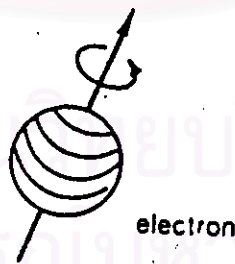
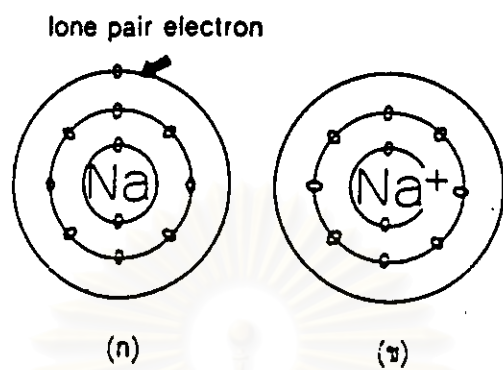


### 2.1 อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

ในปี 1925 Goudsmit ได้พบว่าอิเล็กตรอนมีการหมุนรอบตัวเอง เรียกว่าอิเล็กตรอนสปิน ( Electron spin ) รูปที่ 2.1 การหมุนของอิเล็กตรอน จะทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กขึ้นมา อาจแทนขนาด และ ทิศทางด้วยสัญลักษณ์เป็นลูกศรชี้ขึ้น ถ้าในวงโคจรหนึ่งมี อิเล็กตรอน 2 ตัว และมีสปิน ตรงข้ามกัน โมเมนต์แม่เหล็กจะหักล้างกันกลายเป็นศูนย์ และถ้าวงโคจรมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว จะเรียกว่า อิเล็กตรอนไร้คู่ ( lone pair electron ) รูปที่ที่ 2 และเราเรียกอะตอมนั้นว่า free radical หรือ radical และต่อจากนั้นถ้าเราป้อนสนามแม่เหล็กเข้าสู่วัสดุ radical เหล่านั้น จะทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไร้คู่ ถูกแบ่งออกเป็น 2 ระดับ ในขณะที่เดียวกัน ถ้าเรายิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงาน เท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานดังกล่าว อิเล็กตรอนไร้คู่เหล่านั้นก็จะดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี เราเรียกการดูดกลืนพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าโดยอิเล็กตรอนไร้คู่เช่นนี้ว่า ELECTRON SPIN RESONANCE ( ESR )



รูปที่ 2.1 การเกิดสปินในอิเล็กตรอน ซึ่งเกิดจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างไอออนที่มีอิเล็กตรอนไร้คู่ (ก) และที่ไม่มีอิเล็กตรอนไร้คู่ (ข)

การวัด ESR จะทำการวัดได้โดยวัด  $Mn^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$  และมี แรดิคอล อื่น ๆ อีกที่วัดได้ เช่น  $O_2^{\bullet}$ ,  $O^{\bullet}$ ,  $OOH^{\bullet}$ ,  $OH^{\bullet}$  เป็นต้น

2.2 วิธีทำให้เกิดอิเล็กตรอนไร้คู่

วัสดุที่จะวัด ESR ได้จะต้องเป็นวัสดุที่มีอิเล็กตรอนไร้คู่ ( lone pair election ) ซึ่งอิเล็กตรอนไร้คู่ตั้งแต่เริ่มแรกนั้น จะมีชนิดหรือจำนวน จำกัด ทั้งนี้เพราะการเกิดอิเล็กตรอนไร้คู่นั้นมีสาเหตุได้ดังหัวข้อ 2.2.1-2.2.5 แต่มนุษย์ก็อาจใช้กระบวนการบางอย่างทำกับวัสดุที่ไม่ได้มีอิเล็กตรอนไร้คู่ในตอนแรก ทำให้เกิดขึ้นภายหลังได้ เมื่อมนุษย์ได้ตั้งใจสร้างอิเล็กตรอนไร้คู่มาแล้ว เมื่อนำไปวัด ESR ก็จะทำให้ได้ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง ซึ่งกับการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของวัสดุหรือปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องมากมายในหัวข้อ 2.3 แสดงกรรมวิธีต่าง ๆ ที่สามารถทำให้เกิดอิเล็กตรอนไร้คู่

## สาเหตุของการเกิดอิเล็กตรอนไร้คู่

2.2.1 เกิดจาก conduction electron ในโลหะ, สารกึ่งตัวนำ

2.2.2 เกิดจาก line pair electron ในอะตอมชนิด paramagnetic atom, paramagnetic molecule

2.2.3 เกิดจาก lone pair electron ในสารเจือปน และ defect ในผลึก หรือ อะมอร์ฟัส (amorphous)

2.2.4 เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้น 3d, 4f ของ transition metal atom/ion

2.2.5 เกิดจากอิเล็กตรอนในสภาพกำลังถูกกระตุ้น (excitation state)

## 2.3 ตัวอย่างกรรมวิธีต่างๆ ที่จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนไร้คู่

### Physical Method

- X-ray, Gamma ray radiolysis
- Electron bombardment
- Photolysis, photo-excitation
- Pyrolysis
- Microwave discharge
- Combustion, Flame
- Mechanical bond rupture, shredding
- Supersonic bond rupture
- Ion implantation

### Chemical Method

Synthesis -----> to generate stable free radical

- carbon-centered radical
  - hydrazyls
  - nitroxides
  - other nitrogen radicals
- aroxyls
- sulfur centered radicals

**Chemical reduction**

- Alkali metal
- Zn powder
- SbCl<sub>3</sub>
- LiAlH<sub>4</sub>

**Chemical oxidation**

- Concentrated acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH
- SbCl<sub>3</sub>
- AlCl<sub>3</sub>
- I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>
- Ag<sub>2</sub>O, PbO<sub>2</sub>, AgClO<sub>4</sub>

