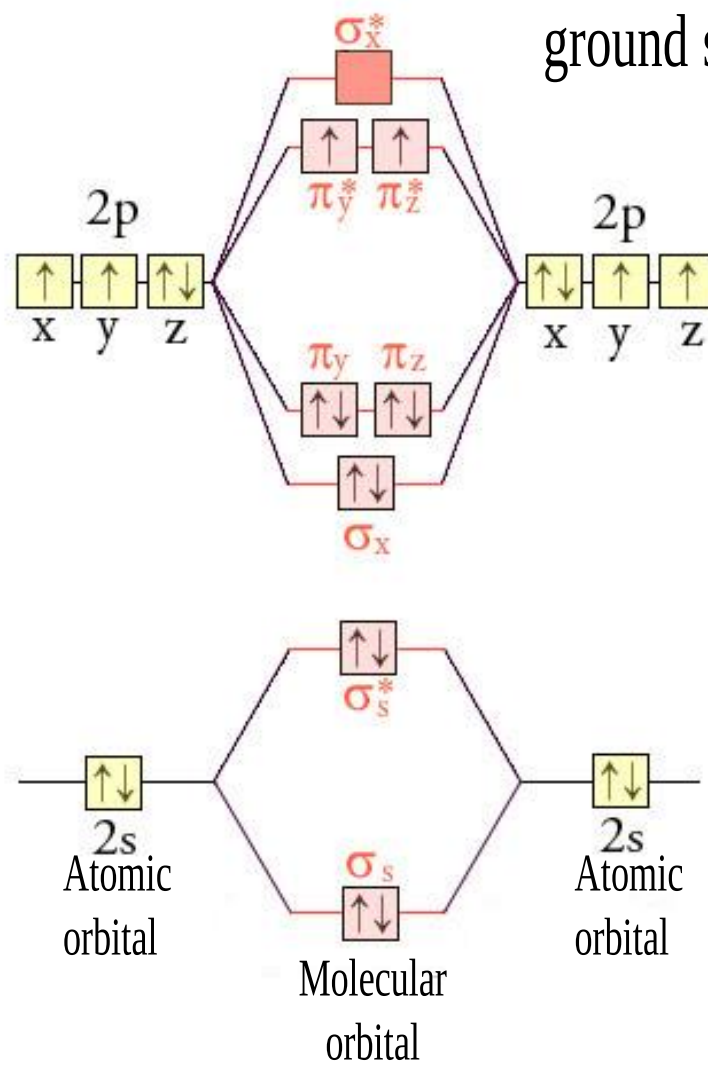


the oxygen formed here is singlet oxygen
Singlet oxygen is an excited form of oxygen.

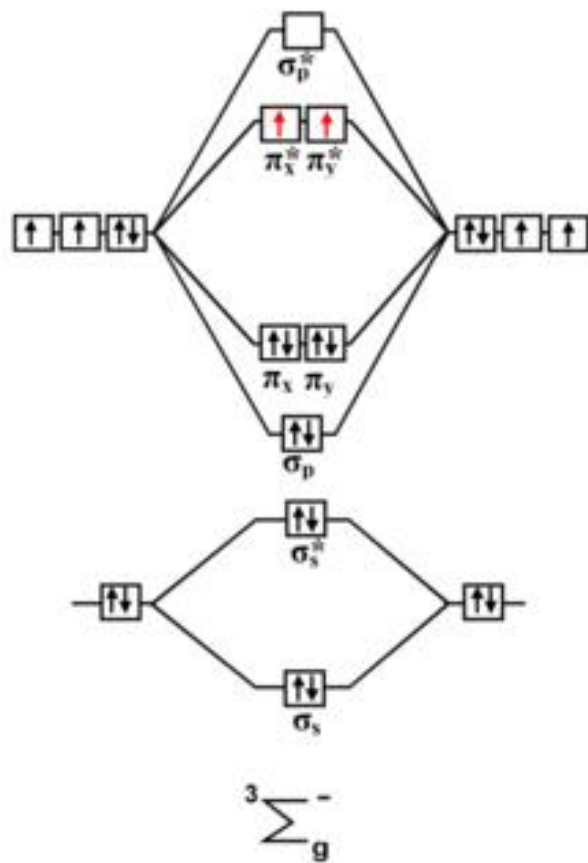
Two singlet oxygens
go to ground state  one photon transition



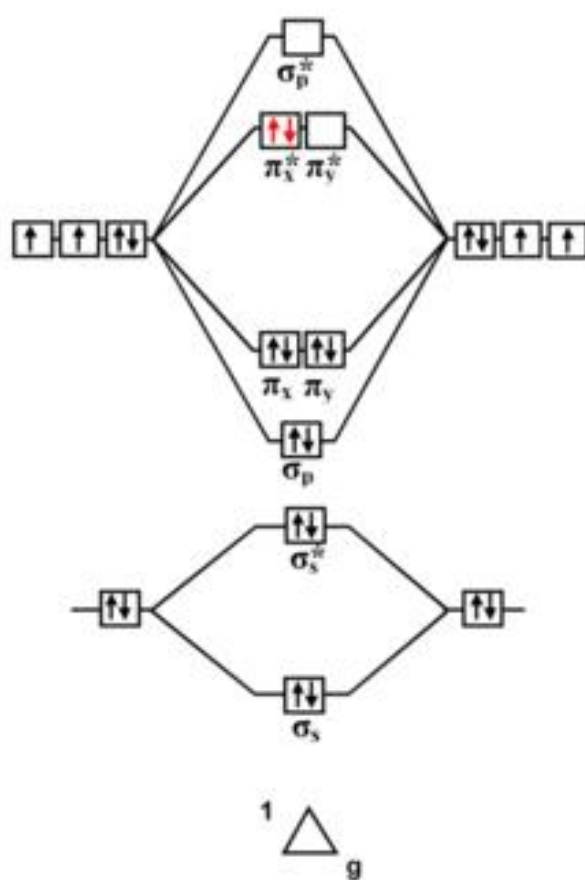
ground state of the oxygen molecule



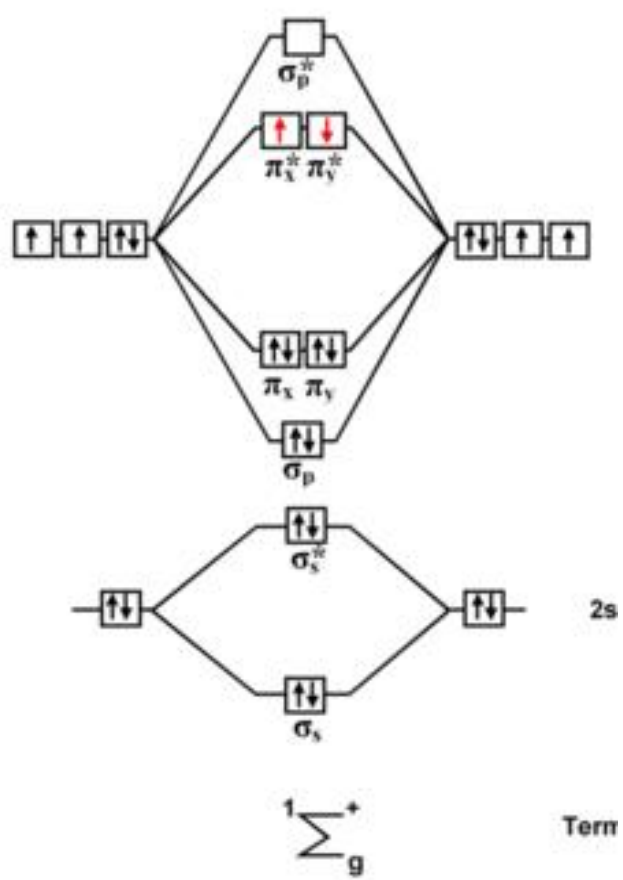
Triplet Oxygen



Triplett-Sauerstoff (stabil)



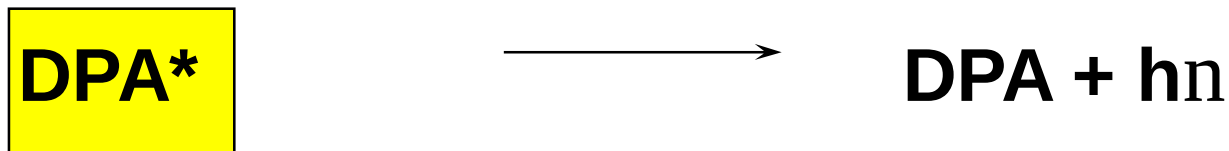
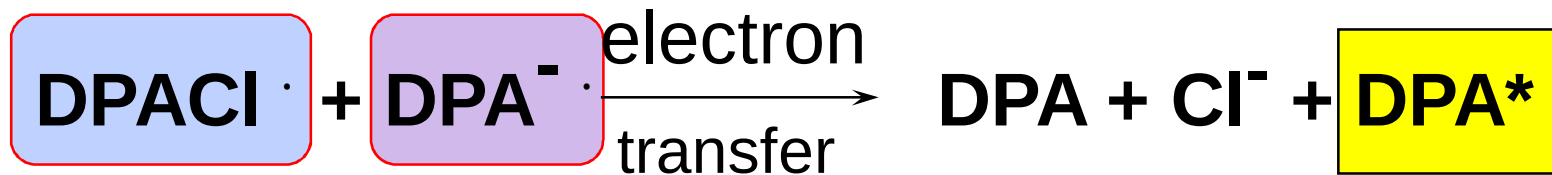
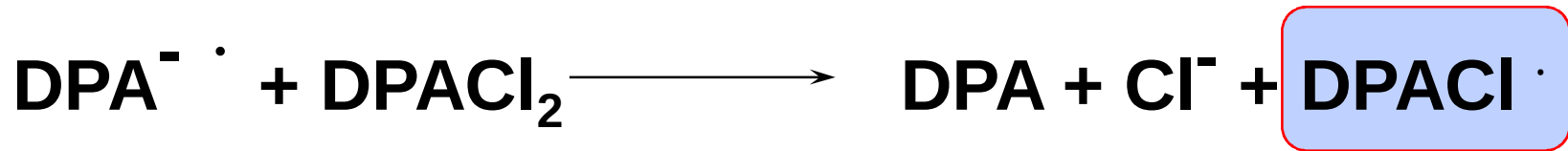
Singulett-Sauerstoff (kurzlebig, reaktiv)



2) Electron Transfer Reactions (ET reaction)

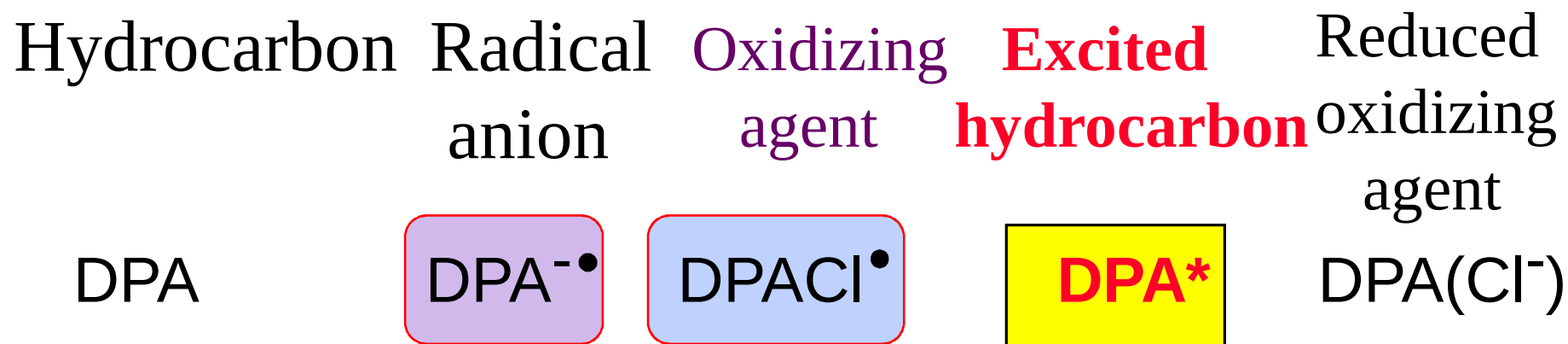
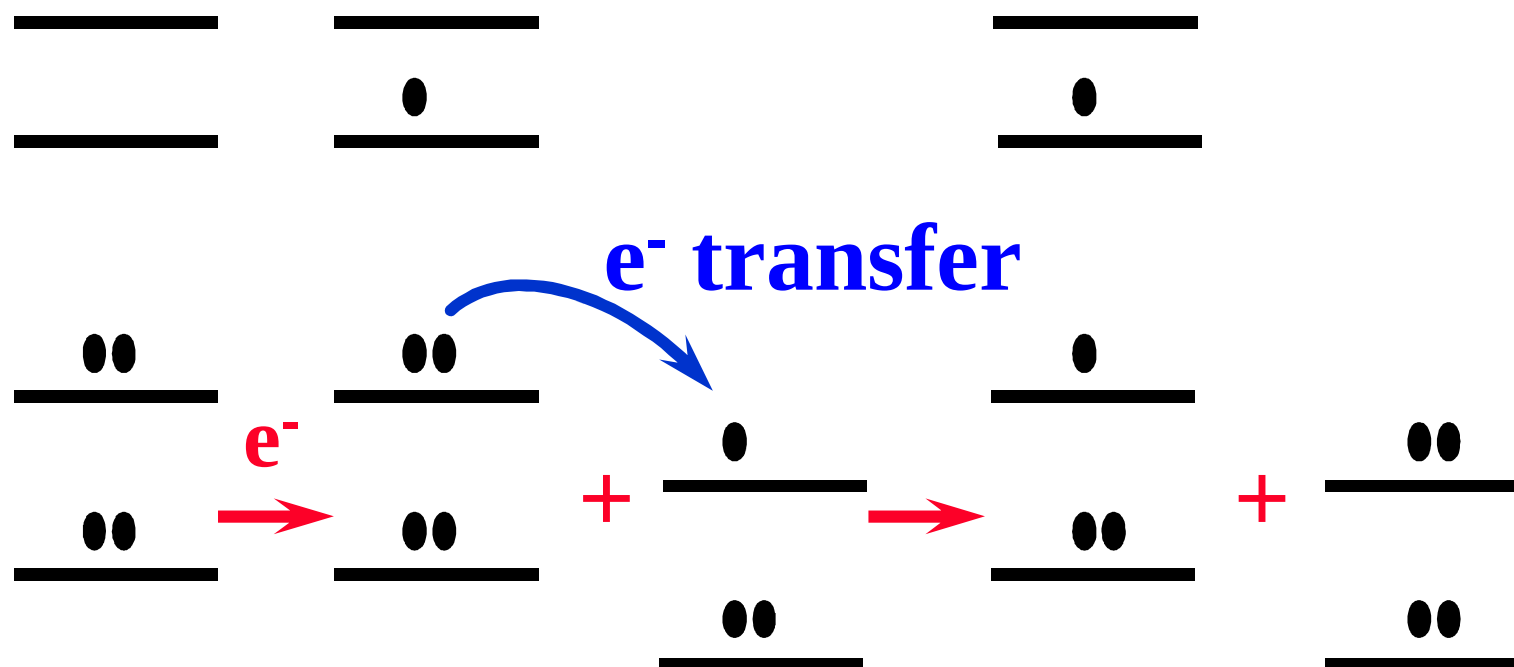
- ค้างอิเล็กตรอนออกจาก radical anion
ของสารจำพวก polynuclear aromatic
เช่น carbocyclic หรือ heterocyclic หรือ
- เติมอิเล็กตรอนใน radical cation
(กรณีนี้ พบน้อยมาก)

