

## ภาคผนวก ก

ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่นและดัชนีหักเห

เมื่อมีสนามไฟฟ้ามหภาค (macroscopic field)  $E$  กระทำกับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามเฉลี่ย (average field) ภายในวัสดุ,  $F$  จะขึ้นอยู่กับโพลาไรเซชัน,  $P$  ตามความสัมพันธ์ (Valasek, 1963)

$$F = E + \alpha P \quad (\text{ก-1})$$

โดยที่  $\alpha = 4\pi/3$

พิจารณาอะตอมที่มีไดโพลโมเมนต์ (dipole moment)  $p = \beta F$  ไดโพลโมเมนต์ต่อหน่วยปริมาตรหรือโพลาไรเซชัน จะมีค่า

$$P = N\beta(E + \alpha P) \quad (\text{ก-2})$$

หรือ

$$\frac{P}{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{N\beta}{1 - N\beta\alpha} \quad (\text{ก-3})$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนอะตอมต่อหน่วยปริมาตร

$\epsilon$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant)

เขียนสมการ (ก-3) ในอีกรูปแบบหนึ่งได้เป็น

$$4\pi N\beta = (\epsilon - 1) - N\beta\alpha(\epsilon - 1) \quad (\text{ก-4})$$

หรือ

$$N\beta[4\pi + \alpha(\epsilon - 1)] = \epsilon - 1 \quad (\text{ก-5})$$

เนื่องจากจำนวนอะตอมต่อกรัมมีค่า

$$\frac{N}{\rho} = \frac{N_0}{M} \quad (\text{ก-6})$$

โดยที่  $\rho$  คือ ความหนาแน่น

$N_0$  คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

$M$  คือ น้ำหนักอะตอม (atomic weight)

ดังนั้น

$$\frac{4\pi N_0 \rho \beta}{M} = \frac{\epsilon - 1}{1 + \frac{\alpha}{4\pi}(\epsilon - 1)} \quad (\text{ก-7})$$

สำหรับอะตอมหรือโมเลกุลในสถานะของแข็ง ของเหลวหรือก๊าซ จะได้ว่า

$$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\varepsilon - 1}{1 + \frac{\alpha}{4\pi}(\varepsilon - 1)} \right) = \frac{4\pi N_0 \beta}{M} \quad (\text{ก-8})$$

จะเห็นว่าด้านขวาของสมการ (ก-8) เป็นค่าคงที่ เมื่อแทนค่า  $\alpha = 4\pi/3$  ในสมการ (ก-8) จะได้

$$\frac{1}{\rho} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) = \text{ค่าคงที่} \quad (\text{ก-9})$$

หรือ

$$\frac{1}{\rho} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \text{ค่าคงที่} \quad (\text{ก-10})$$

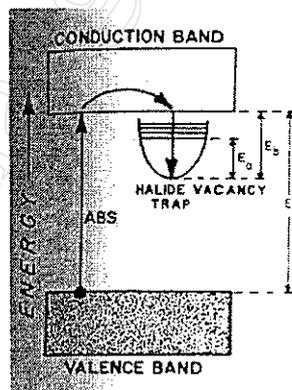
ค่าคงที่ในสมการ (ก-10) คือ ค่าการสะท้อนจำเพาะ (specific refractivity) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของวัสดุกับดัชนีหักเห เป็นความสัมพันธ์ที่เสนอโดย Lorentz และ Lorenz (Dana, 1957) โดยที่ดัชนีหักเหในความสัมพันธ์นี้เป็นค่าดัชนีหักเหเฉลี่ย (mean refractive index) ซึ่งสำหรับตัวกลาง anisotropic แล้วจะมีค่า  $\frac{2n_o + n_e}{3}$  อย่างไรก็ตามการคำนวณจากสมการ (ก-10) ใช้ได้ผลดีกับตัวกลางในสถานะก๊าซและของเหลว แต่เมื่อใช้สมการนี้กับตัวกลางที่เป็นผลึกจะได้ผลที่อยู่ในขั้นการประมาณเท่านั้นทั้งนี้เนื่องจากสมการนี้ไม่ได้คิดถึงผลกระทบที่เกิดจากโครงสร้างผลึก

