

การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงิน
ขนาดนาโนบนวัสดุตัวจับ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2564

DEVELOPMENT OF SURFACE ENHANCED RAMAN MATERIALS
USING Ag NPs COATED ON ABSORBENTS



NATPHICHON BUDTRI

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy in Mechanical and Process System Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2021

การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน
บนวัสดุคูดซ์บ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ศ. ดร.รัตติกร ยิ้มนิรันดู)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.วีระศักดิ์ เลิศศิริโยธิน)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร.เทวรัตน์ ตริอำนาจ)

กรรมการ



(ดร.วรวิภัสยา เกียรติพงษ์ลาภ)

กรรมการ



(ดร.ณรงค์ จันท์เล็ก)

กรรมการ



(ดร.พัฒนาพงศ์ จันท์พวง)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐียงกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

นัฐพินช บุตรี : การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับ (DEVELOPMENT OF SURFACE ENHANCED RAMAN MATERIALS USING Ag NPs COATED ON ABSORBENTS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระศักดิ์ เลิศสิริโยธิน, 115 หน้า.

คำสำคัญ: รามมานสเปกโตรสโกปี/ซีโอไลต์/แอโรเจล/อนุภาคเงินขนาดนาโน/ลิโธกราฟี

งานวิจัยเรื่อง การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับ เพื่อใช้สำหรับตรวจวิเคราะห์ไอระเหยสารอินทรีย์ความเข้มข้นต่ำด้วยเครื่อง FT-Raman การพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานชนิดของแข็งแบบใหม่ใช้สองเทคนิคคือ การขึ้นรูปแผ่น zeolite based-SERs จากผงซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนโดยการทำปฏิกิริยาเคมีอิมพรีซิพิตาชันของ Stöber และ Tollen และการขึ้นรูปแผ่น aerogel-based-SERs ด้วยวิธีการสร้างรูปแบบอนุภาคเงินขนาดจุลภาคบนแผ่นแอโรเจลที่สังเคราะห์ขึ้นเองโดยเทคนิคลิโธกราฟี การวิเคราะห์เชิงอรรถลักษณะของแผ่น zeolite based-SERs ชนิดของซีโอไลต์สังเคราะห์สามชนิดได้แก่ ZSM-5 Mordenite และ Y-Type มีผลต่อขนาดของอนุภาคเงินเฉลี่ย จำนวนอนุภาคเงินต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่และการเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนปรากฏในรูปแบบไม่เป็นระเบียบแผ่น zeolite based-SERs ที่ถูกผลิตขึ้นจำเป็นต้องขจัดสารประกอบอันเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของ SERs โดยการเผาด้วยเปลวไฟส่งผลให้โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เปลี่ยนเป็นอสัณฐานแม้กระนั้นก็ตามผลการทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT ด้วยเครื่อง FT Raman พบว่าแผ่น zeolite based-SERs สามารถดูดซับไอระเหย 2AT ที่ความเข้มข้นสารละลาย 100 ppm และสามารถขยายสัญญาณรามานของไอระเหย 2AT ซึ่งให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานเท่ากับ 4.40×10^{14} สอดคล้องกับผลการจำลองการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนแผ่น zeolite based-SERs ที่พัฒนาขึ้นซึ่งพบว่าความเข้มของสนามไฟฟ้าสะท้อนกลับเมื่อได้รับพลังงานแสงตกกระทบความถี่ 281 THz มีค่าที่เอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกส์พื้นผิว ทั้งนี้ค่าความเข้มสนามไฟฟ้ามีความแปรปรวนสูงขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวที่ปรากฏในรูปแบบไม่เป็นระเบียบแผ่น โดยมีค่าในช่วง 15.25-243.90 V/m

ในส่วนของแผ่น aerogel-based-SERs ครอบคลุมการวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แอโรเจลความยืดหยุ่นสูงเพื่อใช้เป็นวัสดุฐานด้วยเทคนิค sol gel และกรรมวิธีการเปลี่ยนเฟสจาก alcogel เป็นแอโรเจลด้วยกระบวนการ Supercritical fluid carbon dioxide (SCCO₂) และการพัฒนาวิธีการสร้างรูปแบบอนุภาคเงินขนาดจุลภาคบนแผ่นแอโรเจลที่สังเคราะห์ขึ้นเองโดยเทคนิคลิโธกราฟี การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลอาศัยหลักการการจำลองสนามไฟฟ้าเพื่อใช้ประมาณค่ากำลังการขยายสัญญาณในระดับที่เอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกส์พื้นผิว ผลการจำลองสนามไฟฟ้าพบว่ารูปแบบและการจัดเรียงอนุภาคเงินให้ความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นจากแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบกับขนาดของลวดลายอนุภาคเงินที่ความถี่ 281 THz โดยให้ค่าพลังงานสะท้อนจากพื้นผิวซึ่งบ่งชี้ได้จากค่า S11 ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ -19.17 dB และในส่วนของการทดสอบความสามารถในการเกิดของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กบนพื้นผิวของแผ่น

SERs เมื่อได้รับพลังงานแสงจากจากแหล่งกำเนิดแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงมิดอินฟราเรด พบว่าค่าสนามไฟฟ้ามีความเข้มสูงสุดมีค่าเท่ากับ 313.6 V/m โดยมีค่ากำลังในการขยายสัญญาณ (EF) สูงที่สุดเท่ากับ 7.67×10^5

ผลความเป็นระเบียบของการสร้างรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินบน aerogel-based-SERs โดยประยุกต์ใช้กระบวนการ UV และ X-ray LIGA ให้ค่าการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าที่ควบคุมรูปแบบได้สม่ำเสมอทั่วพื้นผิวแผ่น aerogel-based-SERs ที่ผลิตได้ ความสามารถในการขยายสัญญาณรามานเมื่อใช้ตรวจวิเคราะห์ที่ไอระเหย 2AT ด้วยเครื่อง FT Raman พบว่าสามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่ความเข้มข้นต่ำสารละลาย 500 ppm ซึ่งให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานสูงที่สุดเท่ากับ 1.13×10^{16}



NATPHICHON BUDTRI : DEVELOPMENT OF SURFACE ENHANCED RAMAN MATERIALS USING Ag NPs COATED ON ABSORBENTS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. WEERASAK LERTSIRIYOTHIN, Ph.D., 115 PP.

Keyword: Raman spectroscopy/Zeolite/Aerogel/Ag NPs/Lithography

This research entitles “Development of surface-enhanced Raman materials using AgNPs coated on absorbents” to be used for the analysis of low concentration organic vapors by using an FT-Raman spectrometer. Novel solid-state types of “surface enhance Raman substrates” were developed by two different techniques. The first technique was to fabricate the zeolite-based-SERs made of surface-modified synthetic zeolite powders by incorporating silver nanoparticles via chemical reactions based on Stöber and Tollen methods. The second technique was to fabricate aerogel-based-SERs by creating a silver micropattern on an aerogel sheet using the lithography technique. Surface characterization of the zeolite-based-SERs chips showed that types of three synthetic zeolite (ZSM-5, Mordenite, and Y-Type) had effects on mean silver particle size, a number of silver particles per unit area while the distribution of the silver nanoparticles appeared in chaotically pattern for all three types of synthetic zeolite. The zeolite-based-SERs were required to remove the oxidation compounds on the surface before being used by flame reaction resulting in a conversion of the zeolites crystal structure to amorphous structure specifically at the topmost layer. Therefore, the zeolite-based-SERs plates were proved to be able to absorb vapor of 2AT above 100 ppm (M/V) solution and enhance the Raman scattering signal. The Raman signal enhancement factor, when using zeolite-based-SERs to analyze 2AT vapor with FT-Raman spectrometer, was at 4.40×10^{14} . The results were in consistent with the electric field distribution on the surface of zeolite-based-SERs. Intensity of the reflected electric field was induced by incident light at a frequency of 281 THz, resulting in a plasmonic phenomenon on its surface. However, the high distribution of electric field intensity (15.25-243.90 V/m) was dependent on random arrangement of the silver nanoparticles on the surface.

For the aerogel-based-SERs, a high-elastic aerogel was synthesized to be used as the SERs base structure. Alcolgel was firstly formulated using the sol-gel technique, followed by a phase transition of alcolgel to aerogel using a drying process with supercritical fluid carbon dioxide (SCCO₂), and then a lithography technique was applied to generate silver microparticle patterns on a self-synthesized aerogel. The pattern and arrangement of silver nanoparticles on the aerogel surface were designed

using electric field simulation principles to achieve the enhancement factor enough to induce surface plasmonic phenomenon. According to the results of electric field simulations, the designed dimension of the silver particle pattern and arrangement provided well compatibility with the incident light wavelength of 1064 nm or at a frequency of 281 THz. Identifiable surface reflectance energy is indicated by S11 factor with a maximum value of -19.17 dB. and the highest electric field intensity and enhancement factor (EF) was 313.6 V/m and 7.67×10^5 when the aerogel-based SERs was induced by mid-infrared light source.

Precise orderly pattern and arrangement of silver particles on aerogel-based-SERs, created by UV and X-ray LIGA processes provided a uniformly controlled electric field distribution on the aerogel-based-SERs surface. The aerogel-based-SERs chip was able to enhance the Raman signal of 2AT at a low concentration of 500 ppm solution, with a maximum EF of 1.13×10^{16} .



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณทุนสนับสนุนการศึกษาจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประเภททุนศักยภาพ และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่สนับสนุน อุปกรณ์เครื่องมือในการวิจัย ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีระศักดิ์ เลิศสิริโยธิน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะ แนะนำ และถ่ายทอดความรู้ตลอดจนควบคุมการศึกษาค้นคว้าจนประสบความสำเร็จด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.รัตติกง ยัมนิริญ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เทวรัตน์ ตรีอำนรรค ดร.วรวิมลยา เกียรติพงษ์ลาภ ดร.ณรงค์ จันทร์เล็ก และ ดร.พัฒนพงศ์ จันทร์พวง คณะกรรมการในการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาถ่ายทอดความรู้และแนะนำตลอดระยะเวลาในการศึกษา รวมทั้งบุคคลที่ปรากฏตามเอกสารอ้างอิงที่ผู้ศึกษาใช้อ้างอิงทางวิชาการ

ขอขอบพระคุณ ดร.พัฒนพงศ์ จันทร์พวง และคุณเกียรติศักดิ์ ศรีโสม เจ้าหน้าที่ประจำสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่สละเวลาให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกแก่ผู้วิจัยด้วยดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณคณะวิจัย อาจารย์จรูญศักดิ์ สมพงษ์ คุณสุพรรณ เอกรัมย์ คุณจินตพร กลิ่นสุข และคุณภัทรพงษ์ สุธนงบัว ในหน่วยวิจัยนวัตกรรมบรรจุภัณฑ์และอาหาร เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือ 3 4 5 10 และศูนย์เครื่องมือ 11 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่สละเวลาให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกแก่ผู้วิจัยด้วยดีตลอดมา ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ ที่ร่วมเรียนระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิศวกรรมเกษตรและอาหารที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา และคำแนะนำตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

และขอขอบพระคุณ คุณยายประยงค์ เกื้อนแก้วสิงห์ คุณพ่อธนภัทร บุตรี คุณแม่ศยามน เกื้อนแก้วสิงห์ และญาติพี่น้องของข้าพเจ้าที่คอยให้กำลังใจและเลี้ยงดูข้าพเจ้าเป็นอย่างดีจนมีโอกาสได้เรียนสูงๆ

ประโยชน์และคุณค่าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้ศึกษาวิจัยขอมอบเป็นกตัญญูตราบูชาแต่คุณบิดามารดาและทุกคนในครอบครัว ครูอาจารย์ ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่าน

นัฐพิชฌ บุตรี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย.....	3
1.3 สมมติฐานของการวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.5 ความเชื่อมโยงของงานวิจัย	3
1.6 เอกสารอ้างอิง.....	5
2 ปรีทัศน์วรรณกรรม	6
2.1 รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy).....	6
2.2 ทฤษฎีรามานเชิงฟิสิกส์.....	9
2.2.1 เครื่องมือวัด	13
2.3 พลาสมอนิก (Plasmonic).....	14
2.4 การปรับพื้นผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามาน	18
2.4.1 SERs Substrate.....	20
2.5 วัสดุดูดซับสำหรับรองรับอนุภาคโลหะขนาดนาโน	20
2.5.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)	20
2.5.2 แอร์โรเจล (Aerogel).....	21
2.6 เอกสารอ้างอิง.....	22

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3	การปรับพื้นผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามานด้วยอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโนบนวัสดุคูดซึบซีโอไลต์	25
3.1	บทนำ	25
3.2	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	27
3.2.1	การผลิตแผ่น SERs	27
3.2.2	การเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยเทคนิคทางเคมี	28
3.2.3	การทดสอบคุณสมบัติเฉพาะและวิเคราะห์ของ Silver-zeolite complex... ..	28
3.2.4	การประยุกต์ใช้ SERs แบบใหม่ร่วมกับเทคนิค FT Raman spectroscopy	29
3.2.5	การจำลองทางคณิตศาสตร์ของสนามไฟฟ้าด้วยวิธี FDTD	29
3.3	ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย	30
3.3.1	ผลการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์	30
3.3.2	ผลการทดสอบการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs.....	40
3.3.3	ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของสนามไฟฟ้า	45
3.4	สรุปผลการทดลอง	47
3.5	เอกสารอ้างอิง	48
4	การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลเพื่อขึ้นรูปเป็น SERs ด้วยหลักการจำลองสนามไฟฟ้า	51
4.1	บทนำ	51
4.2	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	52
4.2.1	การออกแบบลวดลายอนุภาคเงินบนแอโรเจล	52
4.2.2	การจำลองสนามไฟฟ้า.....	53
4.3	ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย	55
4.4	สรุปผลการทดลอง	66
4.5	เอกสารอ้างอิง	67
5	การขึ้นรูปอนุภาคเงินนาโนบนแอโรเจลเป็น SERs ด้วยเทคนิคลิโธกราฟี	70
5.1	บทนำ.....	70
5.2	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	71
5.2.1	การสังเคราะห์แอโรเจล	72

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.2.2 การสร้างรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินบนแผ่นแอโรเจลด้วยเทคนิค LIGA	73
5.2.3 การเคลือบอนุภาคเงิน.....	75
5.2.4 การทดสอบประสิทธิภาพ SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT	75
5.3 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย	75
5.3.1 ผลการสังเคราะห์แอโรเจล	75
5.3.2 ผลการผลิตหน้ากากสร้างทลาย (Hard mask) สำหรับเคลือบเงินบนผิวแอโรเจล.....	77
5.3.3 ผลการเคลือบโลหะเงินบนแผ่นแอโรเจล.....	81
5.3.4 ผลการทดสอบความเป็นไปได้ของการใช้ aerogel based-SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT.....	83
5.4 สรุปผลการทดลอง.....	85
5.5 เอกสารอ้างอิง.....	86
6 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	89
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก การวัดขนาดและจำนวนอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโน.....	92
ภาคผนวก ข การคำนวณค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF) และการคำนวณความเข้มข้นของสาร 2AT	96
ภาคผนวก ค การผลิตแอโรเจลและการผลิตแผ่น SERs ด้วยเทคนิค UV-X ray LIGA.....	102
ภาคผนวก ง ข้อมูลการจำลองสนามไฟฟ้าทางคณิตศาสตร์ของแผ่น SERs	109
ภาคผนวก จ บทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	113
ประวัติผู้เขียน.....	115

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	Assignment of the FT-IR bands of functional groups in pretreated corn cob.8
3.1	คุณสมบัติทางกายภาพ Cation และ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 Mordenite และ Y-Type 28
3.2	คุณสมบัติทางกายภาพของอนุภาคเงินบนซีโอไลต์ 30
3.3	แสดงค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF)..... 45
5.1	แสดงค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF)..... 85
ข.1	แสดงค่าตัวแปรสำหรับการประเมินความดันไอของ 2AT..... 99
ข.2	แสดงค่าความดันไอน้ำ และ 2AT 100



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	แผนภาพแสดงความเชื่อมโยงของงานวิจัย.....4
2.1	โหมดการสั่นของพันธะ9
2.2	แผนภาพแสดงระดับสถานะพลังงานที่เกี่ยวข้องกับรามานสเปกตรัม 11
2.3	Schematic identifying light scattering after laser exposure on a sample surface..... 12
2.4	TENSOR beam path of FTIR spectroscopy. 13
2.5	แผนภาพเส้นทางของลำแสงของเครื่อง Dispersive Raman spectroscopy 14
2.6	แผนภาพเส้นทางของลำแสงของเครื่อง FT-Raman spectroscopy..... 14
2.7	แสดงการเกิด surface plasmon resonances ของโลหะขนาดนาโน..... 15
2.8	Approximate wavelength ranges where Ag, Au, and Cu have been well- characterized and are established to support SERS..... 19
2.9	แสดงหลักการทำงานของ SERS..... 20
3.1	ระเบียบวิธีวิจัย 27
3.2	ภาพซีไอไลต์สังเคราะห์หลังการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Tollens และ Stöber..... 31
3.3	แสดงภาพถ่าย SEM ของซีไอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)..... 32
3.4	แสดงภาพถ่าย SEM ของซีไอไลต์สังเคราะห์ชนิด Mordenite ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)..... 33
3.5	แสดงภาพถ่าย SEM ของซีไอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)..... 34
3.6	สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของซีไอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type (A) Mordenite (B) ZSM-5 (C) และซีไอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (D)..... 35

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C).....	36
3.8 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Mordenite แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C).....	37
3.9 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C).....	37
3.10 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C)	38
3.11 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Mordenite แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C).....	39
3.12 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C).....	39
3.13 แสดงภาพแผ่น SERs ก่อนและหลังการเผา (A) และภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (B) และ 30,000 เท่า (C)	41
3.14 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ที่ไม่ผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบไม่เคลือบอนุภาคเงิน (A) แบบเคลือบอนุภาคเงิน (C) ซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 (D) และที่ผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยารีดักชัน แบบเคลือบอนุภาคเงิน (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 (E).....	41
3.15 สเปกตรัมรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ที่ผ่านกระบวนการอบพลาสติก (A) และผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (C) ผ่านกระบวนการอบพลาสติก (D) และผ่านการเผาด้วยเปลวไฟและอบพลาสติก (E).....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.16 สเปกตรัมรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ที่ผ่านเฉพาะกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (A) และถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (C) และผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟพร้อมกับออบพลาสติก (B) และถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (D)	43
3.17 สเปกตรัมรามานของสารละลาย 2AT เข้มข้น 100 ppm (A) และแผ่น SERs จากซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟพร้อมกับออบพลาสติก (B) ถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (C) และที่ผ่านเฉพาะกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (D) ถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (E).....	44
3.18 แสดงภาพแบบจำลองของอนุภาคเงินขนาดนาโน 3 มิติ จากภาพถ่าย SEM	46
3.19 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแอโรเจลที่ความถี่ 281 THz ที่ ตำแหน่งที่ 1 (A) ตำแหน่งที่ 2 (B) ตำแหน่งที่ 3 (C) ตำแหน่งที่ 4 (D) และตำแหน่งที่ 5 (E).....	47
4.1 รูปแบบและขนาดของอนุภาคเงินสำหรับการจำลองสนามแม่เหล็กไฟฟ้า.....	53
4.2 โมเดลการจำลองด้วยวิธีการคำนวณแบบ Time-domain solver เพื่อศึกษาหารูปแบบ SERs เหมาะสมต่อการสร้างสนามไฟฟ้าจากความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบ.....	54
4.3 โมเดลการจำลองด้วยวิธีการคำนวณแบบ Plane wave เพื่อศึกษาผลของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบต่อพฤติกรรมของสนามไฟฟ้า	54
4.4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแผ่น SERs	56
4.5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแผ่น SERs ที่ความสูงของโลหะเงินที่ 5 10 20 50 และ 100 nm ที่ความถี่ 281 THz	56
4.6 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนสลดตายของอนุภาคเงิน ที่ระยะห่างระหว่างอนุภาค 5 nm หน้า 5 nm และความถี่ 281 THz โดยมุมมองภาพแบบ 3 มิติ (A) มุมมองภาพตัดด้านบน (B) และมุมมองภาพตัดขวาง (C).....	58
4.7 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 5 nm หน้า 5 nm ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	58
4.8 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าแบบ 2 มิติ บริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 5 nm หน้า 5 nm ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	59
4.9 การกระจายตัวและความเข้มของสนามไฟฟ้าบนสลดตายของอนุภาคเงินที่ความถี่ 281 THz ที่ความหนาหนา 5 nm (A และ E) 10 nm (B และ F) 15 nm (C และ G) และ 20 nm (D และ H) ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	60
4.10 แสดงค่า Field enhancement สูงที่สุดของสลดตายอนุภาคเงินที่ค่า T เท่ากับ 5 nm	62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 แสดงค่าการกระจายตัวของ Field enhancement ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	62
4.12 แสดงค่าการกระจายตัวของ Field enhancement แบบ 2 มิติ ของลวดลายอนุภาคเงิน ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	63
4.13 แสดงค่าการกระจายตัวของ Enhancement factor ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	64
4.14 แสดงค่าการกระจายตัวของ Enhancement factor แบบ 2 มิติ ของลวดลายอนุภาคเงิน ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	65
4.15 แสดงค่า Scattering Power ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	65
4.16 แสดงค่า Scattering Power แบบ 2 มิติ ของลวดลายอนุภาคเงินที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	66
5.1 ระเบียบวิธีวิจัย	72
5.2 กระบวนการสร้างหน้ากากกั้นรังสีด้วยเทคนิค UV lithography	74
5.3 กระบวนการผลิตหน้ากากสร้างลวดลาย (pattern hard mark) ด้วยเทคนิค X-ray lithography.....	75
5.4 แสดงแอลกอฮอล์ก่อนกระบวนการทำแห้ง (A) และแอโรเจลหลังกระบวนการทำแห้ง (B).....	76
5.5 ชุดอุปกรณ์การทำแห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์	77
5.6 ภาพถ่าย SEM ของแอโรเจลที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	77
5.7 ภาพถ่ายลวดลายหลังกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 20 เท่า.....	79
5.8 กระบวนการชุบทองด้วยไฟฟ้า (A) และหน้ากากกั้นรังสีเอกซเรย์ (B)	79
5.9 ภาพถ่ายการวัดความหนาของทองคำบนหน้ากากกั้นรังสี X ray ด้วยเครื่อง optical surface profiler	80
5.10 ภาพถ่ายชิ้นงานหลังกระบวนการฉายรังสี X-ray (A) และหลังจากล้างด้วยสารเคมีในกระบวนการ development (B).....	80
5.11 แสดงภาพกระบวนการชุบโลหะนิกเกิลด้วยไฟฟ้า (A) และหน้ากากที่ผ่านการชุบโลหะแบบก่อนการขัด (B) และหลังการขัดด้วยกระดาษทราย (C).....	81

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.12 ภาพถ่ายของหน้ากากนิกเกิล (Nickel mask) ด้วยกล้องดิจิทัล (A) และภาพถ่าย ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 20 เท่า	81
5.13 แสดงการเคลือบโลหะเงินบนแผ่นแอโรเจล (A) และชิ้นตัวอย่างหลังกระบวนการเคลือบ โลหะเงิน (B) ด้วยเครื่องเคลือบโลหะพิมล์บางด้วยการระเหยไอในสุญญากาศ.....	82
5.14 แสดงกระบวนการเคลือบเงินบนแผ่นแอโรเจล (A) และภาพถ่ายแผ่น SERs (B) พร้อมลวดลายการเคลือบ silver pin บนพื้นผิวแอโรเจลที่กำลังขยาย 10 เท่า (C).....	83
5.15 แสดงสเปกตรัมรามานของสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (A) แอโรเจล (B) แผ่น SERs (C) แอโรเจลกับสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (D) และ แผ่น SERs กับสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (E).....	84
ก.1 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด Y Type ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า.....	93
ก.2 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไลต์ชนิด Y Type	93
ก.3 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด Mordenite ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า.....	94
ก.4 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไลต์ชนิด Mordenite	94
ก.5 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า.....	95
ก.6 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5	95
ข.1 ภาพแสดงการหาค่า I_{SERs} และ I_{Raman} ที่เลขคลื่น 770 และ 1633 cm^{-1} ของแผ่น SERs และสาร 2AT	98
ค.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันการทำแห้งภายใต้สภาวะจุดวิกฤติ	103
ค.2 ภาพแสดงแผ่นแอโรเจลก่อนการปรับพื้นผิวด้วยการเคลือบโลหะเงิน.....	103
ค.3 ภาพแสดงแผ่นแอโรเจลเสียรูปหลังทำปฏิกิริยากับสารละลาย Isopropanol และ Acetone	104
ค.4 ภาพแสดงการสร้างลวดลายด้วยการฉายรังสี UV บนสาร SU-8.....	104
ค.5 ภาพถ่ายลวดลายลวดลายชิ้นงานหลังจากกระบวนการ development ที่ได้รับพลังงานมากเกินไป ที่กำลังขยาย 5 เท่า ด้วยกล้องจุลทรรศน์.....	105
ค.6 ภาพถ่ายหน้ากากกันรังสี X-ray ที่มีการบดบังของทองคำบนลวดลายจากกระบวนการ ชุบทองด้วยไฟฟ้าที่กระแสมากกว่า 0.05 mA ที่กำลังขยาย 10 เท่า ด้วยกล้องจุลทรรศน์.....	105
ค.7 ภาพแสดงการสร้างลวดลายด้วยการฉายรังสี X-ray และโปรแกรมการควบคุมสภาวะ พลังงาน X-ray จากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน.....	106
ค.8 ภาพถ่ายด้านข้างของลวดลาย SERs หลังกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 10 เท่า	106
ค.9 ภาพถ่ายของลวดลาย SERs หลังกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ ที่กำลังขยาย 20 เท่า	107

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.10 ภาพถ่ายของลวดลาย SERs หลังกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ ที่กำลังขยาย 20 เท่า.....	107
ค.11 ภาพถ่ายเครื่อง sputter.....	108
ค.12 ภาพถ่าย Ag Target.....	108
ง.1 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบนแผ่นแอโรเจลแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ²	110
ง.2 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบนแผ่นแอโรเจลแบบ 2 มิติ ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ² ที่มุมมองด้านบน.....	110
ง.3 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 10 nm หนา 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ² ที่มุมมองด้านบน.....	111
ง.4 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 15 nm หนา 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ² ที่มุมมองด้านบน.....	111
ง.5 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 20 nm หนา 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm ² ที่มุมมองด้านบน.....	112



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

B	= ความหนาแน่นของฟลักซ์แม่เหล็ก
D	= electric displacement
E	= ความเข้มของสนามไฟฟ้า
E_0	= แอมพลิจูดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ไม่มี SERs
E_{loc}	= ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่มี SERs
E_{photon}	= Photon energy
h	= ค่าคงที่ของ Planck
H	= ความเข้มของสนามแม่เหล็ก
I_{SERs}	= ความเข้มของสัญญาณ SERs
I_{Raman}	= ความเข้มของสัญญาณรามานปกติ
J	= ความหนาแน่นของกระแส
n_{SERs}	= จำนวนโมเลกุลของสารที่ความเข้มของ SERs
n_{Raman}	= จำนวนโมเลกุลของสารที่ความเข้มของสัญญาณรามานปกติ
P	= Oscillating dipole moment
Q	= physical displacement
Q_0	= การกระจัดสูงสุดที่ตำแหน่งสมดุล (maximum displacement)
\vec{S}	= Poynting vector
t	= เวลา
v	= ความถี่
v_{vib}	= ความถี่ของโหมดการสั่น
v_{photon}	= ค่าความถี่ของอนุภาคโฟตอน
σ	= สภาพนำไฟฟ้า
α_0	= การเกิดโพลาริซชันของโมเลกุลที่ตำแหน่งเริ่มต้น
α	= การเกิดโพลาริซชันของโมเลกุล
ω	= ความถี่เชิงมุม
$\partial\alpha / \partial Q$	= การเปลี่ยนแปลงการเกิดโพลาริซชันของโมเลกุลเมื่อตำแหน่งการกระจัดเปลี่ยนแปลง
ρ	= ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า
δ_x	= ค่าเฟสเริ่มต้นของสนามไฟฟ้าในทิศทางตามแกน

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

δ_y	= ค่าเฟสเริ่มต้นของสนามไฟฟ้าในทิศทางตามแกน y
β	= ค่าคงที่ของการเคลื่อนที่ของคลื่น
μ_0	= ค่าสภาพซึมผ่านทางแม่เหล็ก
ϵ_0	= ค่าสภาพยอมผ่านทางไฟฟ้า
2AP	= 2-acetyl-1-pyrroline
2AT	= 2-acetyl-2-thiazoline
Ag NPs	= Silver nanoparticles
BET	= Brunauer-Emmett-Teller
CCD	= Charge-coupled device
CST	= Computer simulation technology
EBL	= Electron beam lithography
EDX	= energy dispersive X-ray spectroscopy
EF	= enhancement factor
FDTD	= Finite different time domain
FTIR	= Fourier transform infrared spectroscopy
FT-Raman	= Fourier transform Raman spectroscopy
GC	= Gas chromatography
HPLC	= High-performance liquid chromatography
I_0	= Incident light
IZA	= International Zeolite Association
LIGA	= Lithographie Galvanoformung และ Abformung
LSPR	= Localized surface plasmon resonance
MEMS	= Microelectromechanical systems
MTES	= Methyltriethoxysilane
MTMS	= Methyltrimethoxysilane
NEMS	= Nanoelectromechanical systems
NSL	= Nanosphere lithography
ppb	= part per billion
ppm	= part per million
S11	= S-parameter
SCCO ₂	= Supercritical fluid CO ₂
SEM	= Scanning electron microscopy

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

SERs	= Surface enhanced Raman scattering หรือ Surface enhanced Raman spectroscopy
SPR	= Surface plasmons resonance
T	= Transmittance
TEOS	= Tetraethylorthosilane
TNT	= 2,4,6-Trinitrotoluene
VOC	= Volatile organic compound
XRD	= X-ray diffraction



บทที่ 1

บทนำ

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาสารจากวัสดุพลาสม่าที่ใช้สำหรับการขยายสัญญาณรามานระดับพื้นผิวโดยการเคลือบโลหะเงินบนพื้นผิวสสาร บทนี้จะกล่าวถึงความจำเป็นและความสำคัญของปัญหาในการศึกษาวิจัย สมมุติฐานของงานวิจัย ขอบเขตในการศึกษา และประโยชน์ที่ได้รับจากการศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1.1 ความจำเป็นและความสำคัญของปัญหา

การตรวจวัดสารและสสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ที่มีปริมาณความเข้มข้นต่ำในระดับหนึ่งในล้านส่วน (part per million : ppm) ปัจจุบันส่วนใหญ่มีการใช้เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สสารทางชีวเคมีโดยใช้หลักการของโครมาโตกราฟี เช่น เครื่อง High-performance liquid chromatography (HPLC) และ เครื่อง Gas chromatography (GC) เป็นต้น และการใช้เครื่องมือที่ใช้หลักการของสเปกโตรสโกปี เช่น เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ เครื่อง Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman) เป็นต้น เครื่องมือดังกล่าวยังมีขีดจำกัดของความสามารถในการระบุและตรวจสอบการปรากฏอยู่ของสารและสสารที่มีความเข้มข้นต่ำในระดับหนึ่งในพันล้านส่วน (part per billion : ppb) และเครื่องมือที่ได้กล่าวมาข้างต้นโดยเฉพาะเครื่อง FT-Raman เป็นที่ให้ความสนใจศึกษาเพื่อเพิ่มขีดจำกัดของเครื่องมือเป็นที่หลากหลาย โดยนักวิทยาศาสตร์ศึกษาหาเทคนิคที่เพิ่มขีดความสามารถของเครื่องมือให้สามารถระบุสารและสสารที่มีความเข้มข้นต่ำได้ โดยปกติการตรวจวัดสารที่มีความเข้มข้นต่ำมากๆ นั้นต้องใช้แสงกระตุ้นที่มีระดับพลังงานที่มีความเข้มข้นสูงส่งผลให้เกิดความร้อนที่บริเวณตัวอย่างการทดสอบจากแสงเลเซอร์ หรือต้องใช้ตัวอย่างที่มีปริมาณมากในระดับหนึ่งเพื่อให้สามารถสร้างสัญญาณรามาน ดังนั้นการใช้ประโยชน์จากเทคนิคนี้ยังไม่ได้นำไปใช้เต็มศักยภาพ จึงเริ่มมีการคิดค้นเทคนิคการเพิ่มความสามารถในการขยายสัญญาณรามานที่ตรวจวัดได้ในปริมาณที่มีความเข้มข้นต่ำได้ด้วยเทคนิคที่ชื่อว่า Surface enhanced Raman scattering (SERS) เป็นอีกเทคนิคที่มีการศึกษาวิจัยในปัจจุบันซึ่งเป็นหลักการที่ใช้การตรวจวัดเชิงแสงโดยหลักการนี้อาศัยการเพิ่มแอมพลิจูดของคลื่นแสงด้วยการถูกเหนี่ยวนำด้วยอะตอมของธาตุโลหะทรานซิชันระดับนาโน โดยแสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดอยู่ในรูปแบบรามานกระตุ้นพื้นผิวด้วยโปรตรอนจนเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า surface plasmons (coherent electron oscillations) และ surface plasmons resonance (SPR) (Zhu and Gao, 2019) ขยายการแผ่รังสีรูปแบบรามาน ซึ่งการขยายสัญญาณที่มีประสิทธิภาพสูงจะเกิดการสั่นของพันธะระหว่างโลหะและโปรตรอน ซึ่งโลหะที่นิยมใช้กับ SERS คือ ทอง และเงิน และยังมีงานวิจัยที่ใช้โลหะชนิดอื่นๆ เช่น ทองแดง แพททินัม และ แพลเลเดียม เป็นต้น (Abdelsalam et al., 2007; Sharma et al, 2012)

ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้เทคนิค SERs เป็นที่ยอมรับในงานทางด้านชีวเคมี นิติวิทยา พิสูจน์หลักฐาน ความปลอดภัยของอาหาร การตรวจจับภัยคุกคามและการวินิจฉัยทางการแพทย์ (Deschaines and Wieboldt, 2010; Budtri et al, 2019) และยังนำไปใช้ในการหาอัตลักษณ์ของสารที่มีความเข้มข้นต่ำ (ศรีธนรัตน์ อินทร์ใจเอื้อ และ วีระศักดิ์ เลิศสิริโยธิน, 2560) ซึ่งงานวิจัยเกี่ยวกับ SERs ได้มีการศึกษาแพร่หลายโดยลักษณะของรูปแบบ SERs substrate ที่พบในปัจจุบันจะอยู่ในรูปของสารละลายซิลเวอร์คอลลอยด์ การสร้างพื้นผิวที่เคลือบด้วยเงินโดยการทำปฏิกิริยาทางเคมี และการเคลือบธาตุเงินด้วยเครื่องเคลือบผิวโลหะด้วยไอออน (Injai-Uea, Budtri, and Lertsiriyothin, 2017) จากรายงานวิจัยของ Injai-Uea Budtri และ Lertsiriyothin (2017) ได้ศึกษาการทำ SERs substrate โดยใช้เทคนิคซิลเวอร์คอลลอยด์และ silver mirror complex เพื่อใช้ขยายสัญญาณรามานในสารอินทรีย์ เช่น 2-acetyl-2-thiazoline (2AT) และ 2-acetyl-1-pyrroline (2AP) พบว่าทั้งสองเทคนิคสามารถขยายสัญญาณรามานได้ในปริมาณที่มีความเข้มข้นต่ำที่สุด 100 ppm และจากการรายงานของ Parameswari และคณะ (2017) ได้รายงานการศึกษาความถี่เคมีและ SERs ที่มีผลต่อโมเลกุลของ N-methylglycine บนอนุภาคเงินนาโน พบว่า N-methylglycine ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคเงินนาโน และ SERs ยังสามารถขยายสัญญาณรามาน ถึงแม้งานวิจัยที่เกี่ยวกับ SERs จะมีค่อนข้างมากแต่งานวิจัยที่มุ่งเน้นหาอัตลักษณ์ของสารที่อยู่ในสถานะแก๊สที่มีความเข้มข้นต่ำยังพบน้อย และยังไม่เป็นที่ประสพผลสำเร็จมากนัก งานวิจัยที่จะศึกษาเกี่ยวกับการสร้าง SERs substrate สำหรับขยายสัญญาณรามานที่เหมาะสมกับสารที่อยู่ในสถานะแก๊สที่มีความเข้มข้นต่ำจึงเป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก และเนื่องจากแก๊สเป็นสารที่โมเลกุลมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นจึงเป็นข้อจำกัดของการสร้าง SERs substrate โดยให้มีคุณสมบัติในการตรึงโมเลกุลของแก๊สเพื่อเพิ่มโอกาสให้เลเซอร์สัมผัสกับโมเลกุลของแก๊สให้มากที่สุด และจากรายงานของ Liu และคณะ (2011) ได้ศึกษาการใช้ซีโอไลต์ (Zeolite) ที่มีคุณสมบัติในการดูดซับแก๊ส โดยให้ธาตุเงินแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างให้มีคุณสมบัติเป็น SERs substrate สำหรับการขยายสัญญาณรามานจากผลการทดลองพบว่าธาตุเงินสามารถเป็นตัวช่วยในการขยายสัญญาณรามานของสารในซีโอไลต์ได้ดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการพัฒนา SERs substrate จากวัสดุดูดซับโดยมีซีโอไลต์เป็นวัสดุหลัก และใช้โลหะทรานซิชัน เช่น เงิน ในการเหนี่ยวนำให้เกิดการเพิ่มแอมพลิจูดของคลื่นแสงเพื่อช่วยให้เกิดการขยายสัญญาณรามานในสารที่มีสถานะเป็นแก๊สที่มีความเข้มข้นต่ำมากๆ ข้อเสียของการใช้วัสดุที่มีสารพื้นฐานจำพวกคาร์บอน เช่น พิล์มบางถูกเคลือบด้วยโลหะ เป็นต้น ไม่สามารถทนความร้อนจากเลเซอร์ที่มีพลังงานเริ่มต้นที่สูง ส่งผลทำให้ SERs เกิดความเสียหายและสเปคตรัมที่แสดงจากการวัดค่าได้มีความคลาดเคลื่อนจากสารที่สนใจ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการทำ SERs ที่มีโครงสร้างพื้นฐานจากวัสดุที่มีคุณสมบัติในการเป็นตัวดูดซับสารระเหยและสามารถทนความร้อนที่เกิดจากแสงเลเซอร์ได้ โดยซีโอไลต์และแอโรเจล (Aerogel) เป็นวัสดุพิเศษหลักที่ใช้ในการศึกษาวิจัย ซึ่งข้อดีของวัสดุทั้งสองคือ สามารถทนความร้อนได้สูงเมื่อกระทบกับเลเซอร์ โดยศึกษาการทำ SERs จากเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (Ag NPs) บนพื้นผิวของตัวอย่างซีโอไลต์และแอโรเจลจากเทคนิคการเคลือบด้วยวิธีทางเคมี และเทคนิค lithography เพื่อศึกษาผลของอนุภาคของเงินที่มีผลต่อการเกิด Localized surface plasmon resonance (LSPR) ของ SERs ต่อการขยายสัญญาณรามาน

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

1.2.1 ศึกษาและพัฒนากonstrukสร้าง SERS จากแอโรเจลและซีโอไลต์เป็นวัสดุโครงสร้างพื้นฐาน

1.2.2 ศึกษาคุณสมบัติและลักษณะจำเพาะของพื้นผิว SERS ที่มีผลต่อการทดสอบสารระเหยอินทรีย์

1.2.3 ประยุกต์ใช้แผ่น SERS ร่วมกับเทคนิค Fourier transform Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หาสารระเหยอินทรีย์ให้ได้ข้อมูลเชิงคุณภาพและปริมาณ

1.3 สมมติฐานของการวิจัย

สามารถพัฒนา SERS จากวัสดุโครงสร้างพื้นฐานแอโรเจลและซีโอไลต์เป็นเพื่อวิเคราะห์และประมวลผลการทดสอบสารระเหยอินทรีย์ด้วยเทคนิค Surface Enhanced Raman Spectroscopy

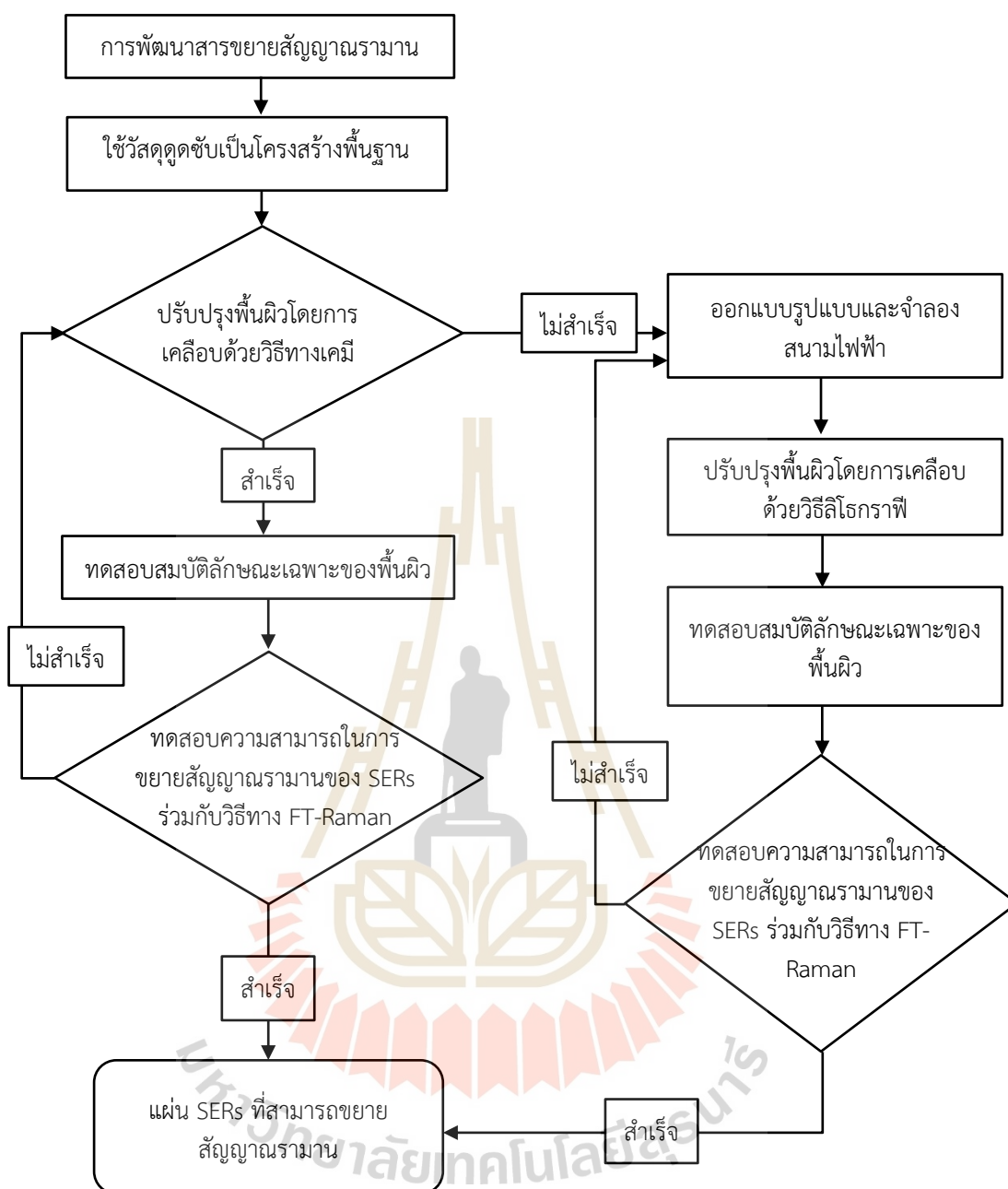
1.4 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษากรรมวิธีการพัฒนา SERS ใหม่โดยใช้วัสดุดูดซับสองประเภทเป็นโครงสร้างพื้นฐานคือแอโรเจล และซีโอไลต์ เทคนิควิจัยที่ประยุกต์ใช้เป็นการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของวัสดุดูดซับให้เป็น plasmonic substrates ซึ่งทำได้ด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวหรือภายในโครงสร้างของวัสดุดูดซับ งานวิจัยครอบคลุมการพัฒนากonstrukสร้าง SERS สองวิธี ได้แก่ เทคนิคการเติมหรือการเคลือบอนุภาคเงินด้วยปฏิกิริยาเคมี และเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิววัสดุดูดซับอย่างมีรูปแบบด้วยวิธี lithography

งานวิจัยในส่วนของการศึกษาลักษณะจำเพาะของ SERS ที่พัฒนาขึ้นเพื่อให้เหมาะสมต่อการทดสอบวิเคราะห์สารระเหยอินทรีย์โดยสารระเหยอินทรีย์ในการทดลองนี้ใช้สาร 2-acetyl-2-thiazoline (2AT) โดยใช้การตรวจวิเคราะห์บนหลักการ Fourier transform Raman spectroscopy เพื่อให้ได้ข้อมูลการทดสอบเชิงคุณภาพและปริมาณ

1.5 ความเชื่อมโยงของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาสารขยายสัญญาณรามาน หรือ SERS โดยการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุดูดซับให้มีสมบัติเป็น plasmonic substrate เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการขยายสัญญาณรามานในการวิเคราะห์สารระเหยอินทรีย์ที่มีความเข้มข้นต่ำมากๆ โดยงานวิจัยได้เน้นถึงการผลิต solid-state innovative SERS เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการทดสอบสารระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งงานวิจัยมีความเชื่อมโยงแสดงดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงความเชื่อมโยงของงานวิจัย

1.6 เอกสารอ้างอิง

- ศรัณรัตน์ อินทรีใจเอื้อ และ วีระศักดิ์ เลิศสิริโยธิน. (2560). การขยายสัญญาณฟูเรียทราฟอรัมราแมนสเปกโตรสโคปีของสารระเหยโดยใช้นาโนซิลเวอร์โพลม. *วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์*, 9(9), 73-81.
- Abdelsalam, M. E., Mahajan, S., Bartlett, P. N., Baumberg, J. J., & Russell, A. E. (2007). SERS at structured palladium and platinum surfaces. *Journal of the American chemical society*, 129, 7399-7406.
- Budtri, N., Khongman, S., Aekram, S., Klinsuk, J., Somphong, C., & Lertsiriyothin, W. (2019). Characterization and morphology of nanosilver coating on zeolite of ZSM-5, mordenite, and Y type. *Key Engineering Material*, 801, 172-178.
- Deschaines, T. O., & Wieboldt, D. (2010). Practical applications of surface-enhanced Raman scattering (SERS). Technical Note: 51874, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Available: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Product Bulletins/D19663~.pdf>
- Injai-Uea, S., Budtri, N., & Lertsiriyothin, W. (2017). Silver colloid and silver mirror complex as surface enhanced Raman substrate for volatile organic compounds analysis. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(5), 2470-2475.
- Liu, N., Gong, M., Zhang, P., Li, L., Li, W., & Lee, R. (2011). Silver-embedded zeolite crystals as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Materials Science*, 46, 3162-3168.
- Parameswari, A., Mohamed Asath, R., Premkumar, R., & Milton Franklin Benial, A. (2017). SERS and quantum chemical studies on N-methylglycine molecule on silver nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1138, 102-109.
- Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E., & Van Duyne, R. P. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materialstoday*, 15, 16-25.
- Zhu, X., & Gao, T. (2019). Chapter 10-Spectrometry: Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications, Elsevier, p 237.