Radical มีสภาพเป็นกลาง และ อยู่ที่สถานะเร้า



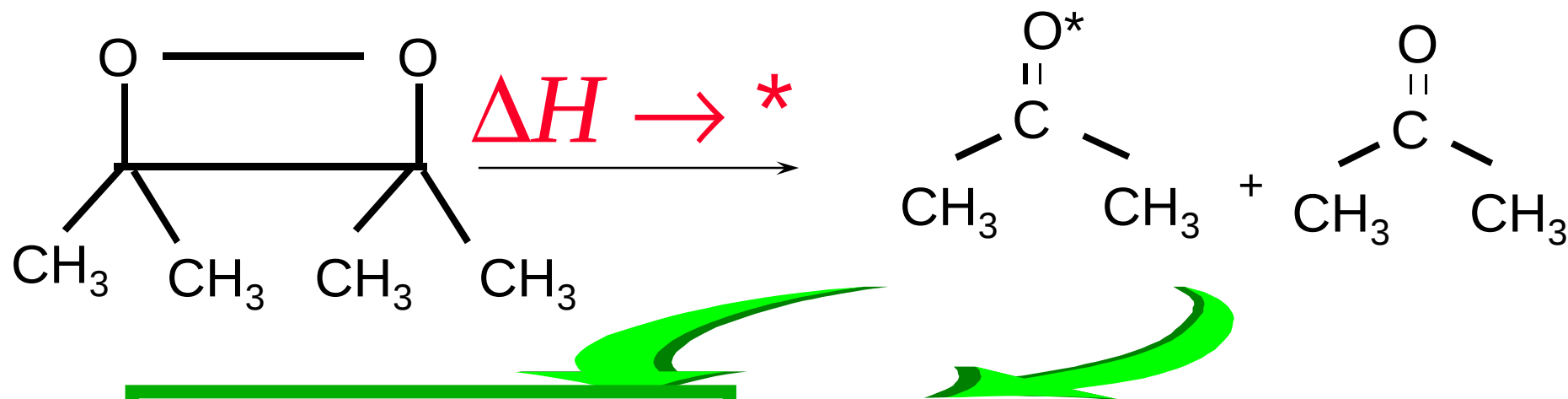
DPA = 9,10 - diphenylanthracene

**DPACl₂ = 9,10 - dichloro-
9,10-diphenylanthracene**



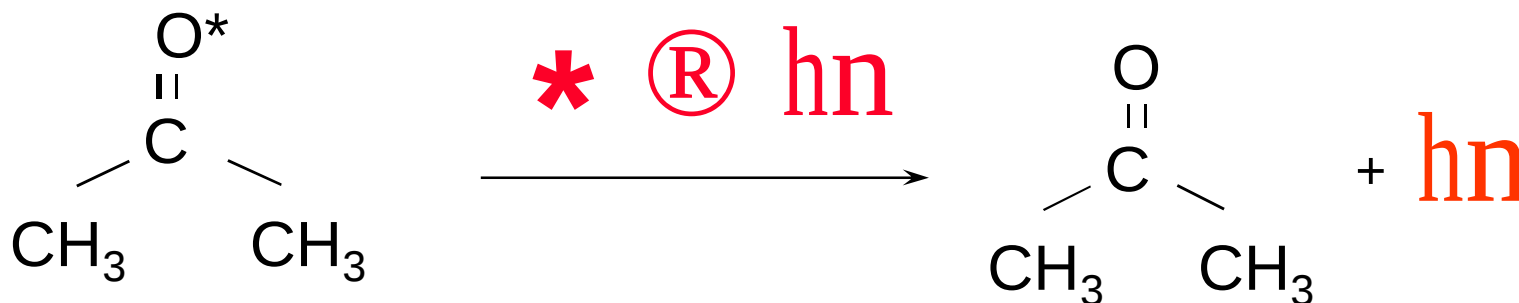
3) Peroxide Decomposition

- เป็นตัวอย่างการเกิด chemiluminescence ที่ดีที่สุด
- ปฏิกิริยาการสลายตัว เกิดผ่าน intermediate dioxatane (O-O) ซึ่งให้ความร้อน ออกมามากมาย มากกระตุ้นโมเลกุล ให้อยู่ในสถานะเร้า
- โมเลกุลที่สถานะเร้ากลับสู่สถานะพื้น
เกิดการ เรืองแสง



มีพลังงานมากกว่า
ketone ที่สภาวะพื้น
 90 kcal mol^{-1}

และมีพลังงานมากกว่า
excited singlet: 85 kcal mol^{-1}
excited triplet: 78 kcal mol^{-1}



4) Bioluminescence

การเรืองแสงในสิ่งที่มีชีวิต



หิ่งห้อย

ATP (energy)
Luciferin (substrate)
Luciferase (enzyme)
 O_2 (oxidizer)

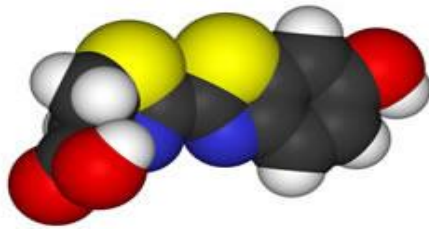
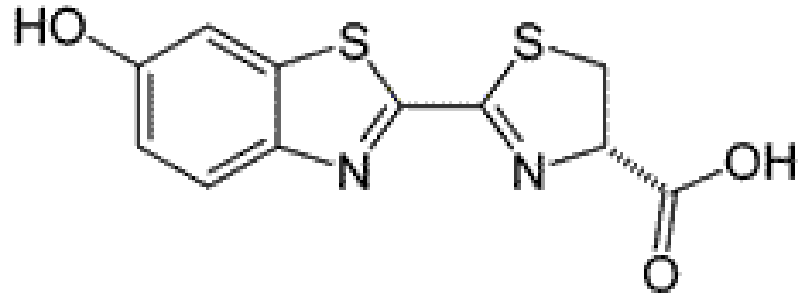
→ light (photons)
ในหิ่งห้อย
เป็นสีเขียวปนเหลือง
มีช่วงคลื่น 614 nm

การเรืองแสงในระบบทั่วไป

- } การเปลี่ยนแปลงความร้อนหรือกระแสไฟฟ้าหรือการสัมผัสเทียมของอนุภาค

การเรืองแสงในสิ่งมีชีวิต

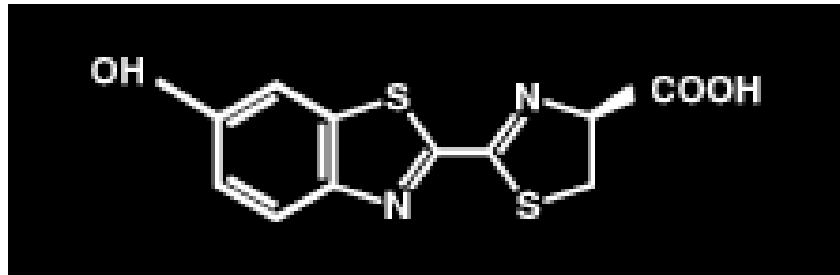
- } เป็นผลจากปฏิกิริยาชีวเคมีภายในเซลล์ มีการผลิตแสงที่ไม่มีพลังงานความร้อน
- } สีที่พบในสิ่งมีชีวิตเซลล์เดียว จะเป็นแสงสี (น้ำเงินเขียว) ถึงช่วงคลื่นประมาณ 565 nm
- } ในหิ่งห้อย เป็นสีเขียวปนเหลือง มีช่วงคลื่น 614 nm
- } **หนอนรณไฟ พบสีแดง** เป็นต้น
- } เอนไซม์ที่เกี่ยวข้อง คือ ลูซิเฟอเรส จะทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงสารลูซิเฟอริน



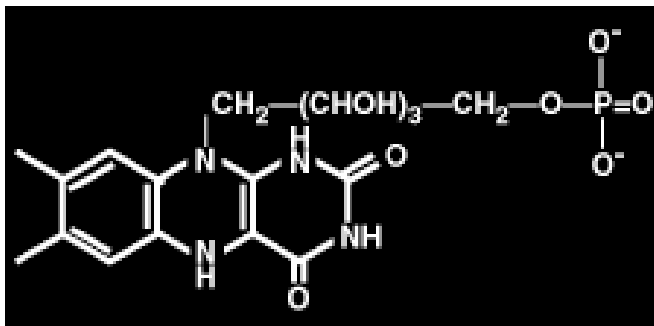
Molecular structure
of luciferin

Luciferin + ATP → Luciferyl adenylate + P_{pi} luciferyl

Luciferyl adenylate + O₂ → Oxyluciferin + AMP + **hn**



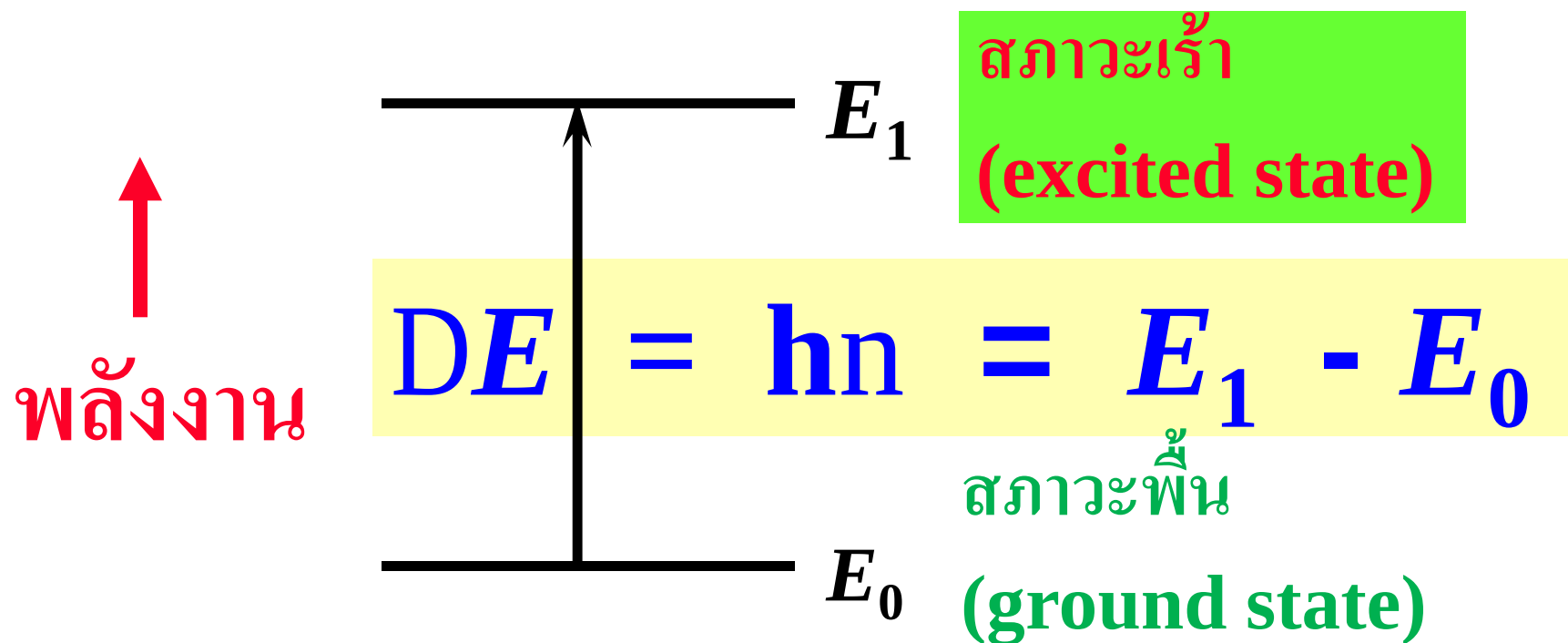
Firefly luciferin



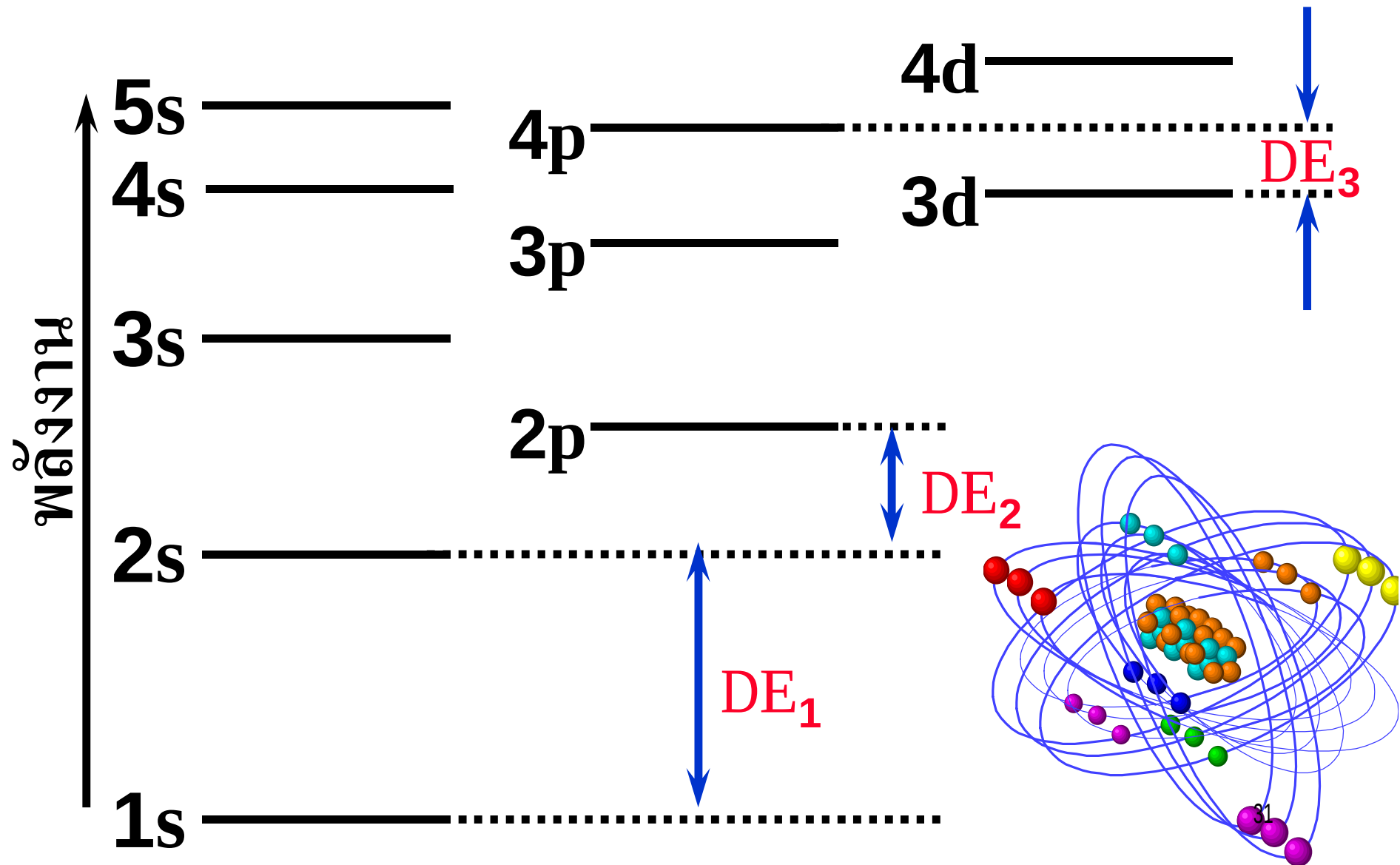
Bacterial luciferin



การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน

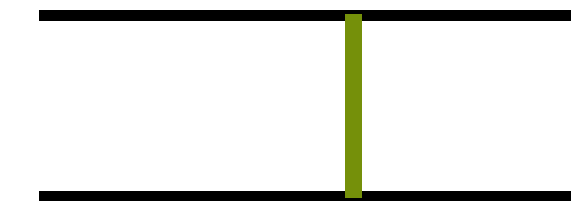
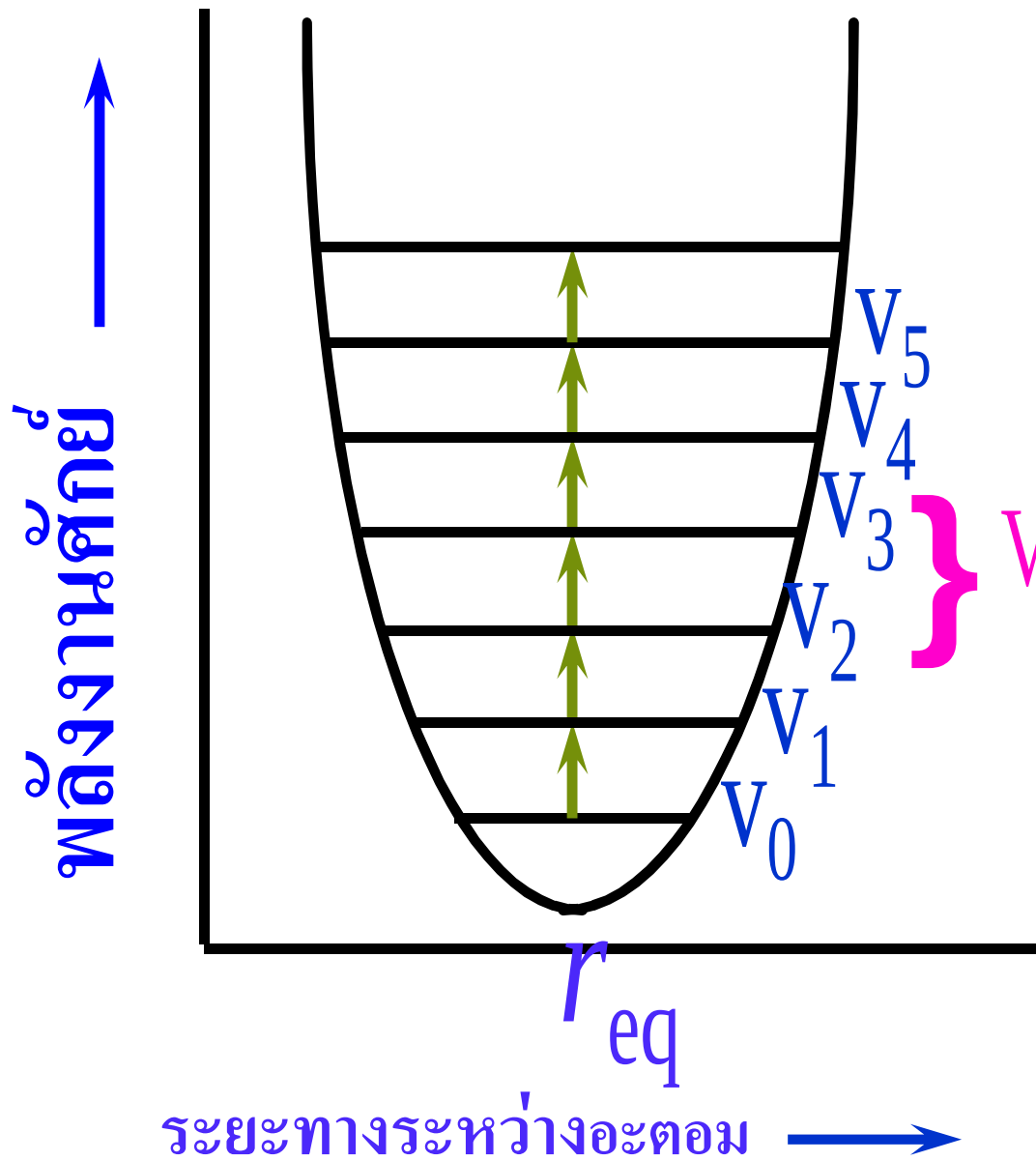


ระดับพลังงานของสารอะตอมเดี่ยว



Harmonic Oscillator

“ตัวกวัดแกว่งฮาร์มอนิกอย่างง่าย”



wave number
(cm^{-1})

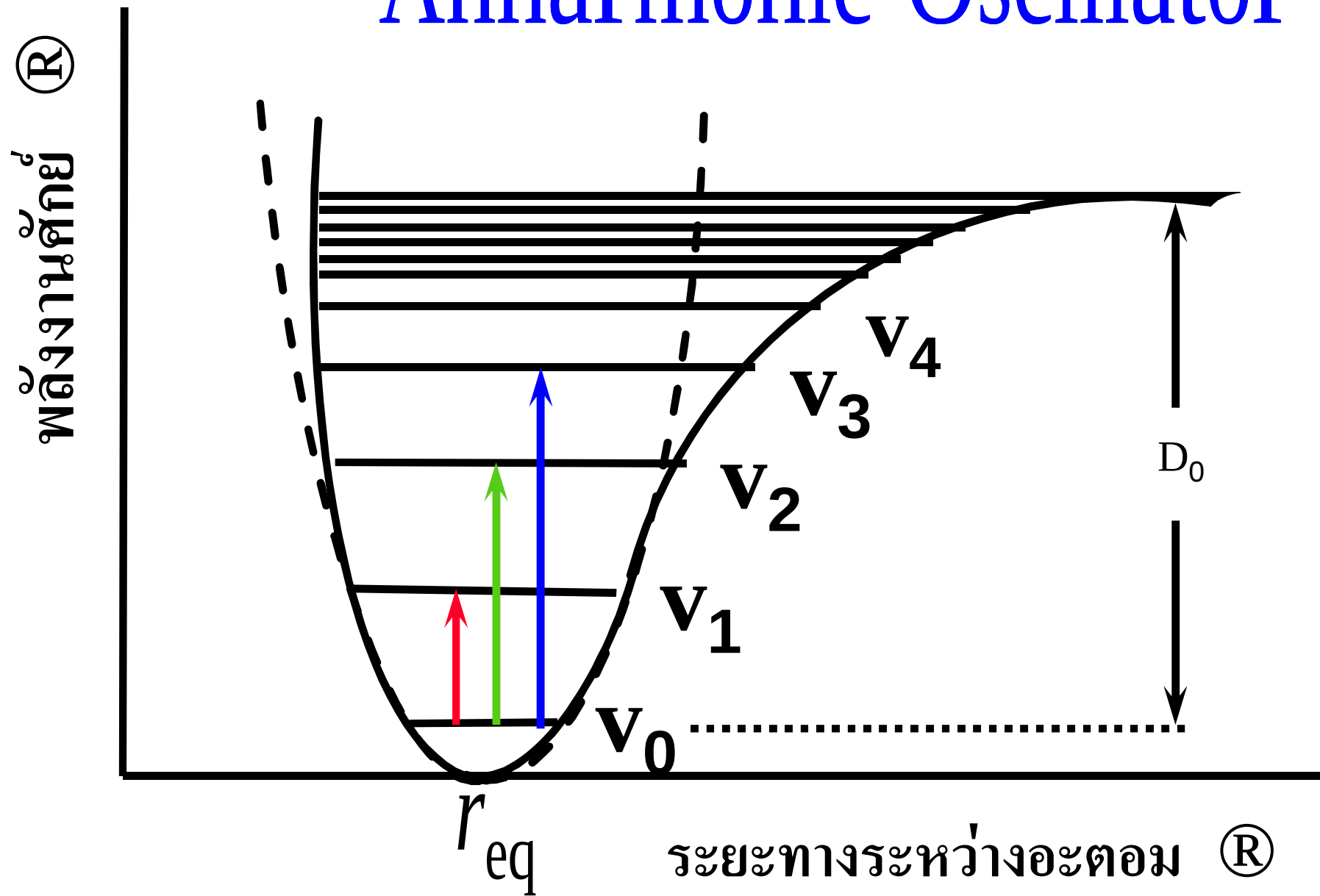
Vibrational Transition

$V_0 \rightarrow V_1,$

$V_1 \rightarrow V_2,$

$V_2 \rightarrow V_3, \dots$

Anharmonic Oscillator



Electronic Transition

(การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน)

Allowed Transition

Forbidden Transition

- Spin - **Forbidden** Transition
- Symmetry - **Forbidden** Transition

Spin-Forbidden Transition

Selection Rules:

“การเกิด transition จะต้องไม่มี
การเปลี่ยนแปลงค่า *Spin multiplicity* ”

ตัวเลขที่บอกจำนวนของวิธีต่าง ๆ ที่จะทำให้เกิด
unpaired spin โดยคำนวณจากค่า $2S+1$

เมื่อ S คือ ผลรวมของสปินของอิเล็กตรอน

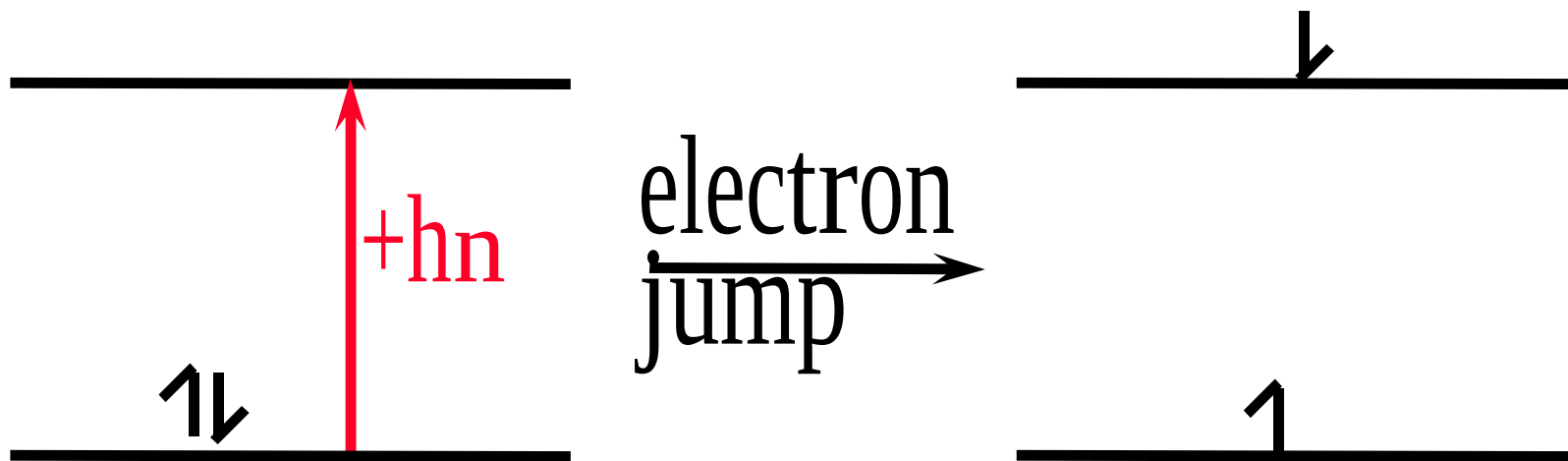
ตารางที่ 2.1 แสดง spin multiplicity ของอะตอมหรือโมเลกุล

จำนวน unpaired electron	electron spin (s)	spin multiplicity ($2S+1$)	Multiplicity
0 ($\downarrow\uparrow$)	0	1	singlet
1 ($\downarrow$ หรือ $\uparrow$)	1 $\frac{1}{2}$	2	doublet
2 ($\downarrow\downarrow$ หรือ $\uparrow\uparrow$)	1	3	triplet
3 ($\downarrow\downarrow\downarrow$ หรือ $\uparrow\uparrow\uparrow$)	3 $\frac{3}{2}$	4	quartet