## ภาคผนวก ข

## Colour Centre

Colour centre เป็นตำหนิในโครงสร้างผลึกที่ทำให้ผลึกเกิดการดูดกลืนแสงได้ ในระยะเริ่มต้น การศึกษาเกี่ยวกับกลไกการเกิดและโครงสร้างของ colour centre จะเน้นหนักในสารประกอบ alkali halides แม้ว่าในปัจจุบันจะมีการศึกษาในสารประกอบชนิดอื่นแต่ก็สามารถอธิบายเกี่ยวกับ colour centre ได้อย่างชัดเจนในสารประกอบบางชนิดเท่านั้น ดังนั้น โดยทั่วไป การอธิบายเกี่ยวกับ colour centre จึงมักจะใช้แบบจำลองในโครงสร้างของ alkali halides เนื่องจากมีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อน

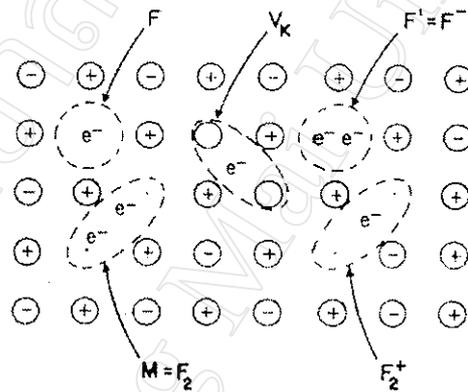
Nassau (1983) ได้อธิบายเกี่ยวกับ colour centre ไว้ว่า อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปจากตำแหน่งภายในอะตอมหรือไอออนเนื่องจากได้รับพลังงานจากการอาบรังสี (irradiation) หรือเนื่องจากการอื่น ๆ จะพยายามกลับมายังตำแหน่งภายในอะตอมเดิมหรืออะตอมที่คล้ายกันกับอะตอมเดิมที่เคยอยู่ อิเล็กตรอนนี้อาจจะถูกดัก (trap) ไว้ในช่องว่างของประจุลบ (anion vacancy) ภายในโครงสร้างผลึก เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิด colour centre ชนิดที่เรียกว่า F-centre ขึ้น กระบวนการเกิด F-centre นี้ อาจพิจารณาได้ว่า อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น (excite) จากแถบ valence ไปยังแถบ conduction ดังรูป ข1 แล้วอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบ valence นี้จะถูกดึงดูด (attract) ไปยังช่องว่าง (vacancy) ของ halide เนื่องจากช่องว่างนี้จะเปรียบเสมือนกับมีประจุเป็นบวกเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน (effective positive charge) เมื่ออิเล็กตรอนถูกดักไว้โดยประจุบวกที่อยู่รอบ ๆ จะทำให้มีระดับพลังงานใหม่ระหว่างช่องว่างและแถบ conduction เพิ่มขึ้นมา การย้าย (transition) ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนระหว่างระดับพลังงานเหล่านี้ สามารถทำให้เกิดการดูดกลืนแสงได้



รูป ข1 แผนภาพระดับพลังงานในการเกิด colour centre (Nassau, 1983)

จากรูป ข1 พลังงานที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับ colour centre มี 2 ชนิด คือ bleaching energy ( $E_b$ ) ซึ่งเป็นพลังงานที่ทำให้เกิดการคืนสภาพของ colour centre การให้ความร้อนแก่ผลึกจะทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกดักไว้ถูกกระตุ้นไปยังแถบ conduction และเนื่องจากการดักอิเล็กตรอนจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นอิเล็กตรอนจากแถบ conduction นี้จึงสามารถกลับลงมายังตำแหน่งเดิมในแถบ valence ได้ พลังงานที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งได้แก่ พลังงานแสงที่ถูกดูดกลืน (light absorption energy,  $E_a$ ) ซึ่งจะแสดงถึงตำแหน่งของพีคในแถบการดูดกลืนแสง (absorption band) เมื่อมีแสงตกกระทบผลึก