บทที่ 2 ปริทัศน์วรรณกรรม

2.1 รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

การทดสอบเพื่อตรวจหาองค์ประกอบทางเคมีของสารที่ใช้สมบัติเชิงแสงในการวิเคราะห์ เช่น อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคการเกี่ยวกับแสงและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งในปี ค.ศ. 1642-1727 ได้มีนักวิทยาศาสตร์ Sir Issac Newton ได้ทำการทดลองโดยใช้ปริซึมมาหักเหแสงอาทิตย์ที่ส่องผ่านหน้าต่างเข้ามาในห้องมืด เมื่อแสงส่องผ่านแท่งปริซึมแสงสีขาวจะเกิดการหักเหและให้แสงสีต่างๆ ออกมาโดยแสงสีม่วงจะเกิดการหักเหมากที่สุดหรือมีมุมเบี่ยงเบนมากที่สุด ในรังสีชนิดอินฟราเรดสามารถแบ่งช่วงความยาวคลื่นออกเป็น 3 ช่วงความยาวคลื่นได้แก่ ย่านอินฟราเรดใกล้ (Near infrared, $4,000-12,800\text{ cm}^{-1}$) ย่านอินฟราเรดกลาง (Infrared, $200-4,000\text{ cm}^{-1}$) และย่านอินฟราเรดไกล (Far infrared, $10-200\text{ cm}^{-1}$) เมื่อแสงส่องผ่านเข้าไปสารละลาย สาร หรือวัสดุสารจะเกิดการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดส่งผลทำให้โมเลกุลของสารเกิดการสั่นโดยการสั่นของพันธะต่างๆ จะมีลักษณะที่เป็นค่าเฉพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชัน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นตรงกับพันธะในโมเลกุลจะเกิดการสั่น โดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดส่งผลให้เกิดพลังงานที่มีในต่อโมเลกุลของสารนั้นๆ ถึง 2 ระดับ คือ พลังงานที่เกิดในสภาวะพื้น (Ground vibration level) เป็นพลังงานในระดับโมเลกุลของสารที่มีเกิดการสั่นเป็นปกติ เมื่อกระตุ้นด้วยพลังงานเพิ่มขึ้นส่งผลให้พลังงานที่เกิดจากการสั่นของพันธะต่างๆ ในระดับโมเลกุลมากขึ้น ซึ่งพลังงานที่เพิ่มขึ้นจะอยู่ในสภาวะกระตุ้น (Excited vibration level) เมื่อโมเลกุลกลับสู่สภาวะพื้นก็จะปล่อยพลังงานที่รับเข้าไปออกมาในรูปพลังงานความร้อน ในสภาวะกระตุ้นโมเลกุลจะดูดกลืนพลังงานไว้และปล่อยออกมาเมื่อโมเลกุลเข้าสู่สภาวะพื้น จะเห็นว่าลักษณะการดูดกลืนแสงของตัวอย่างได้อธิบายตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) กล่าวคือเมื่อแสงผ่านตัวกลางใดๆ ตัวกลางนั้นจะดูดกลืนแสงโดยปริมาณความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารและความหนาของสารที่แสงผ่านตัวกลางนั้น ซึ่งการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างสามารถทำได้โดยการให้ลำแสงผ่านเข้าไปในตัวกลาง (Incident light: I_0) แล้ววัดปริมาณแสงที่เหลือผ่านออกมา (I) โดยเทียบกับแสงที่ผ่านออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (Blank) จะได้ค่าการดูดกลืนแสง (Transmittance, T)

โดยปกติแล้วพันธะภายในโมเลกุลของสารอินทรีย์จะประกอบด้วยพันธะโควาเลนต์เป็นหลัก ซึ่งภายในพันธะนั้นอะตอมจะใช้อิเล็กตรอนร่วมกันโดยลักษณะของพันธะจะเกิดการสั่นอยู่ตลอดเวลา เมื่อเราใช้แสงผ่านสารตัวอย่างซึ่งสารจะตอบสนองต่อแสงในรูปแบบที่ต่างกัน ลักษณะของแสงหรือโฟตอนที่เกิดขึ้นที่ในรูปของคลื่นจะตอบสนองต่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าด้วยการกระทำระหว่างกัน 4 แบบ ได้แก่ การหมุน (rotation) การสั่น (vibration) การเลื่อนชั้นของโคจรอณู (electronic transition) และการแตกสลาย (decomposition) โดยการตอบสนองของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของสารที่กระทำระหว่างกันในช่วงความยาวคลื่นที่เฉพาะกับสารนั้นๆ และโดยเฉพาะรังสีอินฟราเรด

เมื่อผ่านสสารจะตอบสนองการสั่นของพันธะในระบวมอเลกุลเมื่อวัดด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ขั้นสูงและแสดงผลในรูปของสเปกตรัม โดยลักษณะของกราฟจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและเลขคลื่น (wavenumber) ซึ่งในสารจะมีหมู่ฟังก์ชันที่มีการสั่นเฉพาะของพันธะที่กระทำระหว่างกันจะมีความยาวคลื่นและเลขคลื่นเฉพาะพันธะนั้นๆ ดังแสดงตารางที่ 2.1

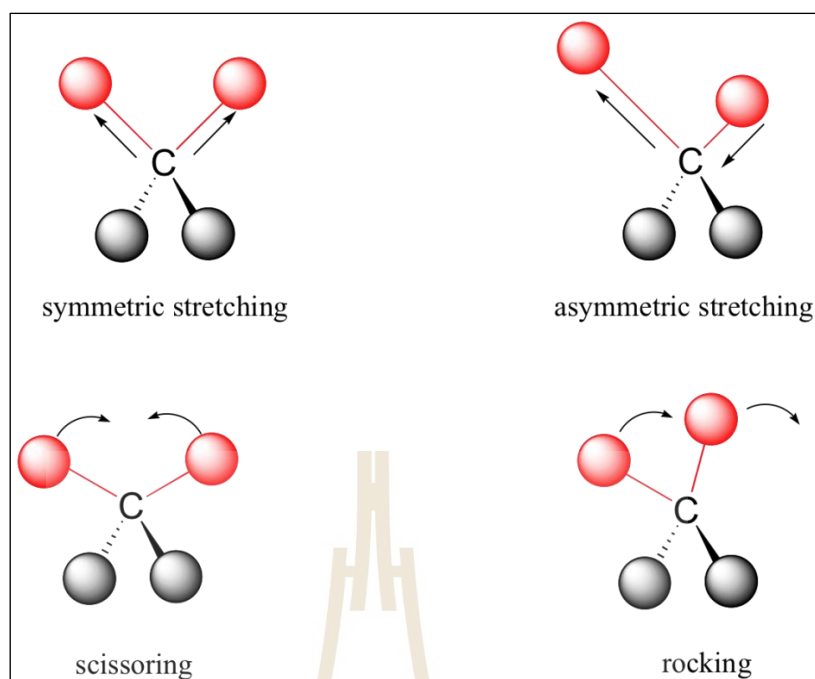
นอกจากนี้รังสีอินฟราเรดจะเคลื่อนที่ในรูปของคลื่นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าโดยจะเกิดพลังงานให้เกิดการสั่น ของพันธะในโมเลกุลของสาร ซึ่งโดยปกติแล้วพันธะของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะยึดเกาะกันด้วยพันธะโควาเลนต์และที่อุณหภูมิปกติหรืออุณหภูมิห้อง โมเลกุลของสารอินทรีย์เหล่านี้จะมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลาเนื่องจากพันธะดังกล่าวเกิดการยืดออกและบิดได้ (Soderberg, 2017) การสั่นที่มีลักษณะที่ซับซ้อนนี้สามารถแบ่งออกในรูปแบบทางคณิตศาสตร์ในโหมดของการสั่นแต่ละแบบ ได้แก่ การสั่นแบบยืด (stretching vibration) เป็นการสั่นที่เกิดขึ้นที่พันธะระหว่างอะตอม 2 อะตอมใด ๆ ในโมเลกุล (bond stretching vibration) เมื่อการสั่นแบบยืดกับพันธะใดจะทำให้เกิดระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสอง (bond distance) เปลี่ยนแปลงไป อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลง โดยลักษณะการสั่นแบบยืดระหว่างพันธะของอะตอมนี้จะเกิดแบบสมมาตรและไม่สมมาตร และการสั่นแบบงอ (Bending vibration หรือ bond bending, δ) เป็นการงอของพันธะออกจาก bond axis ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการสั่นของมุมระหว่างพันธะ (bond length) น้อย แต่การสั่นแบบงอนี้จะเกิดการสั่นให้มุมที่กระทำระหว่างพันธะของอะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยอาจจะเกิดมุมที่กางออก (expand) หรือเกิดมุมที่แคบลง (contract) ดังรูปที่ 2.1

โดยปกติการวัดตัวอย่างด้วยวิธีการใช้คลื่นอินฟราเรดที่แสดงผลออกมาในรูปของสเปกตรัมมีข้อจำกัดหลายอย่าง เช่น ตัวอย่างจะต้องไม่มีความชื้นเนื่องจากสเปกตรัมของน้ำจะบดบังสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ต้องการ และเทคนิคการวัดโดยใช้คลื่นอินฟราเรดใช้การเตรียมตัวอย่างที่ซับซ้อนหลายขั้นตอน ในปัจจุบันจึงมีเทคนิคการวัดสารที่ง่ายและไม่ซับซ้อนในการเตรียมตัวอย่างคือการใช้เทคนิค รามาน โดยเมื่อวันที่ 28 กุมภาพันธ์ ค.ศ. 1928 ท่านเซอร์รามาน (C.V. Raman) และ คริสฮาน (K.S. Krishnan) ได้ประสบผลสำเร็จเป็นครั้งแรกในการทดลองสาดิการกระเจิงแสงของเหลว ซึ่งในงานนี้ได้รับรางวัลโนเบล (Nobel Prize) ในปี ค.ศ. 1930 โดยรามานได้พบว่าเมื่อใช้แสงที่อนุภาคเป็นโฟตอนโดยใช้พลังงานคงที่ไปยังสารตัวอย่างโดยโฟตอนจะเกิดการชนกันของสสารในระดับอนุภาคและอนุภาคนั้นตอบสนองการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ปรากฏว่าแสงที่วัดกลับในรูปแบบของการกระเจิงนั้นจะมีรูปแบบที่แตกต่างกันโดยพลังงานของแสงที่วัดกลับมาจะมีปริมาณน้อยบ้างมากบ้าง โดยรามานพบลักษณะของพลังงานที่วัดกลับออกมานี้ที่มีลักษณะมากหรือน้อยแตกต่างกันออกไป และมีความสัมพันธ์สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์นั้นๆ และมีความสัมพันธ์สอดคล้องกับลักษณะของพันธะในการยึดธาตุดังๆ ไว้ด้วยกัน ปกติแล้วลักษณะของแสงที่อยู่ในรูปโฟตอนซึ่งแสงจะมีการเคลื่อนที่เป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นในย่านอินฟราเรด โดยแสงจะถูกผลิตออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงที่ให้พลังงานค่าหนึ่งโดยพลังงานนั้นจะขึ้นกับค่าความถี่

ตารางที่ 2.1 Assignment of the FT-IR bands of functional groups in pretreated corn cob.

Wavelength number, cm^{-1} (with dislocation)	Functional group	Peak assignment
3,000-3,500	O-H	Stretching of alcohol and could be due to presence of adsorbed water in the sample.
2,800-3,000	C-H	Energy absorbed due to C-H bonds stretching of methyl and methylene (aliphatic and aromatic) groups.
2,000-2,350	$\text{C}\equiv\text{C}$	Vibrations of $\text{C}\equiv\text{C}$ bonds due to the weak bands.
1,635	C=O	Carbonyl stretching associated with aromatic rings.
1,427	$-\text{CH}_2$	Plane-bending vibrations.
1,367-1,315	C-O and C-H	Attributed to weak C-O stretching and C-H symmetric and asymmetric deformations.
1,207-1,157	C-O	Due to weak C-O stretching and glycosidic linkage.
1,100-1,000	-C-O, C=C, and C-C-O	Vibrational stretching and can also be due to non-structural CHO bending.
896	β -1-4	β -1-4 linkage.

ที่มา: Bandikari, Poondla, and Obulam (2014).



รูปที่ 2.1 โหมดการสั่นของพันธะ (ที่มา : Soderberg, 2017)

2.2 ทฤษฎีรามานเชิงฟิสิกส์

ปกติแสงจะอยู่ในรูปของโปรตรอนและคลื่นที่เป็นคลื่นแสงที่ผลิตจากแหล่งกำเนิดจะมีพลังงานโปรตรอน (E_{photon}) ที่แน่นอน ซึ่งพลังงานจะขึ้นอยู่กับความถี่ของแหล่งกำเนิดดังที่แสดงในสมการที่ 2.1

$$E_{\text{photon}} = h\nu_{\text{photon}} \quad (2.1)$$

ซึ่ง h คือ ค่าคงที่ของ Planck และ ν_{photon} คือ ค่าความถี่ของอนุภาคโฟตอน แสงถือเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการสั่นของสนามไฟฟ้าแบบ oscillation กับสสารผ่านการเกิดโพลาไรซ์ (polarizability) เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากระทำกับโมเลกุลของสสาร ซึ่งเหนี่ยวนำให้เกิดการแกว่งของโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล (oscillating dipole moment, P) ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$P = \alpha E \quad (2.2)$$

โดย α คือ การเกิดโพลาไรซ์ (polarizability) และ E คือความเข้มของสนามไฟฟ้าจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยถูกแสดงในสมการที่ 2.3

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.3)$$

ซึ่ง E_0 คือแอมพลิจูดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า v คือ ความถี่ และ t คือ เวลา จากสมการที่ 2.2 เมื่อแทนค่าความเข้มของสนามไฟฟ้าจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสมการที่ 2.3 ซึ่งเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ขึ้นกับเวลา ซึ่งถูกแสดงในสมการที่ 2.4

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi vt) \quad (2.4)$$

อย่างไรก็ตามถ้า α ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับเวลา ค่า α จะเป็นค่าคงที่ ดังนั้น dipole moment จึงเหนี่ยวนำให้เกิดการกระจัดของอะตอม (physical displacement, Q) ซึ่งเกี่ยวข้องกับตำแหน่งสมดุล (equilibrium position) ที่โหมดการสั่นเฉพาะหรือโคออดิเนตการสั่นปกติ (normal vibrational coordinate) และการเปลี่ยนแปลงนั้นสามารถอธิบายดังสมการที่ 2.5

$$Q = Q_0 \cos(2\pi v_{vib} t) \quad (2.5)$$

โดยที่ Q_0 คือ การกระจัดสูงสุดที่ตำแหน่งสมดุล (maximum displacement) และ v_{vib} คือ ความถี่ของโหมดการสั่น และค่าการกระจัดสูงสุดจะมีค่าประมาณ 10 % ของความยาวพันธะ เมื่อการเปลี่ยนแปลงของเกิดการโพลาไรซ์ที่ตำแหน่งสมดุลเหนี่ยวนำให้เกิด การกระจัดของการสั่นเพียงเล็กน้อย ซึ่งสามารถประมาณค่าโดยการอธิบายด้วย Taylor series ดังสมการที่ 2.6

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q \quad (2.6)$$

ซึ่ง α_0 คือการเกิดโพลาไรซ์ของโมเลกุลที่ตำแหน่งเริ่มต้น และ $\partial \alpha / \partial Q$ คือ การเปลี่ยนแปลงการเกิด โพลาไรซ์ของโมเลกุลเมื่อตำแหน่งการกระจัดเปลี่ยนแปลง เมื่อแทนสมการที่ 2.5 ในสมการที่ 2.6 จะได้สมการที่ 2.7 และการกระเจิงแสงจากการแกว่งของโมเลกุลโมเมนต์ขั้วคู่แสดงสมการที่ 2.8

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi v_{vib} t) \quad (2.7)$$

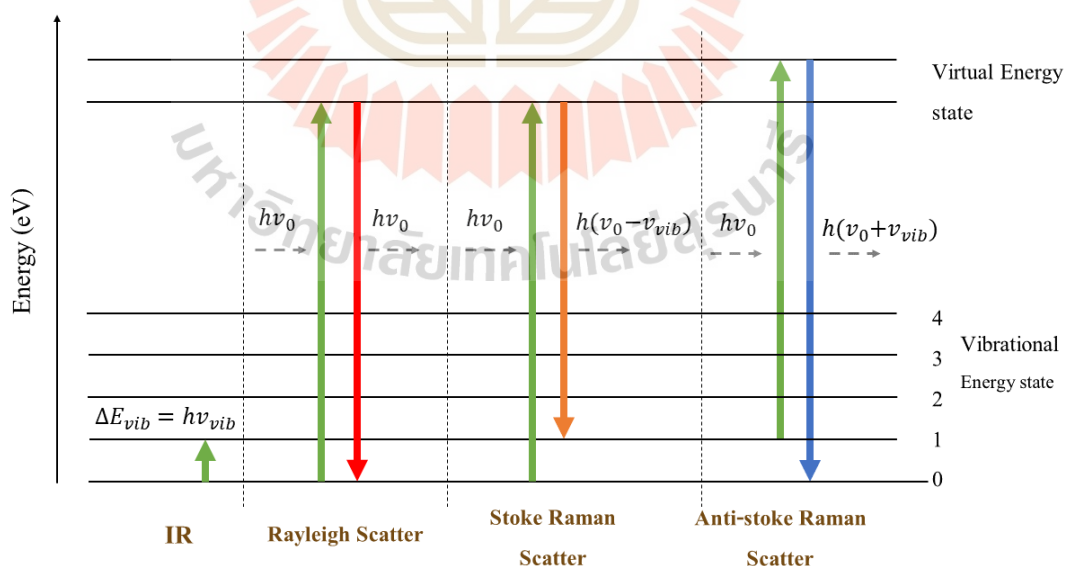
$$P = \left[\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi v_{vib} t) \right] E_0 \cos(2\pi vt) \quad (2.8)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi vt) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi v_{vib} t) \cos(2\pi vt) \quad (2.9)$$

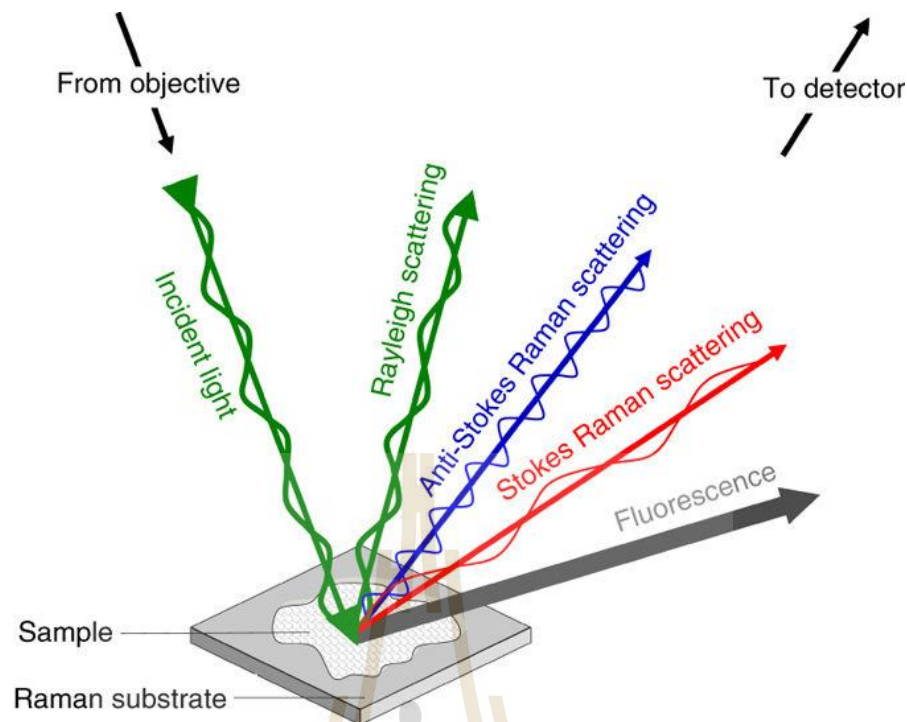
จากเอกลักษณ์ตรีโกณมิติ $\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A - B) + \cos(A + B) \}$ จะได้ผลลัพธ์แสดงดังสมการที่ 2.10

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \right) \{ \cos[2\pi(\nu - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu + \nu_{vib})t] \} \quad (2.10)$$

จากสมการที่ 2.10 แสดงถึงผลลัพธ์การเกิดการเหนี่ยวนำโมเมนต์ขั้วคู่ซึ่งแยกตามความถี่ได้ 3 ส่วนอย่างเห็นได้ชัดเจนนั่นคือ $(\nu - \nu_{vib})$ $(\nu + \nu_{vib})$ และ ν ซึ่งความถี่ดังกล่าวบ่งบอกถึงการกระเจิงของรังสีโดยพลังงานที่วัดกลับมาจะมีพลังงานเท่าเดิมซึ่งลักษณะการชนแบบนี้เรียกว่า Rayleigh Scattering (ν) ลักษณะของพลังงานที่วัดกลับมาเท่าเดิมนี้นี้จึงไม่ได้บ่งบอกถึงคุณลักษณะจำเพาะหรือความสัมพันธ์สอดคล้องใดๆ ในสสาร ซึ่งแตกต่างจากการชนแบบรามาน การชนแบบไม่ยืดหยุ่นของโฟตอนและโมเลกุลของสสารนี้เมื่อพลังงานที่วัดกลับออกมามีปริมาณน้อยกว่าเรียกว่า Stroke scattering ($\nu - \nu_{vib}$) ในทางตรงกันข้ามการชนแบบไม่ยืดหยุ่นของโฟตอนและโมเลกุลของสสารนี้เมื่อพลังงานที่วัดกลับออกมามีปริมาณมากกว่าเรียกว่า Anti-stroke scattering ($\nu + \nu_{vib}$) ซึ่งระดับพลังงานแสดงดังรูปที่ 2.2 และเมื่อวัดพลังงานของแสงที่กระเจิงในระดับความถี่ที่แตกต่างกันออกไปตั้งแต่ต่ำไปหามากจะเกิดรูปแบบของรามานซึ่งเรียกว่า รามานสเปกตรัม โดยสเปกตรัมนี้จะสามารถบ่งบอกถึงองค์ประกอบของสสารนั้น ในส่วนของความยาวคลื่นหรือความถี่เมื่อพลังงานจากการยิงแสงผ่านตัวอย่างที่ความยาวคลื่นและความถี่ค่าหนึ่ง พบว่าแสงที่กระเจิงออกมาแบบ Rayleigh Scattering จะมีความยาวคลื่นและความถี่เท่ากับก่อนการกระเจิงกลับ แสงที่กระเจิงออกมาแบบ Stroke scattering จะมีความยาวคลื่นสูงกว่าและความถี่ต่ำกว่าก่อนการกระเจิงกลับ และแสงที่กระเจิงออกมาแบบ Anti-stroke scattering จะมีความยาวคลื่นต่ำกว่าและความถี่สูงกว่าก่อนการกระเจิงกลับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงระดับสถานะพลังงานที่เกี่ยวข้องกับรามานสเปกตรัม

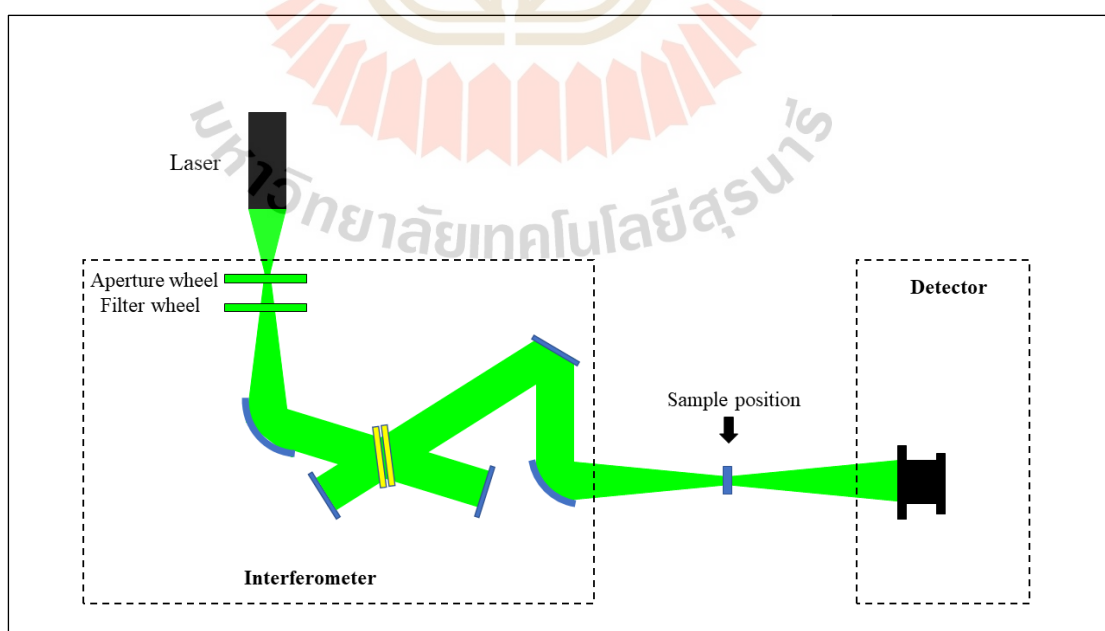


รูปที่ 2.3 Schematic identifying light scattering after laser exposure on a sample surface.
ที่มา : Butler และคณะ (2016)

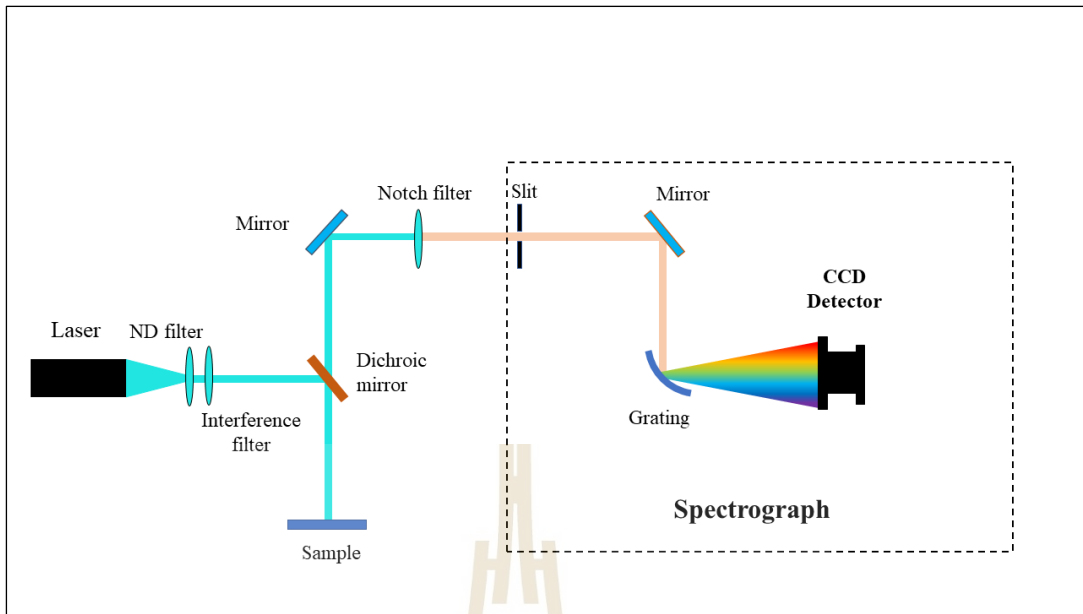
ในปัจจุบันการค้นพบเทคนิคของเซอร์รามานได้มีประโยชน์เป็นอย่างมากในวงการวิทยาศาสตร์โดยได้ใช้เทคนิคดังกล่าวนำมาสร้างเป็นเครื่องมือขั้นสูง รามานสเปกโตรสโกปีใช้หลักการวัดความยาวคลื่นและความหนาแน่นของการกระเจิงแสงของโมเลกุล โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่เฟส ซึ่งเรียกว่า Raman Scattering หรือ Raman Effect (Reid, O'Donnell, and Downey, 2006) ซึ่งการกระเจิงแสงนั้นจะมีเอกลักษณ์เฉพาะของสารหรือธาตุนั้นๆ และนำหลักการดังกล่าวมาใช้เป็นประโยชน์ในการระบุหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารและระบุลักษณะของพันธะทางเคมีระหว่างกันของสารนั้นๆ ด้วย และผลการทดสอบจะออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมซึ่งลักษณะของรามานสเปกตรัมมีลักษณะคล้ายคลึงกับอินฟราเรดสเปกตรัมแต่จะมีความแตกต่างกันเล็กน้อยโดยรามานสเปกตรัมจะมีการรบกวนจากสารที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบน้อยมาก และเทคนิคทางรามานสเปกโตรสโกปีทำให้เกิดความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบและไม่มีสิ่งรบกวนเหมือนอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี รามานสเปกโตรสโกปีอาศัยหลักการกระเจิงของแสงจากการสั่นไหวของโมเลกุลตัวอย่างเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นเข้าไป โดยรวมความเป็นไปได้ของการสั่นและการหมุนของโมเลกุลตัวอย่างเข้าด้วยกัน การตอบสนองของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะถูกตรวจจับโดยการวัดความถี่ของการกระเจิงเรียกว่าการกระเจิงของรามาน (Raman scattering) โดยต้นกำเนิดพลังงานที่ทำให้แกมโมเลกุลจะต้องเป็นแสงรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic radiation) หรือในบางกรณีอาจใช้เลเซอร์ งานวิจัยรามานสเปกโตรสโกปีพบมากในระบบของการผลิตอาหารซึ่งสามารถใช้ได้หลากหลาย เช่น อาหารเหลวที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ อาหารเหลวที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ไฟเบอร์ฟิล์ม เจลแปง หรือ ผลึก (Li-Chan, 2010)

2.2.1 เครื่องมือวัด

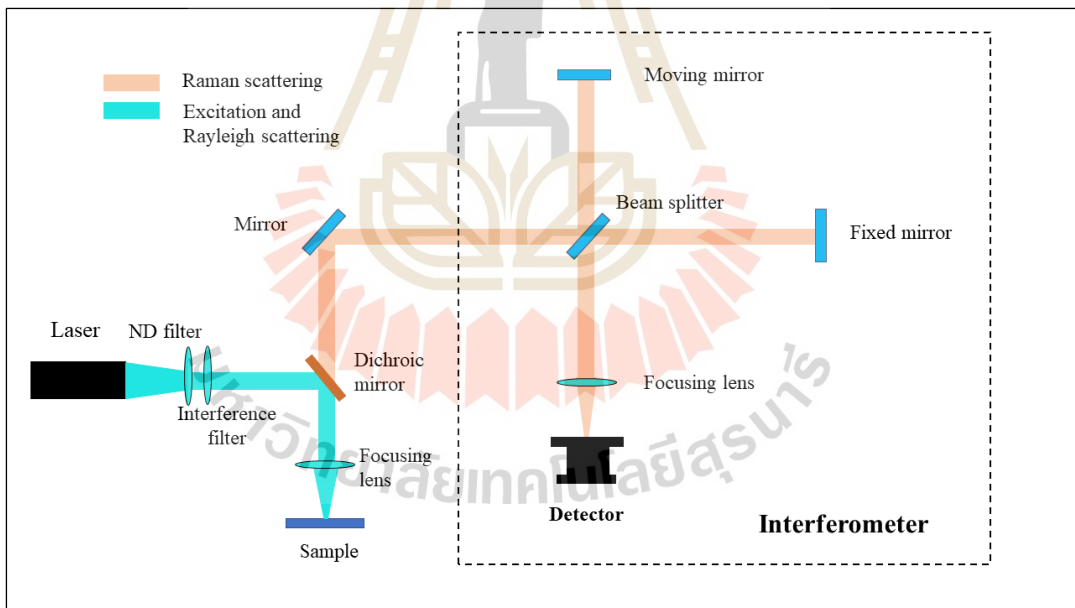
เครื่อง FT-IR spectroscopy ประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิด interferometer จุดใส่ตัวอย่างทดสอบ และ detector โดยภายในเครื่องจะมีแผนภาพเส้นทางของลำแสงซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.4 และในส่วนของแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์โดยทั่วไปประกอบไปด้วย Argon ion (488 nm and 514 nm) Krypton ion (530.9 nm and 647.1 nm) Helium/Neon (632.8 nm) Diode lasers (782 nm and 830 nm) และ Nd/YAG (532 nm and 1064 nm) (Rostron, Gaber, and Gaber, 2016) และเครื่องมือที่ใช้ในงานทดสอบมีอยู่ 2 ประเภทหลักๆ คือ FT Raman spectroscopy และ Dispersive Raman spectroscopy โดยเครื่องทั้งสองมีความแตกต่างกันในส่วนของแหล่งกำเนิดแสงและวิธีตรวจจับการกระเจิงของรามาน ซึ่งแผนภาพของส่วนประกอบภายในเครื่องแสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ ในส่วนของเครื่อง FT Raman spectroscopy ใช้ Nd/YAG (1064 nm) laser เป็นแหล่งกำเนิดแสง และแสงกระเจิงของรามานจากตัวอย่างถูกสะท้อนกระทบกับอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์โดยแบ่งลำแสงรังสีออกเป็นสองเส้นทางที่แตกต่างกันเพื่อให้แสงสวนหนึ่งผ่านเข้า detector ชนิด InGaAs (indium gallium arsenide) detector และแปลงค่าด้วยวิธีการแปลงฟูริเยร์ให้อยู่ในรูปของสเปกตรัม และในส่วนของ Dispersive Raman spectroscopy ใช้ Nd/YAG (532 nm) laser เป็นแหล่งกำเนิดแสงซึ่งพลังงานของแหล่งกำเนิดแสงจะมีค่าสูงกว่า FT Raman laser และแสงกระเจิงของรามานจากตัวอย่างถูกกรองแสงที่มีความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการออก และรวมแสงไปที่แกรตติงผ่านเข้า detector ชนิด charge-coupled device (CCD) detector และในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง FT Raman spectroscopy สำหรับทดสอบเนื่องจากพลังงานและความร้อนมีระดับที่ต่ำกว่า Dispersive Raman spectroscopy ซึ่งมีความเหมาะสมสำหรับกลุ่มตัวอย่างที่อยู่ในสถานะแก๊ส



รูปที่ 2.4 TENSOR beam path of FTIR spectroscopy



รูปที่ 2.5 แผนภาพเส้นทางของลำแสงของเครื่อง Dispersive Raman spectroscopy

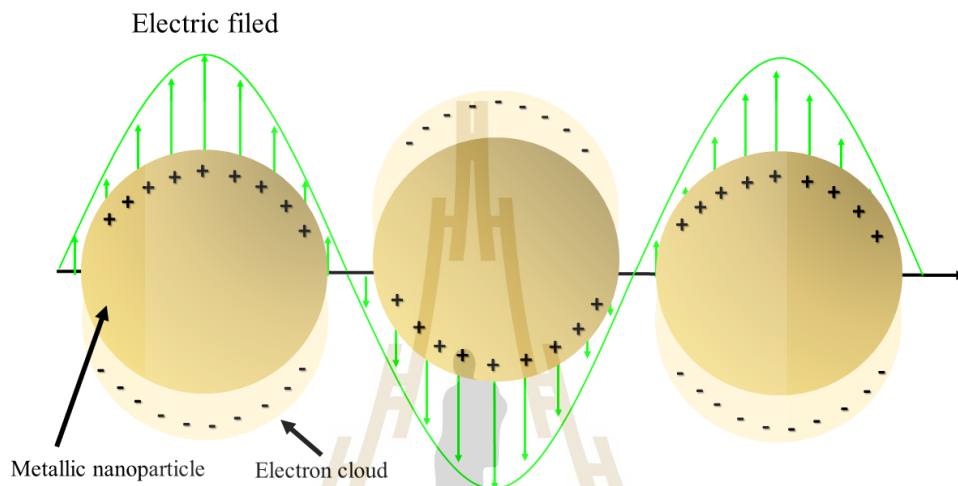


รูปที่ 2.6 แผนภาพเส้นทางของลำแสงของเครื่อง FT-Raman spectroscopy

2.3 พลาสมอนิก (Plasmonic)

เป็นปรากฏการณ์ที่ได้รับอิทธิพลจากพลังงานที่ได้จากการเคลื่อนตัวของคลื่นแสงผ่านวัสดุโลหะขนาดนาโนชนิดที่สามารถเกิดพลาสมอนได้ ส่วนมากจะเป็นโลหะในหมู่โลหะทรานซิชัน เช่น ทอง เงิน และแพลตตินัม เป็นต้น โดยการเคลื่อนที่ของแสงซึ่งประกอบด้วยสนามแม่เหล็กและ

สนามไฟฟ้าซึ่งตั้งฉากกัน โดยทิศทางเคลื่อนที่ของคลื่นแสงจะตั้งฉากกับระนาบของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า และเมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมกับขนาดของวัสดุทึบหรือผ่านวัสดุส่งผลให้อิเล็กตรอนที่กระจัดกระจายอยู่ในวัสดุโลหะเกิดการสั่น (Oscillation) ในทิศทางของสนามไฟฟ้าอย่างรุนแรงส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวของโลหะเพิ่มขึ้น และยังส่งผลถึงการดูดซับและการกระเจิงแสงบริเวณพื้นผิวโลหะขนาดนาโน โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า surface plasmon resonances (SPR) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการเกิด surface plasmon resonances ของโลหะขนาดนาโน

ปรากฏการณ์ SPR ได้รับอิทธิพลโดยตรงจากปรากฏการณ์ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งถูกอธิบายโดยสมการของแมกซ์เวลล์ (Maxwell's Equations) โดย James Clerk Maxwell นักฟิสิกส์ชาวสกอตแลนด์ ได้พัฒนาสมการจากการทดลองของฟาราเดย์ (Faraday) แอมแปร์ (Ampere) และเกาส์ (Gauss) โดยแมกซ์เวลล์ได้อธิบายความสัมพันธ์อัตราการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าจากการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก และสมการที่อธิบายถึงทฤษฎีคลื่นในรูปแบบของสมการอนุพันธ์แสดงดังสมการที่ 2.11-2.14

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{หรือ} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{กฎของเกาส์}) \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{กฎของเกาส์}) \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{กฎของเกาส์ฟาราเดย์}) \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad \text{หรือ} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.14)$$

โดย \mathbf{E} คือ ความเข้มของสนามไฟฟ้า \mathbf{D} คือ electric displacement \mathbf{B} คือ ความหนาแน่นของฟลักซ์แม่เหล็ก \mathbf{J} คือ ความหนาแน่นของกระแส \mathbf{H} คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็ก t คือ เวลา

และ ρ คือ ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า และโครงสร้างความสัมพันธ์สำหรับวัสดุตัวกลางไดอิเล็กทริกไอโซโทรปิกกรณีสภาวะสูญญากาศแสดงดังสมการที่ 2.15-2.17

$$D = \epsilon_0 E \quad (2.15)$$

$$B = \mu_0 H \quad (2.16)$$

$$J = \sigma E \quad (2.17)$$

โดยค่า ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมผ่านทางไฟฟ้า μ_0 คือ ค่าสภาพซึมผ่านทางแม่เหล็ก และ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า จากนิยามค่าสภาพยอมผ่านทางไฟฟ้าและค่าสภาพซึมผ่านทางแม่เหล็กมีค่าเป็น $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m และ $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m จากสมการ (2.15) และ (2.16) แทนค่าในสมการ (2.13) และ (2.14) จะได้สมการแมกซ์เวลล์เชิงดิฟเฟอเรนเชียล ดังแสดงในสมการ (2.18) และ (2.19)

$$\nabla \times E = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.18)$$

$$\nabla \times H = \sigma E + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (2.19)$$

ในระบบคาร์ทีเซียนสามมิติโดยนิยามของเคิร์ลสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ดังสมการที่ 2.21-2.16

$$\nabla \times E = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \hat{x} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \hat{y} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \hat{z} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} + \sigma E_x = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} + \sigma E_y = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial H_z}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial z} \right) \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} + \sigma E_z = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (2.26)$$

สมการคลื่นแมกซ์เวลล์ในรูปอย่างง่ายสำหรับสภาวะสูญญากาศ โดย σ และ J มีค่าเท่ากับ ศูนย์ ผลเฉลยของ E และ H สามารถแยกจากกันโดยการเคิร์ล ($\nabla \times$) สมการที่ (2.18) และ (2.19) และแทน $\nabla \times H$ และ $\nabla \times E$ ในสมการที่ (2.18) และ (2.19)

$$\nabla \times (\nabla \times E) = -\mu_0 \frac{\partial (\nabla \times H)}{\partial t} \quad (2.27)$$

$$\nabla \times (\nabla \times H) = \epsilon_0 \frac{\partial (\nabla \times E)}{\partial t} \quad (2.28)$$

และนำไปสู่สมการคลื่นแมกซ์เวลล์

$$\nabla^2 E = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (2.29)$$

$$\nabla^2 H = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad (2.30)$$

สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบของสมการคลื่น (Wave equation) ดังนี้

$$\nabla^2 \vec{F} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2} \quad (2.31)$$

โดยที่ v คือความเร็วของคลื่น ($v = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$) หากแทนค่า μ_0 และ ϵ_0 จะได้ค่า v เท่ากับ 2.99×10^8 m/s ซึ่งเป็นความเร็วของแสง และเวกเตอร์ \vec{F} เป็นฟังก์ชันของ x y z และ t สามารถเขียนแทนด้วย $\vec{F}(x, y, z, t)$ โดยทิศทางของฟังก์ชันจะมีทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการแผ่ของคลื่น

จากสมการแมกซ์เวลล์ การเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กเมื่อเกิดการกระจัดของเฟสของคลื่นแสงจะเกิดคลื่นระนาบ (Plane wave) แบบฮาร์โมนิกที่มีขนาดคลื่นตามขวางเทียบ กับเวลาซึ่งอธิบายดังสมการที่ 2.32 โดยลักษณะการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวใช้อธิบายการเกิดโพลาริเซชันของแสง ซึ่งสามารถพิจารณาโพลาริเซชันของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก หรืออย่างใดอย่างหนึ่งได้ โดยพิจารณาจากทิศทางการเคลื่อนที่ของแสงในแนวแกน z และมีการโพลาริเซชันในระนาบ xy สามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 2.33

$$\vec{E}(r, t) = E(r)e^{-i\omega t} \quad (2.32)$$

$$\vec{E}(z, t) = \hat{x}E_{x0}e^{i(\omega t - \beta z + \delta_x)} + \hat{y}E_{y0}e^{i(\omega t - \beta z + \delta_y)} \quad (2.33)$$

โดย $\vec{E}(r, t)$ คือ สนามไฟฟ้า $E(r)$ คือ แอมพลิจูดของสนามไฟฟ้า E_{x0} และ E_{y0} คือ แอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าในทิศตามแกน x และ y ω คือ ความถี่เชิงมุม β คือ ค่าคงที่ของการเคลื่อนที่ของคลื่น δ_x และ δ_y คือ ค่าเฟสเริ่มต้นของสนามไฟฟ้าในทิศทางตามแกน x และ y ตามลำดับ

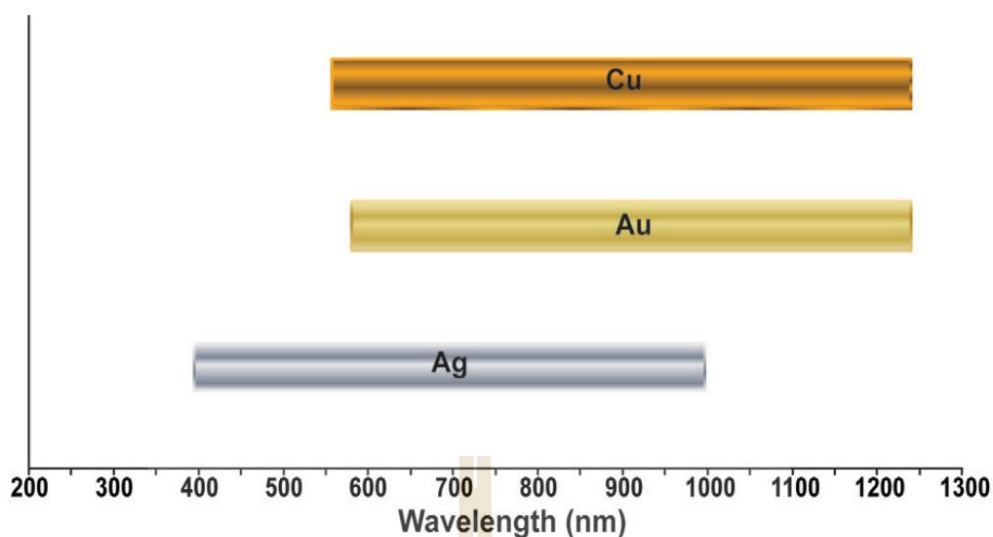
จากปรากฏการณ์พลาสมอนิกส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าหรือค่าอัตราการส่งผ่านพลังงานต่อพื้นที่ที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของ John Henry Poynting หรือสมการ Poynting vector (Beckers et al., 2017) ซึ่งแสดงดังสมการ 2.34

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.34)$$

โดย \vec{S} คือ Poynting vector (W/m^2) และในกรณีของการจำลองสนามไฟฟ้าทางคณิตศาสตร์ของโลหะขนาดนาโนที่ใช้ทำเป็น SERs โดยสมการ Poynting vector สามารถบ่งชี้ถึงค่าพลังงานที่กระเจิง (Scattering power) ของแผ่น SERs ที่ผ่านแสงกระตุ้น (Ding et al., 2017)

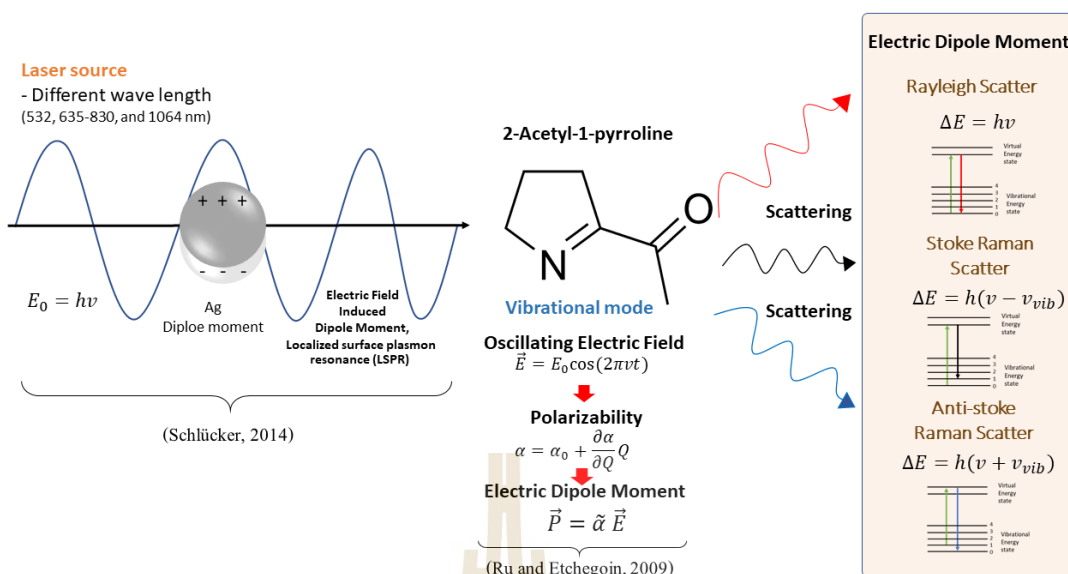
2.4 การปรับพื้นผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามาน

การปรับพื้นผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามาน (Surface Enhanced Raman Scattering, SERs) ถูกค้นพบเมื่อ ค.ศ. 1973 ซึ่งถูกตีพิมพ์ในปี ค.ศ. 1974 โดยนักวิจัย Fleischmann และคณะ (Fleischmann et al, 1974) ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกได้ให้ความสนใจเทคนิคดังกล่าว SERs คือ อันตรกิริยาระหว่างแสงและโครงสร้างระดับนาโน SERs จะเกิดผลเมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ดูดซับบนหรืออยู่ใกล้กับพื้นผิวโลหะระดับนาโนโดยแสงจะกระตุ้นพื้นผิวจนเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกและเกิดการกระเจิงของรังสีรามาน ส่งผลให้การขยายสัญญาณมีประสิทธิภาพและเกิดเรโซแนนซ์ระหว่างโลหะกับแสงเลเซอร์ ในส่วนของโลหะที่นิยมใช้กับเทคนิค SERs จะเป็นโลหะทรานซิชันคือ ทอง และเงิน แม้ว่ามีหลายงานวิจัยทดลองใช้โลหะชนิดอื่นๆ เช่น ทองแดง แพททินัม และ แพลเลเดียม (Abdelsalam et al., 2007) พบว่าไม่มีความเสถียรในสภาวะบรรยากาศ และความสำเร็จของ SERs นั้นขึ้นกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิวโลหะในระดับนาโนที่ถูกเคลือบบนผิววัสดุ โดยทั่วไปนั้นโลหะทองและเงินจะถูกนำมาใช้เป็นสาร SERs มากที่สุด เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความเสถียรในอากาศสูงในขณะที่ทองแดงจะทำปฏิกิริยาก่อนข้างสูงกับอากาศ ซึ่งโลหะทั้งสามชนิดนี้มี localized surface plasmon resonances (LSPR) ที่ครอบคลุมความยาวคลื่นในย่านแสงขาวและใกล้อินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 Approximate wavelength ranges where Ag, Au, and Cu have been well-characterized and are established to support SERS. (ที่มา: Sharma et al., 2012)

หลักการการทำงานของ SERs ซึ่งเมื่อถูกเคลือบด้วยโลหะที่บริเวณผิวของวัสดุเมื่อโฟตอนที่เดินทางเป็นคลื่นกระทบกับอนุภาคของโลหะซึ่งการเคลื่อนที่ของโฟตอนจะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่มีทิศทางตั้งฉากกันโดยสนามไฟฟ้าจะเหนี่ยวนำให้ส่วนของอนุภาคโลหะเกิดการแยกของกลุ่มประจุบนอนุภาคโลหะ หรือโฟตอนเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโลหะส่งผลให้พลังงานที่ผ่านอนุภาคโลหะนั้นสูงขึ้น เนื่องด้วยการเกิดโมเมนต์ขั้วคู่ส่งผลให้เพิ่มแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าทำให้เพิ่มโอกาสที่พลังงานไปกระทบกับสสารได้มากขึ้น ผลลัพธ์ที่ได้ทำให้ความสูงของพีคในสเปกตรัมนั้นเด่นชัดขึ้น เมื่อพลังงานกระทบกับสสารส่งผลให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีโดยเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของสสารโดยมีอิทธิพลมาจากสนามไฟฟ้าและความสามารถในการโพลาไรซ์ (polarizability) ซึ่งอยู่ในระดับพลังงานสถานะเสมือนสภาวะเร้าที่ถูกกระตุ้นจากคลื่นโฟตอนและในขณะที่พลังงานกลับสู่สภาวะพื้นพลังงานจะกระเจิงออกมาที่มีค่าที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะสสารนั้นๆ และพลังงานงานที่วัดกลับได้เมื่อเข้าสู่สภาวะพื้นเท่ากับพลังงานที่ให้ไปแสดงได้ว่าการกระเจิงนั้นคือ การกระเจิงแบบเรเลย์ พลังงานงานที่วัดกลับได้เมื่อเข้าสู่สภาวะพื้นน้อยกว่าพลังงานที่ให้ไปแสดงได้ว่าการกระเจิงนั้นคือ การกระเจิงแบบสโตก และพลังงานงานที่วัดกลับได้เมื่อเข้าสู่สภาวะพื้นมากกว่าพลังงานที่ให้ไปแสดงได้ว่าการกระเจิงนั้นคือ การกระเจิงแบบแอนติสโตก ดังที่แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงหลักการทำงานของ SERs

2.4.1 SERs Substrate

วัสดุรองรับโลหะขนาดนาโนที่รองรับการเกิดปรากฏการณ์ plasmonic ซึ่งเรียกว่า SERs Substrate โดยสามารถจำแนกตามการจัดเรียงตัวของอนุภาคโลหะขนาดนาโนออกเป็นสองกลุ่มหลักๆ คือ

2.4.1.1 การจัดเรียงตัวแบบสุ่ม

การจัดเรียงตัวของโลหะขนาดนาโนแบบสุ่ม โดยทั่วไปมักจะพบการผลิต SERs Substrate ด้วยเทคนิคทางเคมี เช่น คอลลอยด์ของโลหะเงินและทอง การเคลือบโลหะเงินบนพื้นผิวกระจกด้วยวิธี Tollens และการเคลือบโลหะบนพื้นผิววัสดุด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า เป็นต้น

2.4.1.2 การจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ

การจัดเรียงตัวของอนุภาคโลหะขนาดนาโนแบบเป็นระเบียบ โดยทั่วไปพบการผลิต SERs Substrate ด้วยเทคนิคลิโธกราฟี (lithography) ซึ่งเป็นการใช้เทคนิคเชิงแสงเพื่อสร้างสวดลายระดับนาโนให้เกิดบนผิวของสาร เทคนิคลิโธกราฟีสามารถแยกย่อยตามกรรมวิธีการสร้างสวดลาย เช่น Nanosphere lithography (NSL) Photolithography X-ray lithography และ Electron beam lithography (EBL) เป็นต้น

2.5 วัสดุดูดซับสำหรับรองรับอนุภาคโลหะขนาดนาโน

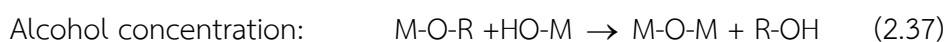
2.5.1 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์เป็นแร่ธรรมชาติที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกของอลูมิเนียมซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดไมครอน ซึ่งถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1756 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนคือ Axel Fredrik Cronstedt (Auerbach, Carrado, and Dutta, 2003) ซึ่งซีโอไลต์ประกอบขึ้นด้วยโครงสร้างผลึกจาก $[AlO_4]^{5-}$ และ $[SiO_4]^{5-}$ ที่ทำพันธะระหว่างโมเลกุลด้วยอะตอมออกซิเจนที่มุมของแต่ละโมเลกุล

โดยจัดเรียงโครงสร้างแบบ tetrahedron และในแต่ละโครงสร้างแบบ tetrahedron ประกอบด้วยอะตอม Si อยู่ตำแหน่งตรงกลางของโครงสร้างซึ่งมีคุณสมบัติเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น ควอตซ์ (SiO_2) เป็นต้น และเนื่องจากลักษณะรูปร่างของ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ เป็นแบบ tetrahedron ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ที่ถูกจัดเรียงเกิดช่องว่างหรือรูพรุนในรูปแบบของกรงและช่อง ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นรูพรุนสามารถรองรับ cation ได้หลากหลาย เช่น Na^+ K^+ Ca^{2+} Mg^{2+} และอื่นๆ เป็นต้น ไอออนบวกเหล่านี้จับยึดกันแบบหลวมๆ ส่งผลให้สามารถแลกเปลี่ยนไอออนอื่นๆ ในสารละลายโดยไม่ทำลายโครงสร้างของซีโอไลต์ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์ และชนิดของซีโอไลต์สามารถจำแนกตามอัตราส่วนของ Si/Al ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีซิลิกาต่ำซึ่งมีอัตราส่วนที่น้อยกว่า 2 เช่น Analcime (ANA) cancrinite (CAN) Na-X (FAU) natrolite (NAT) phillipsite (PHI) และ sodalite (SOD) เป็นต้น กลุ่มที่มีซิลิกาปานกลางมีอัตราส่วนระหว่าง 2-5 เช่น Chabazite (CHA) faujasite (FAU) mordenite (MOR) และ Na-Y (FAU) เป็นต้น และกลุ่มที่มีซิลิกาสูงซึ่งมีอัตราส่วนที่มากกว่า 5 เช่น ZSM-5 (MFI) และ zeolite- β (BEA) เป็นต้น (Auerbach, Carrado, and Dutta, 2003; Jha and Singh, 2011) ลักษณะโครงสร้างรูปร่างของซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ขนาดและรูปร่างของผลึก ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน pH ความเข้มข้นของสารละลาย และความเข้มข้นเริ่มต้นของ SiO_2 และ Al_2O_3 (Jha and Singh, 2011) นอกจากนี้กระบวนการสังเคราะห์สามารถปรับปรุงคุณสมบัติ เช่น กำหนดรูปร่าง ความสามารถในการทนต่อกรด และความสามารถในการทนต่อความร้อน เป็นต้น (Loiha, 2013) และในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์ชนิดของซีโอไลต์สำหรับการค้า เช่น BETA ZSM-5 Ferrierite Mordenite L-Type และ Y-Type เป็นต้น

2.5.2 แอโรเจล (Aerogel)

แอโรเจล ถูกค้นพบในปี 1931 โดย Kistler นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกา ซึ่งแอโรเจลถูกผลิตมาจากซิลิกาด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel technology) ซึ่งเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะของสารจากของเหลวเรียกว่า Sol ให้อยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีสถานะเป็นของแข็งเรียกว่า Gel โดยกระบวนการโซลเจลมีปฏิกิริยาที่สำคัญ 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis Water condensation และ Alcohol concentration ดังสมการเคมี



เมื่อ M คือ โลหะ เช่น Si Ti Al และ Sn เป็นต้น และ OR คือ Alkoxy group และมี 2 ขั้นตอนในกระบวนการผลิตโซลเจล ขั้นตอนแรกคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งสารตั้งต้น (precursor) ถูกไฮโดรไลซ์ในน้ำภายใต้สภาวะที่สารละลายที่เป็นกรดซึ่งจะเกิดเป็น alcogel โดยสารตั้งต้นที่นิยมใช้ เช่น Tetraethylorthosilane (TEOS) (Rao and Bhagat, 2004; Bhagat, Hirashima, and Rao, 2007; Gurav et al., 2010) Methyltrimethoxysilane (MTMS) (Rao et al., 2006; Dong and Brennan, 2006; Hegde and Rao, 2007; Aravind, Niemeyer, and Ratke, 2013) และ Methyltriethoxysilane (MTES) (Yu et al., 2014, Nadargi, et al., 2009; Cui et al., 2011) เป็นต้น และในขั้นตอนต่อมาจะเกิดกระบวนการปฏิกิริยา Polycondensations ซึ่งเป็นปฏิกิริยา Water

condensation หรือ Alcohol concentration สารประกอบที่เกิดขึ้นจะกลายเป็นโครงข่ายของซิลิกา (Silica network) ในสถานะที่เป็นมีลักษณะเป็นเจลเปียก และถูกนำไปผ่านกระบวนการทำแห้งภายใต้สภาวะจุดวิกฤต (Supercritical drying) (Aravind, Niemeyer, and Ratke, 2013) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น ผง เส้นใย xerogel และ aerogel เป็นต้น โดยเฉพาะแอโรเจลจะมีคุณสมบัติพิเศษคือ น้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำประมาณ 1.9 mg/cm^3 และยังได้รับการบันทึกว่าเป็นวัสดุที่มีน้ำหนักเบาที่สุดในโลกเมื่อเทียบกับขนาดของวัสดุ แอโรเจลได้ถูกนำไปใช้งานในหลากหลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นฉนวนกันความร้อน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น นอกจากนี้องค์การนาซ่าได้ใช้ประโยชน์จากแอโรเจลโดยใช้ในการดักจับฝุ่นในอวกาศ ลักษณะของแอโรเจลที่ผลิตขึ้นมาในช่วงแรกยังมีลักษณะแตกหักง่ายเมื่อโดนแรงกด จึงมีการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเติมเส้นใยเสริมแรงและสังเคราะห์แอโรเจลที่สามารถยืดหยุ่นได้ (Rao et al., 2006)

2.6 เอกสารอ้างอิง

- Abdelsalam, M. E., Mahajan, S., Bartlett, P. N., Baumberg, J. J., & Russell, A. E. (2007). SERS at Structured Palladium and Platinum Surfaces. *Journal of the American chemical society*, 129, 7399-7406.
- Aravind, P. R., Niemeyer, P., & Ratke, L. (2013). Novel flexible aerogels derived from methyltrimethoxysilane/3-(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxysilane coprecursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 111-115.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). Handbook of Zeolite science and technology. Marcel Dekker, New York.
- Bhagat, S. D., Hirashima, H., & Rao, A. V. (2007). Low density TEOS based silica aerogels using methanol solvent. *Journal of Materials Science*, 42, 3207-3214.
- Bandikari, R., Poondla, V., & Obulam, V.S.R. (2014). Enhanced production of xylanase by solid state fermentation using *Trichoderma koeningi* isolate: effect of pretreated agro-residues. *3 Biotech*, 4, 655-664.
- Beckers, M., Weise, B., Kalapis, S., Gries, T., Seide, G., and Bunge, C. A. (2017). Polymer Optical Fibres: Basics of Light Guidance, Woodhead Publishing, Cambridge, PP 16.
- Butler, H.J., Ashton, L., Bird, B., Cinque, G., Curtis, K., Dorney, J., White, K.E., Fullwood, N.J., Gardner, B., Martin-Hirsch, P.L., Walsh, M.J., McAinsh, M.R., Stone, N., and Martin, F.L. (2016). Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nature Protocols*, 11, 664-687.
- Ding, S. Y., You, E. M., Tian, Z. Q., and Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46, 4042-4076.

- Dong, H., & Brennan, J. D. (2006). Microporous monolithic methylsilsesquioxanes prepared by a two-step acid/acid processing method. *Chemistry of Materials*, 18, 4176-4182.
- Crockett, C. (2017). What is the electromagnetic spectrum? [Online] Available. <https://www.space.com/what-is-the-electromagnetic-spectrum>.
- Cui, S., Liu, Y., Fan, M. H., Cooper, A. T., Lin, B. L., Liu, X. Y., Han, G. F., & Shen, X. D. (2011). Temperature dependent microstructure of MTES modified hydrophobic silica aerogels. *Materials Letters*, 65, 606-609.
- Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26, 163-166.
- Gurav, J. L., Rao, A. V., Nadargi, D., & Park, H. H. (2010). Ambient pressure dried TEOS-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids, *Journal of Materials Science*, 45, 503-510.
- Hegde, N. D., & Rao, A. V. (2007). Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 42, 6965-6971.
- Jha, B., & Singh, D. N. (2011). A review on synthesis, characterization and industrial application of flyash zeolites. *Journal of Materials Education*, 33, 65-132.
- Li-Chan, E.C.Y. (2010). Introduction to vibrational spectroscopy, in Applications of Vibrational Spectroscopy in Food Science, ed. E. C. Y. Li-Chan, P. R. Griffiths and J.M. Chalmers, Wiley and Sons, UK.
- Loiha, S. (2013). Zeolite and zeolite technology. *KKU Science Journal*, 41, 56-66.
- Nadargi, D. Y., Latthe, S. S., Hirashima, H., & Rao, A. V. (2009). Studies on rheological properties of methyltriethoxysilane (MTES) based flexible superhydrophobic silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 617-626.
- Rao, A. V., & Bhagat, S. D. (2004). Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process. *Solid State Sciences*, 6(9), 945-952.
- Rao, A. V., Bhagat, S. D., Hirashima, H., & Pajonk, G. M. (2006). Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 279-285.
- Reid, L., O'Donnell, C., & Downey, G. (2006). Recent technological advances for the determination of food authenticity. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 344-353.
- Rostron, P., Gaber, S., and Gaber, D. (2016). Raman Spectroscopy, Review. *International Journal of Engineering and Technical Research*, 6(1), 50-64.

- Ru, E. C. L. & Etchegoin, P. G. (2009). Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. Elsevier, Oxford, UK.
- Schlücker, S. (2014). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications. *Angewanted Chemie International Edition*, 53, 2-42.
- Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E., & Van Duyne, R. P. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materialstoday*, 15, 16-25.
- Soderberg, T. 2017. [Online] Available. [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/4.3%3A_A_Infrared_spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/4.3%3A_A_Infrared_spectroscopy).
- Yu, Y., Wu, X., & Guo, D. (2014). Preparation of flexible, hydrophobic, and oleophilic silica aerogels based on a methyltriethoxysilane precursor. *Journal of Materials Science*, 49, 7715-7722.



บทที่ 3

การปรับพื้นผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามานด้วยอนุภาคโลหะเงิน ขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับซีโอไลต์

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงการนำวัสดุดูดซับซีโอไลต์มาสังเคราะห์เป็น SERs Substrate สำหรับขยายสัญญาณรามาน โดยคัดเลือกชนิดของซีโอไลต์ที่เหมาะสมที่สุดจากซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีทางเคมีของ Tollen และ Stöber และทดสอบคุณสมบัติทางเคมีกายภาพเพื่อคัดเลือกชนิดของซีโอไลต์ที่เหมาะสมสำหรับนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่น SERs และทำการจำลองการเกิดสนามแม่ไฟฟ้าที่มีอิทธิพลต่อการเกิด LSPR และในส่วนของบทนี้ได้แบ่งหัวข้อการบรรยายซึ่งได้แสดงดังต่อไปนี้

3.1 บทนำ

ซีโอไลต์เป็นแร่ธรรมชาติที่มีลักษณะเป็นรูพรุนซึ่งทฤษฎีเกี่ยวกับซีโอไลต์ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 และในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในหลายด้าน เช่น ด้านวิทยาศาสตร์ อุตสาหกรรม และการเกษตร เป็นต้น (Ramesh et al., 2011; Bacakova, et al., 2018) โดยปกติซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติจะมีอัตราส่วนของ Si/Al ต่ำ ซึ่งทำให้ไม่ครอบคลุมในการประยุกต์ใช้ในหลายวัตถุประสงค์ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกจึงมีการศึกษาและสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ๆ ขึ้นมาเพื่อให้ตรงตามเป้าหมายที่จำเพาะเจาะจงมากขึ้นส่งผลถึงคุณสมบัติของซีโอไลต์ให้มีศักยภาพในการดูดซับของเหลวและแก๊สสูงขึ้น คุณสมบัติการดูดซับของซีโอไลต์สังเคราะห์นี้สามารถตรวจวัดค่าด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Brunauer–Emmett–Teller, BET) นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์ยังประยุกต์ใช้คุณสมบัติซีโอไลต์สังเคราะห์นี้ในการศึกษาการปนเปื้อนสารเคมีชนิด Paraquat ในน้ำโดยใช้ซีโอไลต์ในการดูดซับสารเคมี (Osakoo et al., 2017) นอกจากนี้อุณหภูมิและความดันยังมีต่อโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Y-Type (Greaves et al., 2003)

การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในการศึกษาเพื่อเป็น SERs substrate มีความน่าสนใจมากขึ้นในปัจจุบัน (Martinez-Nuñez et al., 2018; Liu et al., 2011) เนื่องด้วยคุณสมบัติที่ได้กล่าวมาข้างต้นทั้งมีความพรุนสูงและเป็นตัวดูดซับที่ดี ซีโอไลต์สังเคราะห์บางชนิดยังสามารถประยุกต์ใช้ในการดูดซับสารระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำได้ เนื่องจากความเข้มข้นของสารระเหยมีความเข้มข้นต่ำมากซีโอไลต์สังเคราะห์จึงมีปริมาณไม่เข้มข้นเพียงพอต่อการตรวจวัดด้วยเครื่อง FT Raman วิธีการขยายสัญญาณรามานทำได้โดยการพัฒนาปรับปรุงซีโอไลต์ให้มีกลไกการเกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งสนับสนุนการเกิดพลาสมอนิก (Stiles et al., 2008) ดังทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 และซีโอไลต์ที่พัฒนาปรับปรุงพื้นผิวจนก่อเกิดการขยายสัญญาณรามานจึงจัดอยู่ในกลุ่ม SERs substrate ชนิดของแข็งประสิทธิภาพ SERs สามารถประเมินได้จากค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (enhancement factor, EF) ซึ่งอธิบายถึงอัตราส่วนของความเข้มของสัญญาณรามานปกติเทียบกับความเข้มของ

สัญญาณรบกวนผ่าน SERs โดยช่วงของ EF มีค่าประมาณ 10^4 - 10^{16} (Hardiansyah et al., 2015; Le Ru et al., 2007)

นอกจากเทคนิคการใช้ซีโอไลต์มาพัฒนาปรับปรุงพื้นผิวจนก่อให้เกิดการขยายสัญญาณรบกวนแล้วยังมีการเคลือบโลหะเงินบนผิวของแผ่นแก้ว (Fang et al., 2008) เพื่อทำเป็น SERs substrate โดยการจัดเรียงอนุภาคเงินเป็นแผ่นฟิล์มบางขนาด 150 nm ยังมีเทคนิคเคลือบเงินขนาดนาโนลงบนแผ่นแก้วด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Zhang et al., 2006) การเคลือบด้วยเทคนิคไอระเหยของธาตุเงินในภาวะสุญญากาศ (Injai-Uea et al., 2017) และยังพบรายงานการเคลือบโลหะเงินขนาดนาโนบนแผ่นพอลิเมอร์เพื่อใช้ในทางการแพทย์ (Dhafer et al., 2018) เพื่อป้องกันการติดเชื้อก่อนการผ่าตัดโดยใช้หลักการของ SERs จากเทคนิคดังที่ได้กล่าวมาซึ่งตัวอย่างที่ใช้ทดสอบอยู่ในสถานะของแข็งและสลายเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งการประยุกต์ใช้ SERs กับตัวอย่างที่เป็นแก๊สหรือสารระเหยยังพบน้อยมาก โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรของประเทศไทย เช่น ข้าวหอมมะลิ และข้าวหอมปทุมธานี เป็นต้น โดยข้าวทั้งสองสายพันธุ์มีกลิ่นหอมที่เฉพาะตัวที่บ่งชี้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ข้าวซึ่งสารประกอบคือ 2-Acetyl-2-thiazoline (2AT) และยังพบในเนื้อและอาหารที่ให้กลิ่นชนิดอื่นๆ (Buttery et al., 1983; Fang and Cadwallader, 2014; Plancken et al., 1971) โดยงานวิจัยของ Mosier-Boss และ Lieberman (2003) ได้ศึกษาการขยายสัญญาณรบกวนของสารระเหยออกแกนิคส์ (Volatile organic compound, VOC) เป็นระบบปิดโดยมี SERs cell ที่มีแผ่น silver electrode ขนาด 6 mm เป็น SERs substrate ติดตั้งบน thermoelectric cooler เป็นจุดสำหรับทดสอบการวัดสัญญาณรบกวนด้วยตัวอย่าง VOC ไหลผ่านช่อง SERs cell ด้วยการพาของแก๊สไนโตรเจนอย่างต่อเนื่อง ซึ่งมีข้อจำกัดของเทคนิคดังกล่าวคือระบบต้องป้อนตัวอย่างเข้าอย่างต่อเนื่องสำหรับการทดสอบตัวอย่าง นอกจากนี้ขั้นตอนที่สำคัญในการผลิต SERs substrate คือการกำจัดกาเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิว substrate เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของ SERs ลดลง (Han et al., 2011) ซึ่งธาตุเงินที่มีการเกิดออกไซด์ที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ได้แก่ silver (II) oxide (AgO) และ silver (I) oxide (Ag₂O) ซึ่งออกไซด์ทั้งสองสามารถสลายพันธะโดยใช้กระบวนการทางความร้อนเพื่อลดออกซิเจนจากธาตุเงิน (Waterhouse et al., 2001)

ในการทดลองบพนี้โดยศึกษาการผลิต SERs substrate จากซีโอไลต์ 3 ชนิด คือ ZSM-5 Mordenite และ Y Type ซึ่งถูกเตรียมเป็น SERs โดยการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีทางเคมีของ Stöber และ Tollen ลักษณะทางสัญญาณวิทยาและโครงสร้างของซีโอไลต์หลักจากการเคลือบอนุภาคเงินทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) และ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคเงินขนาดนาโนและซีโอไลต์ทดสอบด้วยเครื่อง FTIR และ FT Raman ความสามารถในการขยายสัญญาณรบกวนของ SERs substrate ในสารระเหย 2AT ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT Raman และจำลองการเกิดสนามไฟฟ้าโดยใช้การจำลองทางคณิตศาสตร์ด้วยวิธี FDTD ในโปรแกรม computer simulation technology (CST) microwave studio โดยสมมติฐานของงานวิจัยในบพนี้คือ สามารถพัฒนา SERs จากวัสดุโครงสร้างพื้นฐานซีโอไลต์เพื่อวิเคราะห์และประมวลผลการทดสอบสารระเหยอินทรีย์ด้วยเทคนิค Surface Enhanced Raman Spectroscopy

3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยโดยใช้วัสดุดูดซับสำหรับผลิตเป็น SERs ซึ่งมีวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการทดลองคือ ซีโอไลต์ โดยขั้นตอนการทดลองเริ่มจากเตรียมตัวอย่างของซีโอไลต์ จากนั้นทำการพัฒนา SERs Substrate โดยการเคลือบอนุภาคเงินบนพื้นผิวตัวอย่างเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามาน และทดสอบลักษณะเฉพาะ SERs Substrate ที่พัฒนาขึ้น ทดสอบการขยายสัญญาณรามานของ SERs ร่วมกับการตรวจวิเคราะห์โดยใช้หลักการ Fourier transform Raman spectroscopy โดยความเชื่อมโยงของกิจกรรมวิจัยแต่ละส่วนได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 3.1 สำหรับรายละเอียดของกิจกรรมวิจัยในแต่ละส่วนจะถูกกล่าวในหัวข้อย่อยถัดไป



รูปที่ 3.1 ระเบียบวิธีวิจัย

3.2.1 การผลิตแผ่น SERs

ซีโอไลต์เป็นวัสดุหลักในการผลิตเป็นแผ่น SERs โดยการทดลองนี้ใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ 3 ชนิด คือ ZSM-5 (890HOA) Mordenite (690HOA) และ Y-type (390HUA) ซึ่งถูกจัดหาจาก บริษัท Tosoh Asia Pte ซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพดังที่แสดงตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติทางกายภาพ Cation และ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด ZSM-5 Mordenite และ Y-Type

Type	AVG. Pore size (Å)	Cation	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (mol/mol)	BET surface area (m^2/g)	Crystal size (μm)	particle size (μm)
ZSM-5	5.8	H^+	1500	310	2x5	10
Mordenite	7.0	H^+	240	450	0.1x0.5	12
Y-Type	9	H^+	500	630	0.2-0.4	5-7

3.2.2 การเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยเทคนิคทางเคมี

SERs Substrate ที่จะถูกพัฒนาขึ้นมาในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนากรรมวิธีทางเคมีซึ่งประยุกต์ดัดแปลงมาจากวิธีการเคลือบโลหะเงินบนพื้นผิวของซิลิกา ด้วยวิธีของ Stöber และ Tollens เพื่อให้มีขนาดอนุภาคของเงินขนาดนาโนในรูปแบบของ silver-zeolite complex ซึ่งมีรายละเอียดโดยสังเขปดังนี้

เทคนิคการผลิตเงินที่มีขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stöber (Taylor et al, 2010) ซึ่งวิธีนี้แบ่งออกเป็นสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนการปรับสภาพ (Pretreatment) และขั้นตอนการเคลือบเงิน (Coating) โดยขั้นตอนแรกนำตัวอย่างซีโอไลต์ไปทำความสะอาดพื้นผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ซีโอไลต์จะถูกปรับสภาพก่อนการทำการเคลือบด้วยการเติม ethanolamine ความเข้มข้น 0.8 M และ silver nitrate ความเข้มข้น 1.4 M กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำ DI ทำการเคลือบเงินบนพื้นผิวของซีโอไลต์ในขั้นตอนที่สองโดยนำตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมในขั้นตอนแรกจุ่มเคลือบลงในสารละลาย silver nitrate ความเข้มข้น 0.1 mM เติม formaldehyde และ ammonium hydroxide ลงในสารละลายทันที เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์นำขึ้นตัวอย่างออกตามด้วยการล้างด้วยน้ำ DI และทำแห้งด้วยเครื่องอบลมร้อนสูญญากาศที่อุณหภูมิ 65°C

เทคนิคการผลิตเงินที่มีขนาดนาโนด้วยวิธีของ Tollens ซึ่งประยุกต์จากงานวิจัยของ Pucek และคณะ (Pucek et al., 2014) โดยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนเตรียมสารละลายเงิน และขั้นตอนการเคลือบเงิน (Coating) โดยขั้นตอนแรกนำสารละลาย silver nitrate เข้มข้น 0.04 M ผสมกับ ammonia เข้มข้น 0.85 M เขย่าสารละลายจากสีน้ำตาลจนเป็นสีใส ปรับค่า pH เป็น 10.5 ± 0.1 ด้วยสารละลาย sodium hydroxide เข้มข้น 0.03 M และเติมสารละลาย glucose เข้มข้น 0.04 M ในขั้นตอนที่ 2 ทำการผสมสารละลายที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 เติมลงในซีโอไลต์จำนวน 2 กรัม และทำการเขย่าเป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง นำไปทำแห้งที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.3 การทดสอบคุณลักษณะจำเพาะและวิเคราะห์ของ Silver-zeolite complex

ผลสัมฤทธิ์ของการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ซึ่งจะนำไปทดสอบลักษณะการปรากฏของอนุภาคเงินด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 ภายใต้โหมดการวัดแบบ secondary แบบ backscatter และ แบบ energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ขนาดของอนุภาคเงินถูกวัดด้วยโปรแกรม image J โครงสร้างผลึกและอสัณฐานของซีโอไลต์วิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การ

เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ยี่ห้อ Bruker D8 ADVANCE โดยใช้ Cu Ka X-ray เป็นแหล่งกำเนิดที่กระแส 40 mA ค่าความต่างศักย์ 40 kV ที่ช่วงของ 2θ ระหว่าง $5-80^\circ$ ปฏิบัติการของอนุภาคเงินและซีโอไลต์ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR ยี่ห้อ Bruker TENSOR 27 ใช้โหมดการวัดแบบ ATR และเครื่อง FT Raman ยี่ห้อ Bruker Raman II ใช้ Nd:YAG laser เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่มีความยาวคลื่น 1064 nm

3.2.4 การประยุกต์ใช้ SERs แบบใหม่ร่วมกับเทคนิค FT Raman spectroscopy

ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ผ่านการเคลือบเงินขนาดนาโนถูกนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นทรงกระบอกหนาประมาณ 1 mm ด้วยเครื่องขึ้นรูปความดันสูงโดยใช้น้ำหนักกดที่ 10 ตัน เป็นเวลา 2 นาที นำตัวอย่างที่ได้จากการขึ้นรูปนำมาทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อผันกลับ Ag_2O เป็น Ag โดยใช้ flame reaction ด้วยการรณไฟพื้นผิวตัวอย่างในที่นี้ใช้เปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงจากแก๊สโพรเพนและอาร์กอนที่อุณหภูมิ $500 \pm 10^\circ C$ เป็นเวลา 15 วินาที และนำมาผ่านกระบวนการทำพลาสมาบนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยเครื่อง Leica EM ACE600 sputter coater ในโหมดของการทำพลาสมา

ทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานโดยใช้สารระเหยอินทรีย์ โดยการเติมตัว อย่างสารระเหยอินทรีย์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันซึ่งอยู่ในช่วง 100-1000 ppm ทำการเปิดสารระเหยที่อยู่ในรูปของสารละลายลงในขวดทดลอง vial ขนาด 10 ml และใส่แผ่น SERs ลงในขวดทดลองโดยไม่สัมผัสกับสารละลาย บ่มที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ จนเข้าสู่จุดอิ่มตัว นำ SERs ไปทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยเครื่อง FT Raman ยี่ห้อ Bruker Raman II ใช้ Nd:YAG laser เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่มีความยาวคลื่น 1064 nm

3.2.5 การจำลองทางคณิตศาสตร์ของสนามไฟฟ้าด้วยวิธี FDTD

ในการจำลองสนามไฟฟ้าของแผ่น SERs โดยใช้วิธี FDTD สำหรับวิเคราะห์คุณลักษณะทางสนามแม่เหล็กไฟฟ้าของอนุภาคเงินที่เคลือบบนแผ่นซีโอไลต์ด้วยโปรแกรม CST microwave studio โดยการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนแรกทดสอบความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นหรือพลังงานที่ตกกระทบแผ่น SERs โดยใช้การคำนวณแบบ Time-domain solver โหมด waveguide port ซึ่งมีค่า S-parameter หรือ Reflection coefficient (S11) เป็นตัวแปรตามแหล่งกำเนิดแสงกำหนดให้เป็น waveguide port ซึ่งวางบนแผ่น SERs ที่ตำแหน่งแกน z และเงื่อนไขขอบเขตสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าให้มีทิศทางตามแกน y และ x และในส่วนที่สองทดสอบสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของแผ่น SERs โดยใช้การคำนวณแบบ Frequency-domain solver โหมด planewave ซึ่งมี planewave เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่แพร่ไปในทิศของแกน z กำหนดเวกเตอร์สนามไฟฟ้ามีทิศทางตามแนวแกน x และกำหนดแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าเท่ากับ 1 V/m คุณสมบัติของอนุภาคเงินและพื้นผิวของ SiO_2 กำหนดค่าจาก CST library ปริมาตรของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กคำนวณโดยการกำหนด mesh แบบ tetrahedral และความถี่กำหนดครอบคลุมในช่วงของ FT Raman

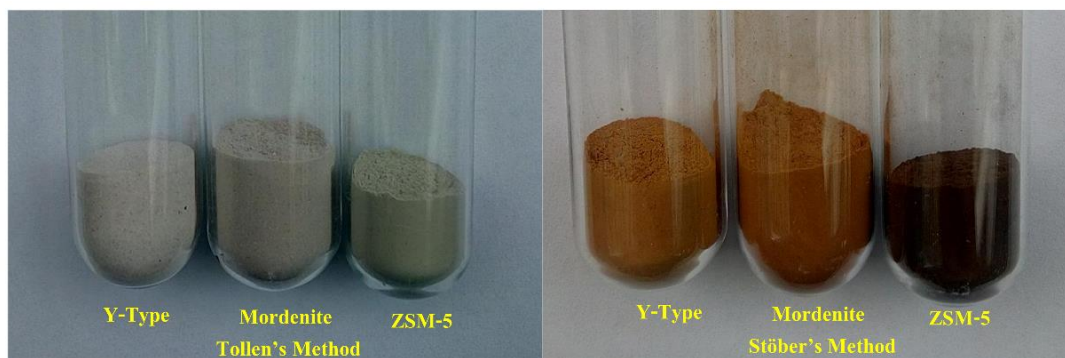
3.3 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย

3.3.1 ผลการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์

การเคลือบอนุภาคของเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด ZSM-5 mordenite และ Y-Type ด้วยวิธีทางเคมีของ Tollens และ Stöber ซึ่งลักษณะทางภาพของตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 3.2 โดยเมื่อตัวอย่างผ่านการเคลือบและการทำแห้งพบว่าการเคลือบด้วยวิธีของ Tollens สีของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดจะมีลักษณะเป็นสีเทา และการเคลือบด้วยวิธีของ Stöber สีของซีโอไลต์ชนิด mordenite และ Y-Type จะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาล และส่วนของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งพบว่าลักษณะการเข้มข้นของสีน้ำตาลในการเคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber มีความสอดคล้องกับความหนาแน่นของอนุภาคเงินที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ดังแสดงตามตารางที่ 3.2 ส่วนสัญญาณวิทยาของอนุภาคเงินที่เคลือบบนซีโอไลต์สังเคราะห์ ทั้ง 3 ชนิด ด้วยวิธีทางเคมีของ Tollens และ Stöber แสดงดังรูปที่ 3.3 ซึ่งแสดงถึงภาพถ่าย SEM และกราฟสเปกตรัม EDX พบว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด ZSM-5 mordenite และ Y-Type ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินมีลักษณะทางสัญญาณวิทยาเป็นโครงสร้างผลึกเดี่ยวรูปทรงเรขาคณิต เช่น แท่งสี่เหลี่ยม เส้นใยบาง และทรงลูกบาศก์ และขนาดของผลึกซีโอไลต์สังเคราะห์ และอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่สูงขึ้นมีผลโดยตรงต่อการยึดเกาะของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวของซีโอไลต์สังเคราะห์ พบว่าความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคเงินขนาดนาโนสูงขึ้น จากอัตราส่วนที่ลดลงของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ นี้พบว่าการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Tollens ทำให้ความหนาแน่นของอนุภาคเงินขนาดนาโนลดลงและขนาดของอนุภาคเงินสูงขึ้นถึง 17.55 nm ในขณะที่ขนาดอนุภาคเงินขนาดนาโนที่เคลือบด้วยวิธีของ Stöber มีขนาดเท่ากับ 5.64 nm และขนาดอนุภาคเงินที่เคลือบด้วยวิธีของ Stöber อยู่ในช่วง 4.09-14.76 nm ซึ่งสามารถควบคุมให้มีขนาดที่ต่ำกว่าการเคลือบด้วยวิธีของ Tollens จากตารางที่ 3.2 พบว่าการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stöber ให้ผลการทดลองที่ดีกว่าวิธีของ Tollens เนื่องจากมีขนาดอนุภาคของเงินที่เล็กกว่า ความหนาแน่นของอนุภาคเงินสูงกว่า และการกระจายตัวของอนุภาคเงินบนพื้นผิวของซีโอไลต์สูงกว่าการเคลือบด้วยวิธีของ Tollens

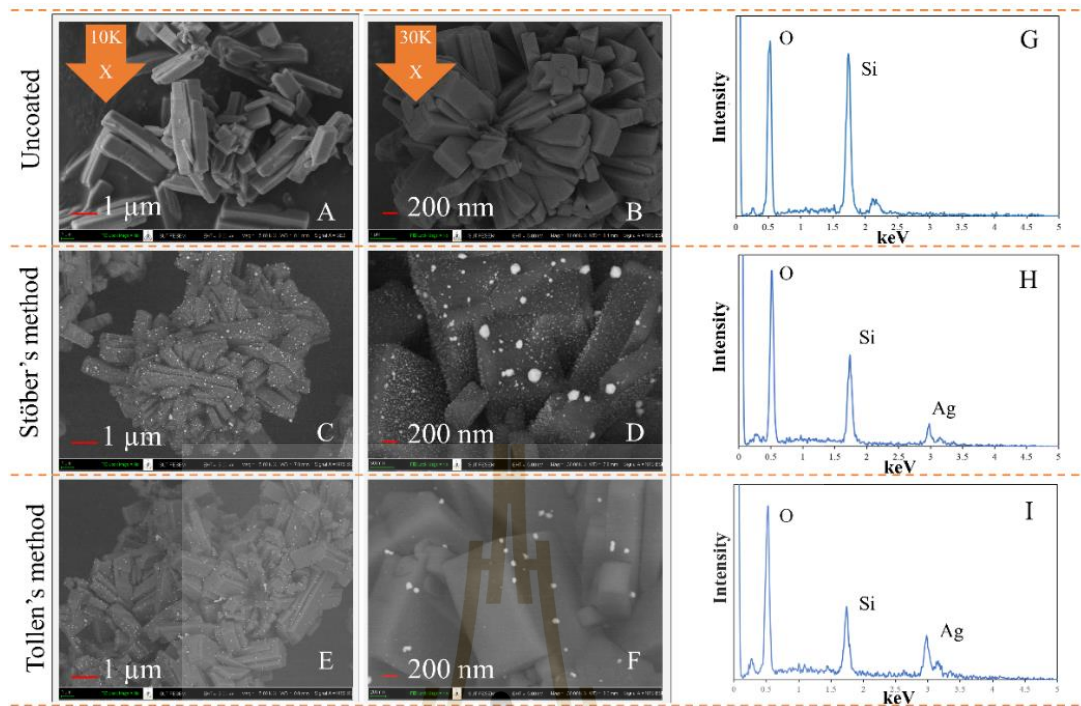
ตารางที่ 3.2 คุณสมบัติทางกายภาพของอนุภาคเงินบนซีโอไลต์สังเคราะห์

Method	Zeolite type	AVG.		Particle density (number/ μm^2)	Nano Ag coverage area (%)
		Particle diameter (nm)	Particle number		
Stöber	ZSM-5	4.09	18,255	1872.70	9.83
	Mordenite	5.64	12,832	1313.25	13.11
	Y-Type	14.76	649	66.32	4.54
Tollen	ZSM-5	32.52	27	2.74	0.91
	Mordenite	17.55	14	1.43	0.14
	Y-Type	26.90	14	1.43	0.32

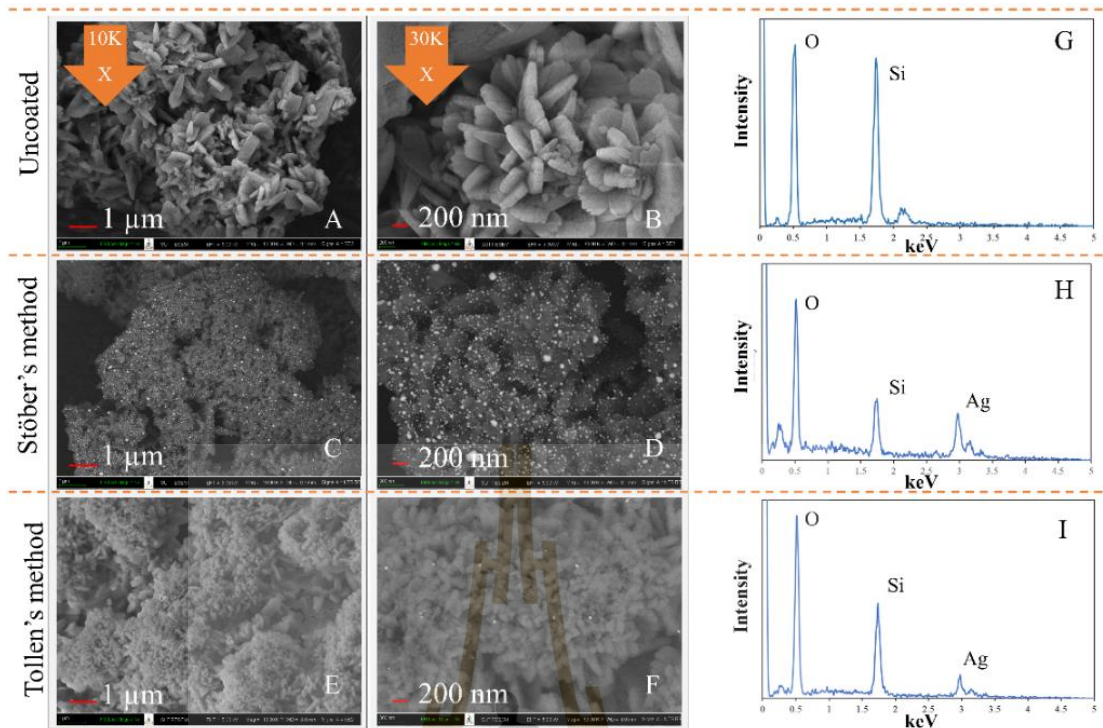


รูปที่ 3.2 ภาพซีโอไลต์สังเคราะห์หลังการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Tollens และ Stober

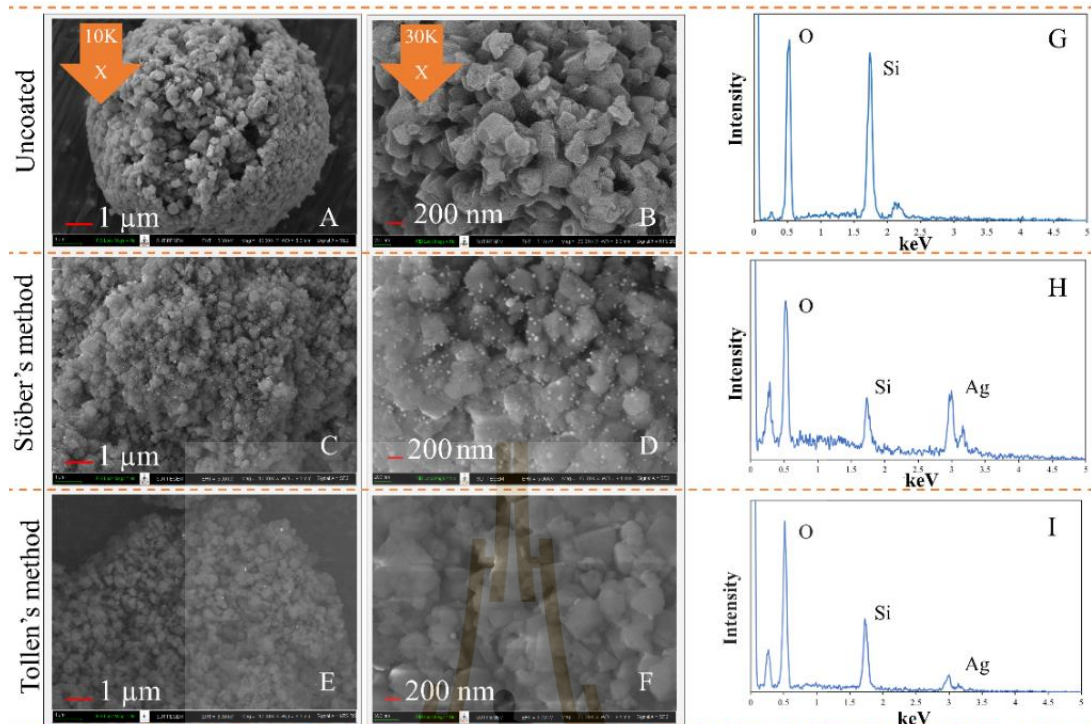
จากภาพถ่าย SEM ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.3-3.5 แสดงถึงสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์สังเคราะห์ ทั้งสามชนิดที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินและผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stober และ Tollens ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า พบว่าอนุภาคเงินขนาดนาโนที่เคลือบด้วยวิธีของ Stober มีการกระจายตัวครอบคลุมพื้นที่ที่ดีกว่าการเคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens นอกจากนี้ภาพการกระจายตัวของอนุภาคเงินก็สูงกว่าเช่นกัน (รูป 3.3D 3.4D และ 3.5D) โดยค่าการกระจายตัวมีพื้นที่ของอนุภาคเงินของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ZSM-5 และ Mordenite อยู่ร้อยละ 4.54 9.83 และ 13.11 ตามลำดับ และการยึดเกาะของอนุภาคเงินบนพื้นผิวของซีโอไลต์ทั้งสามชนิดมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินอย่างไม่เป็นระเบียบและถึงแม้ว่าการกระจายตัวอย่างจะไม่ครอบคลุมทั่วทั้งภาพอย่างสมบูรณ์ แต่ค่าการกระจายตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวของซีโอไลต์อาจเพียงพอต่อการขยายสัญญาณรามานซึ่งยืนยันการปรากฏของอนุภาคเงินด้วยสเปกตรัม EDX ของธาตุเงินซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.3H 3.4H และ 3.5H