การเปลี่ยนแปลงสปินของอิเล็กตรอน

1. Singlet-Singlet Transition

- อิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน
แต่ไม่เปลี่ยนสปิน
- fully spin allowed transition



ground state
Spin paired

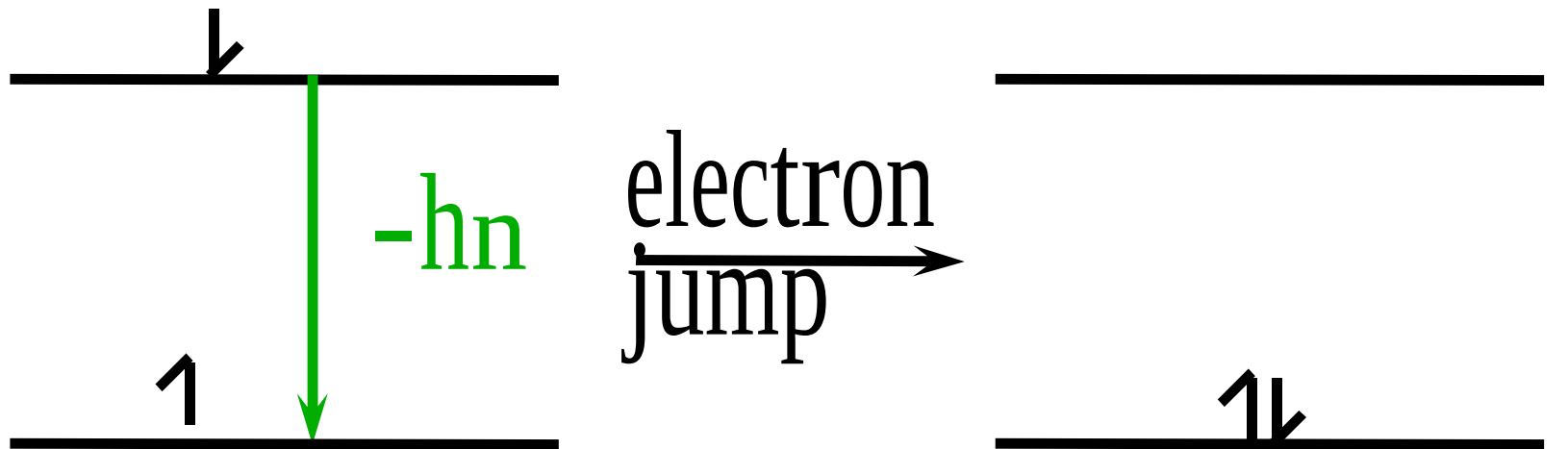
“SINGLET”

excited state
Spin paired

“SINGLET”

Spin allowed

Absorption



excited state

Spin paired

“SINGLET”

ground state

Spin paired

“SINGLET”

Spin allowed

Fluorescence

2. Triplet - Triplet Transition

- อิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน
แต่ไม่เปลี่ยนสปิน
- fully spin allowed transition
- “แต่โอกาสเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบนี้มีน้อยมาก”
เพราะโมเลกุลที่สถานะพื้นส่วนใหญ่จะอยู่ที่ S_0
ไม่ใช่ T_0

- ต้องใช้วิธี

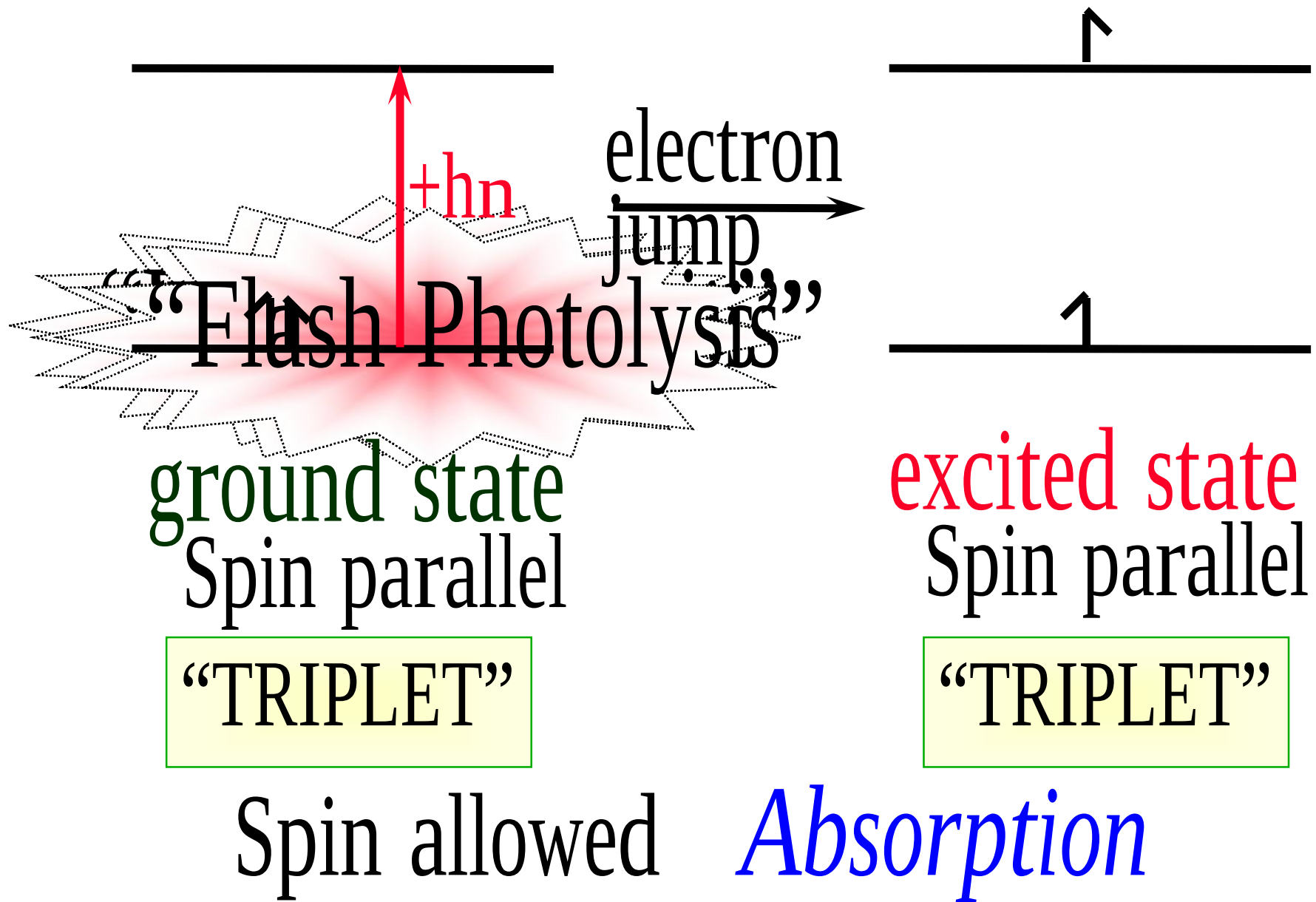
“Flash Photolysis”

คือ ให้แสงที่มีความเข้มสูง ๆ ในระยะเวลาสั้น ๆ

กระตุ้นให้โมเลกุล *ส่วนใหญ่*

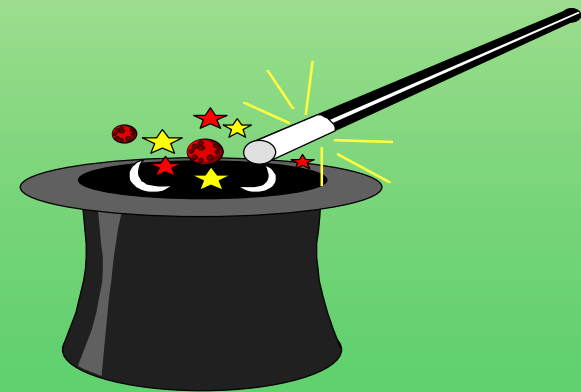
อยู่ที่ *Triplet state* เสียก่อน

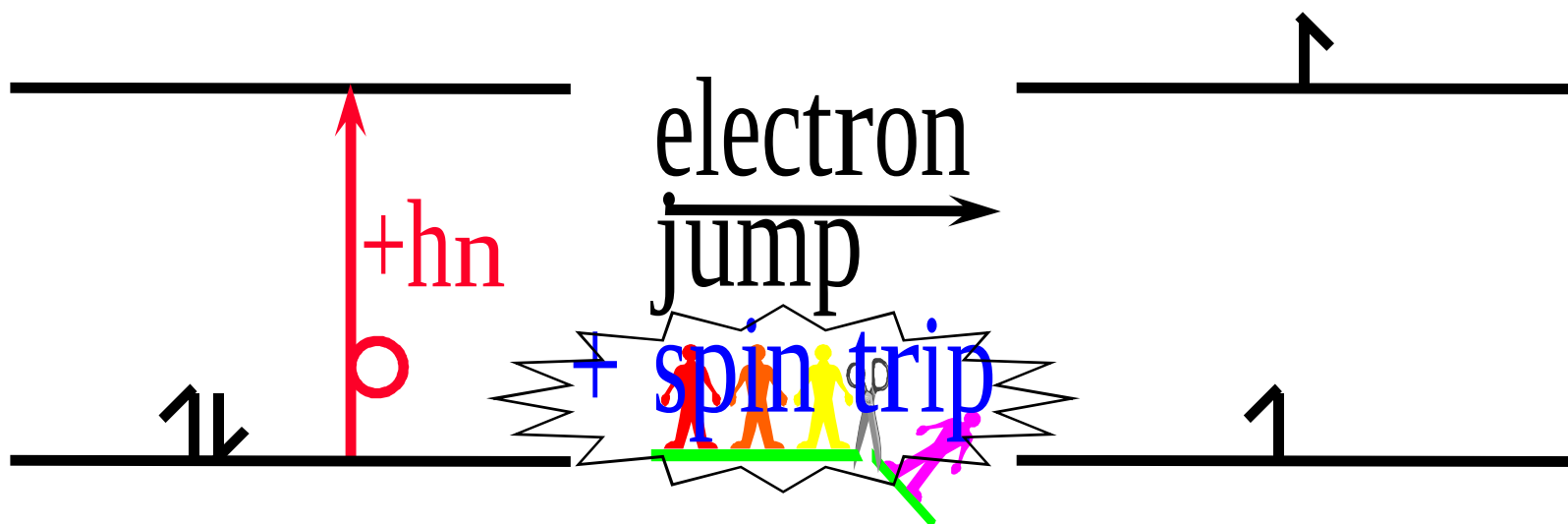




3. Singlet - Triplet Transition

- อิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน
และมีการเปลี่ยนสปิน
- strongly forbidden transition





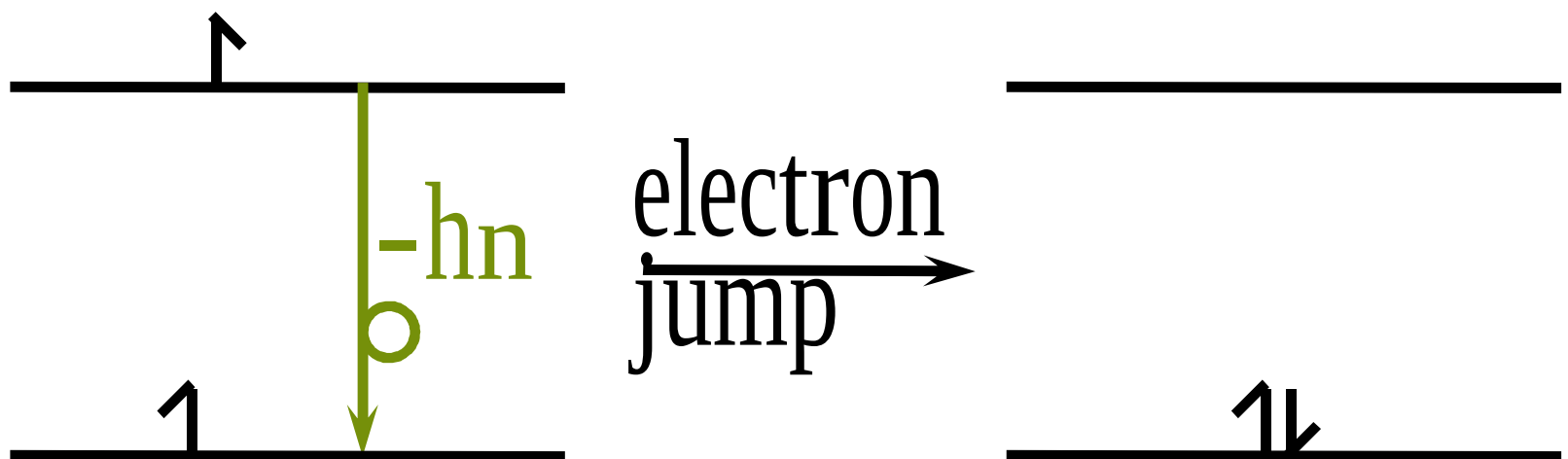
ground state
Spin paired

“SINGLET”

excited state
Spin parallel

“TRIPLET”

Spin forbidden *Absorption*



excited state

Spin Parallel

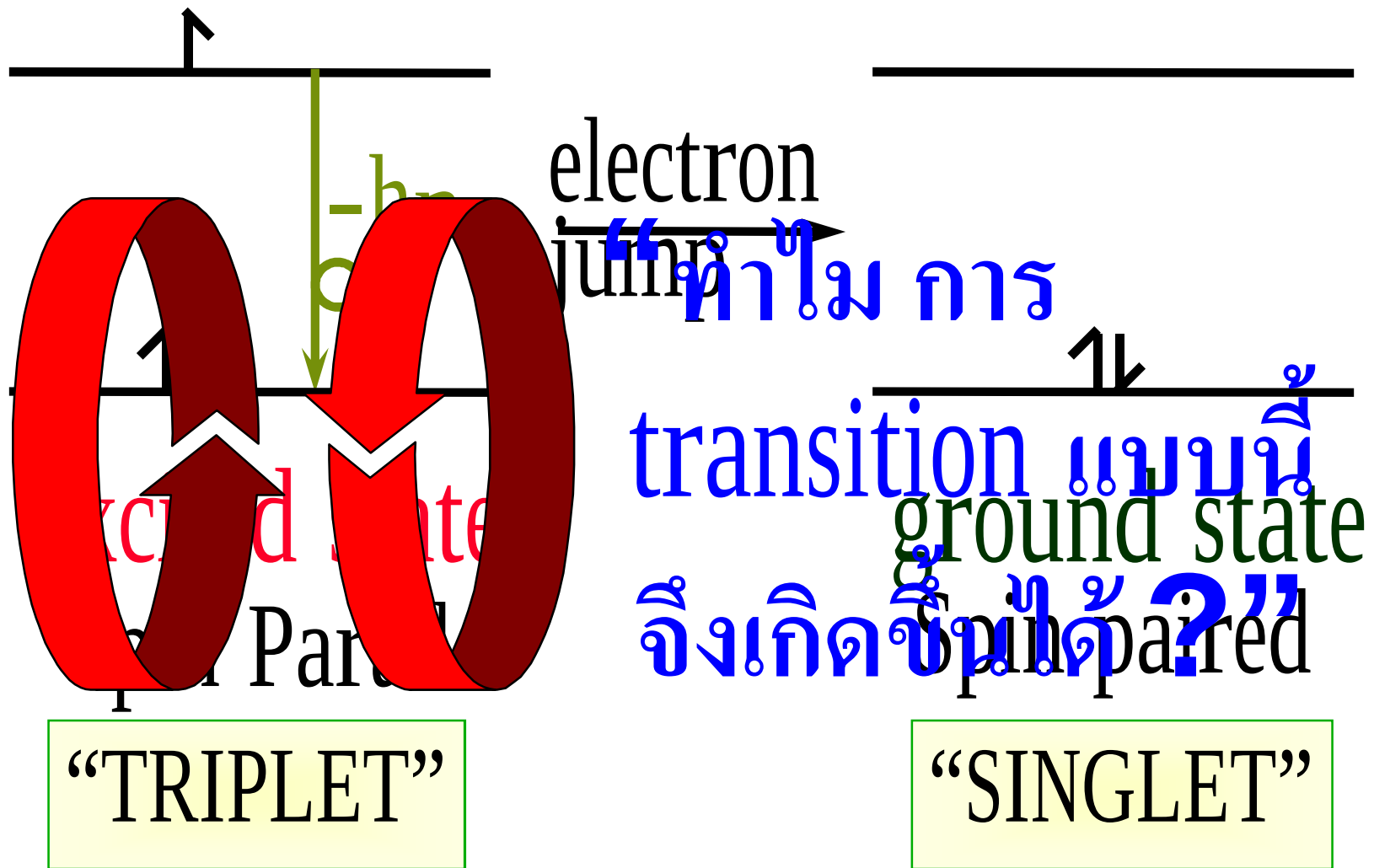
“TRIPLET”