**Electrochemical oxidation & reduction****Chemical reactions with unstable radicals**

Generate unstable radicals by light

Tl<sup>3+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

Spin trapping

spin Labeling, Spin probe

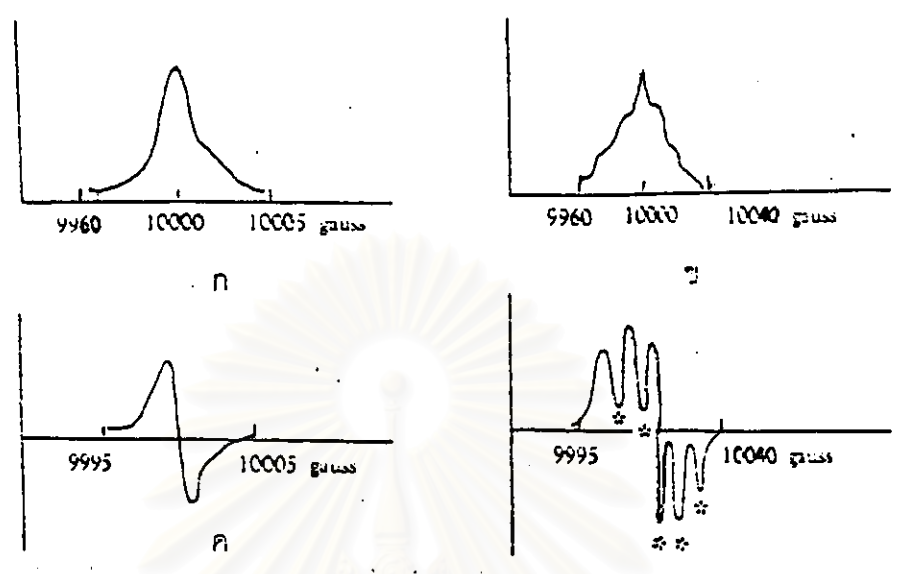
Absorbed by alumina, silicagel, zeorite

Generate charge transfer complex, TTF, TCNO

**2.4 ลักษณะของ ESR สเปกตรัม**

ลักษณะของ ESR สเปกตรัมมีลักษณะเป็น เควิเวทิฟ เควิฟ (Derivative curve) คือเป็น first derivative ของ absorption curve ที่พลอตกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก (tesla, T) ประโยชน์อีกอย่างหนึ่งของควิเวทิฟ เควิฟ คือ ในกรณีที่มีแบนด์กว้าง จะมี resolution มากกว่า absorption curve ESR สเปกตรัมทั้งในแบบควิเวทิฟและแอบซอร์บชัน มีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน แสดงดังรูป

2.3



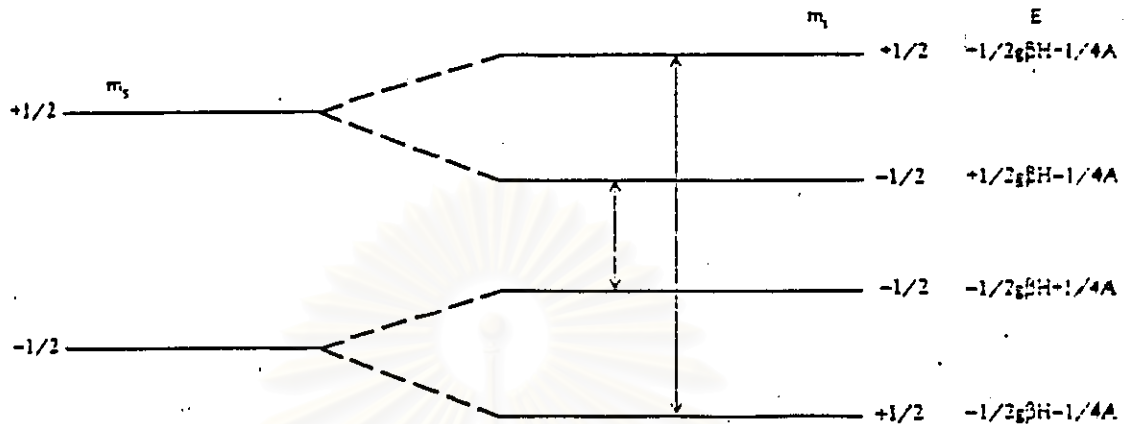
รูปที่ 2.3 เปรียบเทียบแอมพลิจูดของสัญญาณ ESR (ก กับ ข) และเดริเวทีฟสเปกตรัม (ค กับ ง) ข เป็นเดริเวทีฟสเปกตรัมที่ตรงกันข้ามกับแอมพลิจูดสเปกตรัม ก ส่วน ง ตรงข้าม ค

2.5 ไฮเปอร์ไฟน์ สปลิตติง (HYPERFINE SPLITTING)

ถ้าหากโลหะไอออนหรืออะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมีนิวเคลียส สปิน ( nuclear spin ) สปินของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสก็อาจเกิดการกระทำกันได้ ถ้าหากนิวเคลียสมีสปิน I การกระทำระหว่างสปิน จะทำให้สัญญาณแยกออกเป็น  $2I + 1$  ส่วน ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าเกิด ไฮเปอร์ไฟน์ สปลิตติง

ตัวอย่างของระบบอย่างง่ายที่แสดงไฮเปอร์ไฟน์ สปลิตติง ได้แก่ ไฮโดรเจน อะตอม ( $I = 1/2$ ) ซึ่ง ESR จะประกอบด้วยพีค 2 พีค ซึ่งมีความเข้มเท่ากันและจะมีศูนย์กลางที่ค่า  $g=0.0023$