รูปที่ 3.3 แสดงภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด ZSM-5 ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)



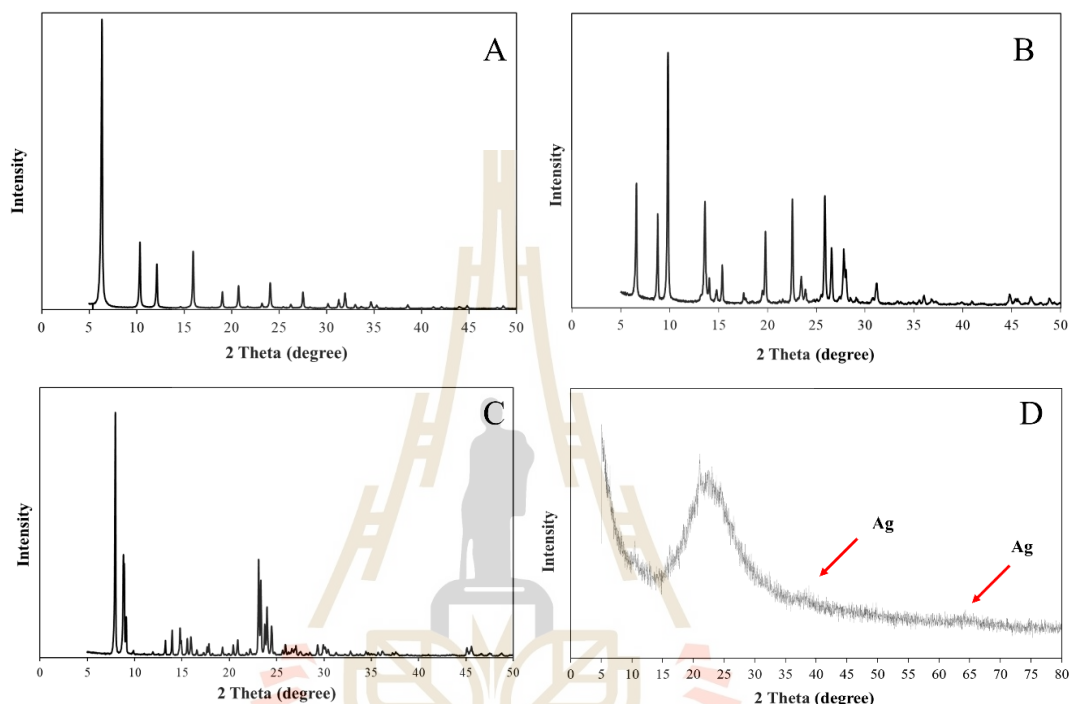
รูปที่ 3.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Mordenite ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)



รูปที่ 3.5 แสดงภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า และสเปกตรัม EDX ที่ไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงิน (A B และ G) เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Stöber (C D และ H) และ เคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธีของ Tollens (E F และ I)

การเคลือบอนุภาคเงินบนพื้นผิวของซีโอไลต์สังเคราะห์ ด้วยวิธีทางเคมี ซึ่งปฏิกิริยามีผลต่อโครงสร้างทางเคมีของซีโอไลต์สังเคราะห์ โดยโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการเคลือบอนุภาคเงินอธิบายได้จากการเปรียบเทียบด้วยผลการทดสอบจากกราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี X-ray ด้วยเครื่อง XRD ลักษณะองค์ประกอบทางเคมีที่สึกของโครงสร้างซีโอไลต์สังเคราะห์จะเกิดการตอบสนองต่อรังสี X-ray โดยจะสะท้อนออกมาในรูปแบบของ XRD-สเปกตรัม ซึ่งรูปแบบจะมีความจำเพาะเจาะจงขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์สังเคราะห์ (Zhang et al., 2016) ดังนั้นจากรูปที่ 3.6 แสดงถึง XRD-สเปกตรัมของซีโอไลต์ที่มีรูปแบบของโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน ซึ่งอ้างอิงจาก International Zeolite Association (IZA) โดยรูปที่ 3.6A 3.6B และ 3.6 C คือรูปแบบสเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ ก่อนการเคลือบด้วยอนุภาคเงินขนาดนาโนชนิด ZSM-5 mordenite และ Y-Type ตามลำดับ และรูปที่ 3.6D คือรูปแบบ XRD-สเปกตรัมของซีโอไลต์ชนิด Y-Type หลังจากการเคลือบด้วยอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stöber จะเห็นว่าปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในกระบวนการเคลือบอนุภาคเงินมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์อย่างรุนแรงซึ่งสังเกตได้จากรูปแบบพีคที่มีฐานค่อนข้างกว้างของมุม 2θ ในช่วงประมาณ 15° - 30° และมีค่าความเข้มสัญญาณสูงสุดที่มุม 24° ซึ่งรูปแบบพีคฐานกว้างที่พบบ่งชี้ถึงโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Abou Rida and Harb, 2014) เนื่องจาก

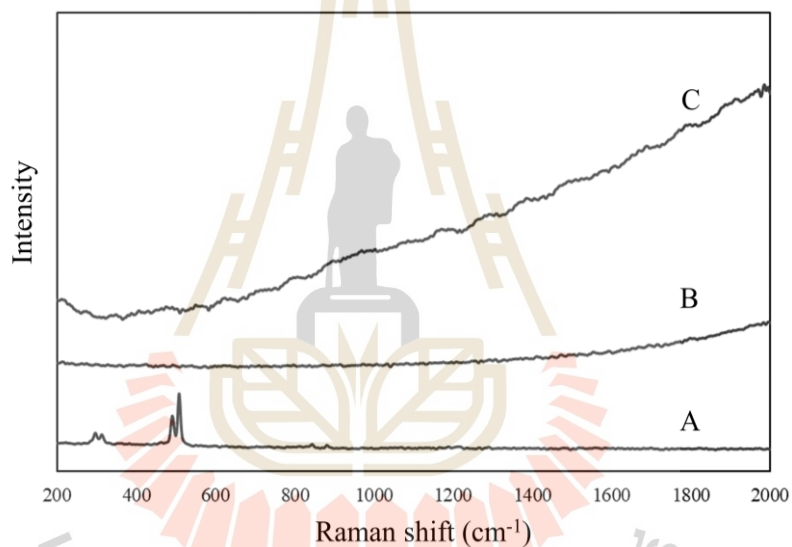
ในกระบวนการเคลือบเงินค่า pH ของสารละลายมีค่าสูงถึง 10 ระหว่างปฏิกิริยา hydrolysis ของ Al_2O_3 ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ถูกทำลายซึ่งถูกยืนยันได้จากผลของรูปแบบสเปกตรัมที่กล่าวไว้ข้างต้น นอกจากนี้เส้นการเลี้ยวเบนรังสี X-ray มุม 2θ ประมาณ 38° และ 65° แสดงถึงอนุภาคเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์ (Dag et al., 2011) ดังนั้น ผลของ XRD จึงยืนยันยังได้ว่าอนุภาคเงินขนาดนาโนถูกเคลือบในรูปแบบ Ag-Y-Type มีความเข้มข้นต่ำ



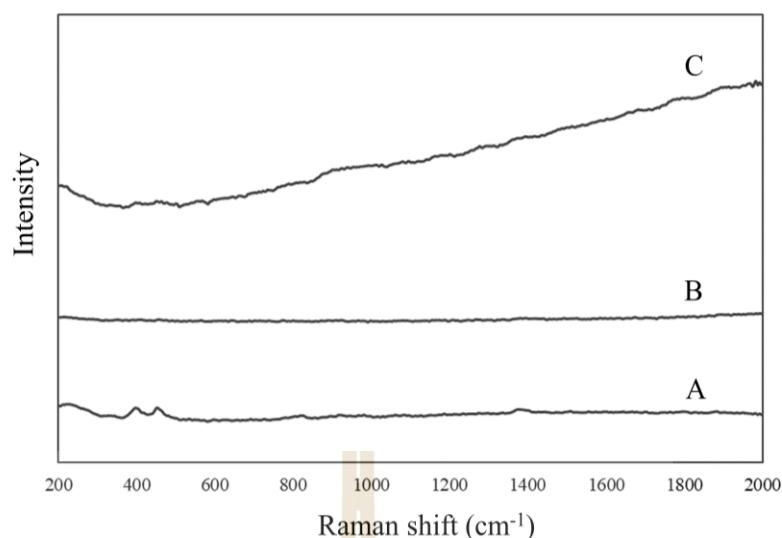
รูปที่ 3.6 สเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type (A) Mordenite (B) ZSM-5 (C) และซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (D)

การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของซีโอไลต์สังเคราะห์หลังการเคลือบเงินส่งผลถึงการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของซีโอไลต์โดยสามารถวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FT-Raman ซึ่งจากรูปที่ 3.7-3.9 แสดงถึงสเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ ทั้ง 3 ชนิด ก่อนและหลังการเคลือบเงินด้วยวิธีของ Tollen และ Stöber โดยสเปกตรัมรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เคลือบเงินมีค่าความเข้มของพลังงานสูงกว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ แม้ว่าจำนวนเงินขนาดนาโนที่เคลือบครอบคลุมพื้นที่ต่ำกว่าร้อยละ 1 ในการเคลือบแบบวิธีของ Tollen และสูงที่สุดร้อยละ 13 ในการเคลือบแบบวิธีของ Stöber ดังนั้นพลังงานการสั่นของสารระเหยที่ดูดซับบน nano Ag-zeolites อาจส่งผลให้มีค่าความเข้มของพลังงานมากขึ้น และในแต่ละชนิดของซีโอไลต์สังเคราะห์แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบที่แสดงผ่านสเปกตรัมที่แถบรามานที่เลขคลื่นต่าง ๆ โดยสเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type แสดงแถบรามานที่เลขคลื่น 298 305 491 และ 507 cm^{-1} โดยที่แถบรามานเลขคลื่นที่ 298 และ 305 cm^{-1} มีค่าความเข้มของพลังงานสูงและบ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของ 6-member ring ของซี

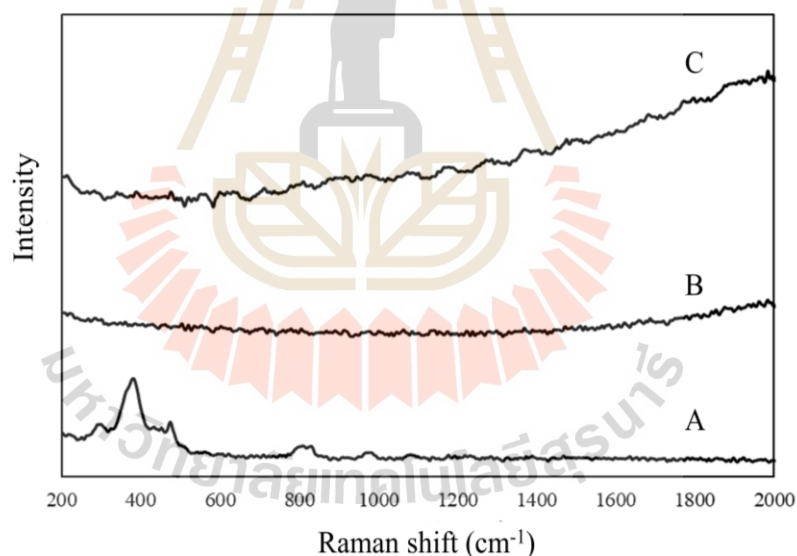
โอไลต์ชนิด Y-Type (Yu et al., 2001) สเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด mordenite แสดงแถบรามานที่เลขคลื่น 405 470 690 และ 820 cm^{-1} ซึ่งแถบรามานเลขคลื่น 470 และ 405 cm^{-1} บ่งชี้ถึง 4-membered rings และ 5-membered rings ตามลำดับ (Yu et al., 2001; Twu, Dutta, and Kresge, 1991) และแถบรามานเลขคลื่นที่ 820 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของพันธะ Al-O หรือ การยึดหดของพันธะแบบสมมาตรของ Si และสเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 แสดงแถบรามานที่เลขคลื่น 294 378 470 800 และ 980 cm^{-1} ที่แถบรามานเลขคลื่นที่ 294 cm^{-1} บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของ 6-member ring ที่โหมดการสั่นแบบงอ (Yu et al., 2001; McMillan, 1984) และรูปแบบของแถบรามานเลขคลื่นที่ 470 800 และ 980 cm^{-1} บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของ 4-member ring (Yu et al., 2001; Twu, Dutta, and Kresge, 1991; Dutta, Rao, and Park, 1991) การสั่นแบบยึดหดของพันธะ Si-O แบบสมมาตร และการสั่นแบบยึดหดของพันธะ Si-O แบบไม่สมมาตรของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (Yu et al., 2001; McMillan, 1984) ตามลำดับ



รูปที่ 3.7 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C)



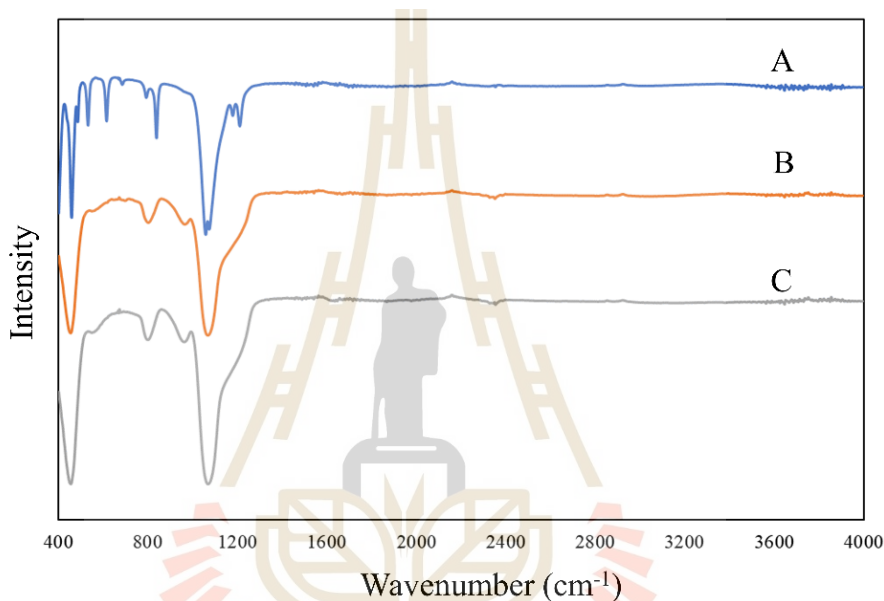
รูปที่ 3.8 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Mordenite แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C)



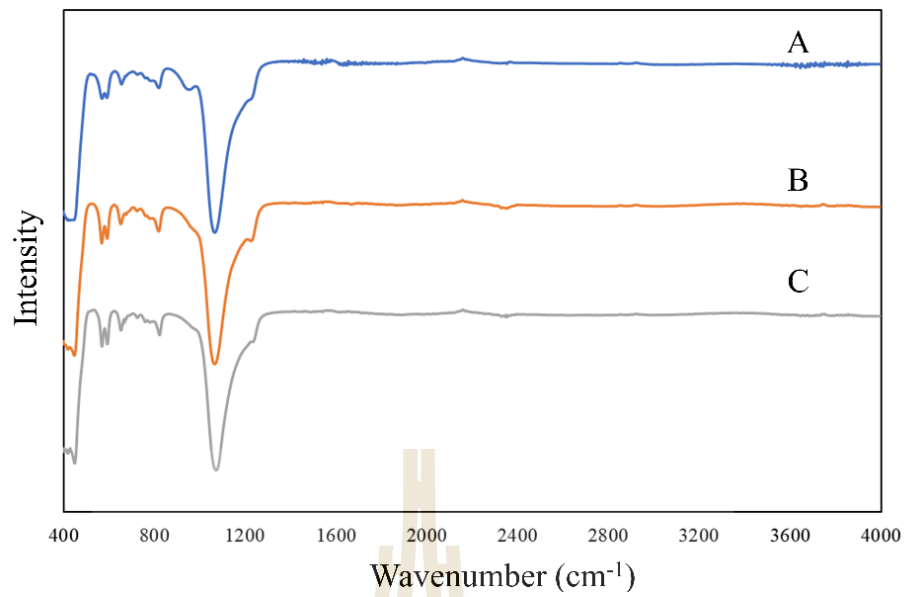
รูปที่ 3.9 สเปกตรัม FT-Raman ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงของซีโอไลต์สังเคราะห์โดยการทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FTIR ก่อนและหลังการเคลือบโลหะเงินขนาดนาโนเพื่อยืนยันร่วมกับผลการวิเคราะห์ FT-Raman และ XRD โดยสเปกตรัมของ FTIR มีช่วงเลขคลื่นที่ทดสอบระหว่าง 0-4000 cm^{-1} ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.10-3.12 ซึ่งจากรูปที่ 3.10 แสดงสเปกตรัมของซีโอไลต์

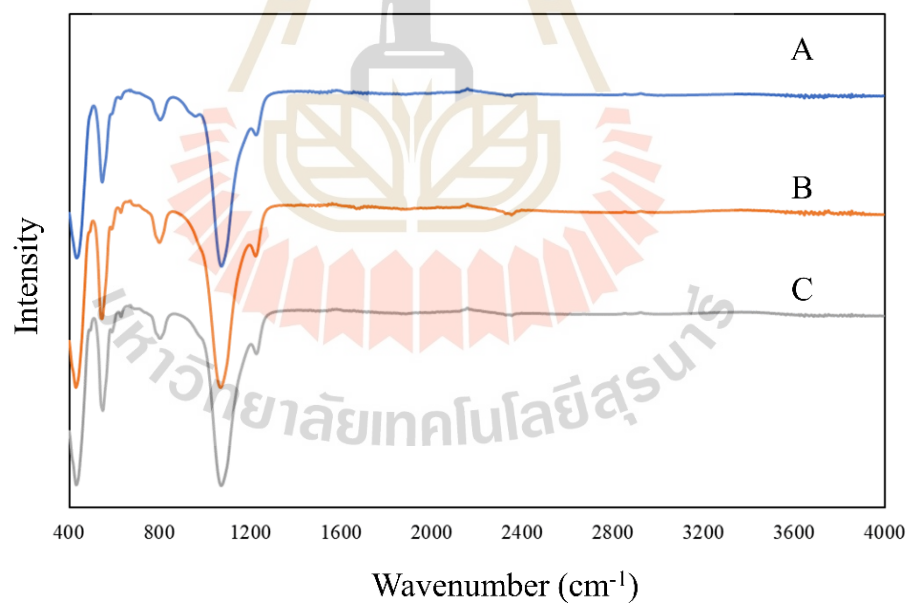
สังเคราะห์ชนิด Y-Type ที่แถบการสั่นตรงกับเลขคลื่นในช่วง $460\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งบ่งชี้ถึงการสั่นของพันธะ Si-O และเฟสซิลิกาสามมิติ (Shameli et al., 2011) แถบช่วงเลขคลื่นที่ $460\text{-}546\text{ cm}^{-1}$ และ $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ บ่งชี้ถึงการสั่นของพันธะ Si-O-Si แบบไม่สมมาตร (Lambert, Shurvell, and Cooks, 1987) สำหรับซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Mordenite และ ZSM-5 ดังรูปที่ 3.11 และ 3.12 แสดงแถบสเปกตรัมที่ตำแหน่งคล้ายคลึงกับซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ในขณะที่ลักษณะการดูดกลืนแสงของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์สังเคราะห์ทุกชนิดไม่พบเลขคลื่นการสั่นของพันธะโลหะ Ag-Ag เนื่องจากรังสีอินฟราเรดช่วงกลาง ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) ไม่เหมาะสำหรับความถี่ของการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับโลหะ (Gharibshahi et al., 2017)



รูปที่ 3.10 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stöber (C)



รูปที่ 3.11 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Mordenite แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stober (C)



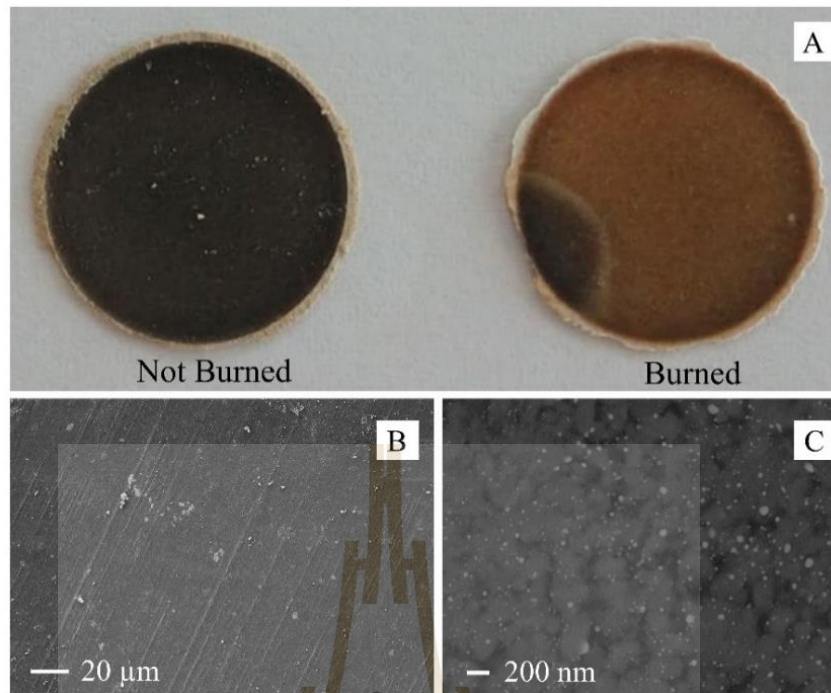
รูปที่ 3.12 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 แบบไม่ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโน (A) แบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Tollen (B) และแบบผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธี Stober (C)

การคัดเลือกชนิดของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เหมาะสมและวิธีการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนสำหรับผลิตเป็นแผ่น SERS ถูกพิจารณาจากผลการทดลองข้างต้น ซึ่งซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stöber ให้ผลลัพธ์ที่เหมาะสมที่สุด เนื่องด้วยขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเงินและปริมาณอนุภาคเงินที่ครอบคลุมต่อพื้นของซีโอไลต์เท่ากับ 14.76 nm และร้อยละ 4.54 ตามลำดับ ซึ่งเพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เป็นอสังฐานโดย SERs จากซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ไม่ส่งสัญญาณรบกวนสูงจนมีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพสัญญาณรามาน ผลของอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่กระทบต่อการรบกวนบนพื้นผิวซีโอไลต์ต่อการดูดกลืนแสง

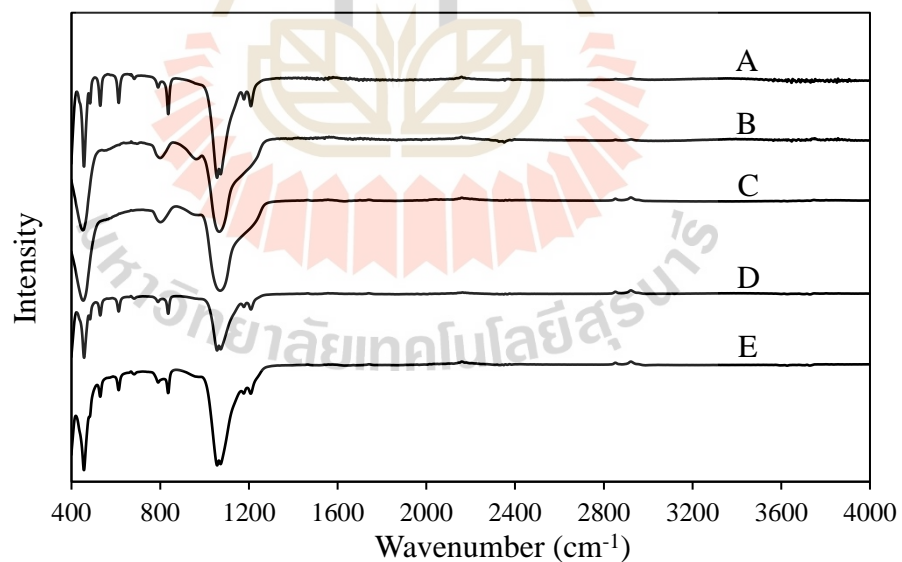
3.3.2 ผลการทดสอบการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs

การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานทำโดยการเตรียมตัวอย่างแผ่น SERs ด้วยการผสมผงซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนกับซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ในปริมาณร้อยละ 15 โดยมวล และอัดขึ้นรูปเป็นแผ่น SERs แสดงดังรูปที่ 3.13 ตัวอย่างแผ่น SERs ที่ได้จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาพื้นผิวเพื่อผันกลับ Ag_2O อันเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น Ag ด้วยวิธี วิธีการทำปฏิกิริยาพื้นผิวโดยการเผาด้วยเปลวไฟที่อุณหภูมิ 500°C เปรียบเทียบกับวิธีการอบแสงพลาสมา พบว่าลักษณะของแผ่น SERs ก่อนการเผามีสีน้ำตาลเข้มและจะมีสีที่อ่อนลงหลังผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (รูปที่ 3.13 A) ในขณะที่สีของแผ่น SERs ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยาพื้นผิวด้วยพลาสมา ผลพลอยได้ของสีที่อ่อนลงของแผ่น SERs หลังผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟเอื้อต่อการเพิ่มการสะท้อนแสงเลเซอร์ตกกระทบย่านความยาวคลื่นที่ใช้ในเครื่อง FT-Raman ดังรายงานการดูดกลืนแสงสูงของแผ่น SERs ก่อนทำการเผาในย่านความยาวคลื่นอินฟราเรด (Agnihotri et al., 2018) ซึ่งทำให้การสะท้อนแสงไปสู่เครื่องตรวจจับสัญญาณจึงเกิดขึ้นน้อย แผ่น SERs ที่เตรียมขึ้นนี้พบว่าลักษณะทางกายภาพของอนุภาคเงินขนาดนาโนกระจายตัวอย่างทั่วถึงบนพื้นผิวของซีโอไลต์หลังจากการอัดขึ้นรูปของแผ่น SERs (รูปที่ 3.13 B และ 3.13 C) โดยลักษณะปรากฏทางกายภาพของอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่เปลี่ยนแปลงภายหลังการทำปฏิกิริยาพื้นผิวโดยการเผาด้วยเปลวไฟ

การเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของซีโอไลต์เมื่อผ่านกระบวนการเผาและพลาสมา สามารถทดสอบโดยคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเครื่อง FTIR ซึ่งพบว่าสเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนมีการเปลี่ยนแปลงไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญหลังผ่านกระบวนการเผาและพลาสมา ลักษณะการดูดกลืนของซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่ลดลงเนื่องจากผลของอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่กระทบต่อการรบกวนบนพื้นผิวซีโอไลต์ (Budtri et al., 2019) และพบว่าโครงสร้างของซีโอไลต์มีการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการเคลือบด้วยสารเคมีเนื่องจากสเปกตรัม FTIR ของอนุภาคเงินขนาดนาโนที่เคลือบบนซีโอไลต์ในรูปที่ 3.14 B ไม่พบแถบของเลขคลื่นที่ 532 613 และ 837 cm^{-1} และกระบวนการเผาที่ส่งผลกระทบต่อความร้อนต่อโครงสร้างและการยุบตัวของซีโอไลต์พบว่าไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างและการยุบตัวที่อุณหภูมิ 450-500 °C เนื่องจากสเปกตรัม FTIR ของตัวอย่างไม่เปลี่ยนแปลงหลังกระบวนการเผาซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.14 C และ 3.14 E



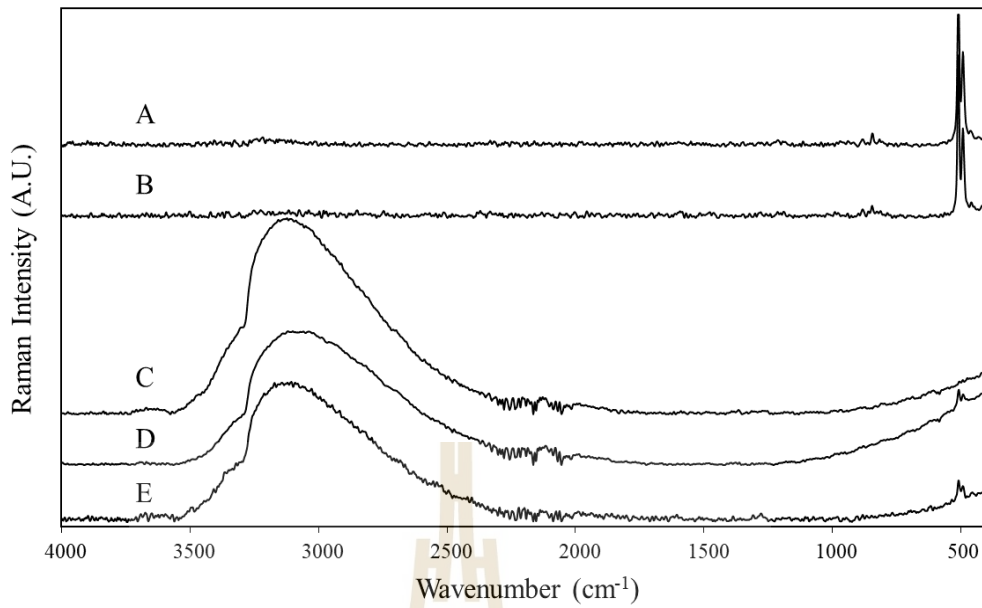
รูปที่ 3.13 แสดงภาพแผ่น SERs ก่อนและหลังการเผา (A) และภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (B) และ 30,000 เท่า (C)



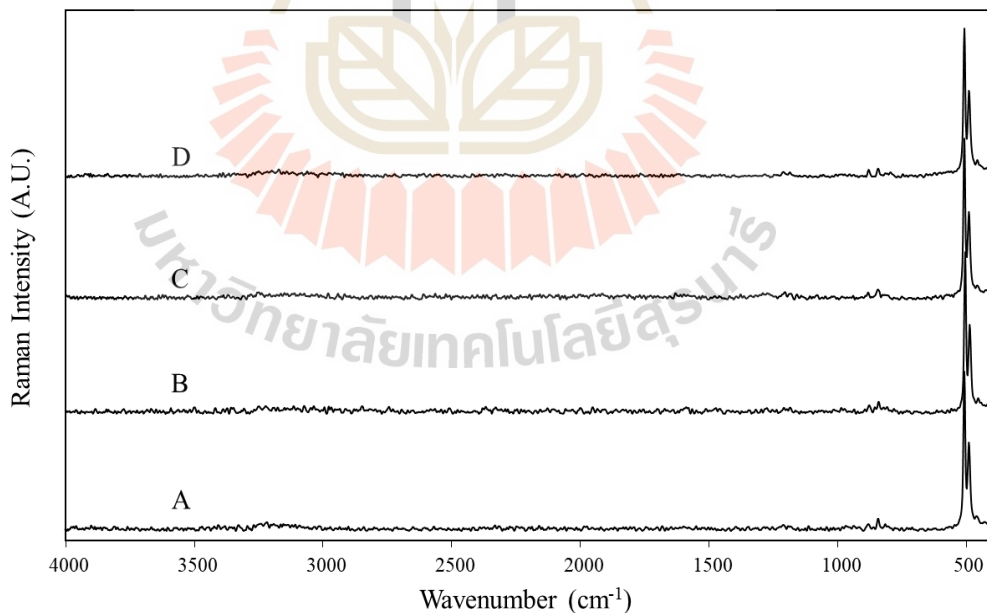
รูปที่ 3.14 สเปกตรัม FTIR ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ที่ไม่ผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยารีดักชัน แบบไม่เคลือบอนุภาคเงิน (A) แบบเคลือบอนุภาคเงิน (C) ซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 (D) และที่ผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยารีดักชัน แบบเคลือบอนุภาคเงิน (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 (E)

ผลการทดสอบการเคลื่อนอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์สังเคราะห์ก่อนการใช้ในการดูดซับสาร 2AT ถูกทดสอบด้วยเครื่อง FT-Raman แสดงดังรูป 3.15 ซึ่งพบว่าสเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ไม่ผ่านการเคลื่อนอนุภาคเงินขนาดนาโนโดยผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (รูป 3.15A) และอาบพลาสมา (รูป 3.15B) แสดงแถบการสั่นที่เลขคลื่น 492 และ 510 cm^{-1} โดยแถบการสั่นมีความเข้มสูงและบ่งชี้ถึง 6 member ring ของซีโอไลต์ชนิด Y-Type (Yu et al., 2001) และพบว่าสเปกตรัมของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ไม่ผ่านการเคลื่อนอนุภาคเงินขนาดนาโน (รูป 3.15C 3.15D และ 3.15E) มีลักษณะที่ให้ค่าความเข้มที่สูงขึ้นในช่วงแถบเลขคลื่น $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงอิทธิพลของความร้อน (Thermal effect) จากการเกิดอันตกิริยาของแสงตกกระทบกับอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโน ส่งผลให้เกิดฟิสิกของตัวอย่างมีลักษณะที่เป็นฐานกว้าง

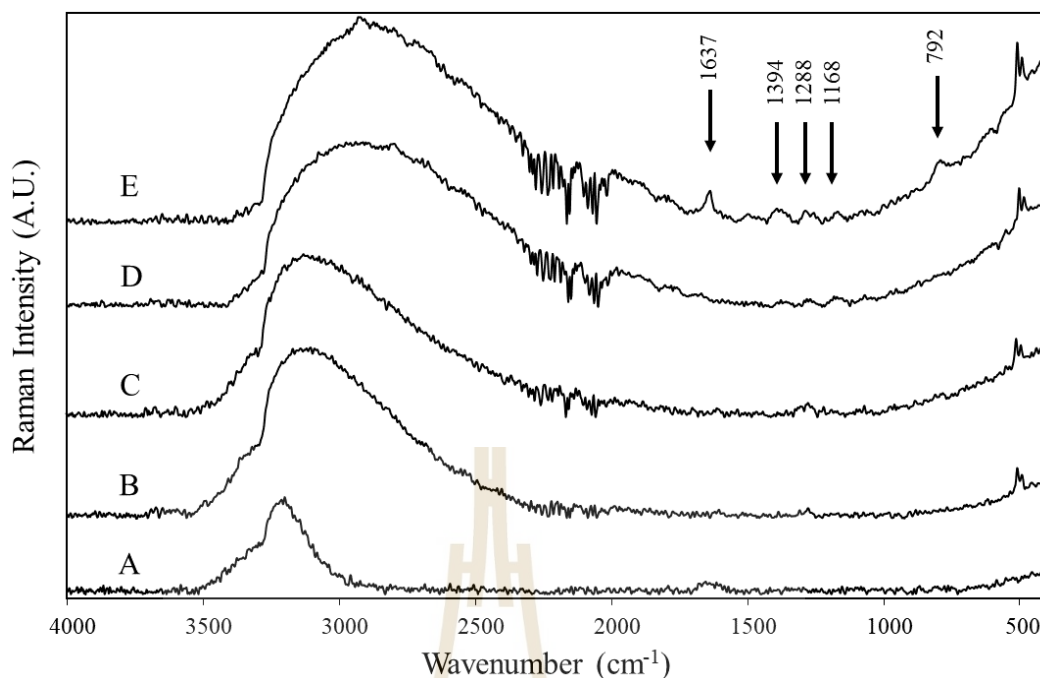
ผลการทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs ที่ได้จากการพัฒนาโดยยืนยันจากการทดสอบด้วยเครื่อง FT Raman ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.16 พบว่าของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ไม่ผ่านการเคลื่อนอนุภาคเงินถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยกระบวนการเผาและอาบพลาสมาไม่สามารถขยายสัญญาณรามานเนื่องด้วยตัวอย่างดังกล่าวไม่ได้รับอิทธิพลจากปรากฏการณ์พลาสมอนิก ถึงแม้จะผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟและอาบพลาสมาแล้วก็ตาม และรูปที่ 3.17 แสดงถึงความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type พบว่าแผ่น SERs ที่ได้จากซีโอไลต์สังเคราะห์ผสมกับซีโอไลต์สังเคราะห์เคลื่อนอนุภาคเงินขนาดนาโนปริมาณร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟร่วมกับอาบพลาสมา (รูป 3.17B และ 3.17C) ไม่สามารถขยายสัญญาณรามานแต่ค่าความเข้มของสัญญาณมีค่าสูงขึ้นทั้งสเปกตรัมเมื่อเทียบกับแผ่น SERs จากซีโอไลต์สังเคราะห์ และการอาบพลาสมาบนพื้นผิวของแผ่น SERs ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความเข้มสัญญาณรามานแต่ไม่ขยายสัญญาณรามานเนื่องด้วยการกำจัดประจุในกระบวนการพลาสมาไม่สมบูรณ์ส่งผลให้กระบวนการถ่ายโอนประจุไม่สามารถกระตุ้นแอมพลิจูดของคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้าให้มีปริมาณมากบนพื้นผิวของ SERs (Han et al., 2011) และสเปกตรัมรามานของแผ่น SERs ที่ได้จากซีโอไลต์สังเคราะห์ผสมผสมกับซีโอไลต์สังเคราะห์เคลื่อนอนุภาคเงินขนาดนาโนปริมาณร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (รูป 3.17D และ 3.17E) สามารถขยายสัญญาณรามานของสาร 2AT ในแถบการสั่นที่เลขคลื่น 792 1168 1288 1394 และ 1637 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึงการเสียรูปของพันธะ C-H ใน benzenes ring C-N stretching ในส่วนประกอบของสารระเหย การสั่นแบบสมมาตรระหว่างพันธะคู่ของ C=N (Budtri et al., 2021; Mansfield et al., 2016; Joy and Srinivasan, 2001) และ N-H หรือ NH_2 ใน primary amides (Lambert et al., 1987) ตามลำดับ



รูปที่ 3.15 สเปกตรัมรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ที่ผ่านกระบวนการอบพลาสมา (A) และผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (C) ผ่านกระบวนการอบพลาสมา (D) และผ่านการเผาด้วยเปลวไฟและอบพลาสมา (E)



รูปที่ 3.16 สเปกตรัมรามานของซีโอไลต์สังเคราะห์ ชนิด Y-Type ที่ผ่านเฉพาะกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (A) และถูกดัดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (C) และผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟพร้อมกับอบพลาสมา (B) และถูกดัดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (D)



รูปที่ 3.17 สเปกตรัมรามานของสารละลาย 2AT เข้มข้น 100 ppm (A) และแผ่น SERs จากซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผสมซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนร้อยละ 15 ที่ผ่านกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟพร้อมกับออบพลาสมา (B) ถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (C) และที่ผ่านเฉพาะกระบวนการเผาด้วยเปลวไฟ (D) ถูกดูดซับด้วยสาร 2AT เข้มข้น 100 ppm (E)

ตามที่กลไกการของการเพิ่มขึ้นของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าบนพื้นผิวของ SERs เกิดการปฏิสัมพันธ์ของอนุภาคเงินขนาดนาโนกับแสงที่ตกกระทบส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้าส่งผลต่อการสร้าง LSPR (Alonso-González et al., 2012) เมื่อคำนวณค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (EF) ในแถบการสั่นที่เลขคลื่น 792 1168 1288 1394 และ 1637 cm^{-1} ดังสมการที่ 3.1 (Hardiansyah et al., 2015; Le Ru et al., 2007; Nam et al., 2016; Stiles et al., 2008; Yue et al., 2017)

$$EF = \frac{I_{SERs} / n_{SERs}}{I_{Raman} / n_{Raman}} \quad (3.1)$$

โดย I_{SERs} คือ ความเข้มของ SERs I_{Raman} คือ ความเข้มของสัญญาณรามานปกติ n_{SERs} คือ จำนวนโมเลกุลของสารที่ความเข้มของ SERs และ n_{Raman} คือ จำนวนโมเลกุลของสารที่ความเข้มของสัญญาณรามานปกติ จากผลการคำนวณค่า EF แสดงตารางที่ 3.3 พบว่าค่า EF เมื่อคำนวณค่าเทียบกับความเข้มสัญญาณรามานของสารละลาย 2AT เข้มข้น 100 ppm ที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 792 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 3.33×10^{14} ที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1168 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 2.71×10^{14} ที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1288 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 3.26×10^{14} ที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1394 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ

4.40×10^{14} และแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1637 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 4.32×10^{14} และในหลายงานวิจัยได้วัดปัจจัยของการเพิ่มประสิทธิภาพของ SERs โดยรายงานออกมาเป็นตัวชี้วัดจากค่า EF ซึ่งในงานวิจัยบางส่วนได้รายงานค่า EF เฉลี่ยอยู่ที่ช่วง 10^4 - 10^6 หรือในบางงานวิจัยสูงถึง 10^8 และส่วนใหญ่ค่าเฉลี่ยของ EF อยู่ในช่วงเฉลี่ย 10^4 - 10^{14} ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของ SERs เช่น รูปแบบ ลวดลาย ขนาดของ โลหะ และชนิดของโลหะ เป็นต้น (Le Ru et al., 2007)

ตารางที่ 3.3 แสดงค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF)

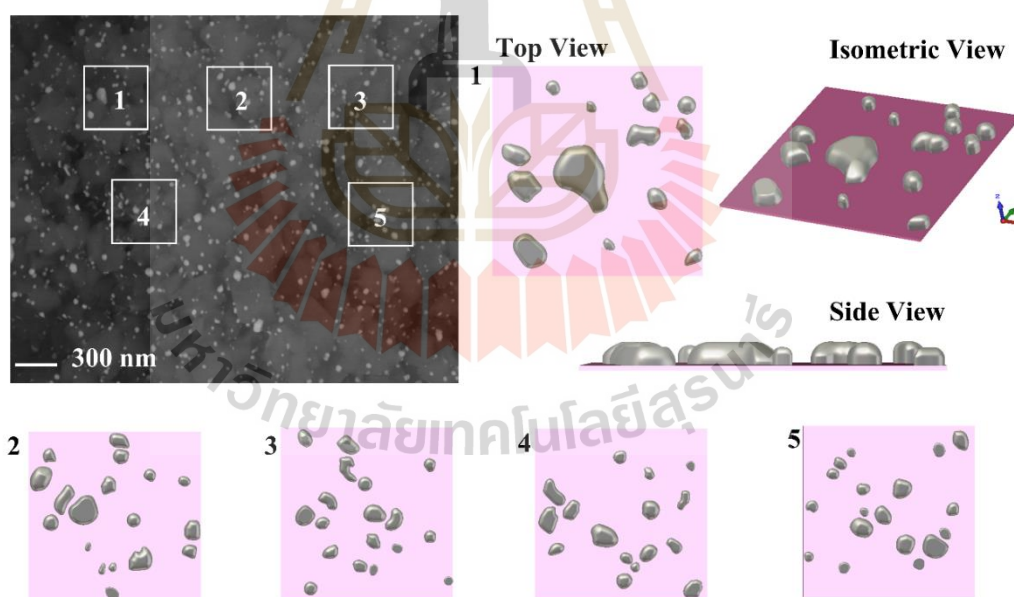
Wavenumber (cm^{-1})	Enhancement Factor
792	3.33×10^{14}
1168	2.71×10^{14}
1288	3.26×10^{14}
1394	4.40×10^{14}
1637	4.32×10^{14}

3.3.3 ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของสนามไฟฟ้า

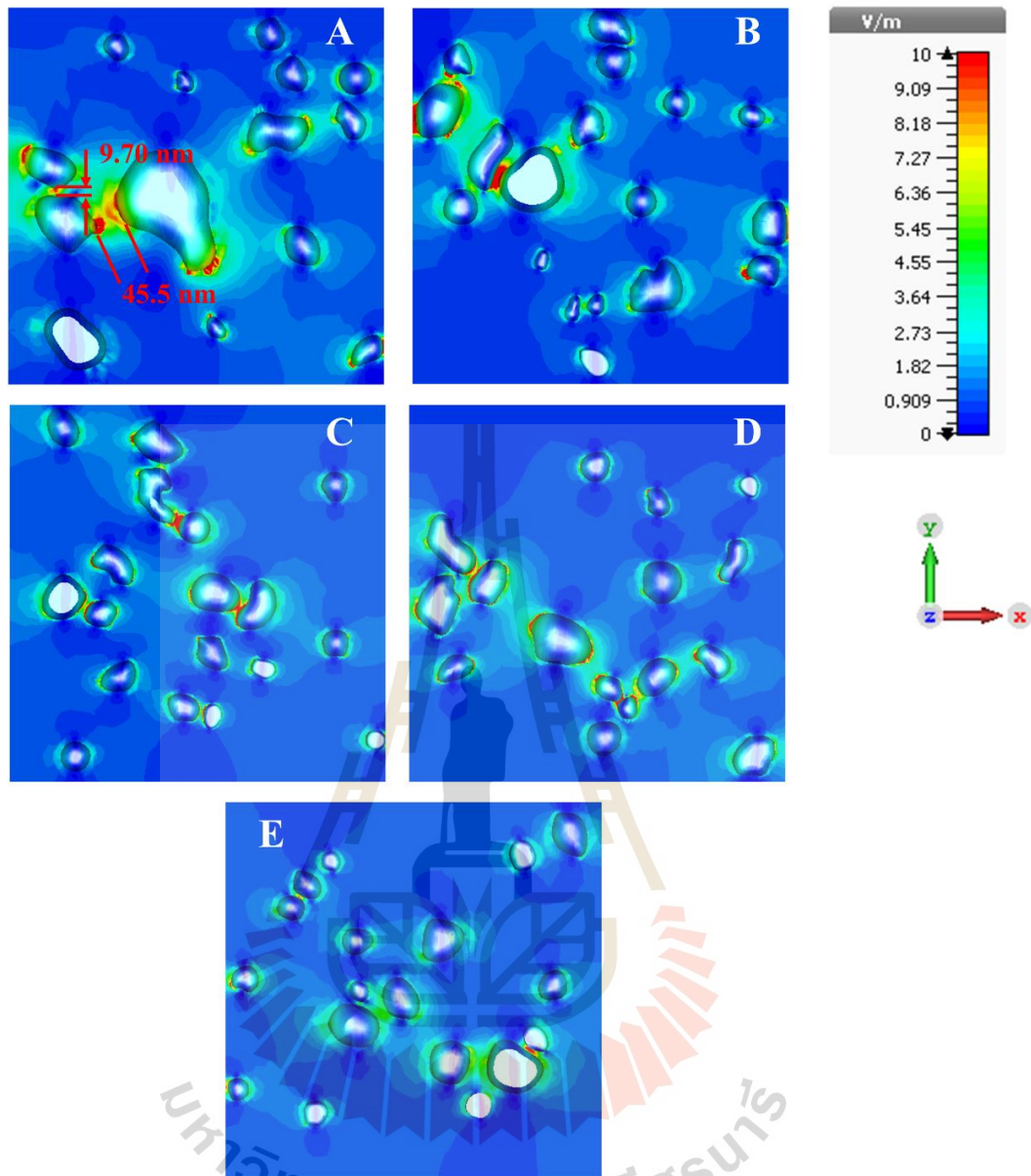
การขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs ได้รับอิทธิพลโดยตรงจากปรากฏการณ์ LSPR อันเป็นผลจากการเกิดขึ้นของสนามไฟฟ้า (E) บริเวณอนุภาคของโลหะเงินขนาดนาโน ซึ่งส่งผลทำให้ค่าแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวของซีโอไลต์ด้วยวิธีทางเคมีซึ่งขนาดของอนุภาคเงินมีขนาดที่ไม่เท่ากันและการเรียงตัวของอนุภาคเงินแบบไม่เป็นระเบียบจึงอาจส่งผลต่อการเกิดปรากฏการณ์ LSPR ที่พื้นผิวของแผ่น SERs แบบไม่สม่ำเสมอทั่วแผ่น SERs เพื่อศึกษาถึงผลดังกล่าวจึงทำการจำลองสนามไฟฟ้าจากภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ผ่านการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ $14.76 \mu\text{m}$ และระยะห่างระหว่างอนุภาคอยู่ในช่วง 5 - 200 nm เพื่อยืนยันสมมติฐานการเกิดขึ้นของสนามไฟฟ้าทั่วทั้งแผ่น SERs โดยสร้างแบบจำลองของอนุภาคเงินขนาดนาโน 3 มิติ จากภาพถ่าย SEM แสดงดังรูปที่ 3.18 โดยนำภาพถ่าย SEM สร้างเป็นภาพ 3 มิติ ด้วยโปรแกรม SolidWorks สำหรับการออกแบบภาพ 3 มิติ ซึ่งทำการเลือกสุ่มจาก 5 ตำแหน่ง โดยอ้างอิงค่าความสูงและขนาดของอนุภาคเงินขนาดนาโนจากค่าเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางของการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนซีโอไลต์ชนิด Y-Type ด้วยวิธีของ Stöber ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และคำนวณแบบจำลองด้วยโปรแกรม CST microwave studio

การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแอโรเจลแสดงดังรูปที่ 3.21 โดยโดยใช้การคำนวณแบบ Frequency-domain solver โหมด planewave ชนิดของแสงโพลาไรซ์แบบเชิงเส้นที่ความถี่เริ่มต้นของแสงเท่ากับ 281 THz หรือที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 1064 nm ในทิศทางของการเคลื่อนที่ในแนวแกน z ที่ propagation normal เท่ากับ -1 และเวกเตอร์สนามไฟฟ้าเท่ากับ 1 V/m มีทิศทางในแนวแกน x โลหะเงินขนาดนาโนที่เคลือบบนซีโอไลต์ดังที่ได้แสดงบนภาพถ่าย SEM ถูกสุ่มสำหรับการจำลองสนามไฟฟ้าออกเป็นทั้งหมด 5 ตำแหน่ง จากผลการคำนวณโดยกำหนดทิศทางของสนามไฟฟ้าในแนวแกน x และทิศทางของสนามแม่เหล็กในแนวแกน y พบว่า

ในทุกตำแหน่งจะพบสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นรอบๆ บริเวณอนุภาคเงินขนาดนาโน และการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าจะมีความหนาแน่นมากบริเวณระหว่างช่องว่างของอนุภาคเงินขนาดนาโนซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ (2018) โดยศึกษาการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าของอนุภาคโลหะขนาดนาโนบนแผ่นกราฟีนพบว่าการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าจะมีความหนาแน่นบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคของโลหะขนาดนาโนซึ่งห่างกันประมาณ 1 nm และความถี่ที่ใช้ในการทดลองคือ 633 2000 และ 3000 nm ซึ่งความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงที่สุดในแต่ละตำแหน่งคือ 60.14 65.30 243.90 126.80 และ 15.25 V/m ในตำแหน่งที่ 1 2 3 4 และ 5 ตามลำดับ และความเข้มของสนามไฟฟ้าจะสูงขึ้นในบริเวณที่อนุภาคเงินขนาดนาโนมีระยะห่างระหว่างอนุภาคใกล้กัน โดยความเข้มของสนามไฟฟ้าในรูปที่ 3.19A มีบริเวณที่กว้างกว่าตำแหน่งอื่นๆ รองลงมาคือตำแหน่งดังรูปที่ 3.19B และความเข้มของสนามไฟฟ้าต่ำที่สุดคือตำแหน่งดังรูปที่ 3.19E โดยตำแหน่งที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงมีค่ามากกว่า 10 V/m ทั้งนี้อาจจะขึ้นอยู่กับอิทธิพลของขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน นอกจากนี้ความถี่ที่เหมาะสมจากแหล่งกำเนิดแสงกับอนุภาคเงินยังมีผลต่อการเกิดสนามไฟฟ้าด้วย เนื่องจากความเข้มของสนามไฟฟ้าที่มีค่าสูงขึ้นกับความเข้ากันได้ของคลื่นความถี่ รูปร่าง และขนาดของอนุภาคเงิน ดังนั้นจากการเคลื่อนอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีทางเคมียากต่อการกำหนดขนาด รูปร่าง และระยะห่างระหว่างอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอ จึงพบความเข้มของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นต่อพื้นที่ไม่สม่ำเสมอ



รูปที่ 3.18 แสดงภาพแบบจำลองของอนุภาคเงินขนาดนาโน 3 มิติ จากภาพถ่าย SEM



รูปที่ 3.19 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแอโรเจลที่ความถี่ 281 THz ที่ ตำแหน่งที่ 1 (A) ตำแหน่งที่ 2 (B) ตำแหน่งที่ 3 (C) ตำแหน่งที่ 4 (D) และตำแหน่งที่ 5 (E)

3.4 สรุปผลการทดลอง

การเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวของซีโอไลต์สังเคราะห์ซึ่งประสบความสำเร็จโดยทั้งวิธีของ Tollen และ Stöber การเคลือบด้วยวิธีทางเคมีของวิธี Stöber สามารถควบคุมขนาดขนาดของอนุภาคนาโนโดยขึ้นกับอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ และขนาดของผลึกซีโอไลต์สังเคราะห์แต่ละชนิดได้ดีกว่าวิธีของ Tollen การเคลือบอนุภาคเงินด้วยวิธี Stöber มีขนาดอยู่ในช่วง 4.09-14.76 nm และยังมี การกระจายครอบคลุมทั่วพื้นผิวของซีโอไลต์สังเคราะห์อย่างสม่ำเสมอโดยเฉพาะซีโอไลต์

สังเคราะห์ชนิด ZSM-5 และ Mordenite ครอบคลุมคิดเป็นร้อยละ 9.83 และ 13.11 ตามลำดับ และซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type มีการกระจายของอนุภาคเงินครอบคลุมคิดเป็นร้อยละ 4.54 ซึ่งเพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เป็นอสัณฐาน และไม่ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพสัญญาณรามาน ลักษณะการดูดกลืนแสงของซีโอไลต์เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่ลดลงเนื่องจากผลของอนุภาคเงินขนาดนาโนไม่กระทบต่อการรบกวนบนพื้นผิวซีโอไลต์

แผ่น SERs ถูกผลิตจากซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y-Type ที่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคเงินขนาดนาโน และยืนยันการมีอยู่ของอนุภาคเงินจากสเปกตรัมของ EDX และ XRD แผ่น SERs ถูกนำไปขจัดสารประกอบอันเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของ SERs โดยการเผาด้วยเปลวไฟและการทำพลาสมา พบว่าแผ่น SERs สามารถดูดซับไอระเหย 2AT ที่ความเข้มข้นสารละลาย 100 ppm และสามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่แถบเลขคลื่นรามาน 792 และ 1637 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนรูปของพันธะ C-H ใน benzenes rings และ N-H หรือ NH_2 ใน primary amides และให้ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 4.40×10^{14} และผลการจำลองการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนแผ่น SERs ที่พัฒนาขึ้นพบว่าความเข้มของสนามไฟฟ้ามีความแปรปรวนสูงขึ้นกับตำแหน่งของที่สุดในแต่ละตำแหน่งและลักษณะการปรากฏของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวโดยมีค่าในช่วง 15.25-243.90 V/m

การผลิตแผ่น SERs จากวัสดุดูดซับซีโอไลต์ที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีจากผลการศึกษาซึ่งพบว่ากระจายตัวของ AgNPs มีลักษณะการกระจายตัวแบบไม่เป็นระเบียบ ส่งผลถึงอิทธิพลของสนามไฟฟ้าต่อการขยายสัญญาณรามานของแผ่น Zeolite based SERs ดังนั้นการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินนาโนในรูปแบบที่เป็นระเบียบอาจจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและส่งผลถึงความสามารถในการขยายสัญญาณรามานได้สูงขึ้นตามมา

3.5 เอกสารอ้างอิง

- About Rida, M., & Harb, F. (2014). Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from aqueous silicates using cationic. *Surfactants*, 24(1), 37-42.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. New York: Marcel Dekker.
- Bacakova, L., Vandrovcova, M., Kopova, I., & Jirka, I. (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine-a review. *Biomaterials Science*, 6, 974-989.
- Dag, Ö., Henderson, E. J., Wang, W., Lofgreen, J. E., Petrov, S., Brodersen, P. M., & Ozin G. A. (2011). Spatially confined redox chemistry in periodic mesoporous hydridosilica–nanosilver grown in reducing nanopores. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 17454-17462.
- Dutta, P. K., Rao, K. M., & Park, J. Y. (1991). Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(17), 6654-6656.

- Gharibshahi, L., Saion, E., Gharibshahi, E., Shaari, A. H., & Matori, K. A. (2017). Structural and optical properties of Ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method. *Materials*, *10*, 402-415
- Hardiansyah, A., Chen, A. Y., Liao, H. L., Yang, M. C., Liu, T. Y., Chan, T. Y., Tsou, H. M., Kuo, C. Y., Wang, J. K., & Wang, Y. L. (2015). Core-shell of FePt@SiO₂-Au magnetic nanoparticles for rapid SERS detection. *Nanoscale Research Letters*, *10*, 412-422.
- Lambert, J. B., Shurvell, H. F., & Cooks, R. G. (1987). *Introduction to organic spectroscopy*. New York: Macmillan.
- Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M., & Etchegoin, P. G. (2007). Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 13794-13803.
- Li, K., Liu, A., Wei, D., Yu, K., Sun, X., Yan, S., & Huang, Y. (2018). Electromagnetic field redistribution in metal nanoparticle on graphene. *Nanoscale Research Letters*, *13*, 124-130.
- Liu, N., Gong, M., Zhang, P., Li, L., Li, W., & Lee, R. (2011). Silver-embedded zeolite crystals as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Materials Science*, *46*, 3162-3168.
- Loiha, S. (2013). Zeolite and Zeolite Technology. *KKU Science journal*, *41*(1), 56-66.
- Martinez-Nuñez, C. E., Delgado-Beleño, Y., Cortez-Valadez, M., Flores-López, N. S., Flores-Acosta, M., & Castellón-Barráz, F. F. (2018). Non-resonant enhancement mechanism in SERS effect due to copper oxide quantum dots stabilized in synthetic zeolite F9-NaX. *Materials Chemistry and Physics*, *211*, 150-159.
- McMillan, P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, *69*, 622-644.
- Nam, J. M., Oh, J. W., Lee, H., & Suh, Y. D. (2016). Plasmonic Nanogap-Enhanced Raman Scattering with Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, *49*(12), 2746-2755.
- Osakoo, N., Pansakdanon, C., Sosa, N., Deekamwong, K., Keawkumay, C., Rongchapo, W., ... Wittayakun, J. (2017). Characterization and comprehension of zeolite NaY/mesoporous SBA-15 composite as adsorbent for paraquat. *Materials Chemistry and Physics*, *193*, 470-476.
- Prucek, R., Ranc, V. C., Balzerová, O., Panáčěk, A., Zbořil, R., & Kvítek, L. (2014). Preparation of silver particles and its application for surface enhanced Raman scattering with near-infrared excitation. *Materials Research Bulletin*, *50*, 63-67.
- Ramesh, K., Reddy, D. D., Biswas, A. K., & Rao, A. S. (2011). Zeolites and their potential use in agriculture. *Advances in Agronomy*, *113*, 215-236.

- Shameli, K., Ahmad, M. B., Zargar, M., Yunus, W. M. Z. W., & Ibrahim, N. A. (2011). Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. *International Journal of Nanomedicine*, *6*, 331–341.
- Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E., & Van Duyne, R. P. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materialstoday*, *15*, 16-25.
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Duyne, R. P. V. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, *1*, 601-626.
- Taylor, R. N. K., Bao, H., Tian, C., Vasylyev, S., & Peukert, W. (2010). Facile route to morphologically tailored silver patches on colloidal particles. *Langmuir*, *26*(16), 13564-13571.
- Twu, J., Dutta, P. K., & Kresge, C. T. (1991). Vibrational spectroscopic examination of the formation of mordenite crystals. *The Journal of Physical Chemistry*, *95*(13), 5267-5271.
- Yu, Y., Xiong, G., Li, C., & Xiao, F. S. (2001). Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, *46*, 23-34.
- Yue, W., Wang, Z., Whittaker, J., Lopez-royo, F, Yang, Y., & Zayats, A. V. (2017). Amplification of surface-enhanced Raman scattering due to substrate-mediated localized surface plasmons in gold nanodimers. *Journal of Materials Chemistry C*, *5*, 4075-4084.
- Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W., & Gurunathan, S. (2016). Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, *17*, 1-34.

บทที่ 4

การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลเพื่อขึ้นรูปเป็น SERs ด้วยหลักการจำลองสนามไฟฟ้า

งานวิจัยในบทนี้ได้กล่าวถึงการออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลเพื่อขึ้นรูปบนแอโรเจลให้เป็นแผ่น SERs โดยอาศัยหลักการการจำลองสนามไฟฟ้าเพื่อใช้ประมาณค่ากำลังการขยายสัญญาณในระดับที่เอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกส์พื้นผิวด้วยวิธี FDTD โดยซอฟต์แวร์ computer simulation technology (CST) microwave studio การจำลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ การทดสอบความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นจากแหล่งกำเนิดแสงกับขนาดของลวดลายอนุภาคเงิน และความสามารถในการเกิดของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กบนพื้นผิวของแผ่น SERs เมื่อได้รับพลังงานแสงจากแหล่งกำเนิดแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงอินฟราเรด ซึ่งในส่วนของบทนี้ได้แบ่งหัวข้อการบรรยายซึ่งได้แสดงดังต่อไปนี้

4.1 บทนำ

การทดสอบการขยายสัญญาณรามานนอกจากการผลิตแผ่น SERs โดยการปรับปรุงพื้นผิวของสารดูดซับด้วยโลหะทรานซิชันที่มีขนาดนาโน เช่น เงิน ทอง และ เพลตตินัม เป็นต้น โดยการเคลือบด้วยวิธีทางเคมีซึ่งได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 และการขยายสัญญาณรามานมีอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากการเกิดปฏิสัมพันธ์ของโลหะขนาดนาโนและคลื่นแสง จากการที่เคลือบด้วยวิธีทางเคมีส่งผลให้ขนาดและระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะขนาดนาโนมีลักษณะการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ และระยะห่างของอนุภาคโลหะขนาดนาโนไม่สม่ำเสมอ กล่าวคือการเคลือบด้วยวิธีทางเคมีไม่สามารถควบคุมตำแหน่งและขนาดของอนุภาคโลหะขนาดนาโนเพื่อให้เกิดสนามไฟฟ้าสำหรับขยายสัญญาณรามานครอบคลุมได้ทั่วถึงทั้งบริเวณของแผ่น SERs ดังนั้นจึงมีการออกแบบสร้างลวดลายที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าทั่วแผ่น SERs

สนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากการปฏิสัมพันธ์ของแสงและอนุภาคโลหะขนาดนาโนที่มีการจัดเรียงตัวกันแบบไม่เป็นระเบียบมีความซับซ้อนมาก การจำลองสนามแม่เหล็กไฟฟ้าเชิงคำนวณด้วยระเบียบวิธีเชิงตัวเลขจึงนิยมนำมาเพื่อใช้ทำนายปฏิสัมพันธ์ของแสงและอนุภาคโลหะขนาดนาโน เช่น finite difference in time-domain method (FDTD, Yee, 1966) และ boundary element method (BEM) เป็นต้น การคำนวณการเกิดพลาสมอนิกของการตอบสนองเชิงแสงของโลหะในหมู่ทรานซิชันขนาดนาโนที่จัดเรียงตัวกันแบบสมมาตรและไม่สมมาตรต่อคลื่นแสงที่ตกกระทบ เช่น งานวิจัยที่ประยุกต์วิธี FDTD เพื่อคำนวณการเกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกและการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบน SERs (Li et al., 2018; Yao, Liu, and Zhao, 2018; Nguyen, Ngo, and Nguyen, 2017; Cheng et al., 2020, Lu et al., 2020) โดยระเบียบวิธี FDTD เป็นการแก้สมการ Maxwell ทั้งในโดเมนเวลาและระยะห่างเพื่อหาสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กที่ตำแหน่งต่างๆ และวิธี FDTD

สามารถใช้จำลองการกระเจิงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและการแผ่รังสีจาก Target ที่มีรูปร่างซับซ้อนและเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่ไม่สม่ำเสมอได้ โดยการปรับจำนวน ขนาด และสมบัติของวัสดุตามวิธีของ Yee (Shao, Yang, and Huang, 2016) การเกิดสนามไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองทางคณิตศาสตร์ด้วยซอฟต์แวร์ Computer simulation technology (CST) microwave studio ของโลหะเงินขนาดนาโน ซึ่งสนามแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ใช้ในการทำนายผลการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs โดยอิทธิพลของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความเข้มสูงสามารถเพิ่มแอมพลิจูดของคลื่นที่สะท้อนกลับได้อย่างมีนัยสำคัญ ความสามารถในการเพิ่มขึ้นของสนามไฟฟ้าสามารถบ่งชี้ได้จากค่าการขยายสนาม (Field Enchantment, FE) (Darvishzadeh-Varcheie et al., 2016) และค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF) (Ding et al., 2017; Stiles et al., 2008) ซึ่งถูกจำลองทางคณิตศาสตร์ด้วยวิธี Frequency domain finite elements (FEM) โดยใช้โปรแกรม CST และค่าพลังงานที่กระเจิง (Scattering power) ของแผ่น SERs ที่ผ่านแสงกระตุ้นยังสามารถคำนวณได้จากสมการ Poynting vector (Ding et al., 2017) ที่ถูกแสดงไว้ในบทที่ 2 นอกจากนี้การตอบสนองของความยาวคลื่นต่อสนามไฟฟ้าและพฤติกรรมของสนามไฟฟ้าของโครงข่ายไฟฟ้าเชิงเส้น (S-parameter) ของคลื่นตกกระทบในแต่ละลวดลายของแผ่น SERs ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้จากค่า S11 หรือค่า Reflection coefficient ซึ่งจำลองโดยใช้โหมด waveguide port พร้อมกับการคำนวณด้วย Time-domain solver (Nguyen et al., 2017) ในงานวิจัยต่างๆ พบว่าขนาดของอนุภาคเงินที่เกิดปรากฏการณ์พลาสมอนิกจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้าเฉลี่ยประมาณ 50 nm จาก SERs ที่ผลิตจากโลหะเงิน (Stamplecoskie et al., 2011) และช่องว่างระหว่างแต่ละอนุภาคเงินจะเกิด Hot spot ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าเข้มที่สุด (Li et al., 2020; Li et al., 2017)

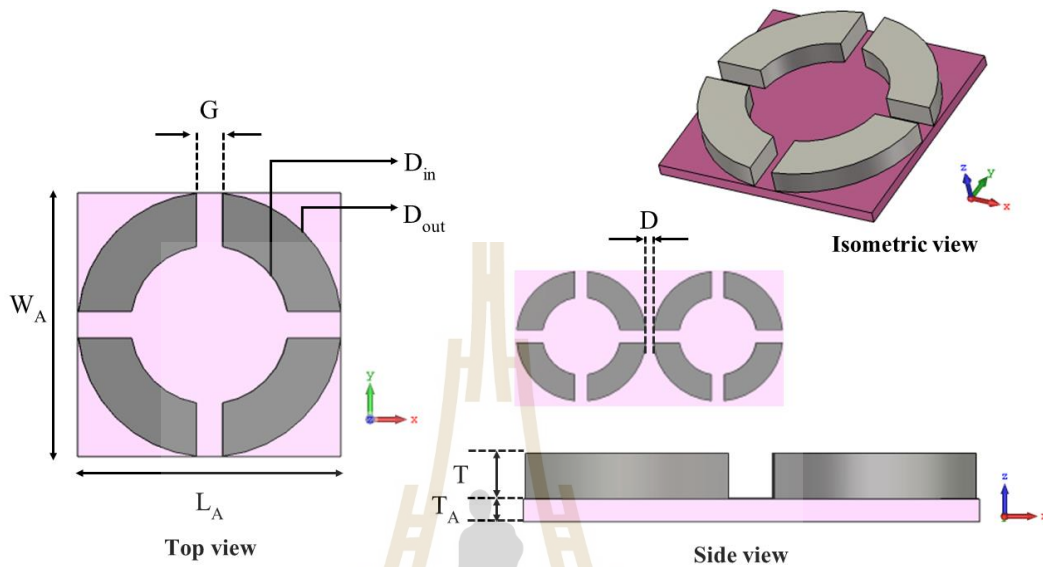
การศึกษาการจำลองสมบัติทางไฟฟ้าเชิงแสง ในบทนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้ผลการคำนวณในการออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ที่สังเคราะห์เป็นแผ่นแอโรเจลโดยให้เอื้อต่อการเพิ่มสนามไฟฟ้ารอบพื้นผิวภายใต้ความยาวคลื่นแสงตกกระทบที่ใช้ใน FT-Raman spectrometer อันเป็นผลให้เกิดการขยายสัญญาณรามาน โดยสมมติฐานของงานวิจัยในบทนี้คือ รูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแผ่นแอโรเจลสามารถสร้างสนามไฟฟ้าได้

4.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

4.2.1 การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแอโรเจล

การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs อ้างอิงหลักการออกแบบที่เน้นให้โครงสร้างเป็นสามมิติ แตกต่างจากโครงสร้างสองมิติ (ที่มักกำหนดให้อนุภาคเงินมีความบางมากด้วยข้อจำกัดของการขึ้นรูปด้วยวิธี lithography) เพื่อวัตถุประสงค์ในการขยายสนามไฟฟ้าให้ครอบคลุมพื้นที่แผ่น SERs ตัวอย่างบางส่วนของรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนได้ถูกออกแบบแสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งมีลักษณะรูปทรงของอนุภาคเงินเป็นทรงกระบอกกลวงมีตำแหน่งวางอยู่ด้านบนพื้นผิวของแอโรเจลแสดงดังรูปที่ 4.2 ซึ่งอนุภาคเงินมีเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอก (D_{out}) เท่ากับ 50 nm และเส้นผ่านศูนย์กลางวงใน (D_{in}) เท่ากับ 30 nm และในแต่ละทรงกระบอกแบ่งออกเป็น 4 เส้า มีระยะห่าง (G) เท่ากับ 10 nm ความหนาของทรงกระบอก

(T) อยู่ในช่วง 20-100 nm ระยะห่างระหว่างทรงกระบอก (D) อยู่ในช่วง 5-20 nm ในส่วนของแอร์เรลกำหนดขนาดความหนา (T_A) ความกว้าง (W_A) และความยาว (L_A) เท่ากับ 5 300 และ 300 nm ตามลำดับ



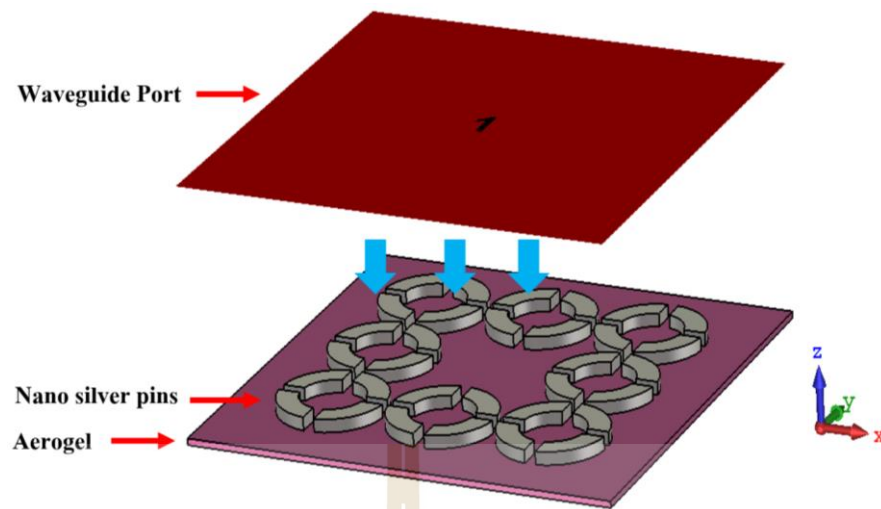
รูปที่ 4.1 รูปแบบและขนาดของอนุภาคเงินสำหรับการจำลองสนามแม่เหล็กไฟฟ้า

4.2.2 การจำลองสนามไฟฟ้า

ลวดลายที่ออกแบบถูกจำลองสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและวิเคราะห์คุณลักษณะของ nano-antennas โดยวิธี FDTD ด้วยโปรแกรมซอฟต์แวร์ CST microwave studio โดยการทดลองสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

4.2.2.1 การคำนวณแบบ Time-domain solver

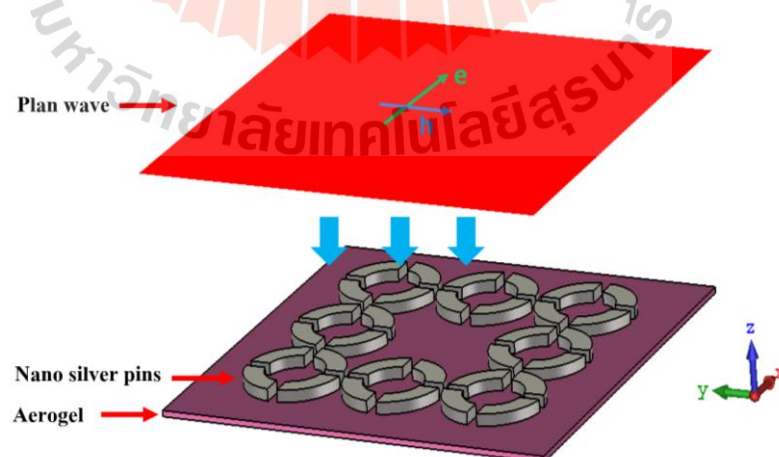
ในส่วนนี้มุ่งเน้นศึกษาการตอบสนองของความคลื่นต่อสนามไฟฟ้าและพฤติกรรมของสนามไฟฟ้าของโครงข่ายไฟฟ้าเชิงเส้น (S-parameter) ของคลื่นตกกระทบในแต่รูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs โดยการทดลองนี้เพื่อศึกษาความยาวคลื่นตกกระทบหรือพลังงานตกกระทบที่สามารถจับคู่กับรูปแบบของ SERs ได้ โดยการจำลองใช้โหมด waveguide port พร้อมกับการคำนวณด้วย Time-domain solver solver ตัวอย่างรูปแบบการทดสอบเพื่อจำลอง S-parameter เป็นดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.2 โดยให้พอร์ตของแหล่งกำเนิดและรองรับพลังงานคลื่นอยู่เหนือ nano-antennas ของแผ่น SERs โดยให้ทิศทางของคลื่นในทิศแกน z และและเงื่อนไขขอบเขตสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าให้มีทิศทางตั้งฉากกันตามแกน y และ x ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 โมเดลการจำลองด้วยวิธีการคำนวณแบบ Time-domain solver เพื่อศึกษาหารูปแบบ SERs เหมาะสมต่อการสร้างสนามไฟฟ้าจากความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบ

4.2.2.2 การคำนวณแบบ Frequency-domain solver

สนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของแผ่น SERs โดยการจำลองใช้โหมด plane wave พร้อมกับการคำนวณด้วย frequency-domain solver โดยรูปแบบการศึกษาการเกิดสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กแสดงดังรูปที่ 4.3 โดย planewave ถูกกำหนดให้เป็นแหล่งกำเนิดแสงเหนือแผ่น SERs ที่แพร่ไปในทิศของแกน z กำหนดแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กมีทิศทางตามแนวแกน x และ y ตามลำดับ และกำหนดแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้าเท่ากับ 1 V/m

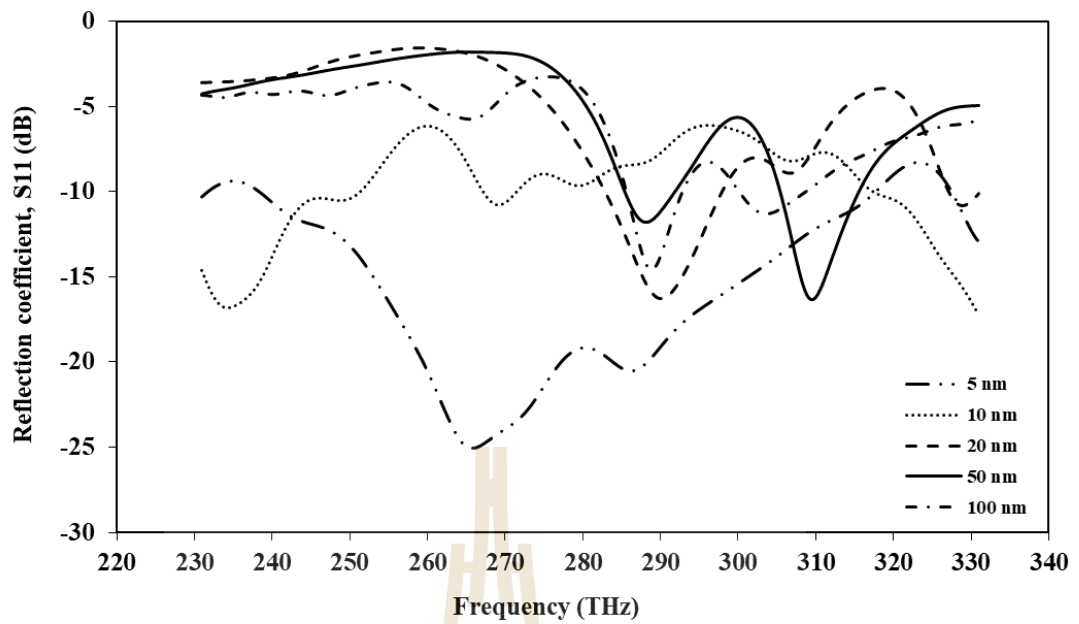


รูปที่ 4.3 โมเดลการจำลองด้วยวิธีการคำนวณแบบ Plane wave เพื่อศึกษาผลของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบต่อพฤติกรรมของสนามไฟฟ้า

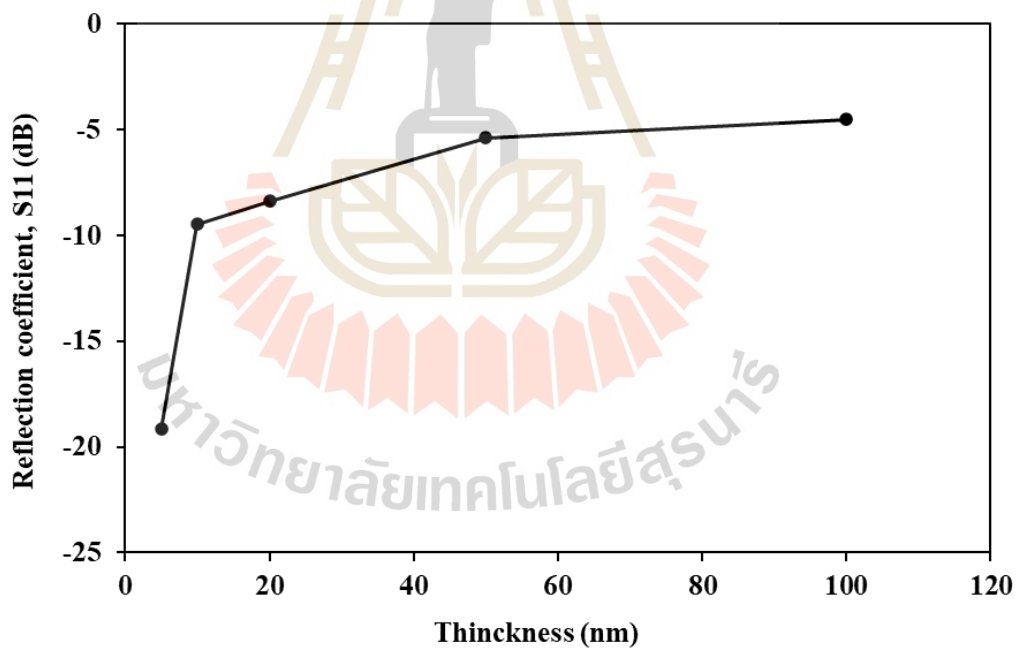
4.3 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย

การเกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นในย่านรามานบนแผ่น SERs ด้วยการจำลองทางคณิตศาสตร์ในโดเมนค่านวณแบบ Time domain และ Frequency domain โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของระยะห่าง (D) ความสูง (T) และ ขนาดของอนุภาคเงินโดยระยะห่างถูกกำหนดที่ช่วง 5-20 nm ความสูง 5-100 nm โดยใช้การกำหนดขนาดของอนุภาคโลหะเงินใช้การปรับลดขนาดจากมิติไมโครเมตรซึ่งเป็นขีดจำกัดในการขึ้นรูปของโลหะเงินจริงด้วยเทคนิคลิโธกราฟีของสถาบันแสงซินโครตรอน และในการจำลองใช้ความยาวคลื่นตกกระทบ (incident wavelength) ที่ 1064 nm หรือที่ความถี่ 281 THz ซึ่งเป็นความยาวคลื่นตกกระทบที่นิยมใช้ใน FT-Raman spectrometer ดังได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 จากผลการทดลองโดยการศึกษาพฤติกรรมของสนามไฟฟ้าของโครงข่ายไฟฟ้าเชิงเส้น (S-parameter) หรือค่าการสัมประสิทธิ์ของการสะท้อน (Reflection coefficient, S11) ซึ่งใช้การจำลองทางคณิตศาสตร์โดยใช้แหล่งพลังงานจากโหมด Waveguide Port เหนือแผ่น SERs แบบ Full plane และมุม Polarization ระหว่าง 0-360 องศา และในส่วนของการศึกษาผลการเกิดสนามไฟฟ้าและพลังงานการกระเจิงที่ใช้แหล่งพลังงานจากโหมด Plane wave เหนือแผ่น SERs แบบ Full plane

มิติด้านระยะห่างของทั้งรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ถูกจำลองเพื่อศึกษาความเข้ากันได้ของคลื่นจากแหล่งพลังงานย่านคลื่น Raman โดยทำการศึกษาผลของความสูงของโลหะเงินขนาดนาโนต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของสนามไฟฟ้าของโครงข่ายไฟฟ้าเชิงเส้น หรือค่าการสัมประสิทธิ์ของการสะท้อน ซึ่งค่า S11 บ่งชี้ถึงระดับพลังงานสะท้อนต่อพลังงานที่ตกกลับไว้โดยรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs เมื่อได้รับพลังงานจากแสงตกกระทบที่ปล่อยจากแหล่งต้นกำเนิดกระทบอนุภาคของโลหะเงินขนาดนาโน จากผลการจำลองค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนซึ่งแสดงดังรูป 4.4 พบว่าค่าความถี่ของคลื่นแสงตกกระทบเหมาะสมที่ให้ค่า S11 ดีสุดแปรผันตามค่าความสูงของอนุภาคของโลหะเงินขนาดนาโนดังนี้คือ ที่ความสูงของโลหะเงิน 5 nm เท่ากับ -25.00 dB ที่ความถี่ 266 THz ความสูงของโลหะเงิน 10 nm เท่ากับ -16.80 dB ที่ความถี่ 234.6 THz ความสูงของโลหะเงิน 20 nm เท่ากับ -16.25 dB ที่ความถี่ 290 THz ความสูงของโลหะเงิน 50 nm เท่ากับ -16.30 dB ที่ความถี่ 309.7 THz และความสูงของโลหะเงิน 100 nm เท่ากับ -14.45 dB ที่ความถี่ 290 THz จะเห็นได้ว่าความสูงของโลหะเงินมีผลต่อพฤติกรรมของสนามไฟฟ้าของโครงข่ายไฟฟ้าเชิงเส้นซึ่งบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ของรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs และแหล่งพลังงานที่ความถี่ต่างๆ โดยที่ความสูงที่ 5 nm จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนดีที่สุทธเท่ากับ -25.00 dB และจากรูปที่ 4.5 เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 281 THz พบว่าที่ความสูง 5 nm มีค่า S11 ดีที่สุดคือ -19.17 dB ในขณะที่ค่า S11 มีแนวโน้มลดลงแบบลู่เข้าสู่ค่าคงที่เมื่อความสูงสูงกว่า 100 nm และรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs คงเดิมแต่ต่างความสูงทั้งหมดสามารถอยู่ในช่วงของความสามารถเข้ากันได้ของคลื่นที่ความถี่ 281 THz หรือที่ความยาวคลื่น 1064 nm

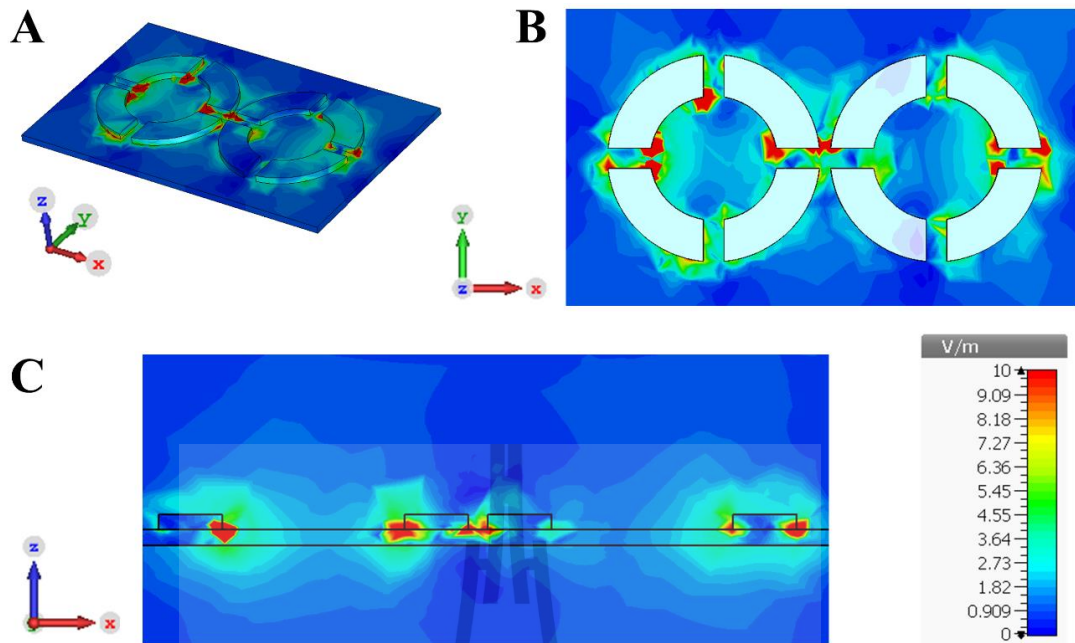


รูปที่ 4.4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแผ่น SERs

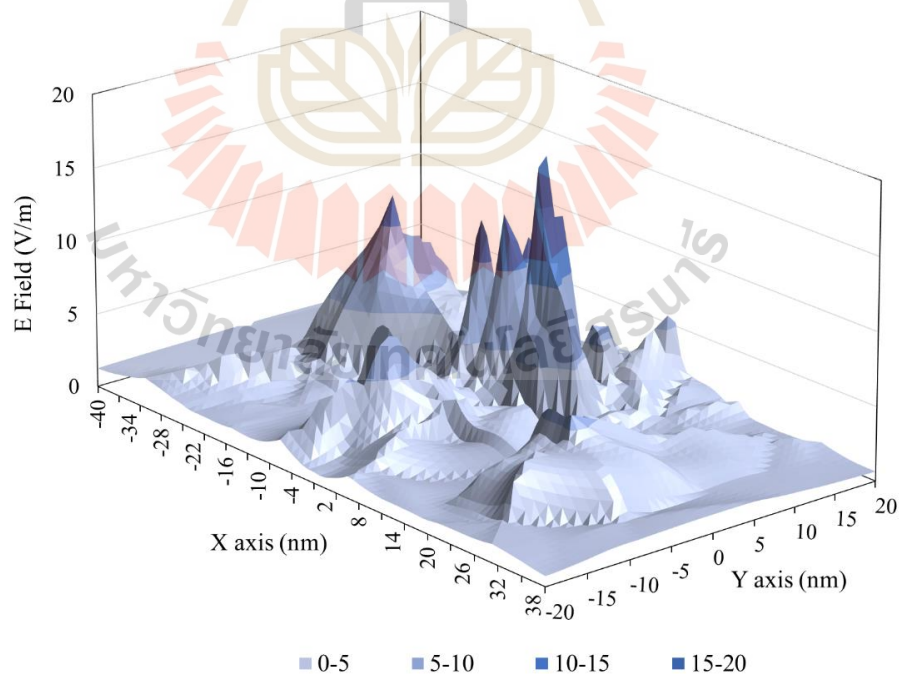


รูปที่ 4.5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของการสะท้อนของแผ่น SERs ที่ความสูงของโลหะเงินที่ 5 10 20 50 และ 100 nm ที่ความถี่ 281 THz

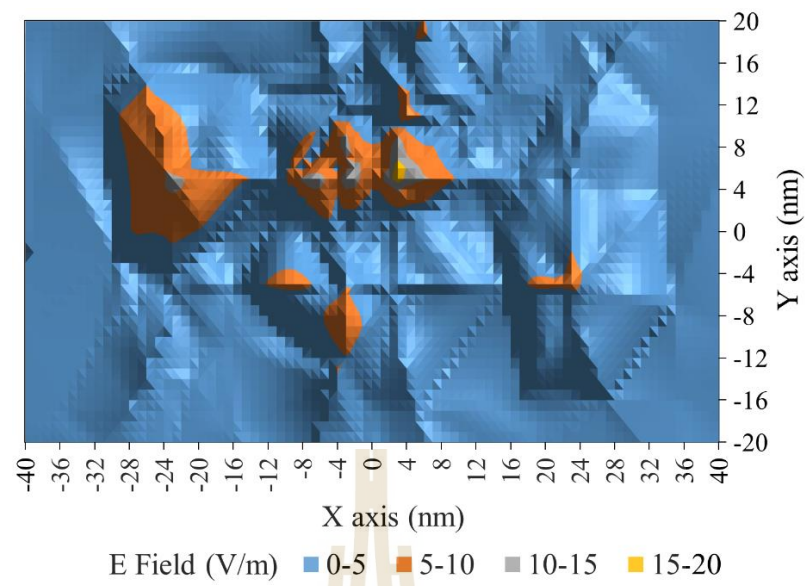
จากผลการจำลองค่า S11 เพื่อหาความเข้ากันได้ของความยาวคลื่นของแหล่งพลังงานและรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ที่ได้กล่าวมาจากข้างต้นทางผู้วิจัยได้เลือกใช้รูปแบบของลวดลายอนุภาคเงินที่มีความสูง 5 nm สำหรับการศึกษاثิพผลของระหว่างอนุภาคเงิน (D) ที่มีผลต่อการกระจายตัวของสนามไฟฟ้า การกระเจิงของพลังงาน และการขยายสนามไฟฟ้า จากรูปที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าโดยรอบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ที่ระยะห่างระหว่างอนุภาค 5 nm หนา 5 nm และความถี่ 281 THz ซึ่งจะเห็นได้ว่าลักษณะของการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าจะกระจายอยู่บริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินและจะมีความเข้มสูงบริเวณรูปทรงที่มีลักษณะเป็นมุมแหลมและขอบ ทั้งยังกระจายอยู่บริเวณส่วนบนและล่างของอนุภาคเงิน ซึ่งความเข้มของสนามไฟฟ้าบ่งชี้ถึงการเกิดอันตรกิริยากับอนุภาคเงินจากการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ซึ่งส่งผลต่อการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าให้มีระดับความเข้มสูง (Yue et al., 2017) ซึ่งลักษณะของความเข้มที่สูงของสนามไฟฟ้าระหว่างอนุภาคเงินส่งผลให้เกิด SERs hotspot ซึ่งสามารถพบได้กับบริเวณของ nanotips อนุภาคโลหะที่มีช่องว่างระหว่างกัน หรือช่องว่างระหว่างอนุภาคโลหะนาโนกับ substrate (Ding et al., 2016; Shiohara et al., 2014; Wei and Xu, 2013; Kleinman et al., 2013; Pettinger et al., 2012; Moreau et al., 2012; Li et al., 2011; McMahan et al., 2012) และลักษณะการเกิดสนามไฟฟ้าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yue และคณะ (2017) ซึ่งศึกษาการขยายสัญญาณของ SERs เนื่องจากปรากฏการณ์ Localized surface plasmon resonance (LSPR) ในอนุภาคทองที่มีความหนาสูงสุดขนาด 50 nm และระยะห่างระหว่างอนุภาค 20 nm ที่แหล่งพลังงานความยาวคลื่น 532 nm พบว่าลักษณะการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าจะมีความเข้มบริเวณขอบและมุมของอนุภาคทองคำ และลักษณะการเกิดแบบสมมาตรกับรูปแบบของอนุภาคทองคำ และพบว่าค่าความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินลดลงเมื่อระยะห่างเพิ่มสูงขึ้น โดยที่ระยะห่างระหว่างอนุภาค (D) เท่ากับ 5 10 15 และ 20 nm ค่าความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 313.6 264.8 V/m 229.3 V/m และ 105.5 V/m ตามลำดับ เมื่อพิจารณา LSPR โดยอิทธิพลของระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะเงินขนาดพื้นที่ 3200 nm² ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9 พบว่าที่ความถี่ 281 THz หนาของอนุภาคเงิน 5 nm และระยะ D เท่ากับ 5 nm มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงที่สุดมากกว่า 15 V/m และกระจายอยู่บริเวณตรงกลางระหว่างอนุภาค และเมื่อระยะ D เพิ่มสูงขึ้นทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณตรงกลางลดลงอย่างเห็นได้ชัด