ground state

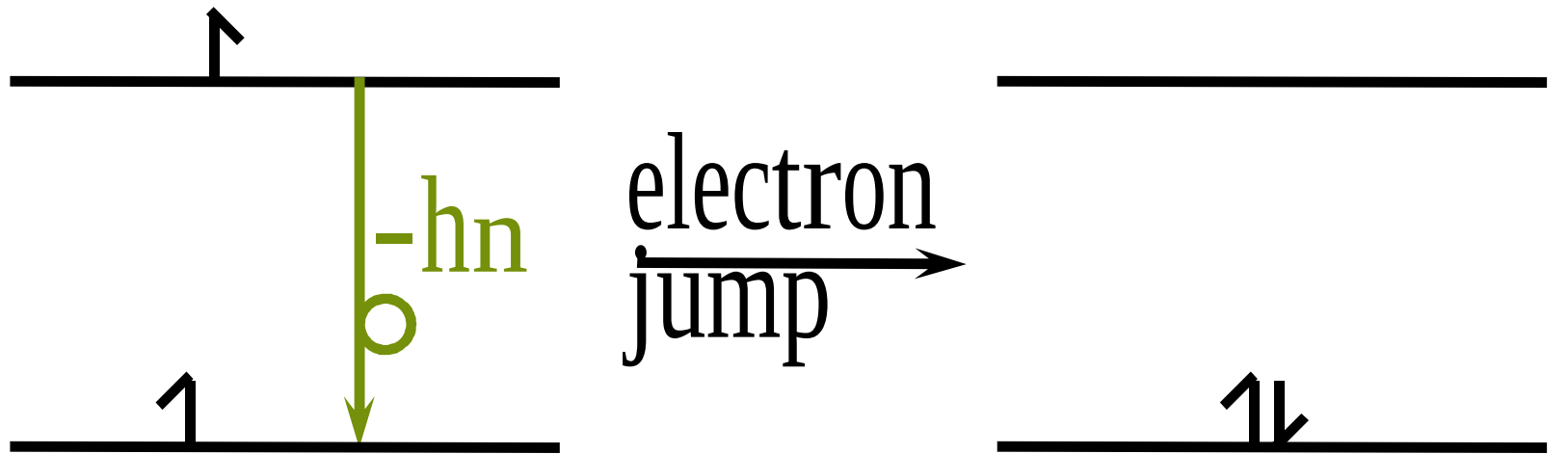
Spin paired

“SINGLET”

Spin forbidden *Phosphorescence*



Spin forbidden *Phosphorescence*



excited state

Spin Parallel

“TRIPLET”

ground state

Spin paired

“SINGLET”

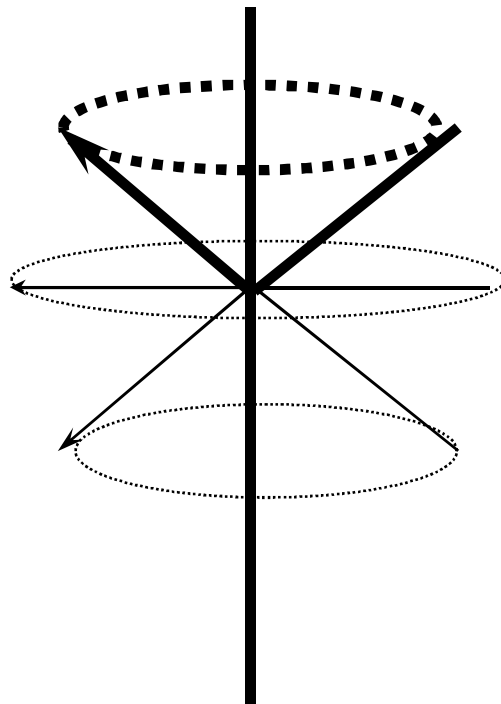
Spin forbidden *Phosphorescence*

อิเล็กตรอนมีประจุ มีการหมุนรอบ
ตัวเอง (spinning)

เกิด “โมเมนตัมเชิงมุม”
(angular momentum)

และเกิดคุณสมบัติทางแม่เหล็ก
คือ magnetic moment

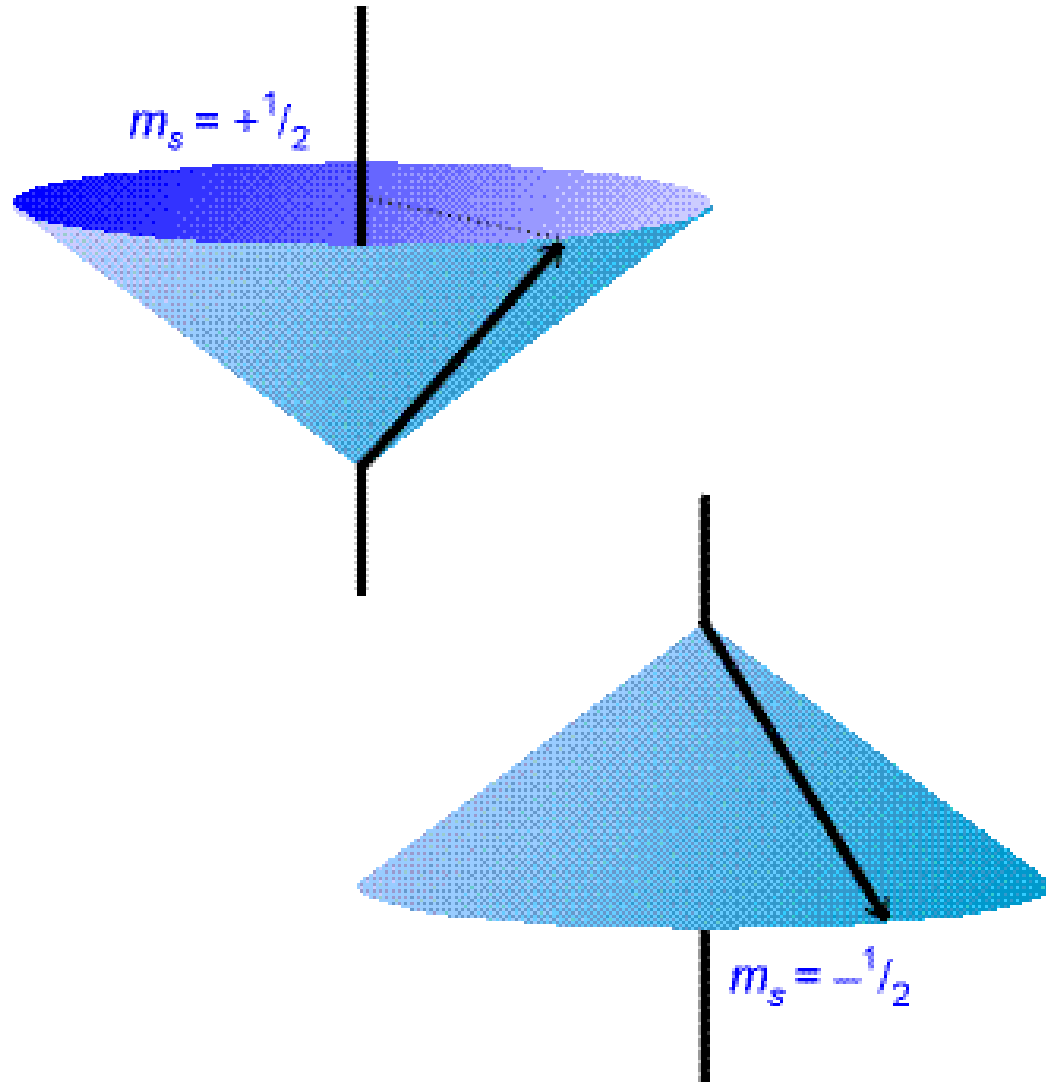
สปินของอิเล็กตรอน



spin : $+\frac{1}{2}$

spin : 0

spin : $-\frac{1}{2}$

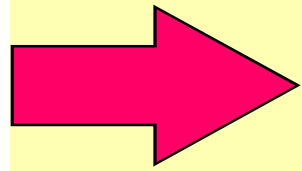


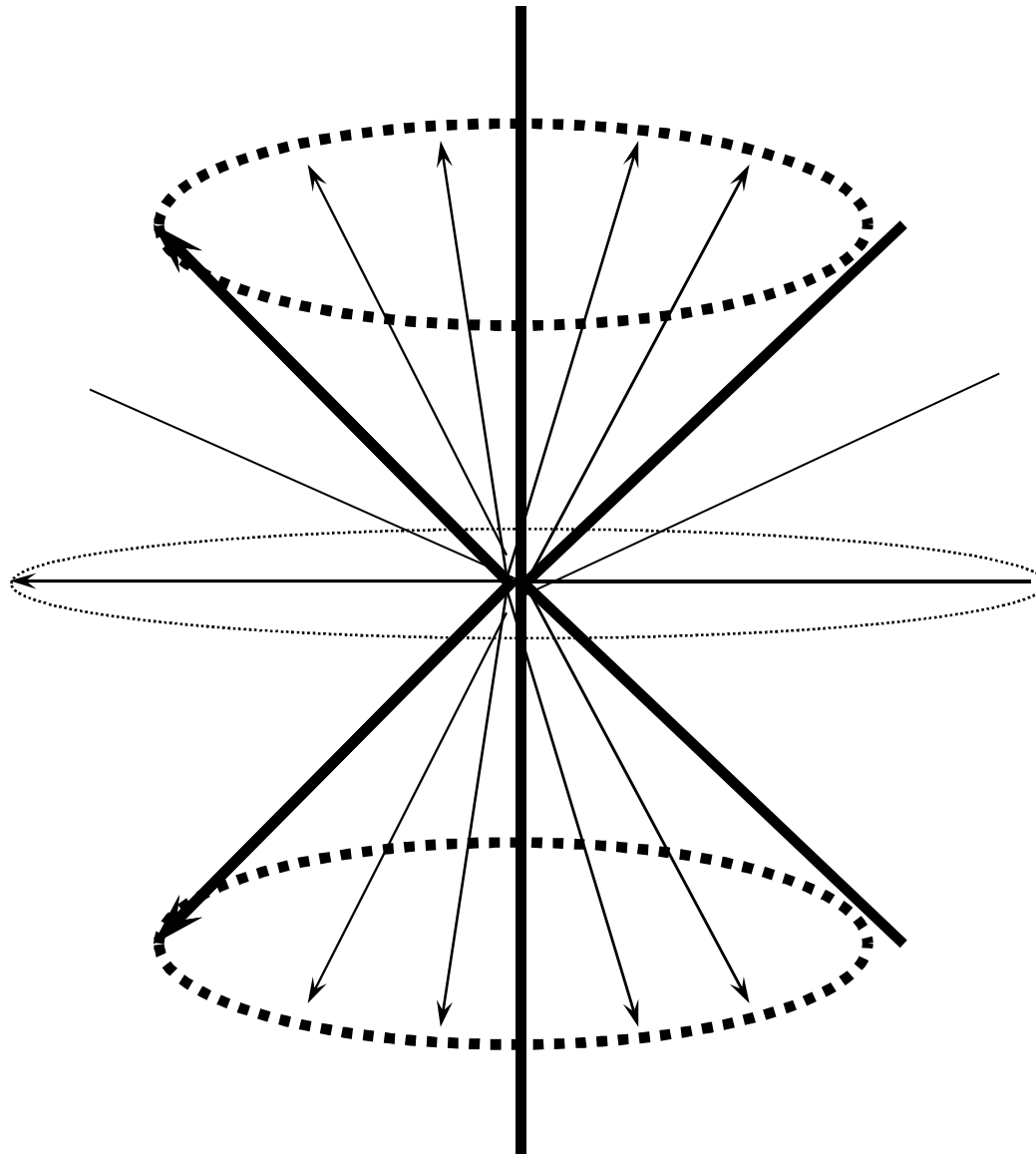
An electron spin ($s = 1/2$) can take only two orientations with respect to a specified axis. An **a** electron (top) is an electron with $m_s = +1/2$; a **b** electron (bottom) is an electron with $m_s = -1/2$. The vector representing the magnitude of the spin angular momentum lies at an angle of 55° to the z-axis (more precisely, at $\arccos(1/3 \sqrt{2})$).