รูปที่ 2.4 จะแสดงให้เห็นว่าระดับพลังงานทั้งสองคือที่  $m_s = 1/2$  และ  $m_s = -1/2$  จะแยกออกเป็นสองระดับ คือในกรณี  $m_s = -1/2$  จะได้ค่า  $m_l = +1/2$  และ  $-1/2$  โดยการ กระทำระหว่าง  $m_s = -1/2$  และ  $m_l = +1/2$  จะมีพลังงานต่ำกว่า กระทำระหว่าง  $m_s = -1/2$  และ  $m_l = -1/2$  ทำนองเดียวกัน กรณี  $m_s = +1/2$  กระทำกับ  $m_l = -1/2$  ย่อมมีพลังงานน้อยกว่า  $m_s = +1/2$  ผลของ การกระทำจะทำให้ได้ระดับพลังงานทั้งหมด 4 ระดับ



รูปที่ 2.4 ผลของนิวเคลียส สปิน 1/2 ที่มีต่อ พลังงานของสเตรท  $m_s = \pm 1/2$

พลังงานของระดับต่าง ๆ เขียนได้ดังนี้

$$E = g\beta H m_s + A m_s m_i$$

โดยที่ A จะหมายถึง ไฮเปอร์ไฟน์คัปปลิง คอนสแตนต์ แต่กฎการเลือกของทรานซิชัน สำหรับ ESR มีว่า  $m_i = 0$  และ  $m_s = \pm 1$  ดังนั้นพิกทั้งสองที่ได้จึงตรงกับทรานซิชันที่แสดงใน รูปที่ 2.2 และระยะห่างระหว่างพิกทั้งสองจะมีค่าเท่ากับ A ซึ่งได้แก่ ไฮเปอร์ไฟน์คัปปลิง คอนสแตนต์ นั่นเอง

การกระทำระหว่าง อิเล็กตรอนที่มีสปินต่างจาก 1/2 ก็จะได้เส้น ESR ทั้งหมด  $2I + 1$  เส้น เนื่องจากความแตกต่างระหว่างพลังงานระหว่างสเตตมีน้อยดังนั้นจำนวนอะตอมหรือพอบพูเลชัน (population) ในแต่ละสเตตถือว่าเท่ากัน จึงพบว่าเส้นหรือพิกที่เห็นมีความเข้มเท่ากันและระยะห่างระหว่างเส้นต่าง ๆ ก็เท่ากันด้วย

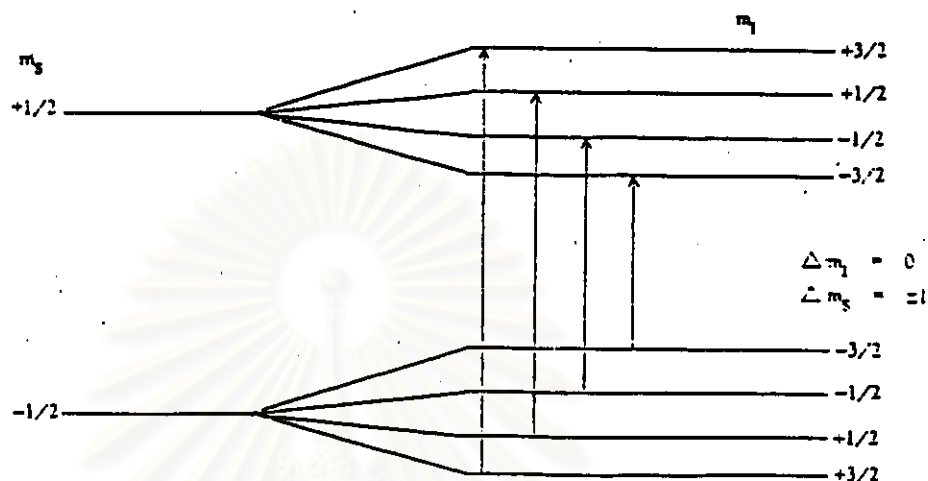
ค่า A หรือไฮเปอร์ไฟน์ คัปปลิง คอนสแตนต์ นั้นขนาดจะขึ้นกับองค์ประกอบต่าง ๆ ดังนี้

- ก. อัตราส่วนของนิวเคลียร์ โมเมนต์ ต่อนิวเคลียร์ สปิน  
 ข. ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน สปิน ที่บริเวณนิวเคลียส ( Fermi contract interaction)  
 ค. แอนนิโซโทรปิก เอฟเฟก ( anisotropic effect )

ตัวอย่างของ ESR สเปกตรัม ที่เกิดไฮเปอร์ไฟน์ สปลิตติงอีกด้านหนึ่งที่น่าสนใจ คืออนุภาคของ methyl ( $\text{CH}_3$ ) จะเห็นว่าในกรณีนี้ อิเล็กตรอนเดี่ยว จะเกิดการกระทำกับโปรตอนเหมือนกันอีก 3 ตัว ซึ่งการจัดตัวของนิวเคลียร์ สปินทั้ง 3 ของโปรตอนจะทำให้ได้ค่า  $m_I$  ออกมา 4 ค่า ดังรูปต่อไปนี้

1 1 1	$m_I$
	$+3/2$
1 1 ↓ 1 ↓ 1 ↓ 1 1	$+1/2$
↓ ↓ 1 ↓ 1 ↓ 1 ↓ ↓	$-1/2$
↓ ↓ ↓	$-3/2$

ในกรณีนี้สัญญาณ ESR หรือเส้นที่เกิดต่อเนื่องจากไฮเปอร์ไฟน์ สปลิตติงก็จะเท่ากับ  $2nI+1$  หรือเท่ากับ  $((2 \times 3 \times 1/2)+1)$  หรือ 4 เส้น (I ของ H = 1/2 และ n คือ จำนวนโปรตอนเหมือนกัน ในกรณีนี้ก็ คือ = 3 ) ดังแสดงในรูปด้านล่าง