นอกจากนี้ยังมี colour centre ชนิดอื่นที่สามารถเกิดขึ้นได้อีกซึ่งมีเงื่อนไขแตกต่างกันไป ดังรูป ข2 เมื่อมีแสงตกกระทบผลึก F-centre บางส่วนจะเปลี่ยนไปเป็น  $F'$ -centre หรือใช้สัญลักษณ์อีกอย่างหนึ่งคือ  $F^-$ -centre เนื่องจากมีอิเล็กตรอนถูกดักเพิ่มไว้อีก 1 ตัว การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง F-center 2 ตัว ทำให้เกิด M-centre หรือ  $F_2$ -centre ส่วนช่องว่างของ halide 2 ตำแหน่งที่มีอิเล็กตรอนถูกดักไว้ 1 ตัวจะทำให้เกิด  $F_2^+$ -centre



รูป ข2 แผนภาพแสดง colour centre ชนิดต่าง ๆ (Nassau, 1983)

ในทำนองเดียวกัน โฮล (hole) ที่เกิดขึ้นพร้อมกับเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกไปจากตำแหน่งเดิมนั้นก็อาจถูกดักไว้ในช่องว่างของประจุบวก (cation vacancy) ทำให้เกิด colour centre ชนิดที่เป็น V-centre

Henderson (1972) ได้รวบรวมหลักการเรียกชื่อ colour centre ไว้ซึ่งจะขอยกมาเฉพาะสำหรับ F-centre และ V-centre ดังต่อไปนี้

i) F-centre ใช้เรียกช่องว่างของไอออนลบ (negative-ion vacancy) ที่ดักอิเล็กตรอนไว้จำนวนเท่ากับประจุของไอออนลบในสภาพแลตทิซปกติ (normal lattice ion) ดังนั้น F-centre ใน alkali halides จึงเป็น colour centre ที่มีอิเล็กตรอน 1 ตัว ส่วน F-centre ในสารประกอบออกไซด์ (oxide) เช่น MgO จะมีอิเล็กตรอน 2 ตัวถูกดักไว้ในช่องว่างของออกซิเจน

ii) V-centre จะใช้เรียกช่องว่างของไอออนบวก (positive-ion vacancy) ซึ่งไอออนที่อยู่ใกล้เคียง (neighbour) มีจำนวนใกล้เคียงกับประจุของไอออนบวกในสภาพแลตทิซปกติ

iii) colour centre ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ colour centre เดี่ยว จะเรียกชื่อโดยใช้ subscript เช่น F<sub>3</sub> จะใช้เรียก colour centre ที่เกิดจากการรวมตัวกันของ F-centre จำนวน 3 ตัว

iv) colour centre ที่เกิดขึ้นดังกล่าวมาแล้วนั้นจะต้องมีประจุเท่ากับในแลตทิซที่สมบูรณ์ (perfect lattice) ถ้าจำนวนประจุต่างไปจากแลตทิซที่สมบูรณ์จะต้องใส่ superscript ไว้ เช่น ช่องว่างของไอออนลบใน alkali halides ที่ไม่มีอิเล็กตรอน จะถูกเรียกชื่อเป็น F<sup>-</sup>-centre เนื่องจากช่องว่างนี้มีประจุเป็นบวกเมื่อเทียบกับแลตทิซที่สมบูรณ์ของ halide

v) ในกรณีที่ colour centre อยู่ใกล้เคียงกับสารเจือ (impurity) ในผลึก จะมีการเพิ่ม subscript ของสารเจือในสัญลักษณ์ของ colour centre เช่น V<sub>OH</sub> เป็นช่องว่างของไอออนบวกที่อยู่ใกล้กับ OH<sup>-</sup> ซึ่งอยู่ในตำแหน่งแทนที่ (substitution) ในแลตทิซ

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาว ชนกพร ไชยวงศ์  
วัน เดือน ปี เกิด 22 พฤศจิกายน 2514  
ประวัติการศึกษา สำเร็จการศึกษาชั้นประถมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนอนุบาลแพร่ จังหวัดแพร่  
เมื่อปี 2526  
สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนนารีรัตน์จังหวัดแพร่ จังหวัด  
แพร่ เมื่อปี 2532  
สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย  
เชียงใหม่ เมื่อปี 2536