การเกิด Singlet-Triplet transition

มีการเปลี่ยนทิศทางของ

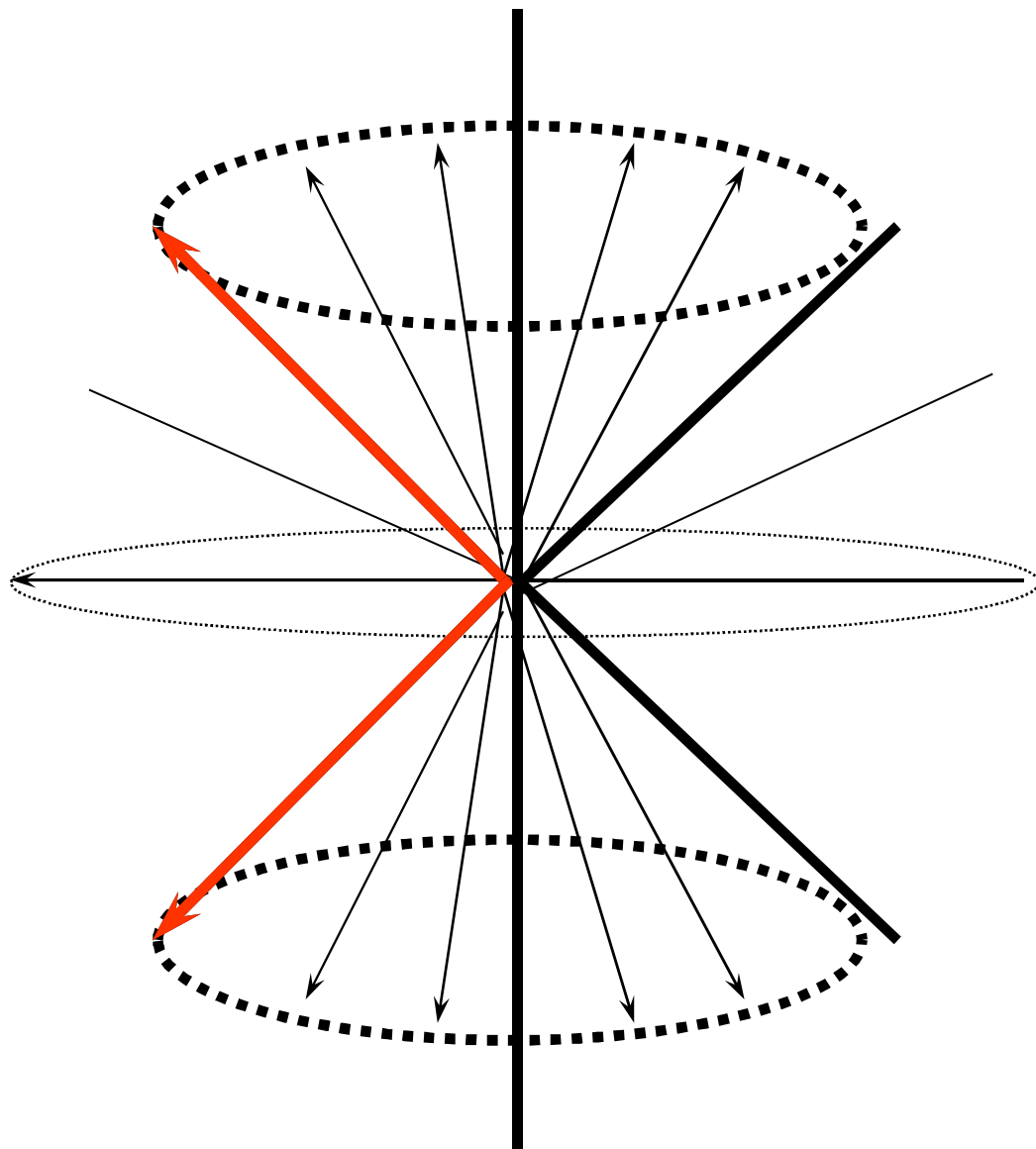
สนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอน

 เปลี่ยนค่า *spin* ระหว่าง
 $+(1/2)$ กับ $-(1/2)$



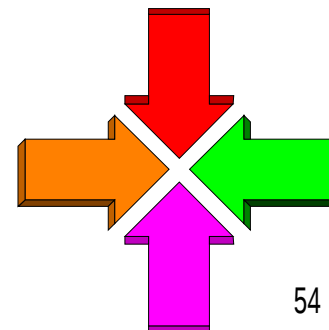
spin : $+\frac{1}{2}$

spin : $-\frac{1}{2}$



$\text{spin} : +\frac{1}{2}$

$\text{spin} : -\frac{1}{2}$



อิเล็กตรอน ไม่ได้จัดสปิน

เป็น $+\frac{1}{2}$ หรือ $-\frac{1}{2}$

อย่างสมบูรณ์แบบ

ขณะที่อิเล็กตรอนหมุนรอบตัวเอง
และหมุนรอบนิวเคลียส จะมีค่า
total angular momentum คงที่

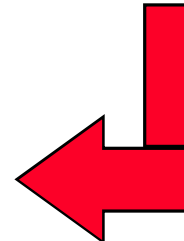


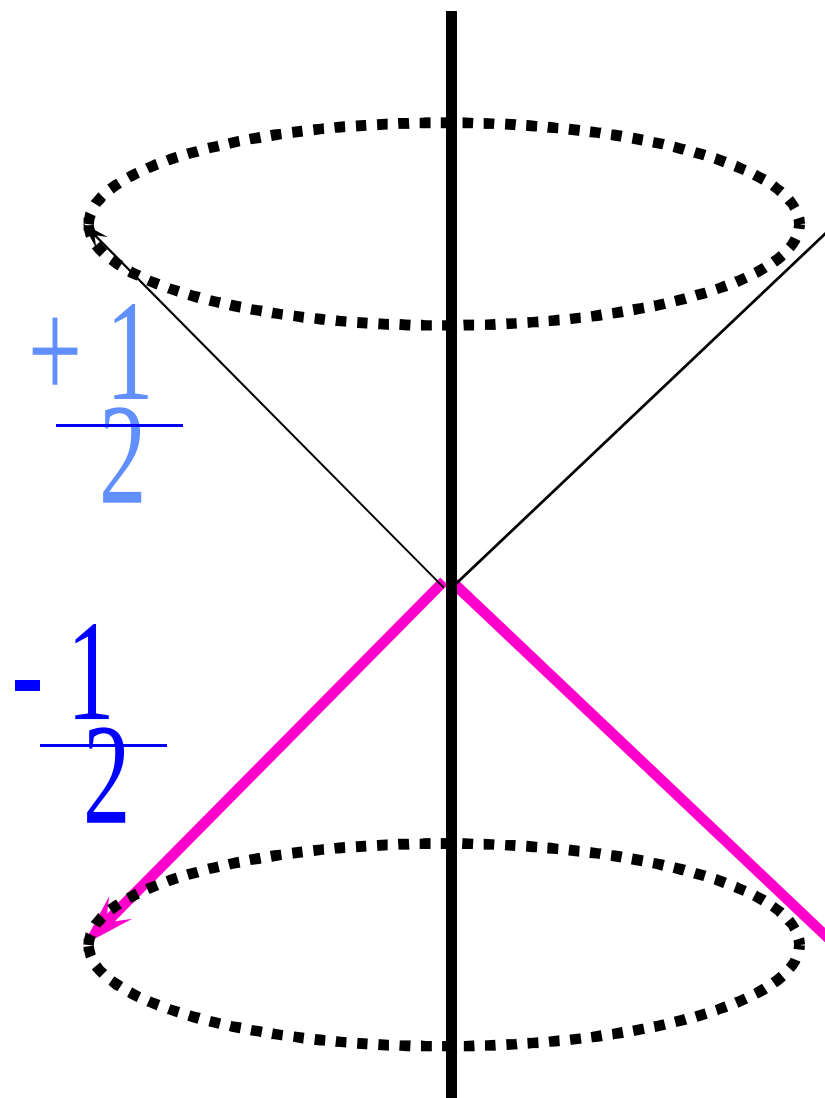
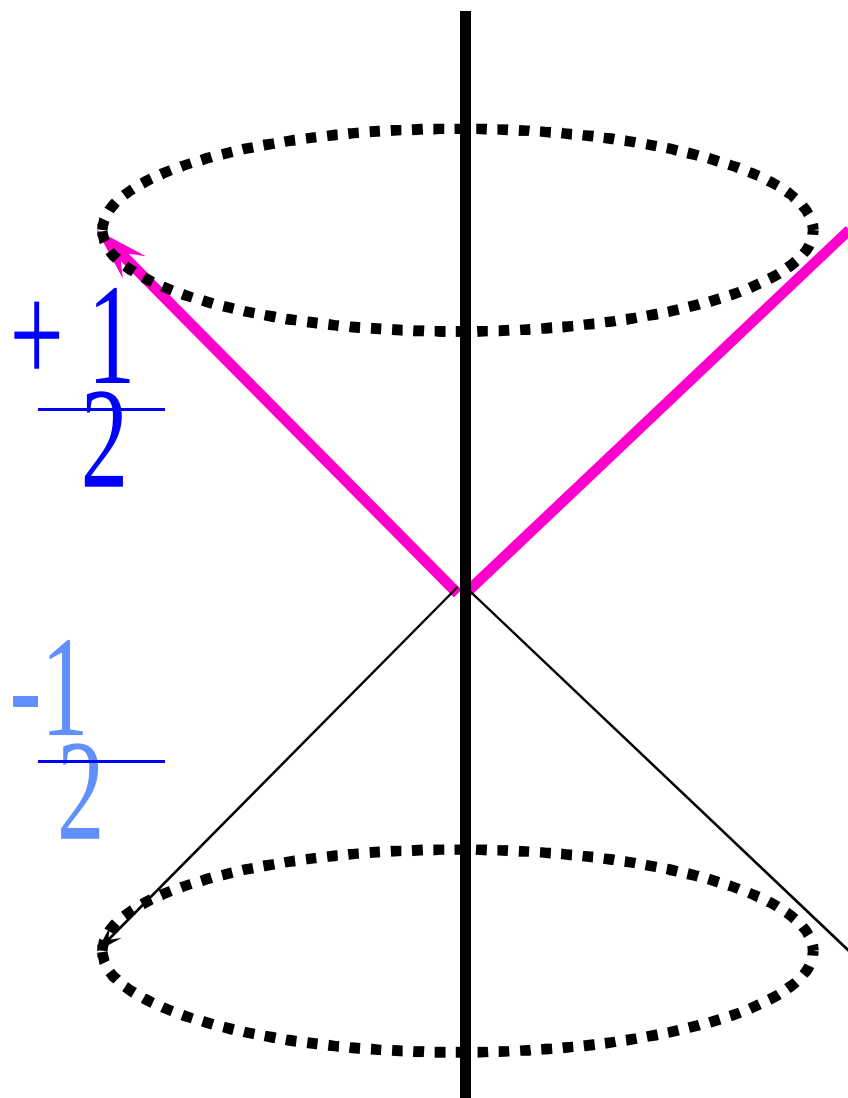
spin angular
momentum

orbital angular
momentum

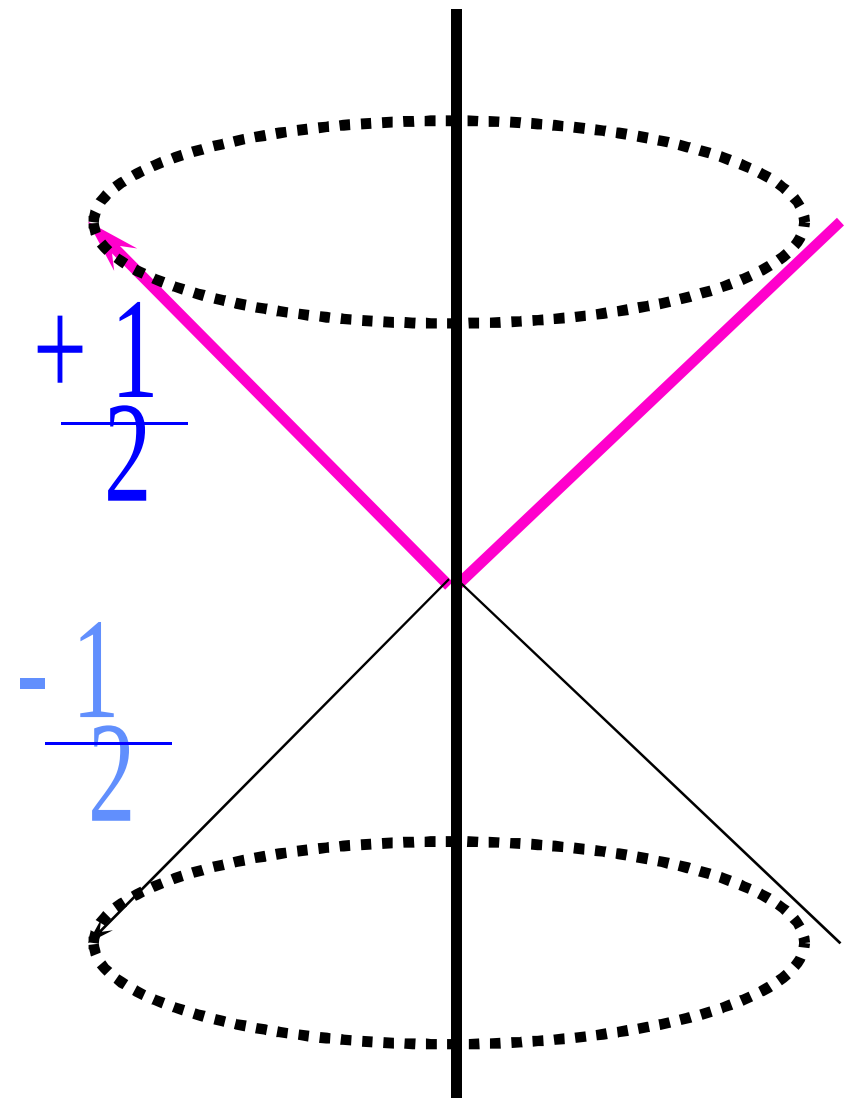
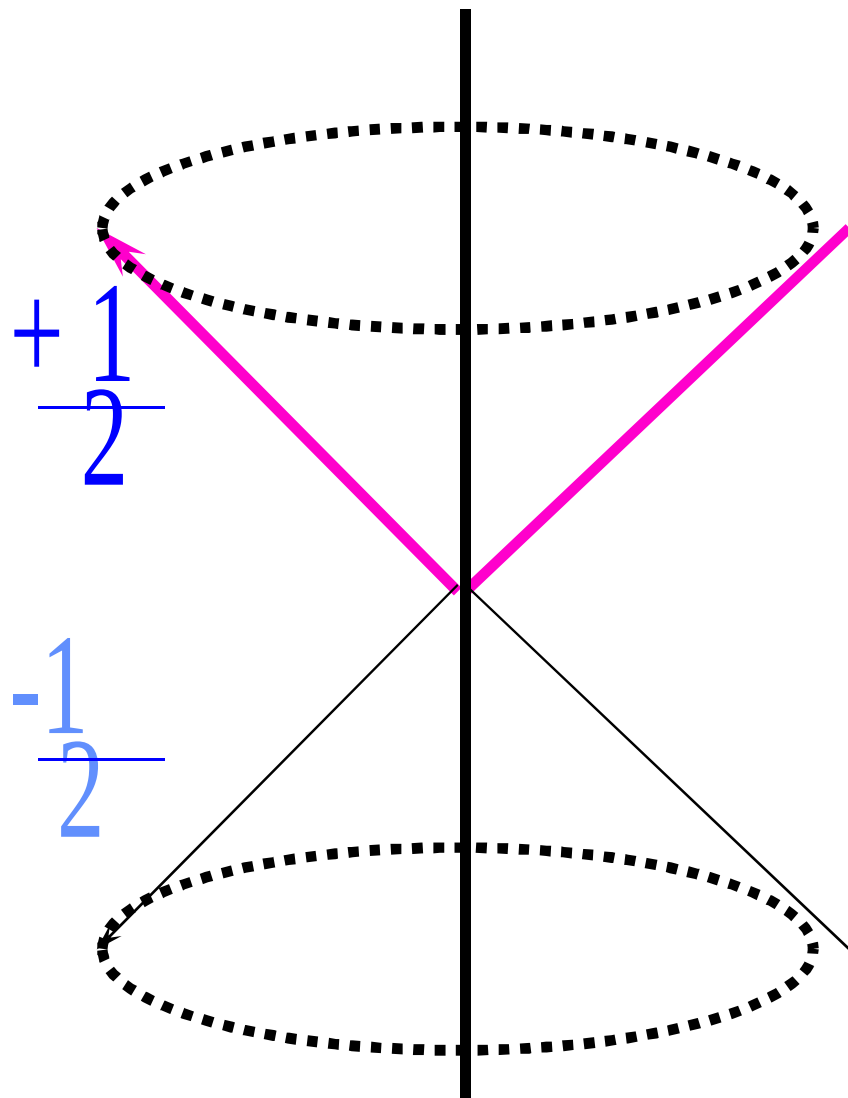