รูปที่ 2.5 ทรานสิชันทั้ง 4 ที่เกิดใน ESR สเปกตรัมของอนุมูล  $\text{CH}_3$

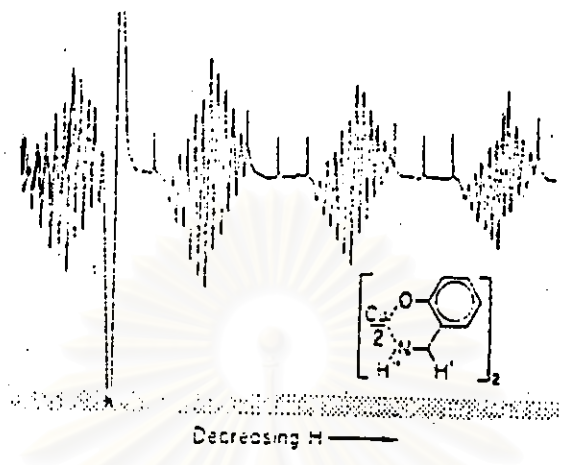
เนื่องจากการจะได้ค่า  $m_I = +1/2$  หรือ  $-1/2$  มีวิธีเรียงตัวอยู่ 3 วิธี ในขณะที่จะให้ได้สปิน  $+3/2$  หรือ  $-3/2$  มีวิธีจัดเรียงตัวได้เพียงอย่างเดียว ผลดังนี้จะมีความเข้มของเส้นที่เกิดขึ้นด้วย พบว่าอัตราว่าความเข้มของทรานสิชันตามลำดับข้างบนจะเป็น 1:3:3:1

เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่า เมื่อเกิดไฮเปอร์ไฟน์คัปปลิงระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวกับอิควิวาเลนต์ นิวคลีโอที่มีสปิน I สัญญาณหรือเส้นแต่ละอันจะแยกเป็น  $2nI + 1$  เส้น

แต่ถ้าหากมีการแยกที่เกิดจาก m อิควิวาเลนต์ นิวคลีโอไย ที่มีสปิน  $I_j$  และ m อิควิวาเลนต์ นิวคลีโอไยที่มีสปิน  $I_j$  สัญญาณที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะเท่ากับ  $(2nI_j + 1)(2mI_j + 1)$  ดังตัวอย่างของ ESR spectrum of bis ( salicyaldimine ) copper ( II )

จะประกอบด้วยเส้น 4 กลุ่มใหญ่ ซึ่งเป็นผลเนื่องจาก ไฮเปอร์ไฟน์คัปปลิง ของอิเล็กตรอนเดี่ยวกับ  $\text{Cu } 63$  ( $I = +3/2$ ) แต่ละกลุ่มในจำนวนทั้งหมดที่มี 4 จะแยกเป็น โครงสร้างไฮเปอร์ไฟน์กลุ่มละ 11 เส้น ซึ่งมีอัตราส่วนความเข้มเป็น 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 ดังรูปที่ 2.6





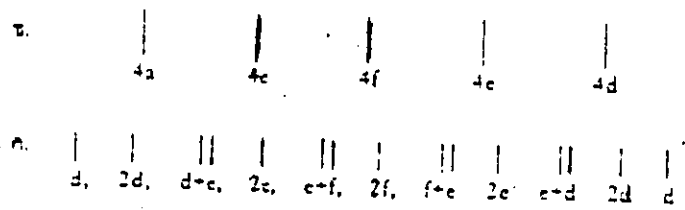
รูปที่ 2.6 ESR สเปกตรัมของ bis ( salicyaldimine ) copper ( II )

โครงสร้างไฮเปอร์ไฟน์หรือพิคเล็ก ๆ เหล่านี้เกิดจาก ไฮเปอร์ไฟน์คัปปลิงกับไนโตรเจน 2 ตัวที่เหมือนกันและไฮโดรเจน 2 ตัวที่เหมือนกัน จำนวนพิคทั้งหมดที่นำได้เมื่อคิดกับสูตรจะเท่ากับ

$$(2n_N I_N + 1)(2n_H I_H + 1) = 5 \times 3 = 15$$

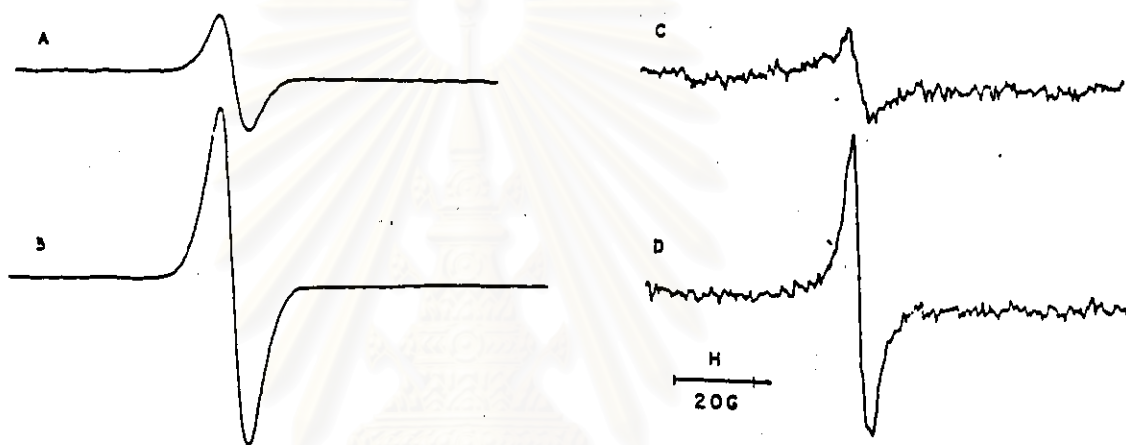
แต่ที่เห็นเพียง 11 พิค เนื่องจากพิคบางอันซ้อนทับกัน แผนผังต่อไปนี้นี้จะแสดงโดยละเอียด

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

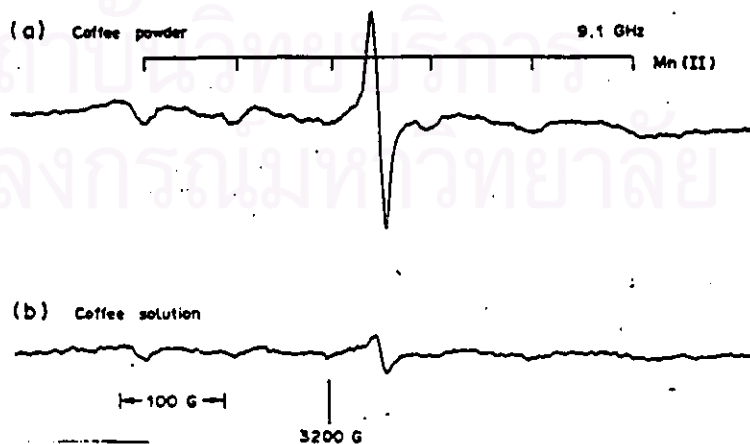


ใน ( ข ) จะแสดงการแยกที่เกิดจากไนโตรเจน 2 อะตอม ส่วนใน ( ค ) จะแสดง การแยก เนื่องจากโปรตอนเหมือนกัน 2 ตัว ใน ( ข ) นั้นจะมีพีคอยู่ 5 พีค ซึ่งจะมีความเข้มสัมพันธ์เท่ากับ 1:2:3:2:1 ( โดยจะกำหนดให้  $d = 1$   $e = 2$   $f = 3$ ) เหมือนกัน 2 ตัว 3 พีค ซึ่งเขียน ด้วยอักษรกำกับดัง รูป อัตราส่วนสัมพันธ์ของความเข้มจะได้ดังนี้ 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1

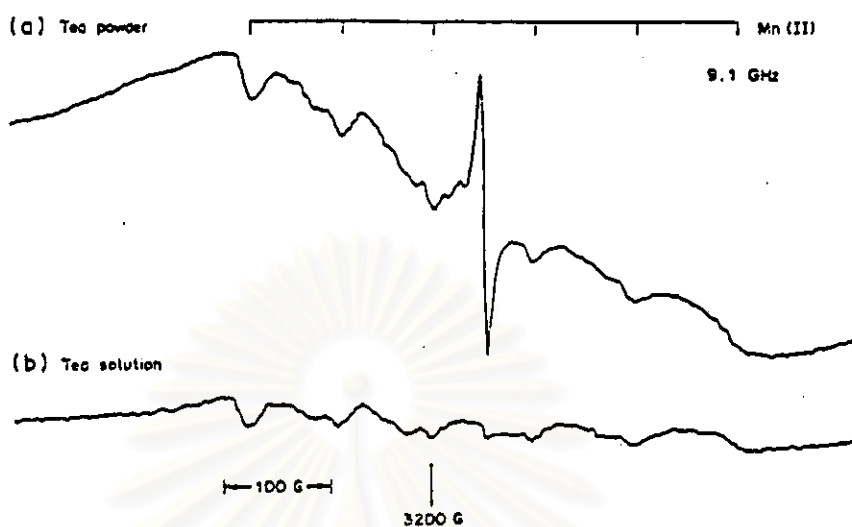
ตัวอย่างสเปกตรัมต่าง ๆ



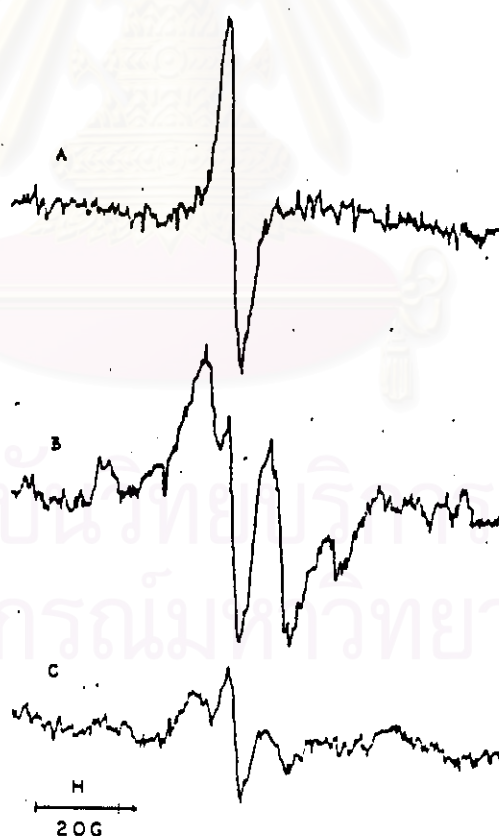
รูปที่ 2.7 ESR สเปกตรัมของเซอริ (เฉพาะส่วนเนื้อด้านใน) A = ไม่ฉายรังสี, B = ฉายรังสี และในเมล็ดแอปเปิ้ล, C = ไม่ฉายรังสี, D = ฉายรังสี สเกลแนวนอนแสดงค่าเกาส์ ( G )



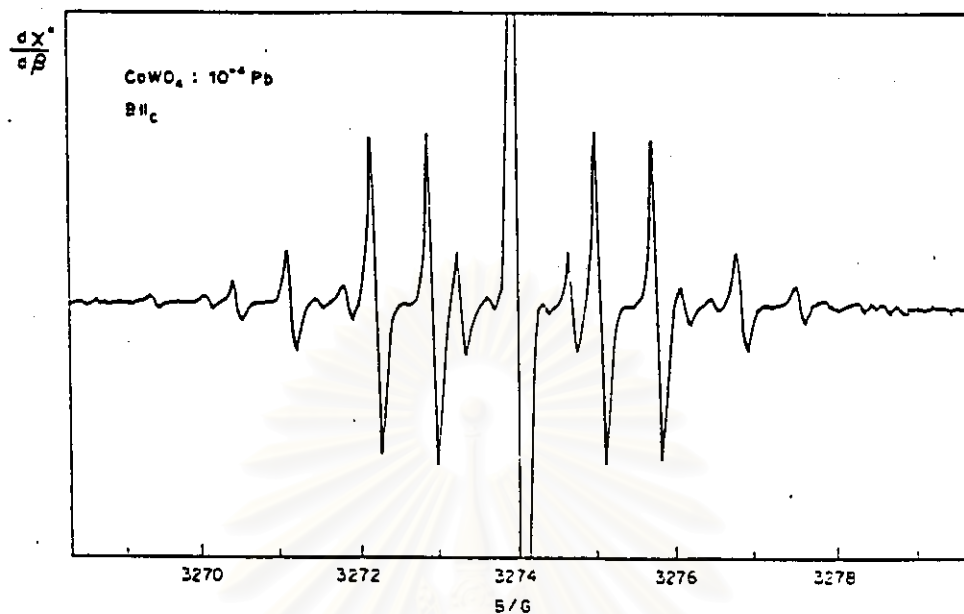
รูปที่ 2.8 แสดงสัญญาณ ESR ในกาแฟในรูปแบบของของแข็ง ( a ) และ ( b ) ของสารละลาย