แต่ละเทอมมีการ
เปลี่ยนแปลงตลอดเวลา





“*Actual Singlet*” ในสถานะ singlet (S) ก็อาจมี
สถานะ triplet แอบแฝงอยู่ $S = S + t$



“Actual Triplet” ในสถานะ Triplet (T) ก็อาจมี
สถานะ singlet แอบแฝงอยู่ $T = T + s$

**Actual
Triplet
State**

=

Pure triplet

T

+

Pure singlet

s



hn

**hn
(allowed)**

**hn
(allowed)**

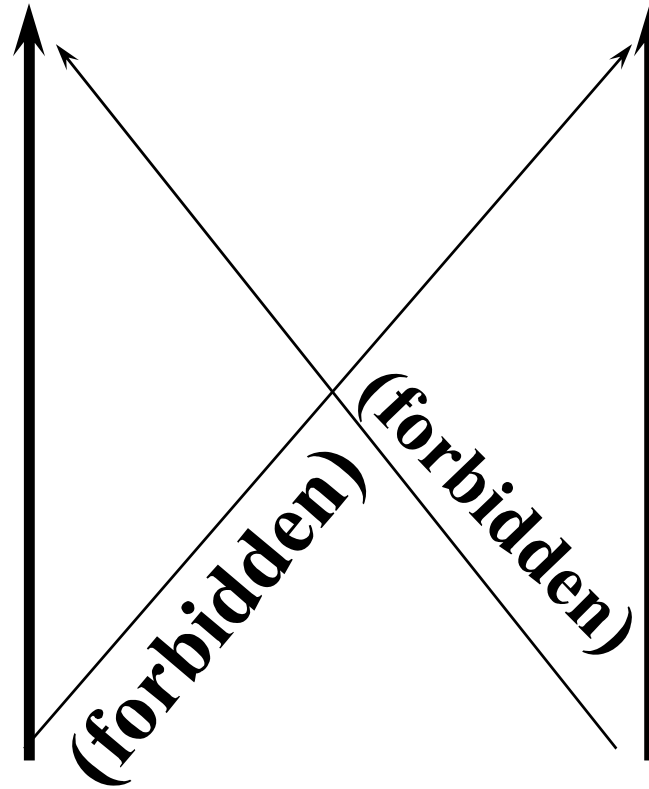
**Actual
Singlet
State**

=

t

+

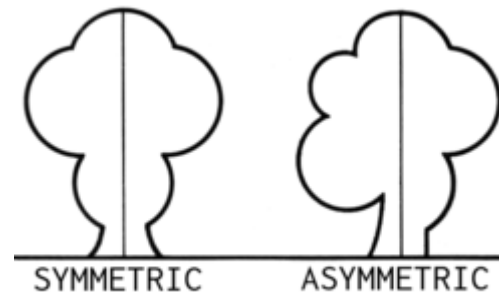
S



Symmetry-Forbidden Transition

ดูจากค่าความเข้มข้นของการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน
(dipole moment transition: m_{ij})

➔ $m_{ij} = 0$



❌ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน
(total forbidden)

$$m_{ij} \neq 0$$

Symmetry-allowed

$$m_{ij} = \int (\Psi_i \cdot m \cdot \Psi_j) dt$$

Ψ_i และ Ψ_j คือ wave function ที่ระดับพลังงานต่ำ (i)
 และที่ระดับพลังงานสูง (j)
 Ψ (psi)

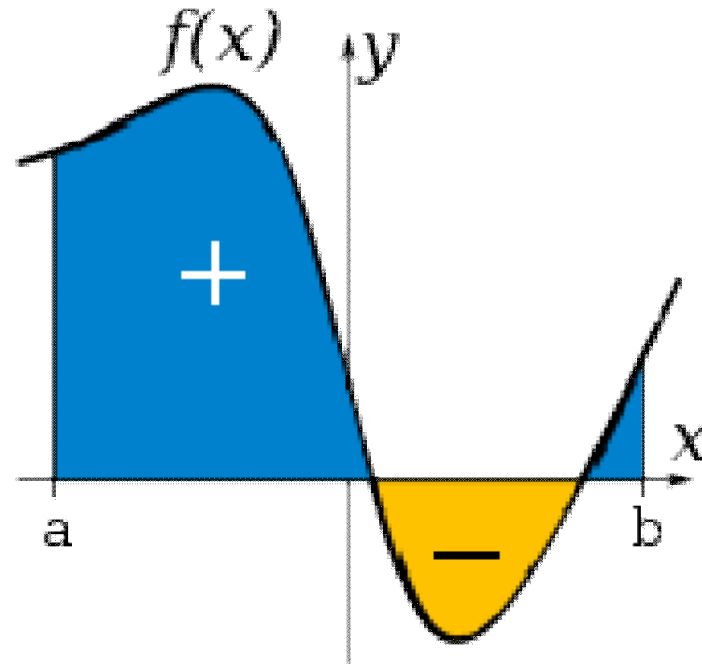
m คือ ค่า dipole moment

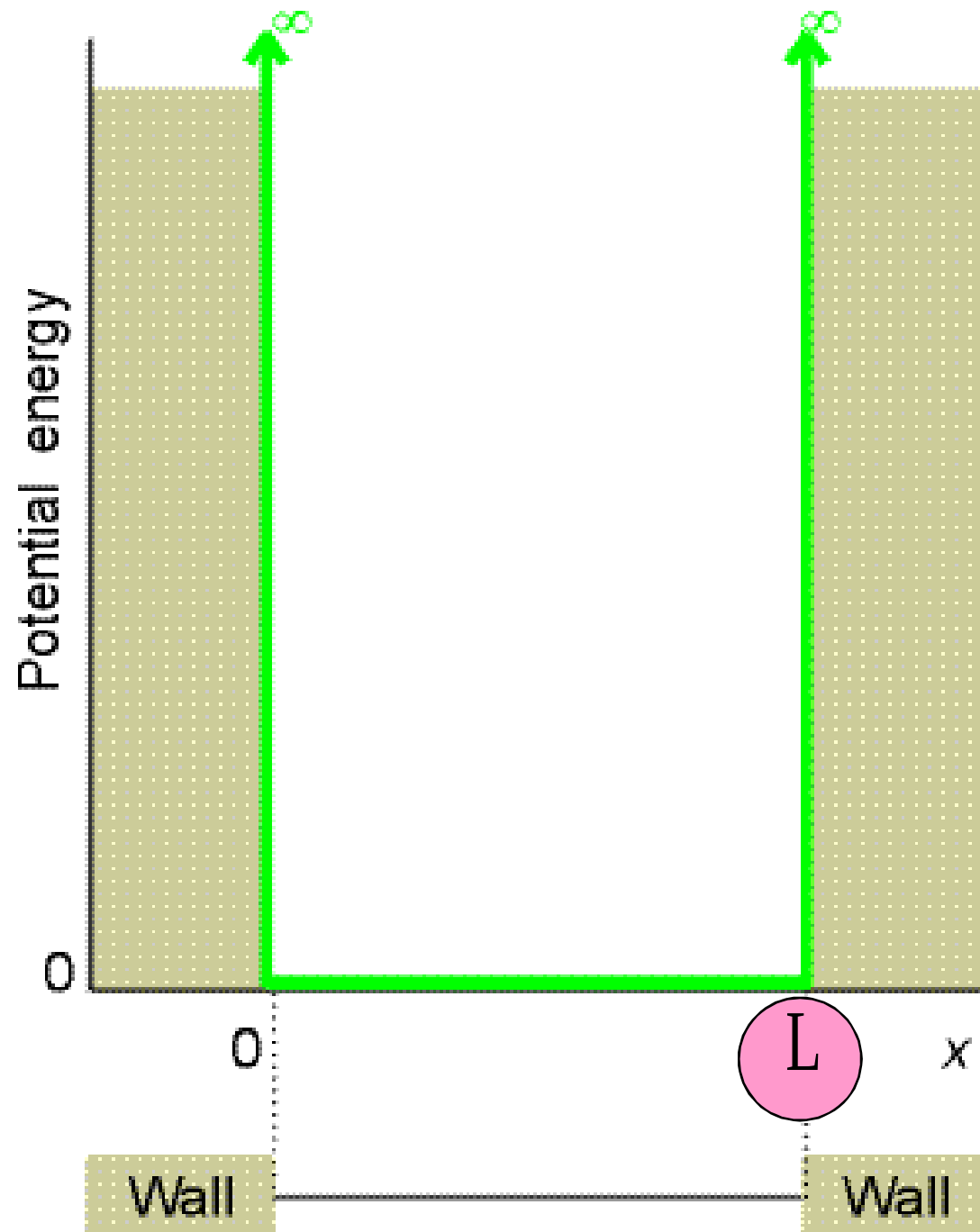
dt คือ ค่า volume element ($dt = dx dy dz$)

$$\int_a^b f(x) dx \stackrel{!}{=} 0$$

$$m_{ij} \stackrel{!}{=} 0$$

Symmetry-allowed





For
 $0 \leq x \leq L$

Schrödinger Equation

For one - Dimensional Systems: y (psi), wavefunction

$$\mathbf{h} = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,57 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{d^2y}{dx^2} + V(x)y = Ey$$

where $V(x)$ is the potential energy of the particle

For three - Dimensional Systems:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \nabla^2 y + Vy = Ey$$

where $\tilde{\mathbf{N}}^2$ (del squared) is

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Schrödinger Equation

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} + V(x) = E y$$

$$H y = E y ; \quad H = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{d}{dx^2} + V(x)$$

$H = \text{Operator}$

The general solution are

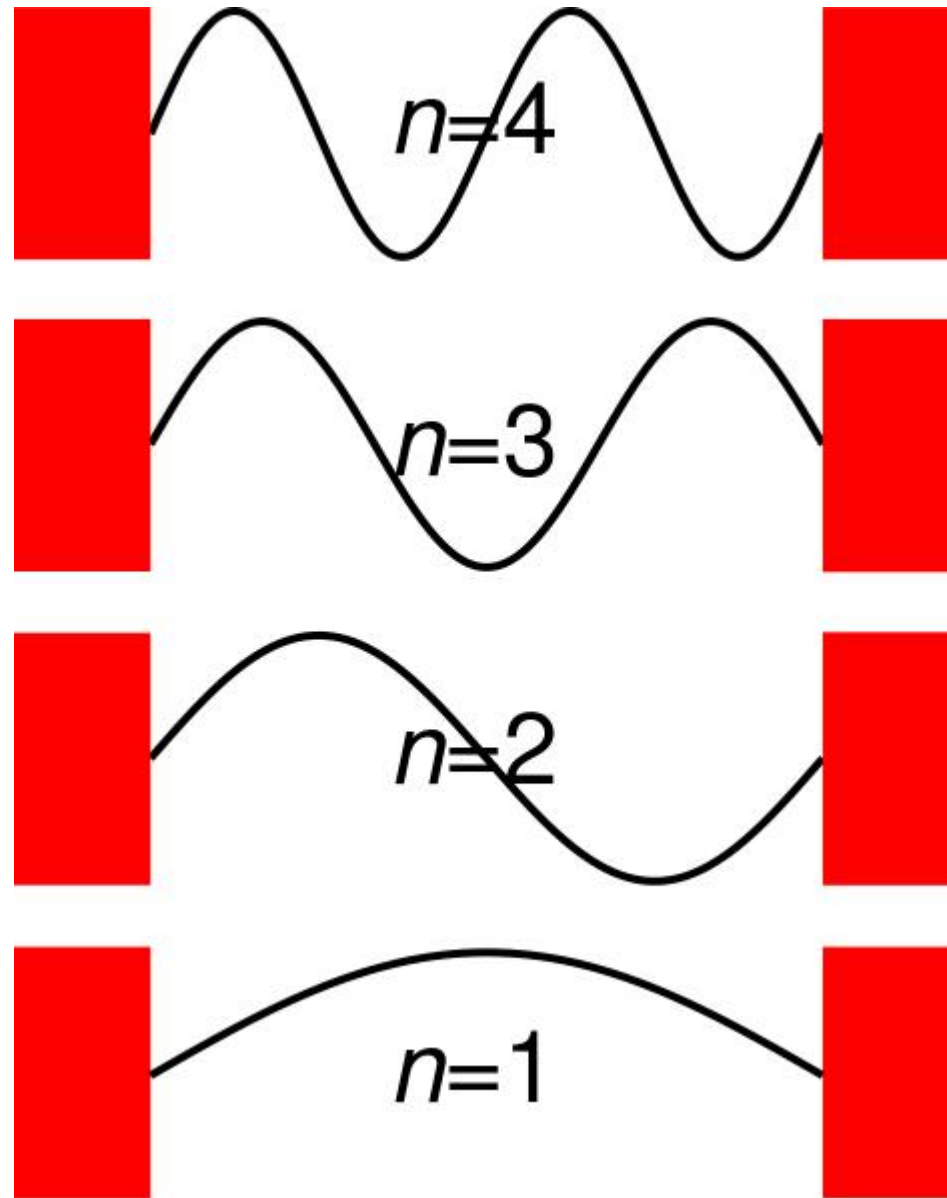
$$y_k(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}; \quad E_k = \frac{k^2 \mathbf{h}^2}{2m}$$