รูปที่ 2.9 แสดงถึงสัญญาณของการวัดในใบชาผง (A) และสารละลายชา (B)



รูปที่ 2.10 ESR สเปกตรัมของเมทัลลิกคอมเพล็กซ์ (เอาเปลือกหุ้มเมทัลลิกออกแล้ว) A = ไม่ฉายรังสี, B = ผ่านการฉายรังสี และใน C เป็นเมทัลลิกคอมเพล็กซ์ B ที่วัดเมื่อผ่านเวลาไปแล้ว 48 ชั่วโมง

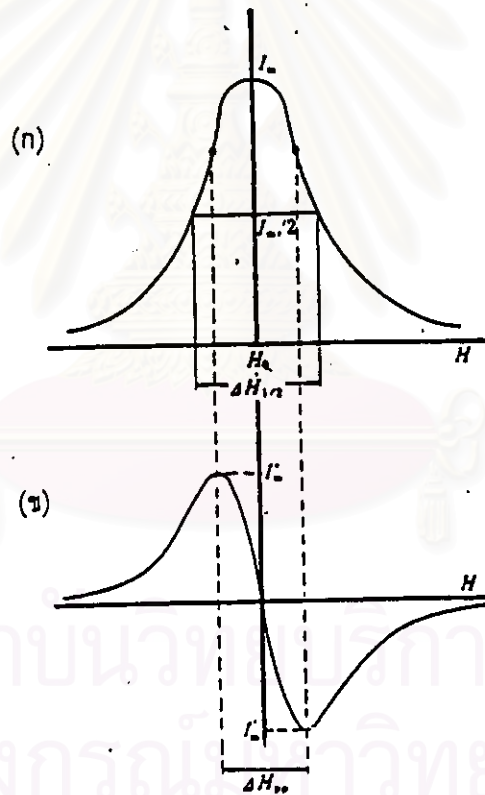


รูปที่ 2.11 แสดงสเปกตรัม  $Pb^{3+}$  ใน  $CaWO_4$  เส้น ESR ที่เกิดจาก Pb กับ SHFS จาก นิวเคลียสของทั้งสแตน



รูปที่ 2.12 การแปรเปลี่ยนของ Diphenyl picyl hydroxyl (DPPH) สเปกตรัมเมื่อเพิ่ม t-BHPO ทำการแตกพันธะ N-N จาก 1:2:3:2:1 เป็น 1:1:1 3 ชั่วโมง

ข้อมูลที่ได้จาก ESR นั้นโดยทั่ว ๆ ไปจะใช้ยิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ( ส่วนมากคือ ไมโครเวฟ : GHz กำลังประมาณ mW ) ที่มีความถี่คงที่ค่าหนึ่งเข้าสู่วัสดุ และ scan หรือ เปลี่ยนค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก แล้วจึงวัดปริมาณการดูดกลืน ไมโครเวฟ ดังนั้นสเปกตรัม ESR แกนในแนวนอนคือความเข้มของสนามแม่เหล็ก (เช่นสแกน จาก 3000-3500Gauss ) และแกนในแนวตั้งคือปริมาณการดูดกลืนไมโครเวฟ แต่ในทางปฏิบัตินิยม plot กราฟในรูป differential curve ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ก สเปกตรัมการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟเป็นรูปภูเขา

ข ผลการ differential จากรูป ก ซึ่งรูปนี้นิยมใช้เป็นสเปกตรัมของ ESR

จาก Spectrum ESR เราได้ข้อมูลสำคัญ ๆ อาทิ เช่น

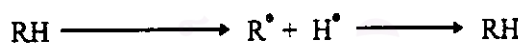
1. จากพื้นที่ใต้ curve จะได้จำนวนของอิเล็กตรอนไร้คู่ในวัสดุ
2. จากตำแหน่งของยอด curve จะได้ค่า  $g$  ของวัสดุ ซึ่งค่า  $g$  นี้จะบอกแหล่งที่มาว่าอิเล็กตรอนไร้คู่นั้นอยู่ที่ส่วนใดในอะตอม หรือ แรดิคอล
3. จากค่า line width จะได้ข้อมูลเกี่ยวกับ interaction ของ spin ข้างเคียงตลอดจนระยะห่างของ spin แต่ละตัว
4. จาก hyperfine structure ( สเปกตรัมที่มี peak จำนวนมาก ๆ ) จะได้ข้อมูลชนิดของธาตุหรืออะตอมที่อยู่ข้างเคียงว่าคืออะไร

## 2.6 อาหารฉายรังสี

### 2.6.1 ฟรีแรดิคอล

ฟรีแรดิคอลคือ โมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้าเป็นกลาง มักมีอิเล็กตรอนขนาดคู่อยู่ในวงโคจรนอกสุด ฟรีแรดิคอลจะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีมาก เนื่องจากมีอิเล็กตรอนขนาดคู่อยู่ ใช้สัญลักษณ์แทนฟรีแรดิคอลดังนี้  $A^\bullet$  ปฏิกิริยาทางเคมีของฟรีแรดิคอล 2 ตัวอาจรวมกันโดยเอาอิเล็กตรอนที่ขนาดคู่มาเข้าคู่กัน การรวมตัวของฟรีแรดิคอลเป็นไปได้ 2 ทางคือ

2.6.1.1 การรวมตัวเกิดเป็นผลผลิตแบบเดิม ผลของการรวมตัวจะไม่เปลี่ยนแปลงใด ๆ ในระบบนั้น



2.6.1.2 การรวมตัวกับฟรีแรดิคอลตัวอื่นที่มีอยู่ในบริเวณนั้น ผลของการรวมตัวเกิดผลผลิตใหม่ ๆ



นอกจากฟรีแรดิคอลจะรวมตัวกันเอง ยังสามารถรวมกับโมเลกุลปกติทั่ว ๆ ไป ได้เช่น เข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับ โมเลกุลออกซิเจน เกิดเป็นเปอร์ออกซิไลแรดิคอล



เปอร์ออกซิลเรดิคอลจะไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาทางเคมีอีกมาก เปอร์ออกซิลเพียง 1 โมเลกุลอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตามมาอีกหลายชนิด

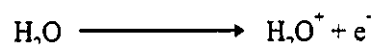
### 2.6.2 ผลของรังสีต่อโมเลกุลของน้ำ

ปี 1901 Curie and Debierm พบแก๊ซออกซิเจนและไฮโดรเจนจากสารละลายเกลือเรเดียม จากการศึกษพบว่ารังสีแอลฟาจากเรเดียมเป็นตัวการในการเกิดโมเลกุลของน้ำแตกตัว ทำให้เกิดแก๊ซออกซิเจน ไฮโดรเจน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และยังมีการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ตรวจหาไอออนต่าง ๆ ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำมากมายส่วนใหญ่มักจะเป็น  $H_2O^+$ ,  $HO^\bullet$  และ  $H_2O^\bullet$  บ้างเล็กน้อย

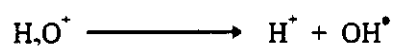
ปี 1940 W.M. Dale พบว่าเมื่อนำแอนไซม์ชนิดหนึ่งที่อยู่ในสภาพสารละลายเจือจางไปฉายรังสี พบการเปลี่ยนแปลงของแอนไซม์เมื่อใช้ปริมาณรังสี 1-10 เกรย์ เท่านั้น แต่แอนไซม์ชนิดเดียวกันที่อยู่ในสภาพแห้งไปฉายรังสี จะต้องใช้ปริมาณรังสีถึง 100 กิโลเกรย์ จึงตรวจพบการเปลี่ยนแปลงอย่างเดียวกัน ดังนั้นสรุปได้ว่า น้ำเป็นสาเหตุสำคัญในการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยา

ขั้นตอนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำได้รับรังสี มีสมมูลฐานของดี และ ซามูเอลเมก็ ได้อธิบายไว้

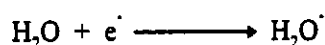
2.6.2.1 สมมูลฐานของดี ได้เสนอปี 1947 โดยกล่าวว่า เมื่อผ่านรังสีลงไปบนน้ำ น้ำจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิเล็กตรอนใน โมเลกุลของน้ำทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากวงโคจร ดังสมการ



โมเลกุลของน้ำซึ่งมีประจุบวกนี้ ( $H_2O^+$ ) ไม่อยู่ตัว จะสลายตัวเป็น  $H^\bullet$  กับ  $OH^\bullet$



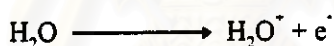
ส่วนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากวงโคจรจะเคลื่อนที่ไปและถูกจับไว้ด้วยโมเลกุลของน้ำ กลายเป็นโมเลกุลของน้ำที่มีประจุลบ ( $\text{H}_2\text{O}^-$ )



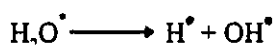
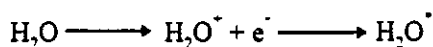
โมเลกุลน้ำที่มีประจุลบนี้จะไม่อยู่ตัว จะสลายตัวต่อไปเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล ( $\text{H}^\cdot$ ) กับไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ )



สมมติฐานของลิ้นี  $\text{OH}^\cdot$  และ  $\text{H}^\cdot$  เกิดจากน้ำต่างโมเลกุลกัน และ  $\text{OH}^\cdot$  จะเกิดใกล้ ๆ กับจุดที่เกิดไอออนไนเซชัน คือเกิดตามทางเดินของรังสีส่วน  $\text{H}^\cdot$  เกิดไกลออกไปเล็กน้อย