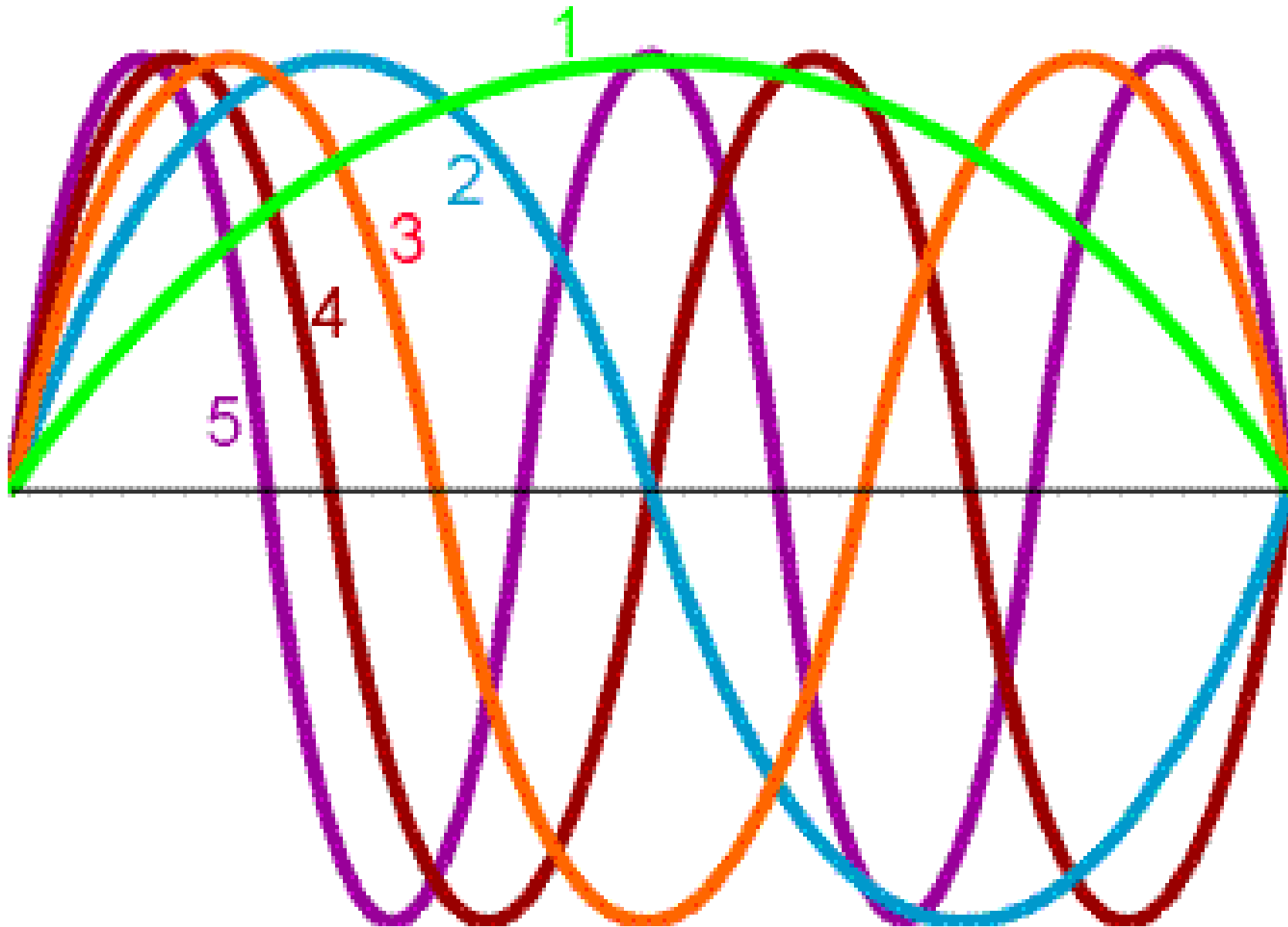
A particle in a box :

$$y_k(x) = C \sin x + D \cos x$$

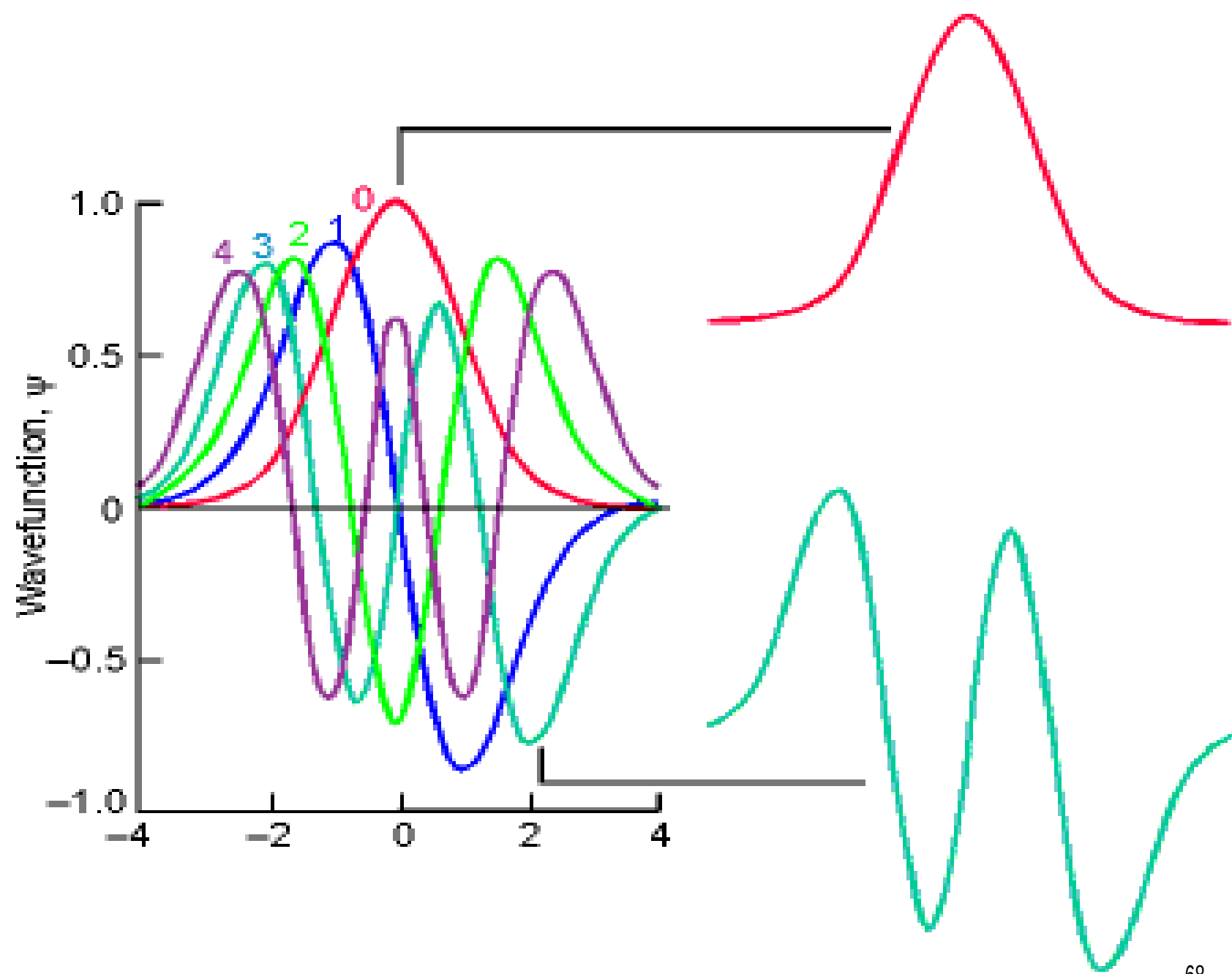
$$E_k = \frac{k^2 \mathbf{h}^2}{2m}$$

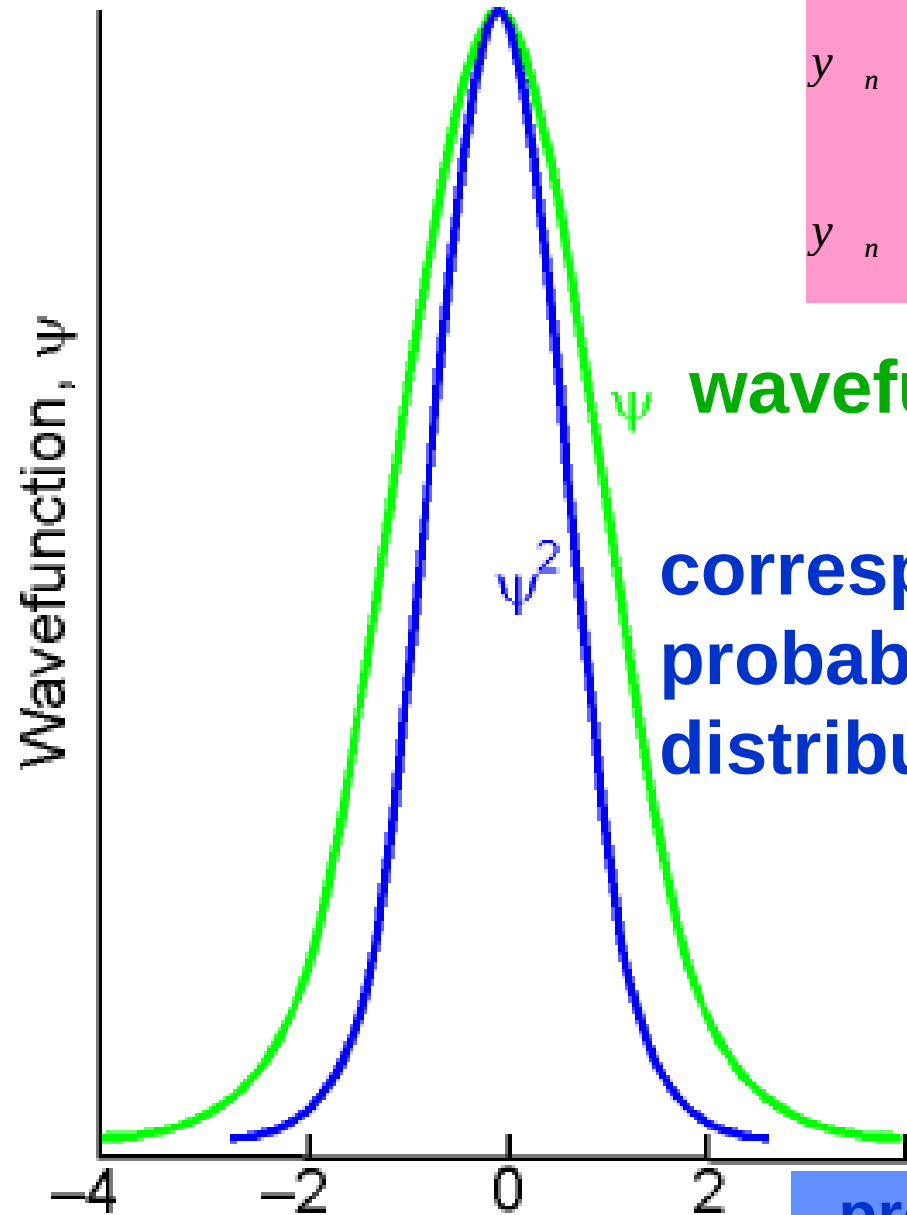
wave function





First five normalized wavefunctions of a particle in a box.





$$y_n = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{np x}{L} \right)$$

$$y_n = \frac{1}{2i} \left(\frac{2}{L} \right)^{\frac{1}{2}} (e^{ikx} + e^{-ikx}); \quad k = \frac{np}{L}$$

ψ wavefunction

n = quantum number

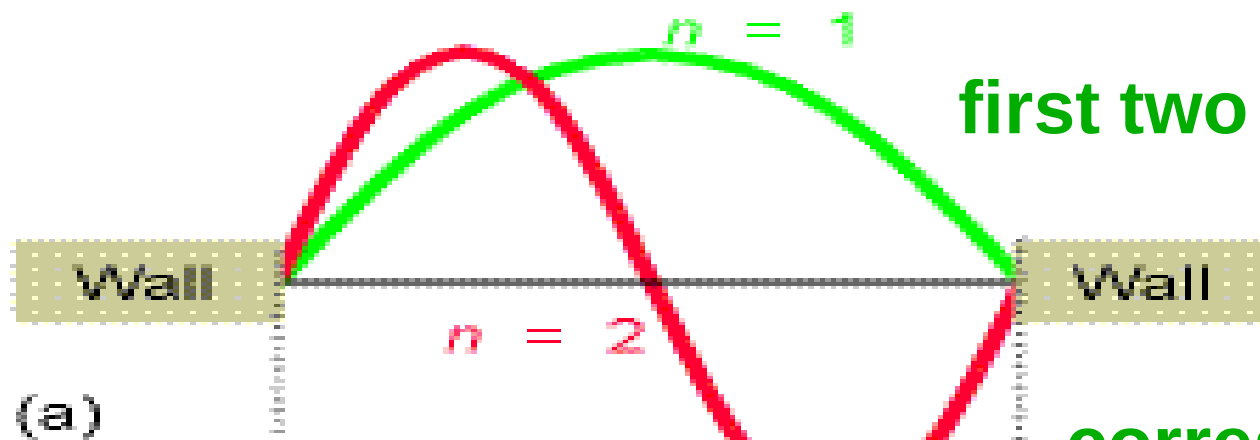
ψ^2

corresponding
probability
distribution

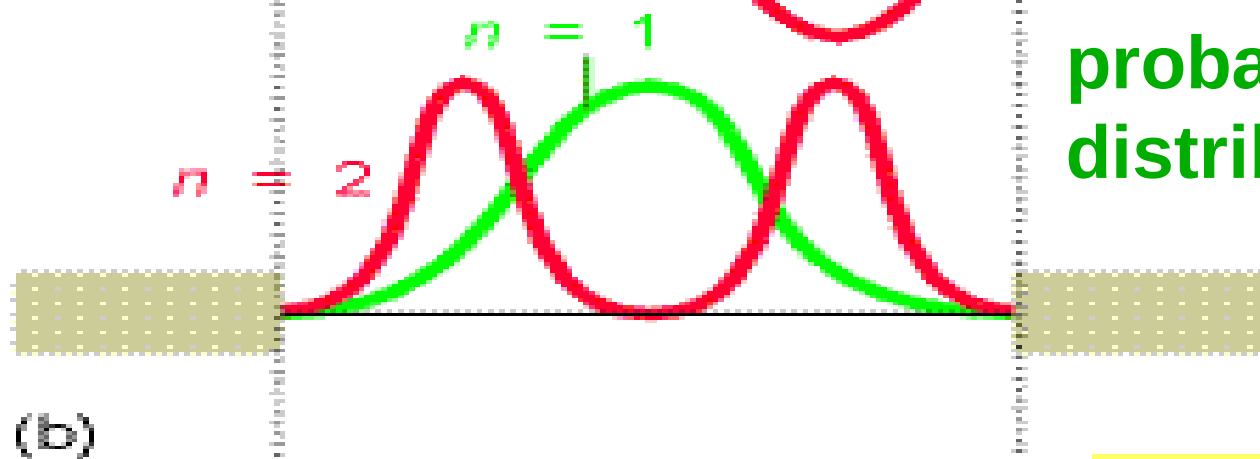
$$y^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{np x}{L} \right)$$

probability distribution in term
of darkness of shading⁶⁹

first two wavefunctions



corresponding
probability
distributions



probability distribution
in terms of darkness of
shading