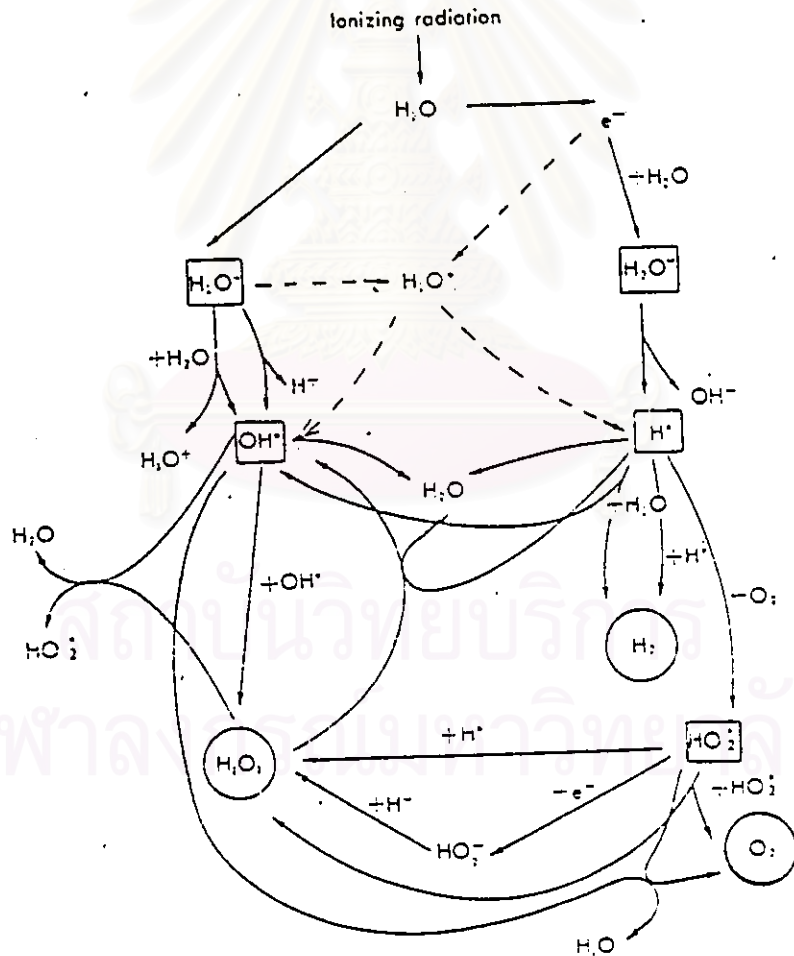
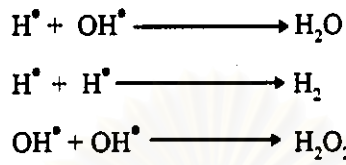


สมมติฐานของซามูเอลและเมกกี เสนอปี 1953 ว่า เมื่อผ่านรังสีลงไปใต้น้ำจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคอิเล็กตรอนในโมเลกุลของน้ำ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากวงโคจร เช่นเดียวกับ สมมติฐานของลิ้นี แต่ขั้นตอนต่างกันโดยอธิบายว่าอนุภาคอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากวงโคจรจะชนกับโมเลกุลของน้ำที่อยู่รอบๆ และสูญเสียพลังงานไปอย่างรวดเร็ว จนไม่สามารถหลุดออกไปจากแรงดึงดูดของน้ำที่มีประจุบวก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า เคจ เอฟเฟค (cage effect) หลังจากที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปมาในระยะไม่เกิน 20 อังสตรอม ก็หมดพลังงานจลน์ และอิเล็กตรอนจะรวมกับน้ำที่มีประจุบวกกลายเป็นน้ำตามเดิม แต่ในลักษณะของโมเลกุลต้นตัว ( $\text{H}_2\text{O}^\cdot$ ) สลายตัวเป็น  $\text{H}^\cdot$  และ  $\text{OH}^\cdot$





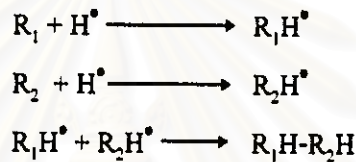
ในน้ำบริสุทธิ์ฟรีเรดิคอลสามารถจะทำปฏิกิริยาต่อ ทำให้เกิดโมเลกุลของน้ำ ไฮโดรเจน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



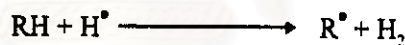
รูปที่ 2.14 แสดงผลของรังสีที่มีต่อโมเลกุลของน้ำ

2.7 ผลของรังสีในระบบเคมี

เรดิคอลต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำ เช่น  $H^\bullet$   $OH^\bullet$  และ  $HO_2^\bullet$  จะก่อให้เกิดผลกับโมเลกุลอื่นที่อยู่ในระบบมากมาย  $H^\bullet$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีคือพร้อมที่จะให้อิเล็กตรอน และคิดว่าคุณสมบัติในการเป็นตัวออกซิไดซ์ของ  $OH^\bullet$  ผลของปฏิกิริยาในระบบนั้นๆ มักจะเกิดจากปฏิกิริยาของออกซิเดชันมากกว่า เพราะมีจำนวนตัวออกซิไดซ์มากกว่า คือมี  $OH^\bullet$   $HO_2^\bullet$  และ  $H_2O_2$  เกิดขึ้น และ  $H^\bullet$  ยังสามารถไปก่อให้เกิดพอลิเมอร์ได้ เช่น



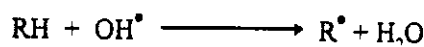
หรือดึงเอาอะตอมไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์ได้



ปฏิกิริยาขั้นต้นของ  $OH^\bullet$  คือ การเกิดออกซิเดชันซึ่งเป็นการดึงเอาอิเล็กตรอนจากโมเลกุลอื่น มาเข้าคู่กับอิเล็กตรอนที่ขาดคู่ของตัวเอง



$OH^\bullet$  จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไฮดรอกซิลไอออน  $OH^-$   $OH^\bullet$  ยังสามารถก่อให้เกิดพอลิเมอร์ได้เช่นเดียวกับ  $H^\bullet$  โดยไปเกาะกับพันธะคู่ของโมเลกุลอินทรีย์ทำให้ลดคุณสมบัติการเป็นตัวออกซิไดซ์ลงไป และยังสามารถดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์ได้



เนื่องจาก  $\text{OH}^\bullet$  ไปดึงเอาอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอินทรีย์ดังนั้นโมเลกุลอินทรีย์จึงอยู่ในรูปของแรดิคัล ( $\text{R}^\bullet$ ) และสามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้อีกมากมาย และสุดท้ายจะได้โมเลกุลใหม่ที่ต่างไปจากเดิม

สำหรับ  $\text{HO}_2^\bullet$  ก็มีคุณสมบัติเช่นเดียวกับ  $\text{OH}^\bullet$  คือสามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสามารถดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลอินทรีย์ นอกจากนี้ยังให้อะตอมออกซิเจนแก่โมเลกุลอื่น ที่มีอิเล็กตรอนเหลืออยู่คู่หนึ่ง



หรืออาจเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน