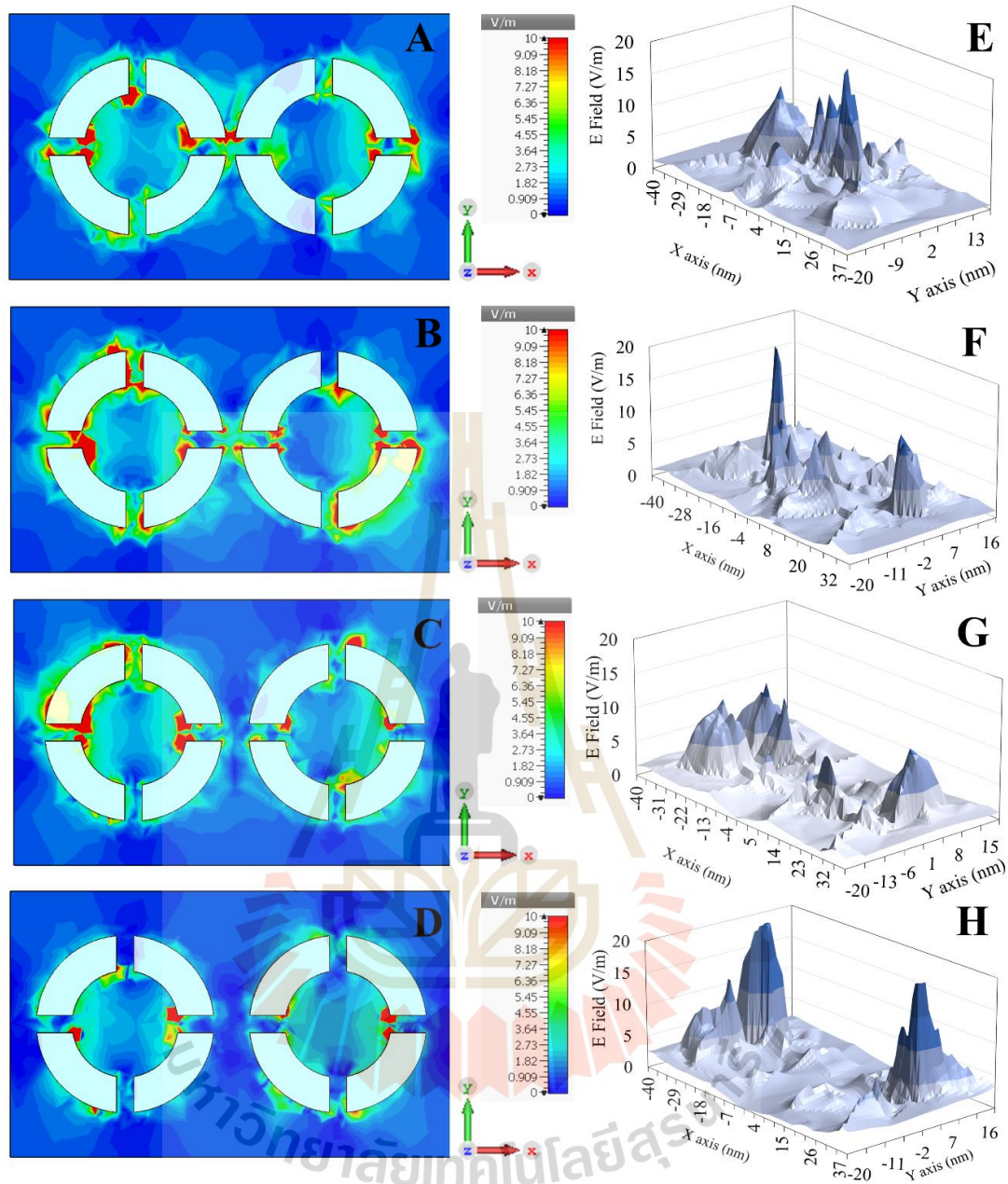
รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนลวดลายของอนุภาคเงิน ที่ระยะห่างระหว่างอนุภาค 5 nm หน้า 5 nm และความถี่ 281 THz โดยมุมมองภาพแบบ 3 มิติ (A) มุมมองภาพตัดด้านบน (B) และมุมมองภาพตัดขวาง (C)



รูปที่ 4.7 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 5 nm หน้า 5 nm ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$



รูปที่ 4.8 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าแบบ 2 มิติ บริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 5 nm หน้า 5 nm ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²



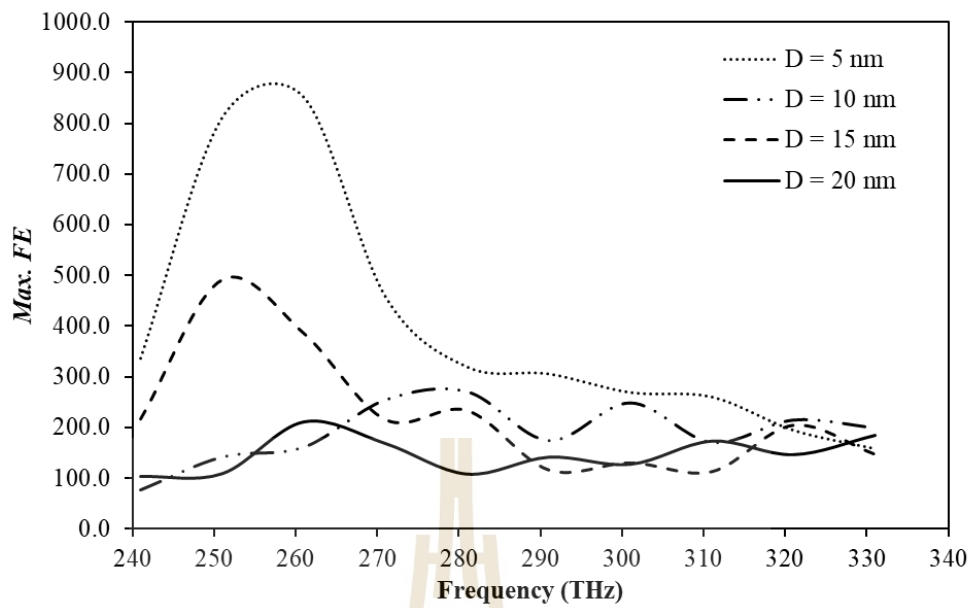
รูปที่ 4.9 การกระจายตัวและความเข้มของสนามไฟฟ้าบนลวดลายของอนุภาคเงินที่ความถี่ 281 THz ที่ความหนาหนา 5 nm (A และ E) 10 nm (B และ F) 15 nm (C และ G) และ 20 nm (D และ H) ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²

จากผลการจำลองค่าสนามไฟฟ้าของรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs สามารถคำนวณค่า field enhancement (FE) โดยคำนวณจากค่าสัมบูรณ์ของสนามไฟฟ้าของแผ่น SERs เทียบกับค่าสนามไฟฟ้าของแผ่นแอโรเจล โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 (Darvishzadeh-Varcheie et al., 2016)

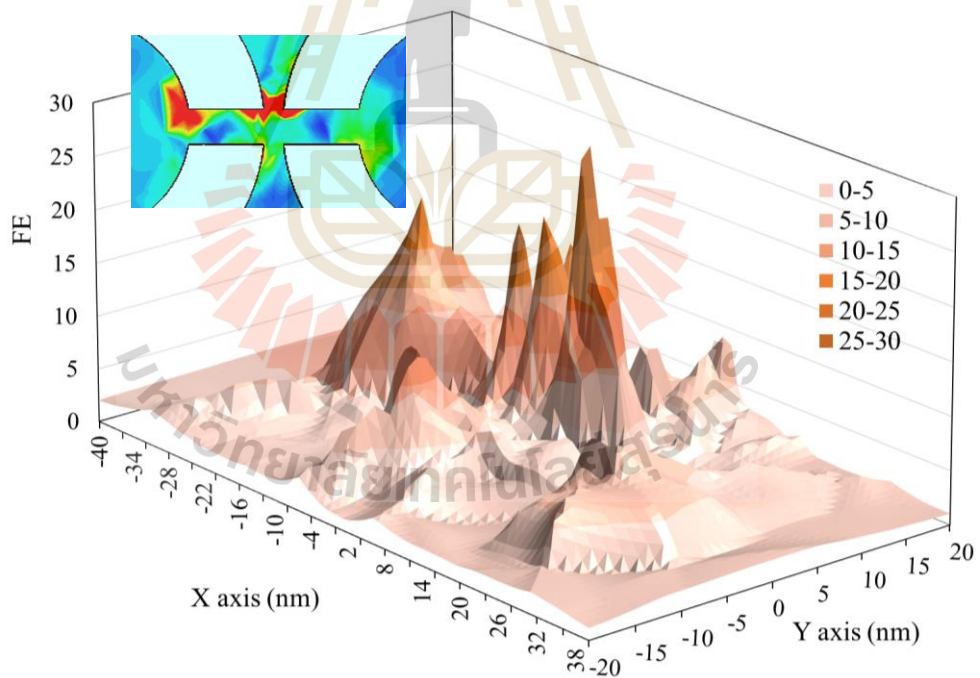
$$FE = |E|/|E_0| \quad (4.1)$$

โดย $|E|$ คือขนาดของสนามไฟฟ้าที่ตำแหน่งตรงกลางของช่องว่างระหว่างอนุภาคเงิน และ $|E_0|$ คือขนาดของสนามไฟฟ้าที่ตำแหน่งเดียวกันบนโรเจล โดยจากผลการทดลองค่า field enhancement สูงที่สุด (Max.FE) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.10 โดยค่า Max.FE สูงที่สุด เท่ากับ 851.80 ที่ความถี่ 261 THz และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน (D) ที่ 5 nm และ Max.FE ต่ำที่สุด เท่ากับ 76.30 ที่ความถี่ 241 THz และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน (D) ที่ 10 nm และเมื่อเปรียบเทียบที่ความถี่ 281 THz ที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน (D) แตกต่างกันที่ 5 10 15 และ 20 nm จะให้ค่า Max.FE เท่ากับ 319.50 269.80 233.60 และ 107.50 ตามลำดับ

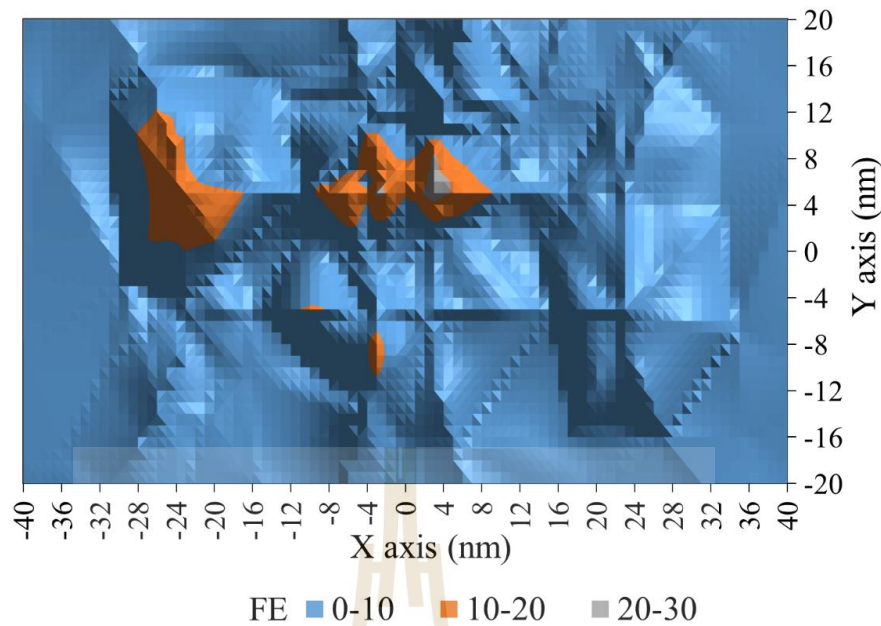
ภาพสามมิติและสองมิติของค่าการกระจายตัวของค่า FE โดยรอบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.10 ที่ความถี่ $281 \pm 50 \text{ THz}$ เมื่อกำหนดให้ความสูง T เท่ากับ 5 nm และระยะห่าง D เท่ากับ 5 nm แสดงไว้ในรูปที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับพบว่าค่าการกระจายตัวของค่า FE สูงที่สุดเท่ากับ 29.59 จะเห็นได้ว่าค่าการกระจายตัวของ FE จะมีค่าสูงขึ้นเรื่อยๆ เมื่อระยะห่างของอนุภาคเงินแคบลง (ในรูป 4.10) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Campione และคณะ (2013) โดยรายงานการเปรียบเทียบค่า E field enhancement ของอนุภาคโลหะขนาดนาโนที่วางจัดเรียงแบบเส้นตรงและแบบสามเหลี่ยมที่มีระยะห่างระหว่าง 0-4 nm พบว่าค่า FE ที่ระยะห่าง 0 nm ที่ความยาวคลื่นประมาณ 600 nm มีค่ามากกว่า 80 และค่า FE ลดลงเมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้น และสอดคล้องกับงานวิจัยของ adams และคณะ (2013) ได้รายงานค่า E field enhancement ของอนุภาคโลหะทองคำที่กระจายอยู่แบบคอลลอยด์ ที่มีระยะห่างระหว่างอนุภาค 1 nm ที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 nm พบว่าค่า FE มีค่ามากกว่า 300 ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจากผลการทดลองและรายงานการวิจัยพบว่าขนาดและระยะห่างของอนุภาคโลหะมีผลต่อความเข้มของสนามไฟฟ้า



รูปที่ 4.10 แสดงค่า Field enhancement สูงที่สุดของลวดลายอนุภาคเงินที่ค่า T เท่ากับ 5 nm



รูปที่ 4.11 แสดงค่าการกระจายตัวของ Field enhancement ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²



รูปที่ 4.12 แสดงค่าการกระจายตัวของ Field enhancement แบบ 2 มิติ ของลวดลายอนุภาคเงินที่ ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²

ความสามารถในการขยายสัญญาณรามาณยังมีอีกปัจจัยที่สามารถบ่งชี้ได้ นั่นคือค่ากำลังในการขยายสัญญาณ (Enhancement Factor, EF) ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 4.3 (Ding et al., 2017) ซึ่งค่า EF หรือเป็นผลคูณของสัดส่วนของสนามไฟฟ้าที่มีอนุภาคของโลหะเงินกับสนามไฟฟ้าที่ไม่มีอนุภาคของโลหะเงินที่ความถี่ของการกระเจิงในย่านคลื่นรามาณและความถี่ของแหล่งพลังงานเริ่มต้นยกกำลังสอง จากสมการที่ 4.2 เมื่อความถี่ของการกระเจิงในย่านคลื่นรามาณมีค่าที่ไม่แตกต่างกันมากกับความถี่ของแหล่งพลังงานเริ่มต้นซึ่งแสดงสมการที่ 4.3 โดยซึ่งทราบกันในอีกตัวแปรสำหรับค่ากำลังในการขยายสัญญาณของ SERs (SERs enhancements factor) คือ $|E|^4$

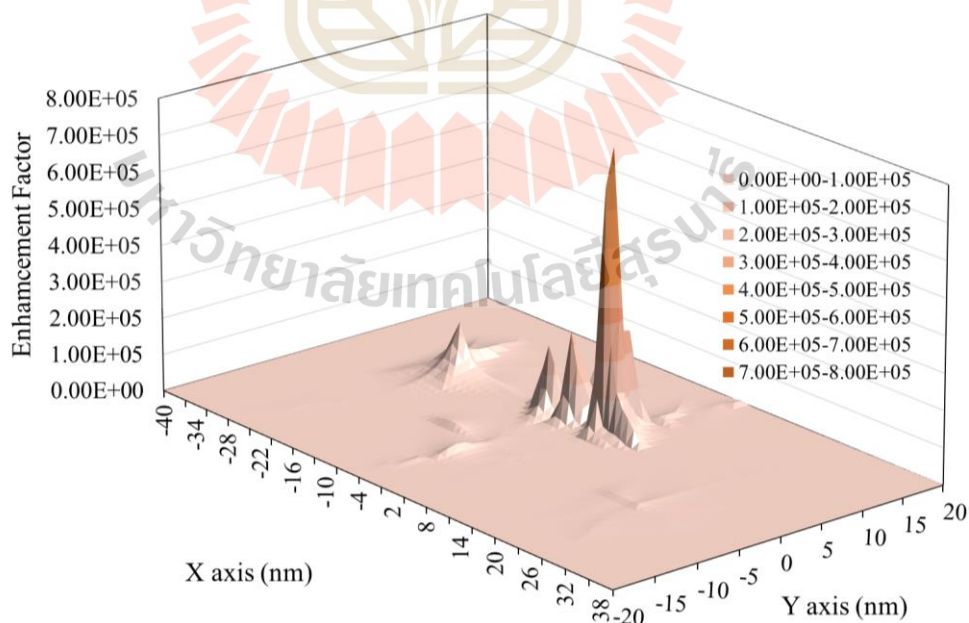
$$EF(\omega_0, \omega_R) \approx \left| \frac{E_{loc}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right|^2 \cdot \left| \frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_0(\omega_R)} \right|^2 \quad (4.2)$$

$$EF(\omega_0, \omega_R) \approx \left| \frac{E_{loc}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right|^4 \quad (4.3)$$

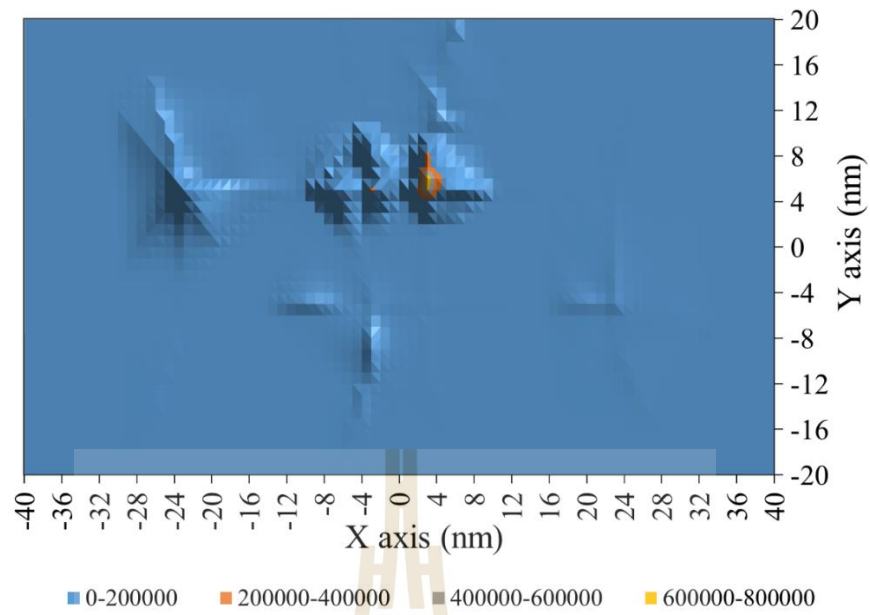
โดย ω_0 คือ ความถี่ของแหล่งพลังงานเริ่มต้น ω_R คือ ความถี่ของการกระเจิงในย่านคลื่นรามาณ E_0 คือ ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ไม่มี SERs และ E_{loc} คือ ที่ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่มี SERs จากผลการจำลองของค่า EF ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm² แสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 ซึ่งพบว่าค่า EF ที่อยู่ระหว่างอนุภาคของโลหะ

เงินที่เกิด LSP อยู่ในช่วง $0-7.7 \times 10^5$ โดยค่า EF สูงที่สุดเท่ากับ 7.67×10^5 จากรายงานของ Ding และคณะ (2017) ค่า EF เฉลี่ยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4-10^6 ค่า EF ยังสอดคล้องกับบริเวณที่เกิด Hotspots กล่าวคือบริเวณดังกล่าวจะให้ค่า EF ที่สูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Frontiera และคณะ (2011) ได้ศึกษา femtosecond stimulated Raman spectroscopy (FSRS) ซึ่งพบว่าบริเวณช่องว่างระหว่างโลหะทองคำขนาดนาโนจะเกิด Hotspots ส่งผลให้ค่า EF สูงขึ้น พบว่าค่า EF เฉลี่ยมีค่าอยู่ในช่วง 10^4-10^6 และรายงานของ Devaraj และคณะ (2019) ได้ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ Plasmonic-Field และลักษณะการสั่นพ้องของอนุภาคทองคำนาโนทรงกลมขนาด 50-90 nm อนุภาคเดี่ยวบนฟิล์มโลหะ โดยการจำลองด้วยวิธี FDTD ในโหมด time domain พบว่าการกระจายสนามไฟฟ้าและ Hotspot อยู่บริเวณขอบและผิวของอนุภาคทรงกลมของโลหะ และส่งผลให้ค่า EF มีค่าที่สูงบริเวณดังกล่าวซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 10^6-10^9

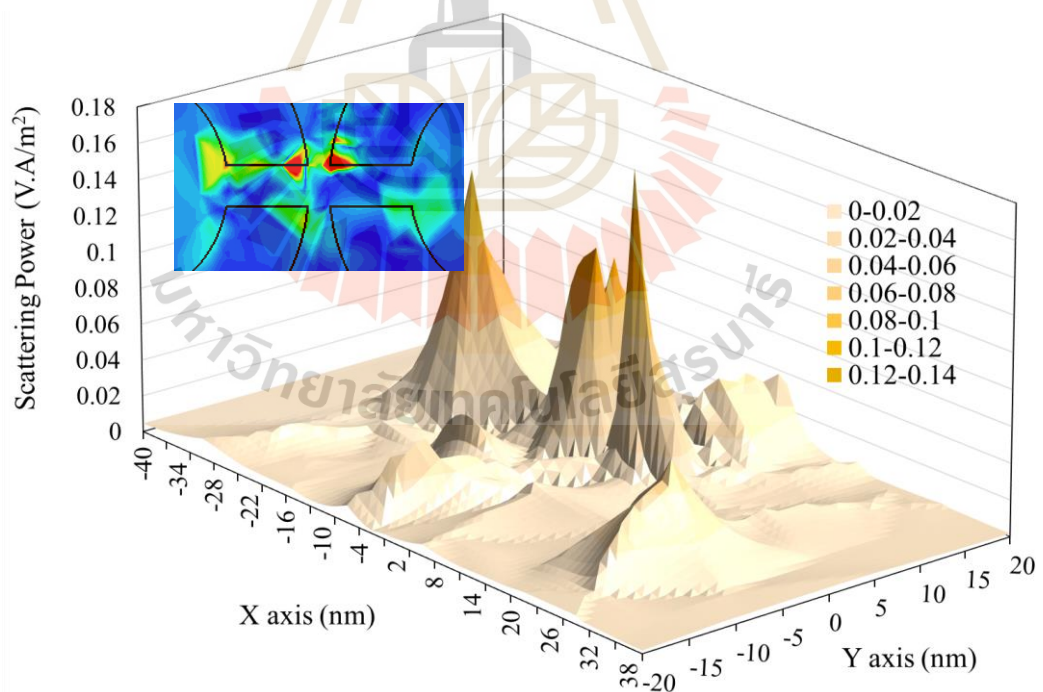
การกระเจิงของพลังงาน (Scattering power) หรือการไหลของพลังงาน (Energy flow) (Ding et al., 2017; Kruszewski and Cyrankiewicz, 2012) ซึ่งถูกจำลองและคำนวณได้จากสมการ Poynting vector ซึ่งคำนวณดังสมการที่ 2.34 ในบทที่ 2 และ โดยการทดลองศึกษาระยะ T ที่ 5 10 15 และ 20 nm จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงค่า Scattering Power ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 2 และ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$ พบว่าค่า Scattering Power มีค่าอยู่ในช่วง $0-0.14 \text{ V.A/m}^2$ และค่าการกระเจิงของพลังงานของระยะห่างของอนุภาคเงินที่ 10 15 และ 20 มีค่าการกระจายตัวลดลงเมื่อระยะห่างของอนุภาคเงินเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าอิทธิพลของระยะห่างมีผลต่อค่าการกระเจิงของพลังงานบนแผ่น SERs



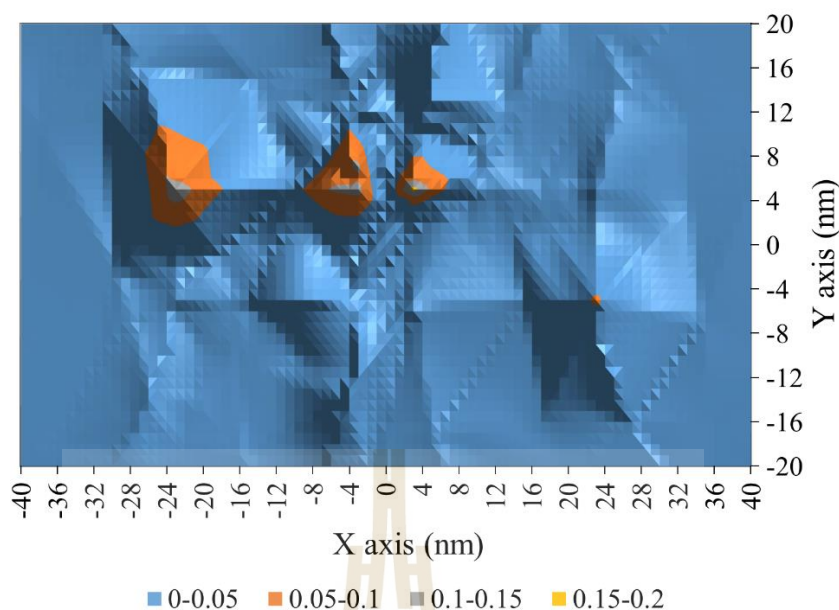
รูปที่ 4.13 แสดงค่าการกระจายตัวของ Enhancement factor ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$



รูปที่ 4.14 แสดงค่าการกระจายตัวของ Enhancement factor แบบ 2 มิติ ของลวดลายอนุภาคเงิน ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²



รูปที่ 4.15 แสดงค่า Scattering Power ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²



รูปที่ 4.16 แสดงค่า Scattering Power ของลวดลายอนุภาคเงินแบบ 2 มิติ ที่ความถี่ 281 THz โดยค่า T เท่ากับ 5 nm และค่า D เท่ากับ 5 nm ขนาดพื้นที่ 80x40 nm²

4.4 สรุปผลการทดลอง

การออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ด้วยหลักการสมบัติเชิงออปโตอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้างอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโน โดยการใช้จำลองสนามไฟฟ้าโปรแกรม CST เพื่อให้ได้ระดับความเข้มของค่ากำลังในการขยายสัญญาณ (Enhancement Factor, EF) และค่าการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าโดยรอบพื้นผิว SERs ที่เอื้อสำหรับการขยายสัญญาณรามาน ผลการจำลองสนามไฟฟ้ายืนยันว่ารูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ที่สร้างขึ้น โดยให้อนุภาคเงินมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงแบ่งสี่ส่วนอยู่บนพื้นผิวของ SiO₂ เมื่อได้รับพลังงานจากแสงตกกระทบที่ความถี่ 281 THz ให้พลังงานสะท้อนจากพื้นผิวซึ่งบ่งชี้ได้จากค่า S₁₁ ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ -19.17 dB ที่ความสูงของอนุภาคเงิน 5 nm และความเข้มของสนามไฟฟ้าขึ้นกับระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน ค่าสนามไฟฟ้ามีความเข้มสูงสุดมีค่าเท่ากับ 313.6 V/m ที่ระยะห่างระหว่างอนุภาคเงิน 5 nm โดยมีค่ากำลังการขยายสัญญาณ (EF) สูงที่สุดเท่ากับ 7.67×10^5 และค่า Scattering Power มีค่าอยู่ในช่วง 0-0.14 V.A/m² นอกจากนี้ภาพค่าการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าเป็นแบบสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิว SERs ตามจำนวนซ้ำของรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ที่ความถี่ 281 THz มีค่าเท่ากับ 319.50

รูปแบบจากการออกแบบและถูกจำลองสนามไฟฟ้าสามารถตอบสนองมาตรฐานของงานวิจัยได้ โดยค่ากำลังการขยายสัญญาณ (EF) ที่ได้จากการจำลองที่ปราศจากสารตัวอย่างให้ค่าที่สูงในระดับ 10^5 และรูปแบบและการจัดเรียงตัวนำไปสู่การขึ้นรูปจริงของอนุภาคเงินขนาดนาโนบนแอร์เจลโดยใช้เทคนิคทางลิโธกราฟีเพื่อทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของสาร 2AT ต่อไป

4.5 เอกสารอ้างอิง

- Adams, S. M., Campione, S., Capolino, F., & Ragan, R. (2013). Directing cluster formation of Au nanoparticles from colloidal solution. *Langmuir*, *29*(13), 4242-4251.
- Campione, S., Adams, S. M., Ragan, R., & Capolino, F. (2013). Comparison of electric field enhancements: linear and triangular oligomers versus hexagonal arrays of plasmonic nanospheres. *Optics Express*, *21*(7), 7957-7973.
- Cheng, L., Zhu, G., Liu, G., & Zhu, L. (2020). FDTD simulation of the optical properties for gold nanoparticles. *Materials Research Express*, *7*, 125009-125018
- Darvishzadeh-Varcheie, M., Guclu, C., Ragan, R., Boyraz, O., & Capolino, F. (2016). Electric field enhancement with plasmonic colloidal nanoantennas excited by a silicon nitride waveguide. *Optics Express*, *24*, 28337-28352.
- Devaraj, V., Jeong, H., Lee, J. M., & Oh, J. W. (2019). Modifying plasmonic-field enhancement and resonance characteristics of spherical nanoparticles on metallic film: Effects of faceting spherical nanoparticle morphology. *Coatings*, *9*, 387-398.
- Ding, S. Y., Yi, J., Li, J. F., Ren, B., Wu, D. Y., Panneerselvam, R., & Tian, Z. Q. (2016). Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials. *Nature Reviews Materials*, *1*, 16021-16037.
- Ding, S. Y., You, E. M., Tian, Z. Q., and Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, *46*, 4042-4076.
- Frontiera, R. R., Henry, A. I., Gruenke, N. L., & Van Duyne, R. P. (2011). Surface-enhanced femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *2*, 1199-1203.
- Kleinman, S. L., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Dieringer, J. A., & Van Duyne, R. P. (2013). Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(1), 21-36.
- Kruszewski, S., & Cyrankiewicz, M. (2012). Aggregated silver sols as SERS substrates. *Acta Physica Polonica Series a*, *121*, 68-74.
- Li, J. F., Ding, S. Y., Yang, Z. L., Bai, M. L., Anema, J. R., Wang, X., Wang, A., Wu, D. Y., Ren, B., Hou, S. M., Wandlowski, T., & Tian, Z. Q. (2011). Extraordinary enhancement of Raman scattering from pyridine on single crystal Au and Pt electrodes by shell-isolated Au nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(40), 15922-15925.

- Li, X. M., Bi, M. H., Cui, L., Zhou, Y. Z., Du, X. W., Qiao, S. Z., & Yang, J. (2017). 3D Aluminum hybrid plasmonic nanostructures with large areas of dense hot spots and long-term stability. *Advanced Functional Material*, *27*, 1605703-1605712.
- Li, K., Liu, A., Wei, D., Yu, K., Sun, X., Yan, S., & Huang, Y. (2018). Electromagnetic field redistribution in metal nanoparticle on graphene. *Nanoscale Research Letters*, *13*, 124-130.
- Li, M., Cushing, S. K., Zhou, G., & Wu, N. (2020). Molecular hot spots in surface-enhanced Raman scattering. *Nanoscale*, *12*, 22036-22041.
- Lu, J., Song, Y., Lei, F., Du, X., Huo, Y., Xu, S., Li, C., Ning, T., Yu, J., & Zhang, C. (2020). electric field-Modulated surface enhanced Raman spectroscopy by PVDF/Ag hybrid. *Scientific Reports*, *10*, 5269-5276.
- McMahon, J. M., Li, S., Ausman, L. K., & Schatz, G. C. (2012). Modeling the effect of small gaps in surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*(2), 1627-1637.
- Moreau, A., Ciraci, C., Mock, J. J., Hill, R. T., Wang, Q., Wiley, B. J., Chilkoti, A., & Smith, D. R. (2012). Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. *Nature*, *492*, 86-89.
- Nguyen, T. T. K., Ngo, Q. M., & Nguyen, T. K. (2017). Design, modeling, and numerical characteristics of the plasmonic dipole nano-antennas for maximum field enhancement. *Applied Computational Electromagnetics Society Journal*, *32*(7), 634-640.
- Pettinger, B., Schambach, P., Villagomez Ojeda, C. J., & Scott, N. (2012). Tip-enhanced Raman spectroscopy: Near-fields acting on a few molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, *63*, 379-399.
- Shao, Y., Yang, J. J., & Huang, M. (2016). A review of computational electromagnetic methods for graphene modeling. *International Journal of Antennas and Propagation*, 1-9.
- Shiohara, A., Wang, Y., & Liz-Marzán, L. M. (2014). Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *21*, 2-25.
- Stamplecoskie, K. G., Scaiano, J. C., Tiwari, V. S., & Anis, H. (2011). Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(5), 1403-1409
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Duynes, R. P. V. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, *1*, 601-626.
- Wei, H., & Xu, H. (2013). Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, *5*, 10794-10805.

- Yao, G. Y., Liu, Q. L., & Zhao, Z. Y. (2018). Studied localized surface plasmon resonance effects of Au nanoparticles on TiO₂ by FDTD simulations. *Catalysts*, *8*, 236-250.
- Yee, K. (1966). Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, *14*(3), 302-307.
- Yue, W., Wang, Z., Whittaker, J., Lopez-royo, F, Yang, Y., & Zayats, A. V. (2017). Amplification of surface-enhanced Raman scattering due to substrate-mediated localized surface plasmons in gold nanodimers. *Journal of Materials Chemistry C*, *5*, 4075-4084.



บทที่ 5

การขึ้นรูปอนุภาคเงินนาโนบนแอโรเจลเป็น SERs ด้วยเทคนิคลิโธกราฟี

งานวิจัยในบทนี้กล่าวถึงการขึ้นรูปอนุภาคเงินนาโนบนแอโรเจลเป็น SERs โดยใช้เทคนิคลิโธกราฟีในการผลิตขึ้นเป็นแผ่น SERs ตามรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs ซึ่งกล่าวไว้ในบทที่ 4 เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงเทคนิคการสังเคราะห์แอโรเจลชนิดยืดหยุ่นได้จากสาร MTES เป็นสารตั้งต้นด้วยกระบวนการ sol gel เพื่อเป็นวัสดุฐานสำหรับขึ้นรูปเป็น SERs และการประยุกต์ใช้เทคนิคลิโธกราฟีแบบ UV lithography ร่วมกับ X-ray lithography ในกระบวนการสร้างรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินขนาดนาโนบน SERs และการทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วย SERs ที่พัฒนาขึ้นสำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2-AT ด้วยเครื่อง FT Raman

5.1 บทนำ

การสร้างลวดลายขนาดเล็กโดยอาศัยเทคนิคลิโธกราฟี (Lithography) ซึ่งเป็นเทคนิคสำหรับสร้างลวดลายที่มีขนาดระหว่างช่วงไมโครเมตรถึงนาโนเมตรโดยใช้พลังงานจากรังสี UV และ X-ray เป็นต้น โดยเทคนิคดังกล่าวถูกพัฒนากระบวนการผลิตโดยทีมของ Backer (Backer et al., 1982) มีชื่อเรียกกระบวนการผลิตตามภาษาเยอรมันคือ Lithographie Galvanoformung และ Abformung หรือเรียก LIGA ซึ่งมีความหมายว่า ลิโธกราฟี (Lithography) การชุบด้วยไฟฟ้า (Electroplating) และการสร้างแม่พิมพ์ (Molding) และเทคนิค LIGA นิยมใช้สำหรับการผลิตชิ้นส่วนทางกล หรือชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น อุปกรณ์เซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductors) ระบบเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาค (Microelectromechanical systems, MEMS) (Zhang et al., 2001a; Zhang et al., 2001b; Jasulaneca et al., 2021) ระบบเครื่องกลไฟฟ้านาโน (Nanoelectromechanical systems, NEMS) (Bargatin et al., 2012; Jasulaneca et al., 2021; Syms et al., 2017) ระบบการไหลของของไหลจุลภาค (Microfluidic flow) (Zhang et al., 2001a; Nakanishi et al., 2020) และ ชิ้นส่วนโฟโตนิกส์ (Photonics parts) เป็นต้น

เทคนิคลิโธกราฟีในปัจจุบันสามารถแบ่งออกเป็น 3 เทคนิคหลัก ๆ คือ UV X-ray และ Electron beam (E-beam) lithography โดยทั้ง 3 เทคนิคเป็นการสร้างลวดลายขนาดไมครอนถึงนาโนบนสารไวแสง (photoresist) โดยสารไวแสงเป็นสารจำพวกพอลิเมอร์ เช่น สารไวแสง SU-8 เป็น epoxy base (Zhang et al., 2001a; Zhang et al., 2001b; Blagoi et al., 2008) ซึ่งมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยากับแสงและเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างที่แข็งตัวหรือละลายในสารเคมี (developer) ซึ่งขึ้นกับชนิดของสารไวแสงและสารไวแสงที่ใช้ในเทคนิคลิโธกราฟีสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ Positive photoresist และ Negative photoresist ซึ่งความแตกต่างของสารไวแสงทั้งสองชนิดมีคุณสมบัติ คือ Positive photoresist มีคุณสมบัติเมื่อสารไวแสงทำปฏิกิริยา

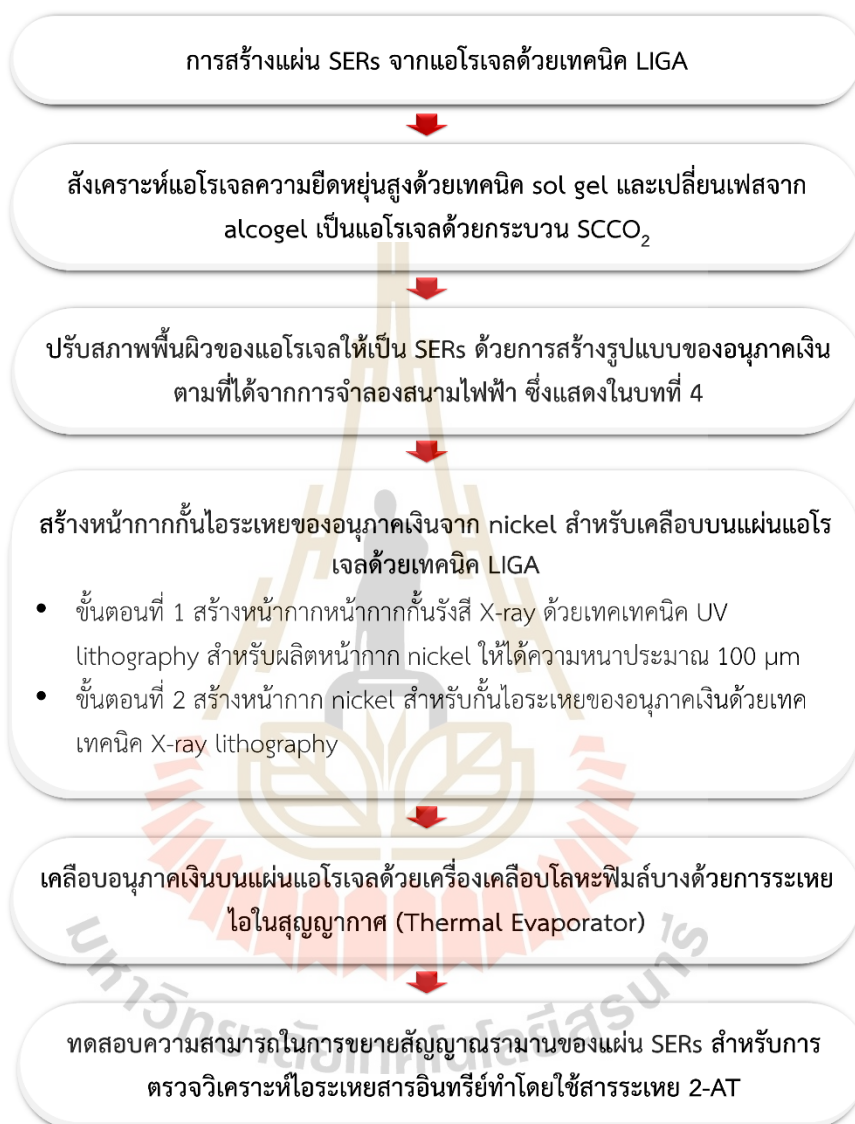
กับแสงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีส่งผลให้มีคุณสมบัติในการละลายได้ในสาร developer สารไวแสงบริเวณที่ทำปฏิกิริยากับแสงจะถูกล้างออกด้วยสาร developer ได้ง่ายขึ้น และ Negative photoresist มีคุณสมบัติเมื่อสารไวแสงทำปฏิกิริยากับแสงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีส่งผลให้มีคุณสมบัติในการลดการละลายได้ในสาร developer สารไวแสงบริเวณที่ทำปฏิกิริยากับแสงจะไม่ถูกล้างออกด้วยสาร developer และสารไวแสงที่ทำปฏิกิริยากับแสงจะถูกล้างออกด้วยสาร developer เทคนิคลิโธกราฟีซึ่งจะได้กล่าวถึงแต่ละเทคนิคดังนี้ คือ เทคนิค UV lithography เป็นเทคนิคที่ใช้แสง UV เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานผ่านหน้ากากกันรังสี (Photomasks) ซึ่งหน้ากากกันรังสีที่ใช้สามารถผลิตได้จากฟิล์มบางหรือกระจก เช่น chrome masks emulsion masks และ film masks เป็นต้น เทคนิค X-ray lithography เป็นเทคนิคที่ใช้แสง X-ray เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานผ่านหน้ากากกันรังสีซึ่งหน้ากากกันรังสีที่ใช้สามารถผลิตได้จากโลหะ เช่น ทองคำ เป็นต้น และเทคนิค Electron beam (E-beam) lithography เป็นเทคนิคที่ใช้ลำอิเล็กตรอนจากเครื่องกำเนิดร่วมกับเครื่อง SEM ซึ่งแหล่งกำเนิดพลังงานจะสร้างลวดลายผ่านสารไวแสงโดยตรงซึ่งไม่ถูกกันด้วยหน้ากากกันรังสี ในการผลิตแผ่น SERs สามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้ง 3 เทคนิค ซึ่งขึ้นกับขนาด ความสูง และลวดลายของแผ่น SERs

ปกติการสร้างแผ่น SERs ส่วนใหญ่จะสร้างลวดลายขนาดนาโนบนวัสดุฐานที่มีพื้นผิวเรียบสม่ำเสมอ และสามารถทนความร้อนได้สูงจากแสงเลเซอร์ เช่น แผ่นกระจก และแผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ เป็นต้น ซึ่งแผ่น SERs ผลิตโดยใช้วัสดุดังกล่าวไม่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้กับสสารที่อยู่ในสถานะแก๊ส ดังนั้นในการทดลองนี้ทางผู้วิจัยจึงเลือกใช้แอโรเจล (Aerogel) เป็นวัสดุฐานสำหรับการทดสอบ โดยแอโรเจลเป็นสสารที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบและมีลักษณะเป็นวัสดุพรุนซึ่งทฤษฎีได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 จากคุณสมบัติของแอโรเจลที่เป็นตัวดูดซับที่ดี มีน้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำ และทนความร้อนได้สูง จึงมีการนำแอโรเจลมาประยุกต์ใช้ เช่น เป็นวัสดุดูดซับสารเคมีที่ปนเปื้อนในน้ำ เป็นต้น ซึ่งในการทดลองในบทนี้ใช้แอโรเจลเป็นวัสดุฐาน และสร้างลวดลายบนพื้นผิวของแอโรเจลด้วยเทคนิค UV lithography ร่วมกับ X-ray lithography เพื่อสร้างหน้ากาส่งสร้างลวดลายจากนิคเกิล และแผ่น SERs ที่ผลิตได้ถูกทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานโดยใช้สารระเหย 2AT ด้วยเครื่อง FT-Raman ดังแสดงในหัวข้อถัดไป โดยสมมติฐานของงานวิจัยในบทนี้คือ สามารถพัฒนา SERs จากวัสดุโครงสร้างพื้นฐานแอโรเจลเพื่อวิเคราะห์และประมวลผลการทดสอบสารระเหยอินทรีย์ด้วยเทคนิค Surface Enhanced Raman Spectroscopy

5.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยโดยใช้โดยใช้วัสดุดูดซับสำหรับผลิตเป็น SERs ซึ่งมีวัตถุประสงค์หลักที่ใช้ในการทดลองคือ แอโรเจล โดยการทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์แอโรเจลให้มีความยืดหยุ่นสูงด้วยเทคโนโลยี sol gel และทำการเปลี่ยนเฟสของ alcogel เป็นแอโรเจลด้วยกระบวนการ Supercritical fluid CO₂ (SCCO₂) และทำการปรับสภาพพื้นผิวของแอโรเจลด้วยการสร้างรูปแบบและการกระจายตัวของอนุภาคเงินซึ่งได้จากการจำลองสนามไฟฟ้าดังแสดงในบทที่ 4 ทำการเคลือบอนุภาคเงินโดยใช้หน้ากานิกเกิล สำหรับกันไอระเหยของอนุภาคเงินที่ได้ออกแบบไว้ดังที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้า โดยหน้ากานิกเกิล ถูกสร้างด้วยเทคนิค UV และ X-ray LIGA แผ่น SERs ถูกนำไปทดสอบความเป็นไป

ได้ของการใช้ aerogel based-SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2-AT โดยความเชื่อมโยงของกิจกรรมวิจัยแต่ละส่วนได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 5.1 สำหรับรายละเอียดของกิจกรรมวิจัยในแต่ละส่วนจะถูกกล่าวในหัวข้อย่อยถัดไป



รูปที่ 5.1 ระเบียบวิธีวิจัย

5.2.1 การสังเคราะห์แอโรเจล

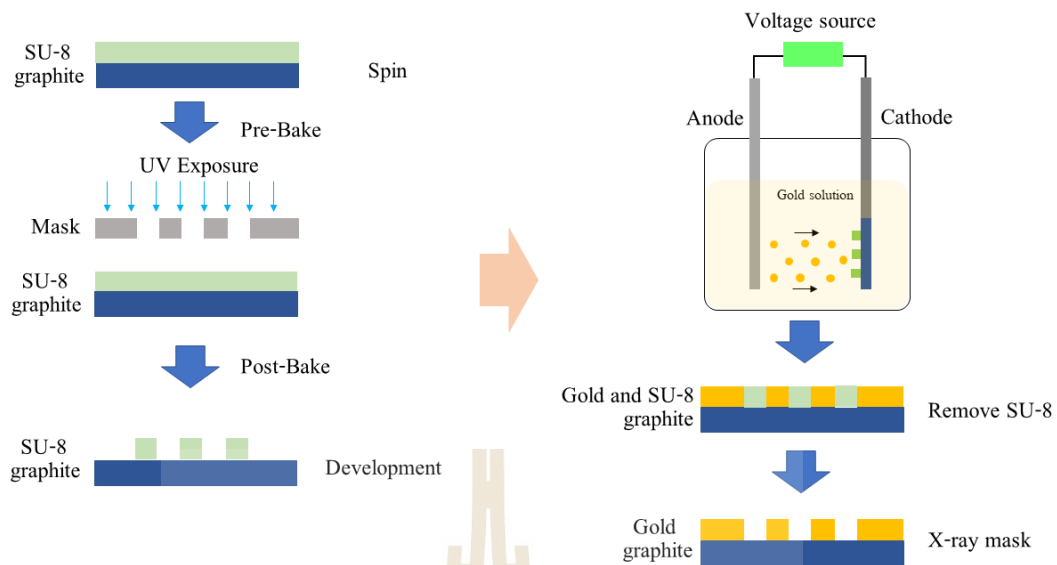
แอโรเจลถูกเตรียมจากการประยุกต์ตามวิธีของ Yu (Yu, Wu, and Guo, 2014) การเตรียมแอโรเจลนี้ถูกสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการผลิต alcogel โดยใช้ Methyltriethoxysilane (MTES) เป็นสารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 1 M ผสมกับแอลกอฮอล์เข้มข้น 18 M ซึ่งเป็นตัวทำละลาย และน้ำ DI เข้มข้น 3.5 M เติมกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) ปริมาณ 0.01 mol/L ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 16 ชั่วโมง และเติมแอมโมเนียเข้มข้น 1.2 M เป็น

สารเร่งปฏิกิริยาจนเกิดเจลและทำการดึงน้ำออกจากโครงสร้างของเจลโดยการแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และส่วนขั้นตอนที่สองเป็นการทำแห้งเจลภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิจุดวิกฤตด้วยเครื่อง Supercritical fluid CO₂ (SCCO₂) จากหน่วยวิจัยนวัตกรรมบรรจุภัณฑ์และอาหาร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

5.2.2 การสร้างรูปแบบและการจัดเรียงตัวของอนุภาคเงินบนแผ่นแอโรเจลด้วยเทคนิค LIGA

5.2.2.1 การสร้างหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ (X-ray mask) ด้วยเทคนิค UV lithography

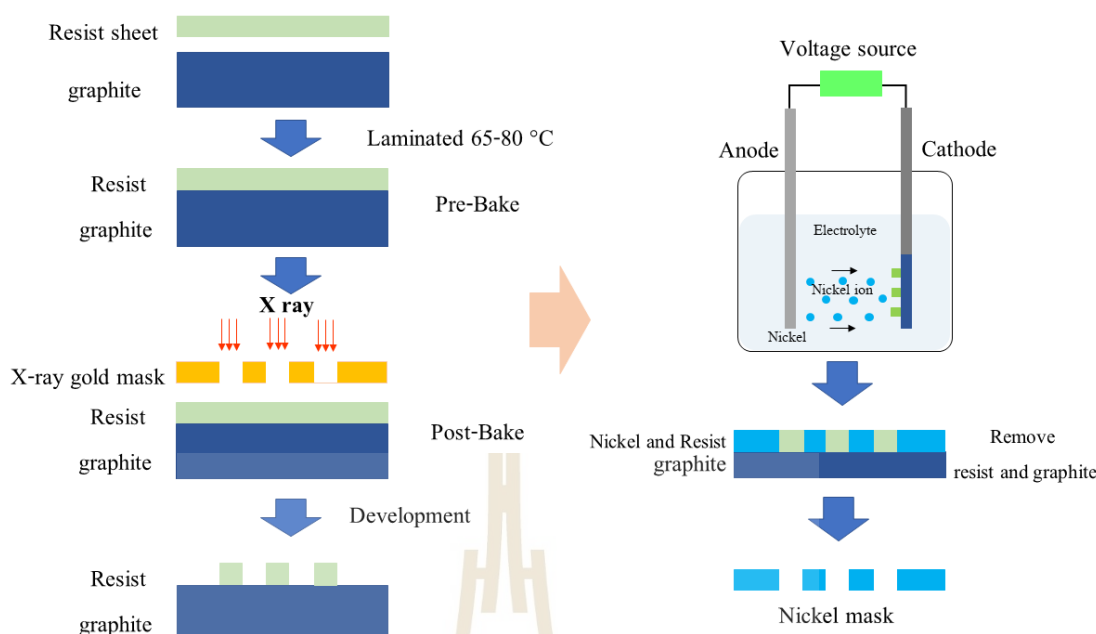
หน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ถูกผลิตจากหน่วยระบบลำแสงที่ 6 Deep X-ray Lithography (BL6a) โดยห้องปฏิบัติการ Microsystem สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยลวดลายของหน้ากากที่ออกแบบถูกดั่งที่กล่าวไว้ในบทที่ 4 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยอนุภาคโลหะเงินมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวง เส้นผ่าศูนย์กลางด้านนอกยาว 50 μm เส้นผ่าศูนย์กลางด้านในยาว 30 μm และระยะห่างของแต่ละแท่งเท่ากับ 5 μm ในการผลิตหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ซึ่งใช้กระบวนการผลิต LIGA ซึ่งแผนภาพกระบวนการแสดงดังรูปที่ 5.2 ซึ่งเริ่มจากการนำแผ่นแกรไฟต์ขนาด 2x2 cm ชัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 1200 2000 และ 3000 ด้วยน้ำ RO จนแผ่นแกรไฟต์เรียบ เป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนและทำแห้งด้วยเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารไวแสง SU-8 เทบนแผ่นแกรไฟต์ทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 500 rpm เป็นเวลา 10 วินาที และเพิ่มความเร็วยังเป็น 4000 rpm เป็นเวลา 40 วินาที เพื่อให้สารไวแสงมีความหนาที่ 15-20 μm หลังจากปั่นเหวี่ยงนำตัวอย่างอบบน hot plate ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 5 นาที และ 95°C เป็นเวลา 10 นาที ทำเยนที่อุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างที่ได้ไปขึ้นลวดลายด้วยกระบวนการ UV lithography โดยการฉายแสง UV บนตัวอย่างผ่านหน้ากากกันรังสี UV ที่พลังงานแสงเท่ากับ 150-200 mJ/cm^2 เป็นเวลา 6 วินาที จากนั้นนำตัวอย่างอบบน hot plate ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 5 นาที และ 95°C เป็นเวลา 10 นาที ทำเยนที่อุณหภูมิห้อง และนำตัวอย่างมาล้างสารไวแสงที่ไม่ถูกแสง UV ออกด้วยสาร 400k developer เป็นเวลา 2-5 นาที และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน วัดรูปร่างและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์ รุ่น BX51 ยี่ห้อ Olympus ผลิตโดยประเทศญี่ปุ่น และเครื่อง optical surface profiler รุ่น Contour GT-K ยี่ห้อ Bruker ผลิตโดยประเทศเยอรมัน และนำตัวอย่างผ่านกระบวนการชุบทองด้วยไฟฟ้าที่กระแส 0.05 mA



รูปที่ 5.2 กระบวนการสร้างหน้ากากกันรังสีด้วยเทคนิค UV lithography

5.2.2.2 การผลิตหน้ากากสร้างลวดลาย (pattern hard mask) ด้วยเทคนิค X-ray lithography

หน้ากากสร้างลวดลายมีขั้นตอนการผลิตแสดงดังรูป 5.3 ซึ่งถูกผลิตจากหน่วยระบบลำแสงที่ 6 Deep X-ray Lithography (BL6a) โดยห้องปฏิบัติการ Microsystem สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยนำแกรไฟต์ที่ถูกขัดจนผิวเรียบจากขั้นตอนตามหัวข้อ 5.2.2.1 เคลือบด้วยสารไวแสงแบบแผ่นด้วยเครื่องเคลือบที่อุณหภูมิ 75°C นำตัวอย่างอบบน hot plate ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 5 นาที และ 95°C เป็นเวลา 10 นาที ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างที่ได้ไปขึ้นลวดลายด้วยกระบวนการ X-ray lithography โดยการฉายแสงรังสี X-ray จากแสงซินโครตรอนบนตัวอย่างผ่านหน้ากากกันรังสี X-ray ที่พลังงานแสงเท่ากับ 300,00-750,000 mJ/cm² เป็นเวลา 650-3000 วินาที จากนั้นนำตัวอย่างอบบน hot plate ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 5 นาที และ 95°C เป็นเวลา 10 นาที ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำตัวอย่างมาล้างสารไวแสงที่ไม่ถูกฉายรังสี X-ray ออกด้วยสาร 400k developer เป็นเวลา 2-5 นาที และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน วัดรูปร่างและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์ รุ่น BX51 ยี่ห้อ Olympus ผลิตโดยประเทศญี่ปุ่น และเครื่อง optical surface profiler รุ่น Contour GT-K ยี่ห้อ Bruker ผลิตโดยประเทศเยอรมัน และนำตัวอย่างผ่านกระบวนการชุบ nickel ด้วยไฟฟ้าที่กระแส 0.1-0.5 mA เป็นเวลา 30 วัน สารไวแสงที่เหลือจากกระบวนการล้างนำไปต้มในสาร 1-methyl-2-pyrrolidone ที่อุณหภูมิ 120°C และทำพลาสมาด้วยเครื่อง Plasma โดยใช้แก๊สอัตราส่วน CF₄ ต่อ O₂ เท่ากับ 4 ต่อ 1 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 5.3 กระบวนการผลิตหน้ากากสร้างลวดลาย (pattern hard mark) ด้วยเทคนิค X-ray lithography

5.2.3 การเคลือบอนุภาคเงิน

หน้ากากสร้างลวดลายที่ได้จากขั้นตอน 5.2.3 นำมาวางบนแผ่นแอโรเจลที่ได้จากขั้นตอน 5.2.1 และ นำตัวอย่างเข้าเครื่องเคลือบโลหะพิมล์บางด้วยการระเหยไอในสุญญากาศ (Thermal Evaporator) ที่ความดันต่ำกว่า 5×10^{-6} torr

5.2.4 การทดสอบประสิทธิภาพ SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT

การทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหยสารอินทรีย์ทำโดยใช้สารระเหย 2AT เป็นตัวอย่างทดลอง โดยการเติมตัวอย่างสารละลาย 2AT เข้มข้น 500 ppm โดยมวล ทำการปิเปตสารระเหยที่อยู่ในรูปของสารละลายลงในขวดทดลองขนาด 50 ml และใส่แผ่น SERs ลงในขวดทดลองโดยไม่สัมผัสกับสารละลาย บ่มที่อุณหภูมิ 60°C จนเข้าสู่จุดอิ่มตัว นำ SERs ไปทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยเครื่อง FT Raman ยี่ห้อ Bruker Raman II ใช้ Nd:YAG laser เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่มีความยาวคลื่น 1064 nm

5.3 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผลการวิจัย

5.3.1 ผลการสังเคราะห์แอโรเจล

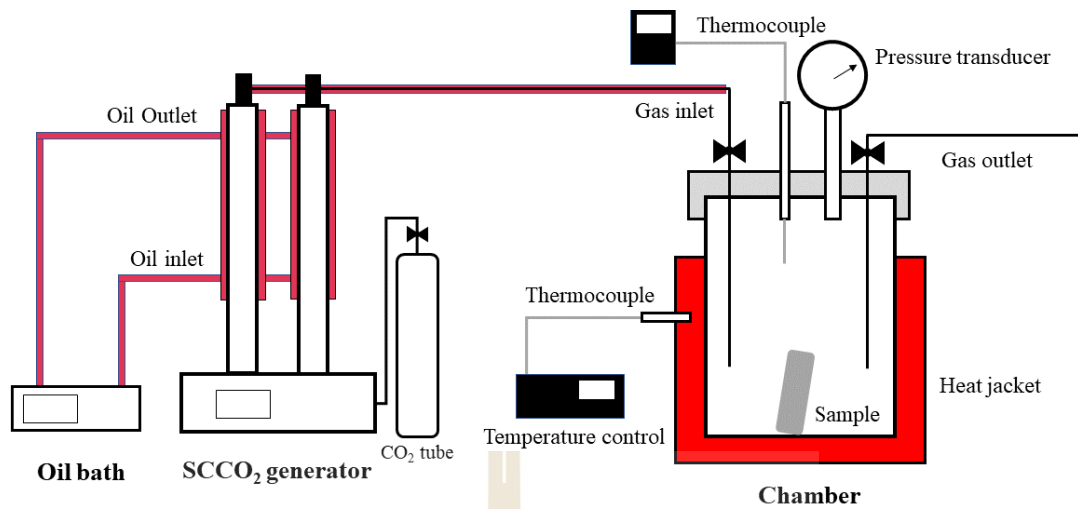
แอโรเจลที่ได้จาก alcogel ซึ่งใช้เทคนิค Sol gel พบว่าอัตราส่วนเหมาะสมในค่าเศษส่วนโมลคือ MTES : EtOH : H₂O : HCl : NH₃.H₂O เท่ากับ 1 : 18 : 3.5 : 1.44×10^{-4} : 1.2 และใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ราว 16 ชั่วโมงเพื่อเกิดเจล และเวลาที่ใช้น้ำออกจากโครงสร้าง

ของเจลโดยการแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์ราว 48 ชั่วโมง จะได้สารที่เรียกว่า แอลคอกเจล (Alcogel) แสดงดังรูปที่ 5.4A และการขึ้นรูปแอโรเจลจาก alcogel โดยใช้เทคนิคการเปลี่ยนเฟสและขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิเหนือจุดวิกฤตด้วยเครื่อง Supercritical fluid CO₂ (SCCO₂) ดังแสดงในรูปที่ 5.5 พบว่าสภาวะเหนือจุดวิกฤตเหมาะสมเป็นที่อุณหภูมิของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 80 °C และความดัน 100 bar ทั้งนี้ในส่วนของกรรมวิธีในการควบคุมอุณหภูมิและความดัน เวลา และวิธีการเตรียมแอโรเจลชนิดยืดหยุ่นสูงเป็นสาระสำคัญในคำร้องขอสิทธิบัตรจึงมิอาจนำเสนอได้ในวิทยานิพนธ์ขณะนี้ ตัวอย่างชิ้นงานแอโรเจลชนิดยืดหยุ่นสูงดังรูปที่ 5.4B โดยลักษณะทางกายภาพของแอโรเจลมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น ทึบแสง และน้ำหนักเบา ความหนาแน่นของแอโรเจลที่ได้จากการทดลองมีค่าประมาณ $0.0613 \pm 0.0021 \text{ g/cm}^3$ ซึ่งมีพิสัยเทียบได้กับวัสดุที่ผลิตจากสารประกอบตั้งต้นชนิดเดียวกันที่มีช่วงความหนาแน่นประมาณ 0.046-0.062 g/cm³ (Yu, Wu, and Guo, 2014; Bhagat et al., 2007)

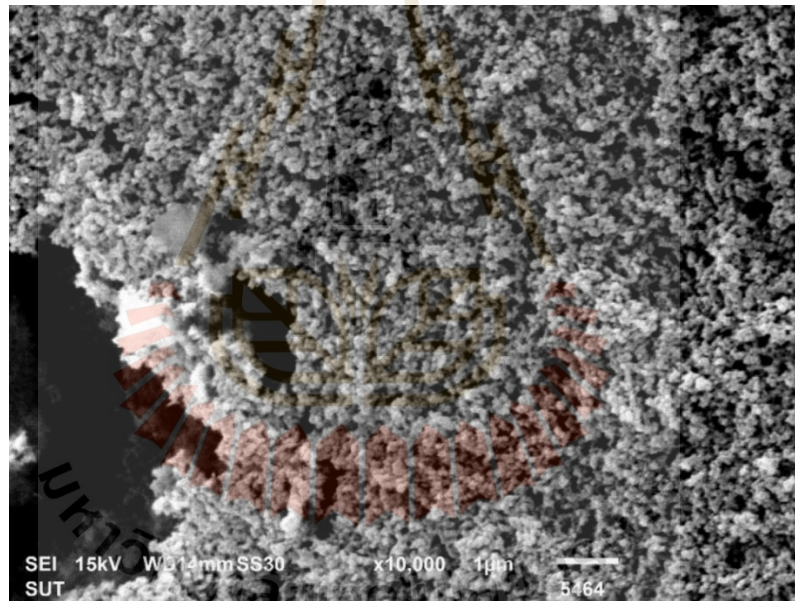
ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวแอโรเจลจากการวิเคราะห์ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นดังรูป 5.6 โดยภาพถ่ายมีกำลังขยาย 10,000 เท่า ซึ่งลักษณะทางกายภาพของซิลิกาแอโรเจลที่ใช้ MTES เป็นวัสดุฐานมีโครงสร้างจุลภาคเป็นกิ่งก้านซึ่งซิลิกามีการรวมตัวเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายก่อให้เกิดโครงสร้างภายในของแอโรเจลชนิดยืดหยุ่นสูงมีลักษณะที่มีความพรุนสูง นอกจากนี้ช่องว่างที่เกิดขึ้นยังเป็นผลจากกระบวนการระเหยของเอทานอลภายในโครงสร้างของ alcogel อย่างฉับพลันด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะเหนือจุดวิกฤตทำให้การเกิดความพรุนสูงโดยเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสามมิติของโครงข่ายซิลิกาในรูปแบบที่ความแข็งแรงของโครงสร้างปรากฏในลักษณะที่ชิ้นงานแอโรเจลมีความยืดหยุ่นสูงแทนโครงสร้างแข็งเปราะ องค์ประกอบทางเคมีในการสร้างโครงข่ายสามมิติของซิลิกาและกรรมวิธีการควบคุมการเปลี่ยนเฟสด้วยวิธีนี้มีผลให้ได้แอโรเจลชนิดยืดหยุ่นสูง โดยอัตราส่วนของเอทานอลต่อ MTES มีผลต่อความยืดหยุ่นของแอโรเจลสอดคล้องกับรายงานของคณะนักวิจัยอื่น (Yu, Wu, and Guo, 2014; Nadargi et al., 2009)



รูปที่ 5.4 แสดงแอลคอกเจลก่อนกระบวนการทำแห้ง (A) และแอโรเจลหลังกระบวนการทำแห้ง (B)



รูปที่ 5.5 ชุดอุปกรณ์การทำแห้งภายใต้สภาวะจุดวิกฤตโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์

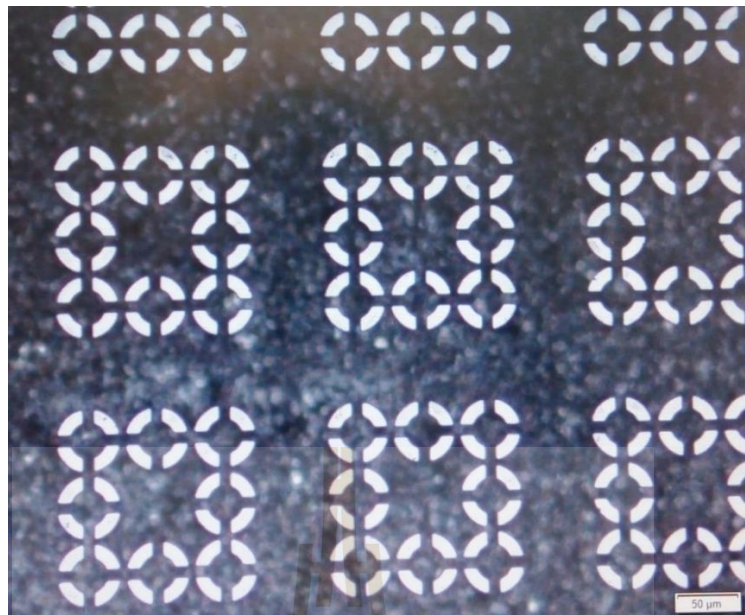


รูปที่ 5.6 ภาพถ่าย SEM ของแอโรเจลที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

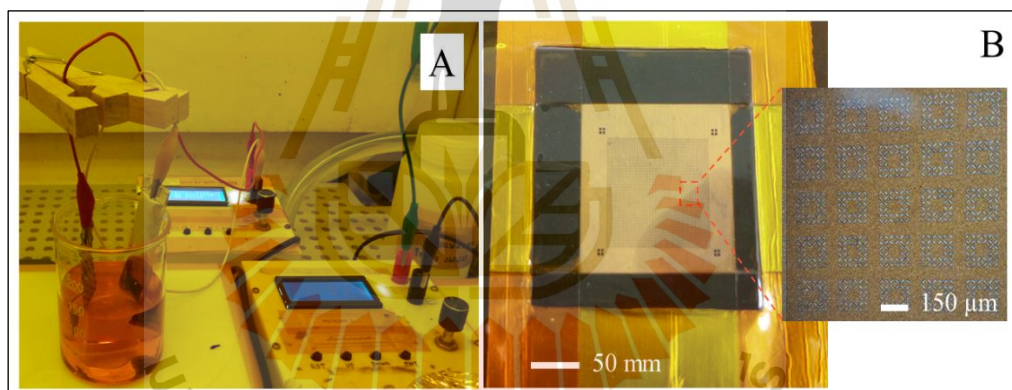
5.3.2 ผลการผลิตหน้ากากสร้างลวดลาย (Hard mask) สำหรับเคลือบเงินบนผิวแอโรเจล

การผลิตหน้ากากสร้างลวดลายจาก Nickel สำหรับเคลือบเงินซึ่งใช้เทคนิคการผลิตร่วมระหว่างเทคนิค UV lithography และ X-ray lithography เนื่องจากความสูงของเงินที่เคลือบบนแผ่น aerogel อยู่ในช่วง 50 nm ถึง 1000 nm ดังนั้นจึงต้องใช้หน้ากาก Nickel ที่มีความหนาอยู่ในระดับไมครอนจึงจะทำให้หน้ากากมีความแข็งแรง ไม่ฉีกขาด และบางจนเกินไป โดยขั้นตอนการผลิตใช้แผ่นแกรไฟต์รองรับ SU-8 ซึ่งเป็นสารไวแสง เป็นสารจำพวก epoxy หรือสารที่สามารถเกิด

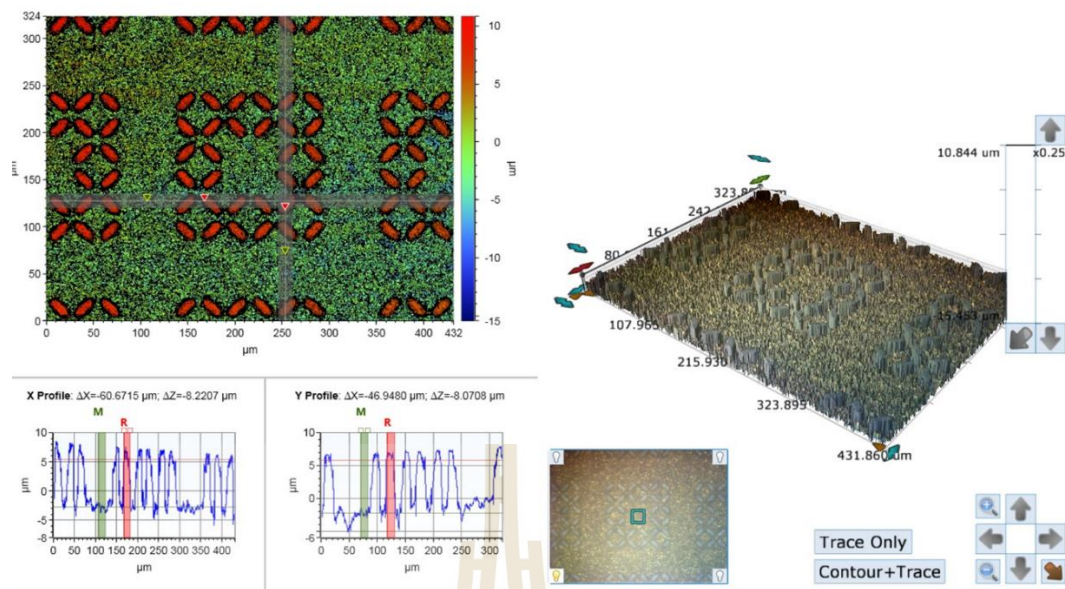
crosslinking เมื่อถูกฉายด้วยแสงในย่านคลื่น UV และ Visible สารไวแสงที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นชนิด negative photoresist ซึ่งเมื่อถูกฉายด้วยแสง UV จะเกิดการ crosslink ในกระบวนการ polymerization ส่งผลทำให้เกิดโครงข่ายของสารประกอบพอลิเมอร์มีผลทำให้คุณสมบัติการละลายเปลี่ยนไปซึ่งจะสามารถทนต่อการละลายได้ในสารละลาย developer และจากการออกแบบลวดลายที่ใช้สำหรับผลิตหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ โดยลักษณะลวดลายของสารไวแสงหลังจากผ่านกระบวนการฉายแสง UV สารไวแสงที่ถูกบังด้วยหน้ากากกันรังสี UV จะถูกล้างออกด้วยสาร developer ซึ่งจะเกิดลวดลายที่มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 5.7 และตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนดังกล่าวถูกนำมาผลิตหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ โดยถูกเคลือบด้วยโลหะทองด้วยกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Gold electroplating process) โดยมีความหนาของทองประมาณ $10\ \mu\text{m}$ เพื่อป้องกันไม่ให้รังสีเอกซเรย์ ไปสัมผัสกับสารไวแสงในส่วนที่ต้องการให้เกิดลวดลาย ที่กระแสไฟ $0.05\ \text{mA}$ เป็นเวลา 15 วัน ซึ่งกระบวนการชุบทองด้วยไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 5.8A และลักษณะของหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์แสดงดังรูปที่ 5.8B จากกระบวนการชุบทองซึ่งใช้กระแสไฟฟ้าค่อนข้างต่ำเพื่อควบคุมขนาดของโลหะทองให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนโดยส่งผลถึงความเรียบของพื้นผิวหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์ โดยลักษณะอนุภาคของโลหะทองมีขนาดใหญ่ซึ่งส่งผลต่อการบดบังลายของหน้ากากกันรังสีเอกซเรย์เมื่อใช้กระแสที่สูงกว่า $0.05\ \text{mA}$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ ค.6 ในภาคผนวก และกระแสที่น้อยกว่า $0.05\ \text{mA}$ ส่งผลให้ใช้เวลาสูงขึ้นในกระบวนการชุบทองเมื่อเทียบกับความหนาของทองที่เท่ากัน และความหนาของทองที่ใช้กันรังสี X ray มีค่าประมาณ $8-10\ \mu\text{m}$ แสดงดังรูปที่ 5.9 และสำหรับการทดลองนี้ใช้รังสีเอกซเรย์จากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยตัวอย่างที่ถูกเตรียมจากการกระบวนการรีดร้อนของสารไวแสงแบบแผ่นสำเร็จรูปขนาดความหนา $100\ \mu\text{m}$ บนแผ่นแกรไฟต์ และถูกฉายด้วยรังสีเอกซเรย์ที่พลังงาน $400,000-700,000\ \text{mJ/cm}^2$ ลักษณะตัวอย่างที่ผ่านการฉายด้วยรังสีเอกซเรย์ และล้างด้วยสาร developer แสดงดังรูปที่ 5.10 โดยมีค่าความสูงเทียบกับความกว้าง (Aspect ratio) ประมาณ 6-8 ในกรณีที่พลังงานจากการฉายแสงมีน้อยเกินไปส่งผลทำให้ลวดลายไม่สมบูรณ์หรือลวดลายที่มีลักษณะทรงกระบอกล้มเอียง ซึ่งแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ค.8 ค.9 และ ค.10 และกรณีพลังงานจากการฉายแสงมีมากเกินไปส่งผลทำให้สารไวแสงแข็งตัวเกินขอบเขตบริเวณที่ต้องการ ลวดลายมีรูปร่างใหญ่กว่าปกติ และติดกันเป็นพืด ซึ่งแสดงดังรูปที่ ค.5 ในภาคผนวก และตัวอย่างที่สมบูรณ์ถูกนำไปสร้างหน้ากากโลหะ Nickel ด้วยกระบวนการชุบโลหะนิคเกิลด้วยไฟฟ้า (Nickel electroplating process) โดยใช้กระแสอยู่ในช่วง $0.1-0.7\ \text{mA}$ ดังรูปที่ 5.11A โดยให้ความสูงของนิคเกิลเสมอความสูงของสารไวแสงเมื่อความหนาของโลหะนิคเกิลหนาประมาณ $100\ \mu\text{m}$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 5.11B และ 5.11C แกรไฟต์ที่เป็นฐานรองหน้ากานิคเกิลถูกกำจัดออกโดยการขัดด้วยกระดาษทราย และสารไวแสงที่เหลือค้างถูกกำจัดออกด้วยออกซิเจนพลาสมา และลักษณะของหน้ากาก Nickel ที่ได้ถูกแสดงดังรูป 5.12A และ 5.12B



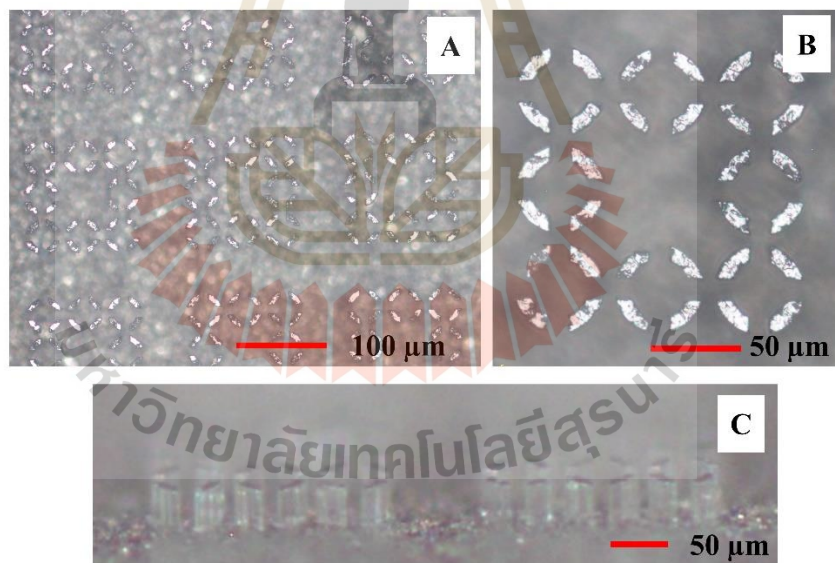
รูปที่ 5.7 ภาพถ่ายสวดลายหลังกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 20 เท่า



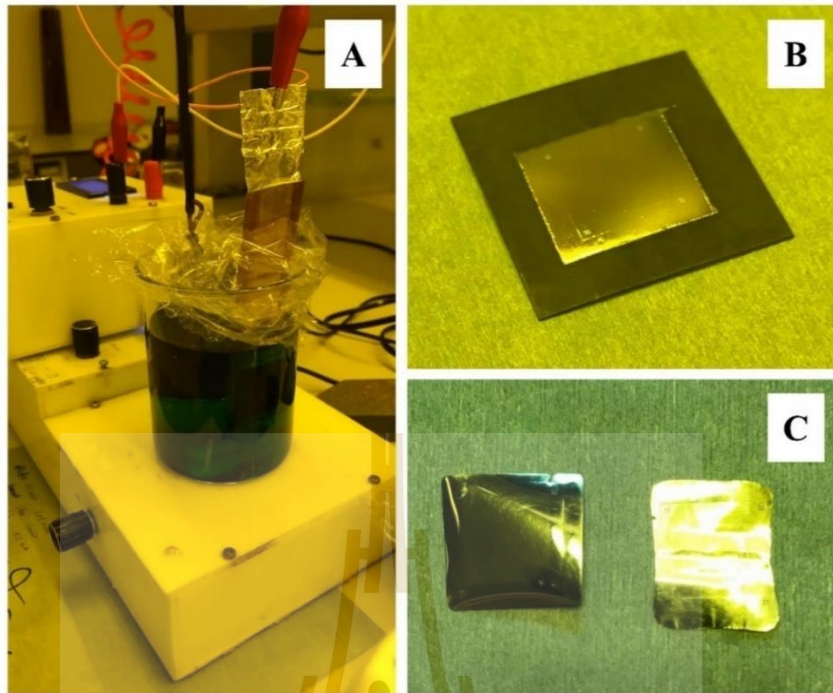
รูปที่ 5.8 กระบวนการชุบทองด้วยไฟฟ้า (A) และหน้ากากั้นรังสีเอกซเรย์ (B)



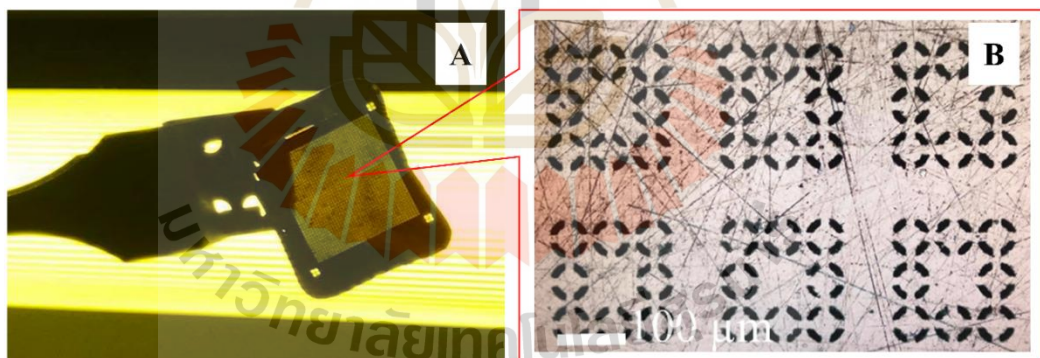
รูปที่ 5.9 ภาพถ่ายการวัดความหนาของทอผ้าคาร์บอนหน้ากากกันรังสี X ray ด้วยเครื่อง optical surface profiler



รูปที่ 5.10 ภาพถ่ายชิ้นงานหลังกระบวนการฉายรังสี X-ray ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่า (A) และ 20 เท่า (B และ C)



รูปที่ 5.11 แสดงภาพกระบวนการชุบโลหะนิกเกิลด้วยไฟฟ้า (A) และหน้ากากที่ผ่านการชุบโลหะแบบก่อนการกัด (B) และหลังการกัดด้วยกรดไฮดรอกซี (C)



รูปที่ 5.12 ภาพถ่ายของหน้ากากนิกเกิล (Nickel mask) ด้วยกล้องดิจิทัล (A) และภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 20 เท่า (B)

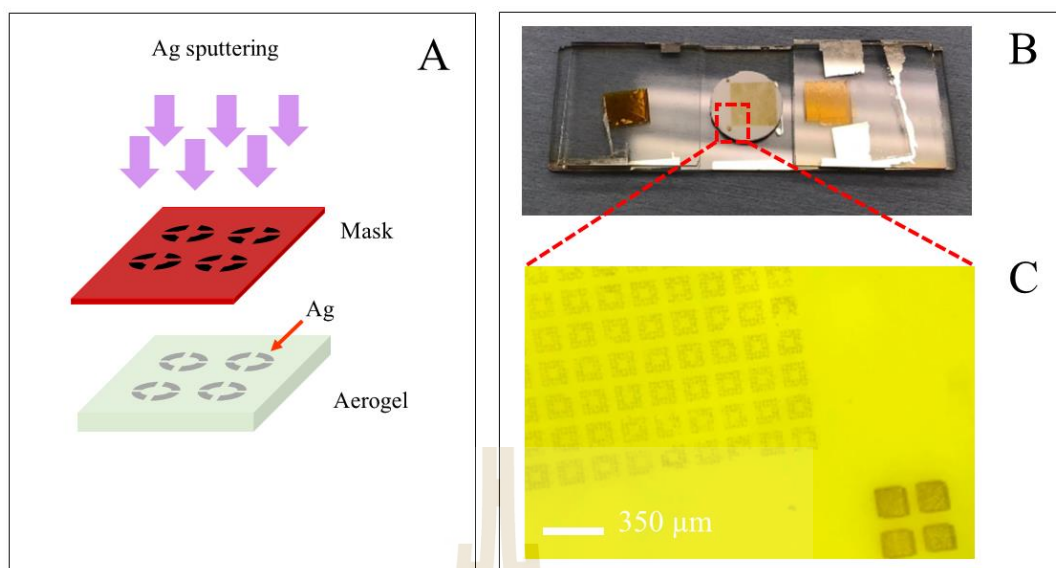
5.3.3 ผลการเคลือบโลหะเงินบนแผ่นแอโรเจล

แผ่นแอโรเจลที่ผ่านการเตรียมจากขั้นตอนที่ 5.2 ถูกนำไปเคลือบด้วยโลหะเงินโดยใช้หน้ากากนิกเกิลซึ่งมีขั้นตอนการเคลือบแสดงดังรูปที่ 5.14A ซึ่งหน้ากากนิกเกิลทำหน้าที่บังไอระเหยของโลหะเงินที่ไม่ต้องการโดยติดตั้งตัวอย่างอยู่เหนือถ้วยรองรับโลหะเงินจากนิกเกิลวางกั้นบนพื้นผิวของแอโรเจลและทำการเคลือบด้วยไอระเหยของโลหะเงินด้วยเครื่องเคลือบโลหะฟิล์มบางด้วยการระเหยไอในสุญญากาศแสดงดังรูปที่ 5.13A โดยลักษณะของตัวอย่างหลังเคลือบโลหะเงินแสดงดัง

รูปที่ 5.13B และสร้างสวดลายของโลหะเงินบนพื้นผิวของแอโรเจลซึ่งความสูงของโลหะเงินอยู่ระหว่าง 80-100 nm ลักษณะสวดลายที่เกิดขึ้นมีทั้งแบบสมบูรณ์และไม่สมบูรณ์เนื่องด้วยพื้นผิวของแอโรเจลไม่เรียบเนียนช่องว่างของรูพรุนอยู่ในช่วงขนาดไมโครเมตร และความหนาของสวดลายค่อนข้างบางในช่วงขนาดนาโนเมตรจึงทำให้ลักษณะสวดลายที่เกิดขึ้นมีส่วนที่สมบูรณ์และไม่สมบูรณ์แบบ เนื่องด้วยโดยส่วนใหญ่การทำ SERs ด้วยเทคนิค UV X-ray LIGA วัสดุฐานนิยมใช้วัสดุที่มีพื้นผิวเรียบ เช่น กระดาษ แผ่นซิลิคอนเวเฟอร์ (silicon wafer) หรือแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ เป็นต้น (Zakharova et al., 2018; Gustschin et al., 2021) และลักษณะทางกายภาพของวัสดุดังกล่าวไม่มีรูพรุน และไม่มีคุณสมบัติในการดูดซับสารที่มีสถานะเป็นแก๊ส ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แอโรเจลเพราะใช้สำหรับในการดูดซับสารที่มีสถานะเป็นแก๊ส แต่มีข้อเสียคือพื้นผิวของวัสดุอาจจะไม่เรียบพอสำหรับการขึ้นรูปสวดลายในช่วงขนาดนาโนเมตร และสามารถแก้ไขได้โดยศึกษาสัดส่วนผสมของสารตั้งต้นและส่วนผสมอื่นๆ สภาวะการขึ้นรูป หรือวิธีการขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์ที่มีพื้นผิวเรียบ ซึ่งวิธีแก้ไขดังกล่าวไม่ได้ศึกษาในงานวิจัยนี้ และโดยลักษณะของสวดลายแผ่น SERs แสดงดังรูปที่ 5.14B และ 5.14C แผ่น SERs ถูกนำไปทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยเครื่อง FT-Raman โดยนำแผ่น SERs วางในภาชนะปิดที่มีสาร 2AT โดยสารละลายที่เตรียมในความเข้มข้นต่างๆ ปริมาณ 3 ml นำไปใส่ในขวดขนาด 50 ml นำแผ่น SERs ใส่ในขวดเหนือสารละลาย วางไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เข้าสู่สภาวะสมดุล



รูปที่ 5.13 แสดงการเคลือบโลหะเงินบนแผ่นแอโรเจล (A) และขึ้นตัวตัวอย่างหลังกระบวนการเคลือบโลหะเงิน (B) ด้วยเครื่องเคลือบโลหะพิมล์บางด้วยการระเหยไอในสุญญากาศ



รูปที่ 5.14 แสดงกระบวนการเคลือบเงินบนแผ่นแอโรเจล (A) และภาพถ่ายแผ่น SERs (B) พร้อมลวดลายการเคลือบ silver pin บนพื้นผิวแอโรเจลที่กำลังขยาย 10 เท่า (C)

5.3.4 ผลการทดสอบความเป็นไปได้ของการใช้ aerogel based-SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหย 2AT

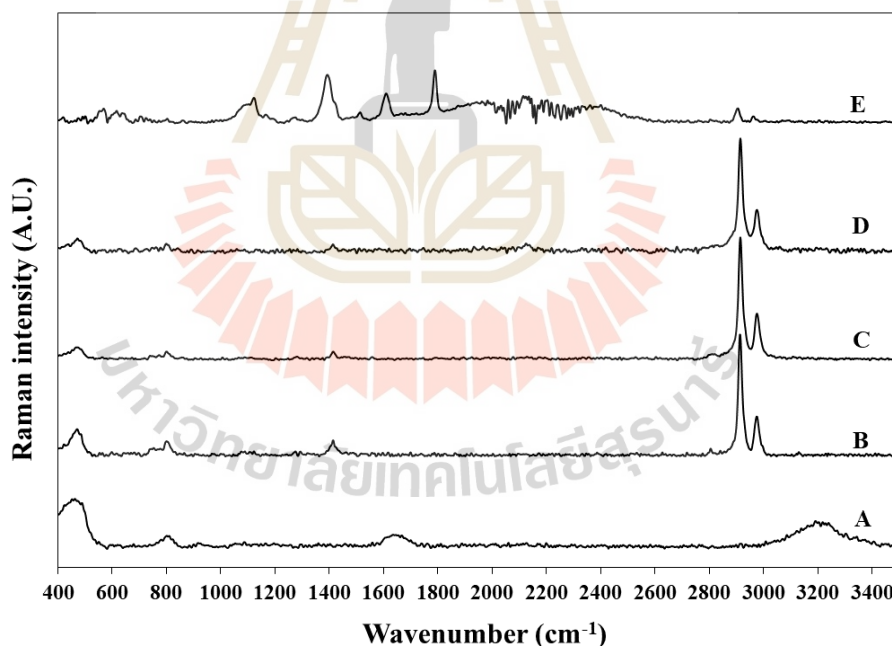
การทดสอบในส่วนนี้เพื่อประเมินความเป็นไปได้ของการใช้แผ่น SERs ที่ได้จากการสร้างรูปแบบและการจัดเรียงอนุภาคเงินบนพื้นผิวแอโรเจลในการใช้สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหยสารอินทรีย์ความเข้มข้นต่ำที่ได้ตั้งสมมติฐานไว้เบื้องต้น ผลการทดสอบในส่วนนี้จึงมีได้ประสงค์ให้ครอบคลุมการทดสอบประสิทธิภาพครบทุกมิติเพื่อการผลิตเชิงการค้า เนื่องด้วยแอโรเจลชนิดที่พัฒนาขึ้นในวิทยานิพนธ์นี้มีสมบัติเป็นสารดูดซับได้ดีเฉพาะบางโครงสร้างของสารประกอบเคมีที่มีค่าการละลายและการแพร่ได้ดีในแอโรเจลชนิดนี้ และด้วยข้อจำกัดเรื่อง LIGA เทคนิคซึ่งจำเป็นต้องขึ้นรูปอนุภาคเงินโดยปรับขยายขนาดขนาดอนุภาคเงินจากระดับนาโนเมตรเป็นไมโครเมตรโดยยังคงรูปแบบและการจัดเรียงอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวแอโรเจล แม้กระนั้นก็ตามผลการทดสอบเบื้องต้นยังคงนำไปสู่ข้อสรุปของงานวิจัยและพัฒนา SERs แบบใหม่สำหรับการตรวจวิเคราะห์ไอระเหยสารอินทรีย์

ในงานวิจัยนี้เลือกไอระเหยของ 2AT ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารหอมระเหยในข้าวหอมดอกมะลิ ไอระเหย 2AT ความเข้มข้นต่ำเตรียมได้จากสารละลาย 2AT เข้มข้น 500 ppm ผลการใช้ aerogel based-SERs แบบใหม่ในการเก็บตัวอย่างไอระเหย 2AT ภายใต้สภาวะความดันไออิ่มตัวที่อุณหภูมิ 60 °C ในระบบปิด เพื่อทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานด้วยเครื่อง FT-Raman มีชุดข้อมูลค่ารามานสเปกตรัมแสดงไว้ในรูปที่ 5.15

ผลการทดสอบการขยายสัญญาณรามานของแผ่นแอโรเจลเมื่อผ่านการดูดซับสาร 2AT ซึ่งแสดงดังรูปที่ 5.15D แสดงแถบการสั่นย่านรามานที่เลขคลื่น 470 798 1412 2914 และ 2976 cm^{-1} ซึ่งเลขคลื่นที่แถบความเข้มต่ำที่ 470 798 และ 1412 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของพันธะ Si-O-Si

S-S การเปลี่ยนรูปของหมู่ CH_3 หรือการบิดงอของหมู่ CH_2 ตามลำดับ (Budtri et al., 2021; Mansfield et al., 2016; Joy and Srinivasan, 2001) และเลขคลื่นที่แถบความถี่สูงที่ 2914 และ 2976 cm^{-1} บ่งชี้ถึง C-H stretching (Joy and Srinivasan, 2001) ซึ่งลักษณะของพีคที่ได้มีค่าความเข้มที่ต่ำมาก ๆ เมื่อเทียบกับการขยายสัญญาณรามานโดยใช้แผ่น SERs ซึ่งเป็นการยากต่อการจำแนกความสามารถในการขยายสัญญาณรามาน

ผลการทดสอบการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs เมื่อผ่านการดูดซับสาร 2AT ซึ่งรูปที่ 5.15E แสดงความสามารถในการขยายสัญญาณรามานในแถบการสั่นของแผ่น SERs กับสารละลาย 2AT ที่ความเข้มข้น 500 ppm และพีคของสารละลาย 2AT ถูกขยายสัญญาณรามานที่แถบความถี่สูงที่ 1122 1393 1609 และ 1790 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนของการสั่นใน ring stretching C-H stretching N-H bending และ C=O stretching ตามลำดับ และที่แถบความถี่ปานกลางที่ 616 636 1094 2906 และ 2963 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของพันธะ C-S C-S ring stretching C-H stretching และ C-H stretching ตามลำดับ และที่แถบความถี่ต่ำที่ 703 1194 1275 และ 1514 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นแบบสมมาตรของพันธะ C-S ring stretching C-N stretching ในส่วนประกอบของสารระเหย และการสั่นแบบสมมาตรของพันธะคู่ของ C=N ตามลำดับ (Budtri et al., 2021; Mansfield et al., 2016; Joy and Srinivasan, 2001)



รูปที่ 5.15 แสดงสเปกตรัมรามานของสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (A) แอโรเจล (B) แผ่น SERs (C) แอโรเจลกับสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (D) และ แผ่น SERs กับสารละลาย 2AT ความเข้มข้น 500 ppm (E)

จากผลการคำนวณค่า EF แสดงดังตารางที่ 5.1 พบว่าเมื่อคำนวณค่าเทียบกับความเข้มข้นสัญญาณรามานของสารละลาย 2AT เข้มข้น 500 ppm ที่แถบการสั่นเลขคลื่น 616 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 3.19×10^{15} แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1393 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 1.13×10^{16} แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1514 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 1.76×10^{15} และแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1790 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 5.54×10^{15} และเมื่อเทียบประสิทธิภาพของ SERs จากตัวชี้วัดค่า EF จะเห็นได้ว่าที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1393 cm^{-1} ให้ค่า EF สูงถึง 1.13×10^{16} จากการรายงานของงานวิจัยต่างๆ พบว่าการขยายสัญญาณรามานที่มีค่า EF ที่อยู่ในช่วง 10^4 - 10^8 ใช้ SERs ร่วมกับสสารที่มีสถานะเป็นของแข็งและของเหลว (Le Ru et al., 2007; An et al., 2016; Huang, Sou, and Hung, 2016) ซึ่งต่างจากงานวิจัยนี้ที่ใช้สสารที่อยู่ในสถานะเป็นแก๊ส และจากการรายงานของ Zhang และคณะ (2014) มีค่า EF ประมาณ 10^3 และสูงถึง 10^6 เมื่ออยู่บริเวณระหว่างอนุภาคของโลหะขนาดนาโนซึ่งจะเกิด hot spot โดยอิทธิพลของความเข้มสนามไฟฟ้าที่มากที่สุด (Zhang et al., 2014; Large et al., 2010; Wustholz et al., 2010)

ตารางที่ 5.1 แสดงค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF)

Wavenumber (cm^{-1})	Enhancement Factor
616	3.19×10^{15}
1393	1.13×10^{16}
1514	1.76×10^{15}
1790	5.54×10^{15}

5.4 สรุปผลการทดลอง

การผลิตแผ่น SERs ในการทดลองนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกทำการผลิต แอโรเจลเป็นสาร substrate ซึ่งใช้ MTES เป็นสารตั้งต้น และผ่านการทำแห้งด้วยกระบวนการ SCCO_2 ซึ่งลักษณะปรากฏเป็นสีขาว มีความยืดหยุ่น และมีรูพรุนขนาดไมโครเมตร ขั้นตอนที่สองทำการสร้างลวดลายของ SERs โดยการสร้างหน้ากาก nickel ด้วยกระบวนการ UV และ X-ray LIGA สำหรับเคลือบโลหะเงินบนพื้นผิวของแอโรเจล โดยมีค่า Aspect ratio อยู่ในช่วง 6-8 นำแผ่น SERs ทดสอบการขยายสัญญาณรามานของสาร 2AT พบว่าแผ่น SERs สามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่ความเข้มข้นต่ำสุด 500 ppm ที่แถบเลขคลื่นรามาน 616 cm^{-1} 1393 cm^{-1} 1514 cm^{-1} และ 1790 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงของพันธะ C-S C-H stretching การสั่นแบบสมมาตรของพันธะคู่ของ C=N และ C=O stretching และค่า EF จากการคำนวณพบว่ามีค่ามากที่สุดถึง 1.13×10^{16} ที่แถบเลขคลื่น 1393 cm^{-1} และมีค่าต่ำที่สุดคือ 1.76×10^{15} ที่แถบเลขคลื่น 1541 cm^{-1}

5.5 เอกสารอ้างอิง

- An, N. T. T., Dao, D. Q., Huy, B. T., & Tran, H. N. (2016). Surface enhanced Raman scattering of melamine on silver substrate: An experimental and DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *169*, 230-237.
- Backer, E. W., Ehrfeld, W., Münchmeyer, D., Betz, H., Heuberger, A., Pongratz, S., Glashauser, W., Michel, H. J., & Siemens, R. (1982). Production of separation-nozzle systems for uranium enrichment by a combination of X-ray lithography and galvanoplastics, *Naturwissenschaften*, *69*(11), 520-523.
- Bargatin, I., Myer†, E. B., Aldridge, J. S., Marcoux, C., Briancaeu, P., Duraffourg, L., Colinet, E., Hentz, S., Andreucci, P., & Roukes, M. L. (2012). Large-Scale Integration of Nanoelectromechanical Systems for Gas Sensing Applications. *Nano Letters*, *12*, 1269-1274.
- Bhagat, S. D., Oh, C., Kim, Y., Ahn, Y., & Yeo, J. (2007). Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying, *Microporous and Mesoporous Materials*, *100*, 350-355.
- Blagoi, G., Keller, S., Johansson, A., Boisen, A., & Dufva, M. (2008). Functionalization of SU-8 photoresist surfaces with IgG proteins. *Applied Surface Science*, *255*(5), 2896-2902.
- Budtri, N., Khongman, S., Klinsuk, J., Aekram, S., Sunongbua, P., Somphong, C., & Lertsiriyothin, W. (2021). Ag nanoparticle-coated zeolite as surface enhanced Raman scattering substrate for 2-acetyl-2-thiazoline detection. *Suranaree Journal of Science and Technology*, *28*, 010081-010087.
- Gustschin, A., Riedel, M., Taphorn, K., Petrich, C., Noichl, W., Gottwald, W., Busse, M., Francis, S., Beckmann, F., Hammel, J., Moosmann, J., Thibault, P., & Herzen, J. (2021). High resolution and sensitivity bi-directional x-ray phase contrast imaging using 2D Talbot array illuminators. *Optica*, *8*, 1588-1595.
- Huang, G. G., Sou, N., & Hung, M. (2016). Surface-enhanced Raman scattering studies of the reduction of *p*-nitroaniline catalyzed by a nanonized Ag porous-glass hybrid composite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *166*, 8-14.
- Jasulaneca, L., Livshits, A. I., Meija, R., Kosmaca, J., Sondors, R., Ramma, M. M., Jevdokimovs, D., Prikulis, J., & Erts, D., (2021). Fabrication and Characterization of Double- and Single-Clamped CuO Nanowire Based Nanoelectromechanical Switches. *Nanomaterials*, *11*(1), 1-13.

- Joy, V. T., & Srinivasan, T. K. K. (2001). Ft-SERS studies on 1,3-thiazolidine-2-thione, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2-thiouracil adsorbed on chemically deposited silver films. *Journal of Raman Spectroscopy*, *32*, 785-793.
- Large, N., Abb, M., Aizpurua, J., & Muskens, O. L. (2010). Photoconductively loaded plasmonic nanoantenna as building block for ultracompact optical switches. *Nano Letters*, *10*, 1741-1746.
- Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M., & Etchegoin, P. G. (2007). Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 13794-13803.
- Mansfield, E. D. H., de la Rosa, V. R., Kowalczyk, R. M., Grillo, I., Hoogenboom, R., Sillence, K., Hole, P., Williams, A. C., & Khutoryanskiy, V. V. (2016). Side chain variations radically alter the diffusion of poly(2-alkyl-2-oxazoline) functionalised nanoparticles through a mucosal barrier. *Biomaterials Science*, *4*, 1318-1327.
- Nakanishi, Y., Nakashima, Y., Fujiwara, Y., Komohara, Y., Hino, K., Miura, H., & Higaki, H. (2020). Microfluidic Device used for the Secretion of Inflammatory Cytokines from Human Monocyte-Derived Macrophages Stimulated by Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Particles. *Biotribology*, *23*, 100137-100145.
- Syms, R. R. A., Liu, D., & Ahmad, M. M. (2017). Nanostructured 2D cellular materials in silicon by sidewall transfer lithography NEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, *27*, 075003.
- Wustholz, K. L., Henry, A. I., McMahon, J. M., Freeman, R. G., Valley, N., Piotti, M. E., Natan, M. J., Schatz, G. C. & Duynes, R. P. V. (2010). Structure-activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(31), 10903-10910.
- Yu, Y., Wu, X., & Guo, D. (2014). Preparation of flexible, hydrophobic, and oleophilic silica aerogels based on a methyltriethoxysilane precursor, *Journal of Materials Science*, *49*, 7715-7722.
- Zakharova, M., Vlnieska, V., Börner, M., Rolo, T., Mohr, J., & Kunka, D. (2018). Development and characterization of two-dimensional gratings for single-shot X-ray phase-contrast imaging. *Applied Sciences*, *8*, 468-482.
- Zhang, J., Tan, K. L., Hong, G. D., Yang, L. J., & Gong, H. Q. (2001a). Polymerization optimization of SU-8 photoresist and its applications in microfluidic systems and MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, *11*(1), 20-26.
- Zhang, J., Tan, K. L., & Gong, H. Q. (2001b). Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). *Polymer Testing*, *20*(6), 693-701.

Zhang, X., Du, A., Zhu, H., Jia, J., Wang, J., & Ke, x. (2014). Surface plasmon-enhanced zeolite catalysis under light irradiation and its correlation with molecular polarity of reactants. *Chemical Communications*, 50, 13893-13895



บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

ผลงานวิจัยเรื่องการพัฒนาสารขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนวัสดุดูดซับ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาการสร้าง SERs จากแอโรเจลและซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นวัสดุโครงสร้างพื้นฐาน ศึกษาคุณสมบัติและลักษณะจำเพาะของพื้นผิว SERs ที่มีผลต่อการทดสอบของสารระเหยอินทรีย์ และการประยุกต์ใช้แผ่น SERs ร่วมกับเทคนิค Fourier transform Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หาสารระเหยอินทรีย์ให้ได้ข้อมูลเชิงคุณภาพ โดยมีขอบเขตในการศึกษากรรมวิธีการพัฒนา SERs แบบใหม่โดยใช้วัสดุดูดซับสองประเภทเป็นโครงสร้างพื้นฐานคือ แอโรเจล และซีโอไลต์สังเคราะห์ เทคนิควิจัยที่ประยุกต์ใช้เป็นการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของวัสดุดูดซับให้เป็น plasmonic substrates สามารถทำได้ด้วยเทคนิคการเคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนบนพื้นผิวหรือภายในโครงสร้างของวัสดุดูดซับและผลงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ดังนี้

6.1 งานพัฒนาการสร้าง SERs จากซีโอไลต์สังเคราะห์และแอโรเจลเป็นวัสดุโครงสร้างพื้นฐาน

6.1.1 ซีโอไลต์สังเคราะห์สำหรับวัสดุโครงสร้างพื้นฐานเพื่อผลิตเป็นแผ่น SERs โดยใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ชนิด Y type ที่เคลือบอนุภาคเงินขนาดนาโนด้วยวิธีของ Stöber ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 4.09-14.76 nm และยังมีกระจายครอบคลุมทั่วพื้นผิวของซีโอไลต์อย่างสม่ำเสมอ Y-Type มีการกระจายของอนุภาคเงินครอบคลุมคิดเป็นร้อยละ 4.54 อนุภาคเงินขนาดนาโนถูกยืนยันการมีอยู่จากสเปกตรัมของ EDX และ XRD แผ่น SERs ที่ถูกผลิตขึ้นถูกพัฒนาปรับปรุงพื้นผิวของแผ่น SERs โดยการนำไปจัดปฏิกิริยาออกซิเจนจากพื้นผิวของ SERs โดยการเผาและการทำพลาสมา เพื่อลดการรบกวนการเกิดปรากฏการณ์พลาโมนิก

6.1.2 แอโรเจลสำหรับวัสดุโครงสร้างพื้นฐานเพื่อผลิตเป็นแผ่น SERs โดยการผลิตแผ่น SERs โดยใช้สาร MTES เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาด้วยเทคโนโลยี sol gel สร้างเป็น substrate และผ่านการทำแห้งด้วยกระบวน SCCO_2 ซึ่งลักษณะปรากฏเป็นสีขาว มีความยืดหยุ่น และมีรูพรุนขนาดไมโครเมตร และสร้างรูปแบบของแผ่น SERs โดยการเคลือบโลหะเงินบนพื้นผิวของแอโรเจลด้วยหน้ากาก nickel ที่ผลิตด้วยกระบวนการ UV และ X-ray LIGA

6.2 งานประยุกต์ใช้เป็นการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของวัสดุดูดซับให้เป็น plasmonic substrates ร่วมกับเทคนิค Fourier transform Raman spectroscopy

6.2.1 ความสามารถในการขยายสัญญาณรามานจากแผ่น SERs ที่ผลิตจากซีโอไลต์ พบว่าแผ่น SERs สามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่ความเข้มข้นต่ำสุด 100 ppm ที่แถบเลขคลื่น

รามาน 792 และ 1637 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึง การเปลี่ยนรูปของพันธะ C-H ใน benzenes rings และ N-H หรือ NH_2 ใน primary amides และค่าความเข้มสัญญาณรามานของแผ่น SERs มีค่าเท่ากับ 4.32×10^{14} แถบการสั่นที่เลขคลื่น 1637 cm^{-1}

6.2.2 ความสามารถในการขยายสัญญาณรามานจากแผ่น SERs ที่ผลิตจากแอร์เจล พบว่าแผ่น SERs สามารถขยายสัญญาณรามานของ 2AT ที่ความเข้มข้นต่ำสุด 500 ppm ที่แถบเลขคลื่นรามาน $616\ 1393\ 1514$ และ 1790 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึง การเปลี่ยนรูปของพันธะ C-S C-H stretching การสั่นแบบสมมาตรของพันธะคู่ของ C=N และ C=O stretching และค่า EF จากการคำนวณพบว่ามีความมากที่สุดถึง 1.13×10^{16} ที่แถบเลขคลื่น 1393 cm^{-1} และมีค่าต่ำที่สุดคือ 1.76×10^{15} ที่แถบเลขคลื่น 1541 cm^{-1}

แผ่น SERs ที่สามารถผลิตได้จากวัสดุดูดซับทั้งสองชนิดถือเป็น SERs แบบใหม่ หรือเป็น Solid-state innovative SERs ที่ใช้สำหรับสารระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยใช้คุณสมบัติของวัสดุดูดซับในการเพิ่มปริมาณของสารและลดการเคลื่อนที่ของสารระเหยเพื่อเพิ่มโอกาสของสารระเหยให้สัมผัสกับลำแสงเลเซอร์มากขึ้นขณะทำการทดสอบ และคุณสมบัติของโลหะเงินขนาดนาโนที่เหนี่ยวนำให้เกิดสนามไฟฟ้าส่งผลทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้ากระจายทั่วแผ่น SERs โดยความเข้มข้นของสารระเหยเหนือสารละลาย 2AT เท่ากับ 1.90 ppm (สารละลาย 100 ppm) และ 9.49 ppm (สารละลาย 500 ppm)

6.3 ศึกษาการออกแบบรูปแบบและการจัดเรียงของอนุภาคโลหะเงินที่มีอิทธิพลต่อสนามไฟฟ้าโดยการจำลองด้วยวิธี FDTD

การสร้างรูปแบบและการจัดเรียงของโลหะเงินบนแผ่น Substrate ถูกออกแบบและจำลองด้วยวิธี FDTD โดยรูปแบบมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลางอยู่บนพื้นผิวของ SiO_2 และถูกจำลองสนามไฟฟ้าด้วยโปรแกรม CST ที่ความถี่ 281 THz ในโหมด Time domain และ Frequency domain พบว่าความเข้ากันได้ของความถี่ และลดทลาย SERs บ่งชี้ได้จากค่า S_{11} ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ -19.17 dB ที่ความสูงของอนุภาคเงิน 5 nm และระยะห่างระหว่างอนุภาคเงินขนาด 5 nm และสนามไฟฟ้ามีการกระจายตัวมากที่สุดบริเวณเหลี่ยม มุม และขอบของอนุภาคเงินซึ่งเมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคเงินมากขึ้นส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าลดลง พบว่าค่าสนามไฟฟ้ามีความเข้มสูงสุดมีค่าเท่ากับ 313.6 V/m ค่าการขยายสนามที่สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 319.50 ค่า EF สูงที่สุดเท่ากับ 7.67×10^5 และค่า Scattering Power มีค่าอยู่ในช่วง $0-0.14\text{ V.A/m}^2$

6.4 ข้อเสนอแนะ

6.4.1 การทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs ในสารระเหยที่อยู่ในรูปของสารละลาย 2AT ที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดในการทดลองนี้คือ 100 ppm ซึ่งให้ค่า EF ของแผ่น SERs สูงถึง 4.32×10^{14} การทดสอบความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs สามารถศึกษาในสารระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 100 ppm

6.4.2 สารระเหยอินทรีย์ที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของแผ่น SERs ในกลุ่มอะโรมาติก เช่น 2-Acetyl-1-pyrroline (2AP) เป็นต้น และกลุ่มอะลิฟาติก เช่น เอ

ทีลีน (ethylene) และ เฮกซานอล (Hexanol) และทดสอบความเข้มข้นของสารละลายที่ระเหยอยู่ในสถานะแก๊สเหนือของเหลวในภาชนะปิดโดยใช้วิธีมาตรฐานคือ gas chromatography และสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Standard curve)

6.4.4 การผลิตแผ่น SERs จากซีโอไลต์ในการทดลองนี้สามารถพัฒนาพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยวิธีทางเคมีวิธีเดียวเนื่องจากลักษณะของซีโอไลต์เป็นอนุภาคที่แยกกันอย่างอิสระโดยนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยการอัดผ่านไฮดรอลิกแรงดันสูง แต่ยังไม่แข็งแรงมากพอต่อการพัฒนาพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยวิธีลิโทกราฟี ดังนั้นสามารถแก้ปัญหาได้โดยการฝังซีโอไลต์แทรกในส่วนของ silica gel โดยใช้เทคนิค sol-gel เพื่อให้แผ่นตัวอย่าง SERs มีความแข็งแรง ทนต่อสารเคมี และคงคุณสมบัติของการเป็นตัวดูดซับสาร

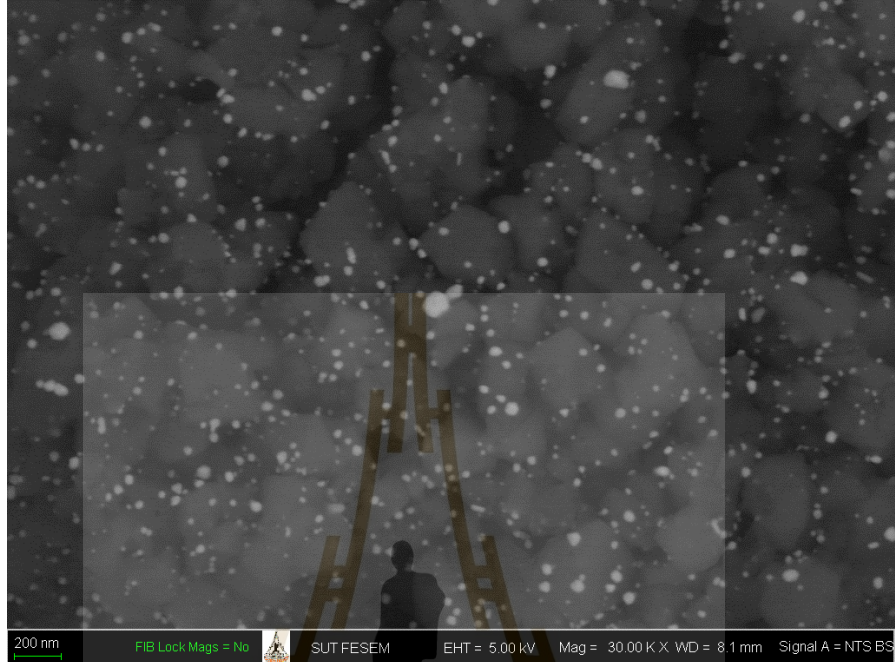
6.4.5 การผลิตแผ่น SERs จากแอร์เจลในการทดลองนี้ทำการเคลือบด้วยวิธีลิโทกราฟี โดยใช้รูปแบบและขนาดของอนุภาคเงินในช่วงไมโครเมตร ซึ่งยืนยันว่าสามารถขยายสัญญาณรามานได้ และเนื่องด้วยลักษณะพื้นผิวรูพรุนของแอร์เจลมีขนาดอยู่ในช่วงไมโครเมตรซึ่งอาจจะทำการทดลองโดยการเคลือบโลหะเงินโดยตรงโดยไม่ผ่านหน้ากากสร้างลวดลายเพื่อทดสอบตามสมมติฐาน และชนิดของโลหะอาจจะทดลองโดยใช้โลหะในหมู่ทรานซิชันชนิดอื่น เช่น ทอง และแพลตินัม เป็นต้น เพื่อเปรียบเทียบผลของความสามารถในการขยายสัญญาณรามานของ SERs





ภาคผนวก ก

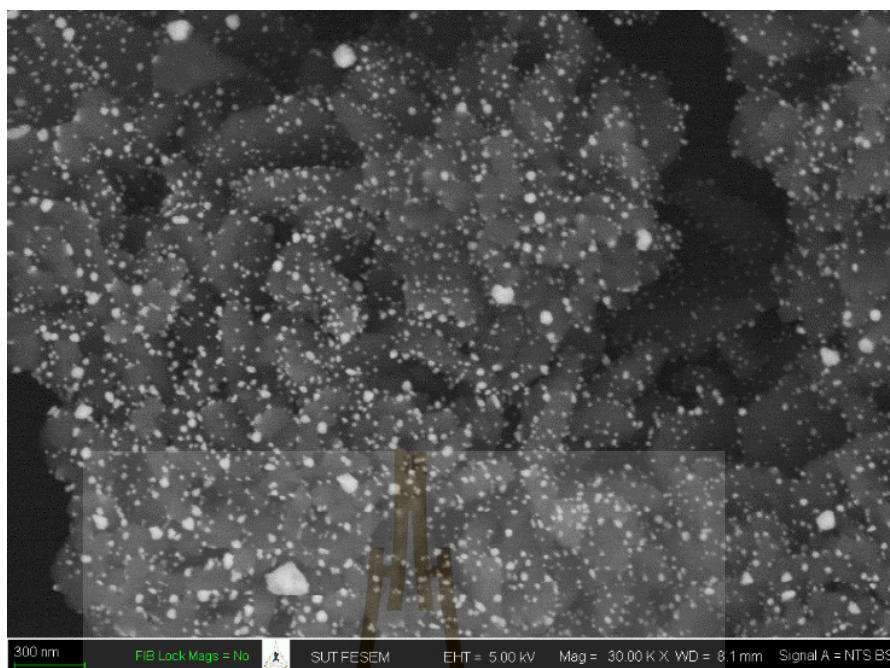
การวัดขนาดและจำนวนอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโน



รูปที่ ก.1 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไซด์ชนิด Y Type ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า



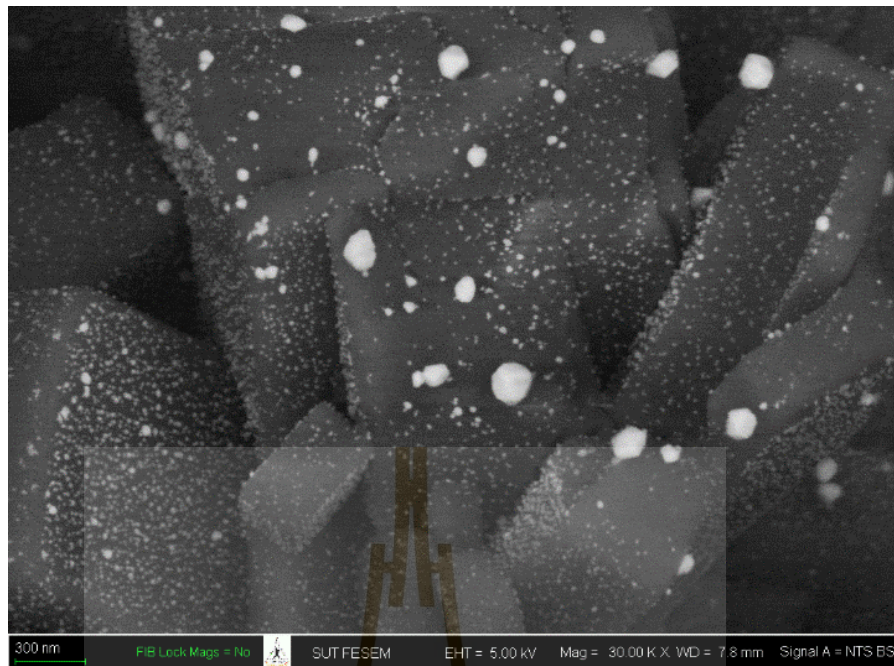
รูปที่ ก.2 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไซด์ชนิด Y Type



รูปที่ ก.3 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด Mordenite ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า



รูปที่ ก.4 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไลต์ชนิด Mordenite



รูปที่ ก.5 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า



รูปที่ ก.6 ภาพถ่ายการประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5



ภาคผนวก ข

การคำนวณค่ากำลังในการขยายสัญญาธรรมาน (Enhancement Factor, EF) และการคำนวณความเข้มข้นของสาร 2AT

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามาน (Enhancement Factor, EF)

การคำนวณค่ากำลังในการขยายสัญญาณรามานของ SERs ซึ่งประยุกต์ใช้สมการการคำนวณจากการรายในกายนวิจัย (Hardiansyah et al., 2015; Le Ru et al., 2007; Nam et al., 2016; Stiles et al., 2008; Yue et al., 2017) ดังแสดงในสมการที่ ข.1

$$EF = \frac{I_{SERs} / n_{SERs}}{I_{Raman} / n_{Raman}} \quad (\text{ข.1})$$

การคำนวณค่า n_{SERs} โดยสามารถคำนวณด้วยสูตร ข.2 ซึ่งเป็นสัดส่วนของค่าพื้นที่ผิวทั้งหมดของอนุภาคเงินขนาดนาโนในบริเวณพื้นที่เลเซอร์ ($A_{plasmonic}$) กับผลรวมของสัดส่วนโมลคูณกับพื้นที่ผิวของ 2AT และไอน้ำ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.00 ซึ่งคำนวณได้จากตัวแปรและสมการดังนี้ $A_{plasmonic}$ มีค่าเท่ากับ $2.9 \times 10^9 \text{ nm}^2$ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ ข.3 พื้นที่ผิวของเลเซอร์ (A_{laser}) เท่ากับ $3.27 \times 10^{10} \text{ nm}^2$ โดยคำนวณได้จากสมการที่ ข.4 โดยเส้นผ่าศูนย์กลางของเลเซอร์จากเครื่อง FT-Raman เท่ากับ $1.02 \times 10^5 \text{ nm}$ รัศมีเฉลี่ยของอนุภาคโลหะเงินขนาดนาโนบนแผ่น SERs เท่ากับ 14.76 nm จำนวนอนุภาคขนาดนาโนในพื้นที่ผิวของเลเซอร์ (n_{AgNPs}) เท่ากับ 1.91×10^8 คำนวณได้จากสมการที่ ข.5 พื้นที่ของแต่ละอนุภาคขนาดนาโน ($A_{AgNPcrosssection}$) สามารถคำนวณได้จากสมการ ข.6 พื้นที่ผิวของอนุภาคขนาดนาโน (A_{AgNP}) เท่ากับ $3.42 \times 10^2 \text{ nm}^2$ สามารถคำนวณได้จากสมการ ข.7

$$n_{SERs} = \frac{A_{plasmonic}}{(y_{2AT} \times A_{2AT}) + (y_{H_2O} \times A_{H_2O})} \quad (\text{ข.2})$$

$$A_{plasmonic} = n_{AgNPs} A_{AgNP} \quad (\text{ข.3})$$

$$A_{laser} = \pi r_{laser}^2 \quad (\text{ข.4})$$

$$n_{AgNPs} = A_{laser} / A_{AgNPcrosssection} \quad (\text{ข.5})$$

$$A_{AgNPcrosssection} = \pi r_{AgNP}^2 \quad (\text{ข.6})$$

$$A_{AgNP} = \frac{1}{2} \times 4\pi r_{AgNP}^2 \quad (\text{ข.7})$$

จำนวนโมลของ 2AT และไอน้ำอิมมัตว์มีค่าเท่ากับ $7.09 \times 10^{-18} \text{ mol}$ และ $1.24 \times 10^{-4} \text{ mol}$ คำนวณค่าสัดส่วนโมลของ 2AT (y_{2AT}) และไอน้ำอิมมัตว์ (y_{H_2O}) มีค่าเท่ากับ 5.71×10^{-14} และ 1.00 ตามลำดับ และนำไปคำนวณโดยการคูณกับพื้นที่ของอนุภาคเงินที่ 2AT (A_{2AT}) และไอน้ำอิมมัตว์ (A_{H_2O}) สัมผัสในบริเวณพื้นที่เลเซอร์ ซึ่งเท่ากับ $1.48 \times 10^9 \text{ nm}^2$

สำหรับตัวอย่างการทดลองสสารด้วยเครื่อง FT-Raman ซึ่งการคำนวณค่า n_{Raman} ดังสมการที่ ข.8 มีค่าเท่ากับ 1.78×10^{14} ซึ่ง N_A คือ ค่าคงที่ Avogadro เท่ากับ 6.02×10^{23} โดยมีปัจจัยในการคำนวณคือ ปริมาณที่มีประสิทธิภาพของ 2AT (v_{2AT}) เท่ากับ $3.82 \times 10^{17} \text{ nm}^3$ โดยเป็นผลจากปริมาณของแสงเลเซอร์ที่มีความเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ $204 \text{ }\mu\text{m}$ และความสูงของลำแสงเท่ากับ $1.17 \times 10^7 \text{ nm}$ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ ข.9 จำนวนโมลของ 2AT (น้ำหนักโมเลกุล (MW_{2AT}) เท่ากับ 129.177 g/mol) ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณประสิทธิภาพของ 2AT ในลำแสงเลเซอร์ (v_{2AT}) ที่ความเข้มข้น 100 ppm (c_{2AT}) ในปริมาตรของ 2AT ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ ข.10

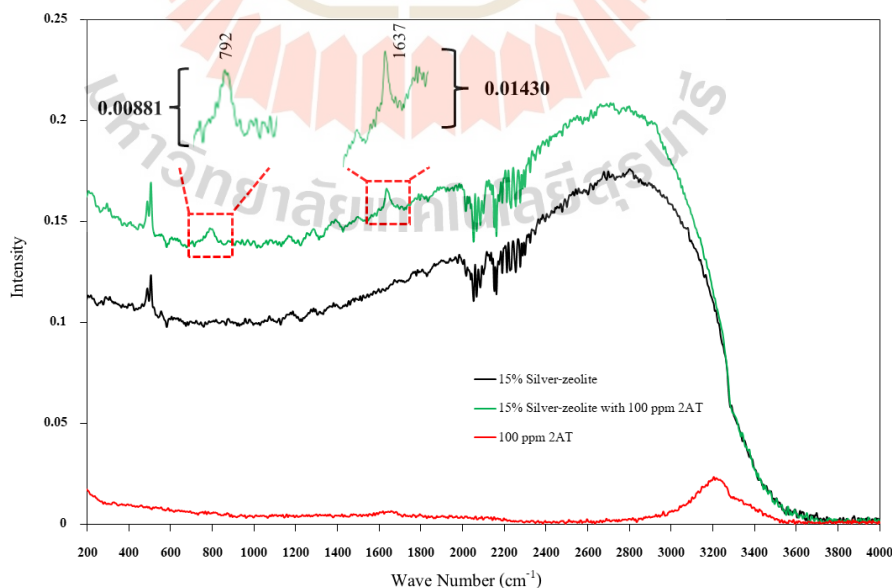
$$n_{Raman} = N_A n_{2AT} \quad (\text{ข.8})$$

$$v_{2AT} = \pi r_{laser}^2 h \quad (\text{ข.9})$$

$$n_{2AT} = \frac{v_{2AT} c_{2AT}}{MW_{2AT}} \quad (\text{ข.10})$$

การคำนวณค่า EF จากสมการที่ ข.1 ที่เลขคลื่น 792 และ 1637 cm^{-1} เท่ากับ โดยอ้างอิงจากรูปที่ ข.1 ซึ่งค่า I_{SERS} และ I_{Raman} ที่เลขคลื่น 792 cm^{-1} เท่ากับ 0.00881 และ 0.00236 ตามลำดับ และที่เลขคลื่น 1633 cm^{-1} เท่ากับ 0.01430 และ 0.00295 ตามลำดับ

$$EF_{1637} = \frac{0.01430 / 2.00}{0.00295 / 1.78 \times 10^{14}} = 2.71 \times 10^{14}$$



รูปที่ ข.1 ภาพแสดงการหาค่า I_{SERS} และ I_{Raman} ที่เลขคลื่น 770 และ 1633 cm^{-1} ของแผ่น SERS และสาร 2AT

การคำนวณความเข้มข้นสารระเหย 2-Acetyl-2-thiazoline (2AT)

สารละลาย 2AT ถูกนำมาคำนวณความเข้มข้นของสารระเหยที่ระเหยเหนือสารละลายในภาชนะปิดปริมาตร 100 ml โดยปริมาณของสารละลาย 2AT เท่ากับ 3 ml และปริมาตร headspace เท่ากับ 97 ml ซึ่งจำนวนโมลที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 2.32×10^{-6} mol และจำนวนโมลของน้ำในปริมาตร 3 ml เท่ากับ 0.167 mol นำจำนวนโมลที่ได้ทั้ง 2 ค่าคำนวณสัดส่วนโมลของ 2AT ได้เท่ากับ 1.39×10^{-5} หรือ 13.94 ppm by mol ดังตารางที่ ข.1 และคำนวณหาความเข้มข้นของสารระเหยในภาชนะปิด โดยประเมินจากค่าสัดส่วนโมลดังสมการที่ ข.11 ซึ่งค่าประเมินสูงที่สุดของสัดส่วนโมล y_{2AT} ที่ได้จากการคำนวณน้อยกว่า 12.41 คำนวณจำนวนโมลของ 2AT ในอากาศปริมาตร 97 ml เท่ากับ 1.15×10^{-6} mol จากสมการ ข.12 และ ข.13 คำนวณความดันไอของ 2AT เท่า 2.4587 Pa หรือ 0.0184 mmHg

$$k = y_{2AT} \cdot x_{2AT} \quad (\text{ข.11})$$

$$n_{2AT \text{ in Air}} = y_{2AT} \cdot m_{air} \quad (\text{ข.12})$$

$$m_{air} = \frac{PV}{RT} \times MW_{air} \quad (\text{ข.13})$$

ความเข้มข้นสารระเหย 2AT เหนือของสารละลายของเหลวมีค่าเท่ากับ 1.8973 ppm โดยคำนวณจากสมการที่ ข.14 และ ข.15

$$m_{2AT} = n_{2AT \text{ in Air}} \cdot MW_{2AT} \quad (\text{ข.14})$$

$$C_{2AT} = m_{2AT} / V_{air} \quad (\text{ข.15})$$

ตารางที่ ข.1 แสดงค่าตัวแปรสำหรับการประเมินความดันไอของ 2AT

k	y_{2AT}	y_{2AT} (ppm by mol)	Est. required n_{2AT} in air 97 ml (mol)	Est. pressure of 2AT (Pa)	(mmHg)
10.00	1.39×10^{-4}	139.39	1.30×10^{-5}	27.6259	0.2072
2.00	2.79×10^{-5}	27.88	2.58×10^{-6}	5.5252	0.0414
1.80	2.51×10^{-5}	25.09	2.32×10^{-6}	4.9727	0.0373
1.00	1.39×10^{-5}	13.94	1.30×10^{-6}	2.7626	0.0207
0.90	1.25×10^{-5}	12.55	1.16×10^{-6}	2.4863	0.0186
0.89	1.24×10^{-5}	12.41	1.15×10^{-6}	2.4587	0.0184
0.80	1.12×10^{-5}	11.15	1.03×10^{-6}	2.2101	0.0166
0.70	9.76×10^{-6}	9.76	9.03×10^{-7}	1.9338	0.0145

ตารางที่ ข.2 แสดงค่าความดันไอของน้ำ และ2AT

Temperature (°C)	Water saturation pressure				Estimation of 2AT pressure (mmHg)
	(kPa), (100*bar)	(atm)	(psi)	(mmHg)	
0.01	0.6117	0.0060	0.0887	4.5600	0.0181
2	0.7060	0.0070	0.1024	5.3200	0.0211
4	0.8136	0.0080	0.1180	6.0800	0.0241
10	1.2282	0.0121	0.1781	9.1960	0.0364
14	1.5990	0.0158	0.2319	12.0080	0.0476
18	2.0647	0.0204	0.2995	15.5040	0.0614
20	2.3393	0.0231	0.3393	17.5560	0.0695
25	3.1699	0.0313	0.4598	23.7880	0.0942
30	4.2470	0.0419	0.6160	31.8440	0.1261
34	5.3251	0.0526	0.7723	39.9760	0.1583
40	7.3849	0.0729	1.0711	55.4040	0.2194
44	9.1124	0.0899	1.3216	68.3240	0.2706
50	12.3520	0.1220	1.7915	92.7200	0.3672
54	15.0220	0.1480	2.1788	112.4800	0.4454
60	19.9460	0.1970	2.8929	149.7200	0.5929
70	31.2010	0.3080	4.5253	234.0800	0.9270
80	47.4140	0.4680	6.8768	355.6800	1.4085
90	70.1820	0.6930	10.1790	526.6800	2.0856
96	87.7710	0.8660	12.7300	658.1600	2.6063
100	101.4200	1.0010	14.7100	760.7600	3.0126

Note: relative volatility (to water) is 0.00396. The estimation of 2AT pressure is water saturation pressure x relative volatility.

เอกสารอ้างอิง

- Hardiansyah, A., Chen, A. Y., Liao, H. L., Yang, M. C., Liu, T. Y., Chan, T. Y., Tsou, H. M., Kuo, C. Y., Wang, J. K., & Wang, Y. L. (2015). Core-shell of FePt@SiO₂-Au magnetic nanoparticles for rapid SERS detection. *Nanoscale Research Letters*, 10, 412-422.
- Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M., & Etchegoin, P. G. (2007). Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13794-13803.
- Nam, J. M., Oh, J. W., Lee, H., & Suh, Y. D. (2016). Plasmonic Nanogap-Enhanced Raman Scattering with Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 49(12), 2746-2755.

- National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 169110, 2-Acetyl-2-thiazoline. Retrieved June 15, 2022 [Available] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Acetyl-2-thiazoline>.
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Duyne, R. P. V. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1, 601-626.
- Yue, W., Wang, Z., Whittaker, J., Lopez-royo, F., Yang, Y., & Zayats, A. V. (2017). Amplification of surface-enhanced Raman scattering due to substrate-mediated localized surface plasmons in gold nanodimers. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 4075-4084.

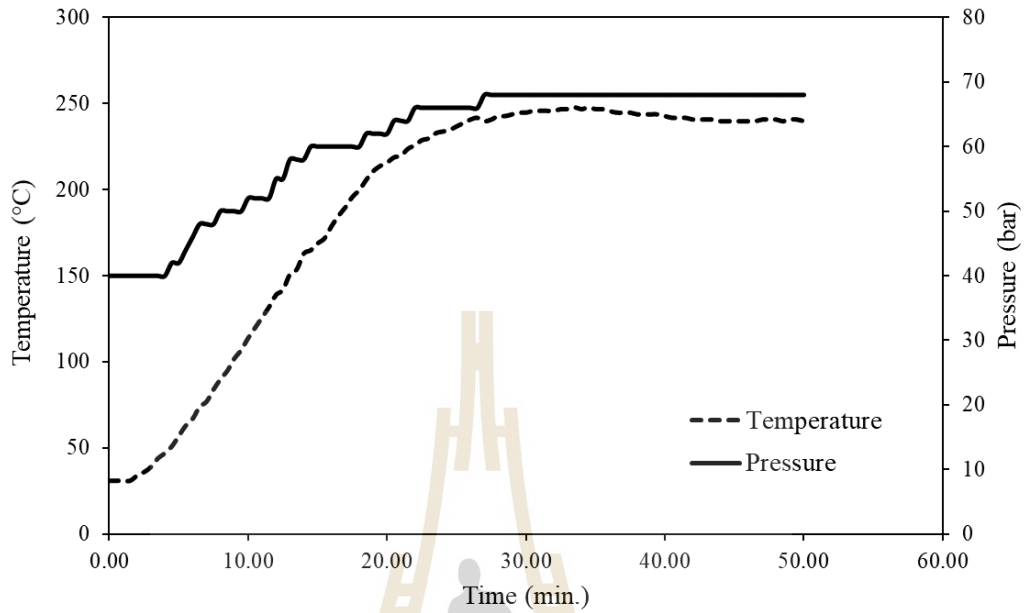




ภาคผนวก ค

การผลิตแอโรเจลและการผลิตแผ่น SERs ด้วยเทคนิค UV-X ray LIGA

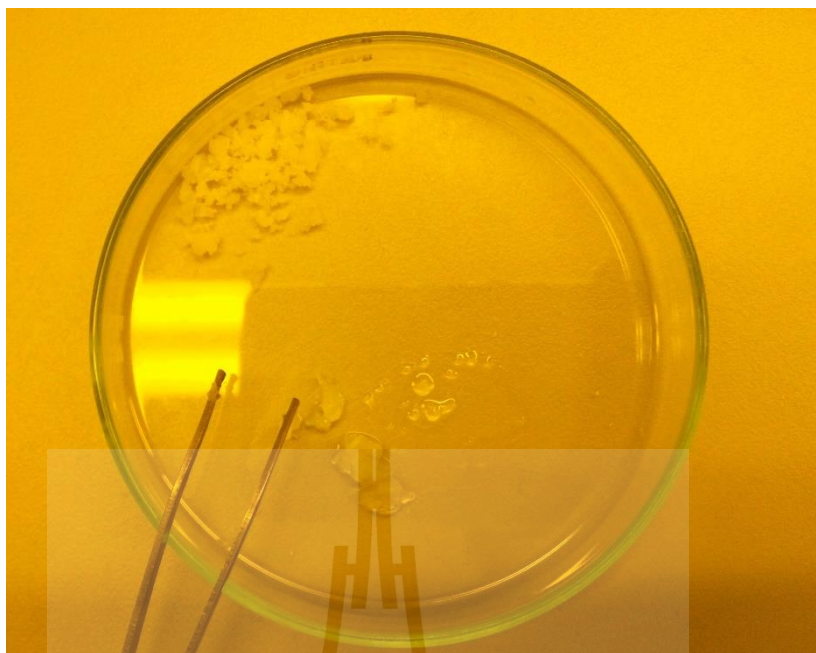
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



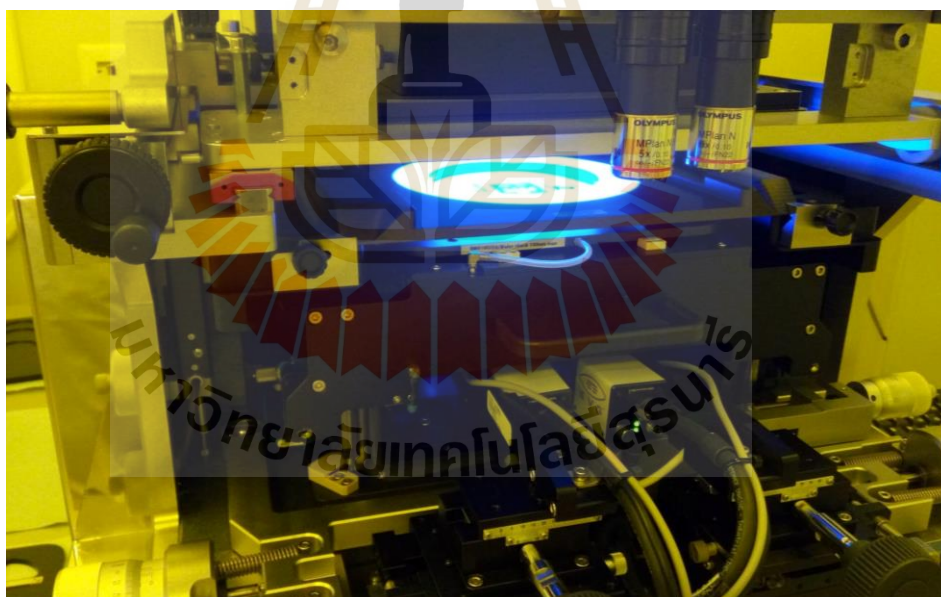
รูปที่ ค.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันการทำแห้งภายใต้สภาวะจุดวิกฤติ



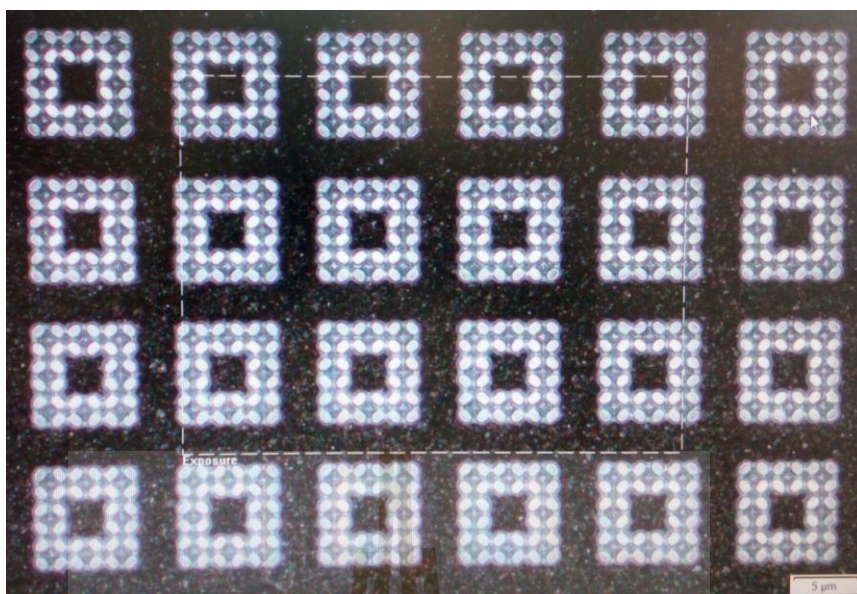
รูปที่ ค.2 ภาพแสดงแผ่นแอโรเจลก่อนการปรับพื้นผิวด้วยการเคลือบโลหะเงิน



รูปที่ ค.3 ภาพแสดงแผ่นแอโรเจลเสียรูปหลังทำปฏิกิริยากับสารละลาย Isopropanol และ Acetone



รูปที่ ค.4 ภาพแสดงการสร้างลวดลายด้วยการฉายรังสี UV บนสาร SU-8



รูปที่ ค.5 ภาพถ่ายลวดลายลวดลายชิ้นงานหลังจากกระบวนการ development ที่ได้รับพลังงานมากเกินไป ที่กำลังขยาย 5 เท่า ด้วยกล้องจุลทรรศน์



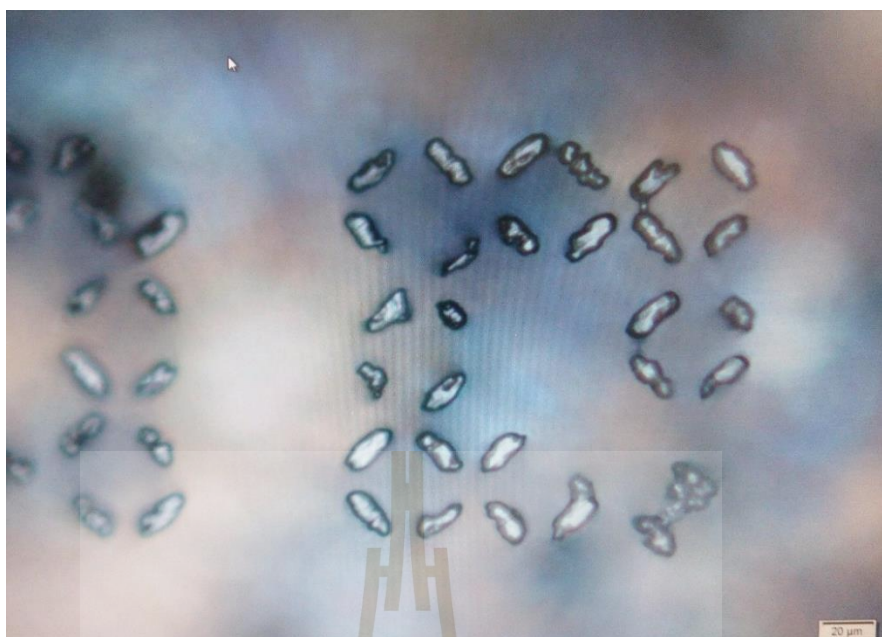
รูปที่ ค.6 ภาพถ่ายหน้ากากกันรังสี X ray ที่มีการบดบังของทองคำบนลวดลายจากกระบวนการชุบทองด้วยไฟฟ้าที่กระแสมากกว่า 0.05 mA ที่กำลังขยาย 10 เท่า ด้วยกล้องจุลทรรศน์



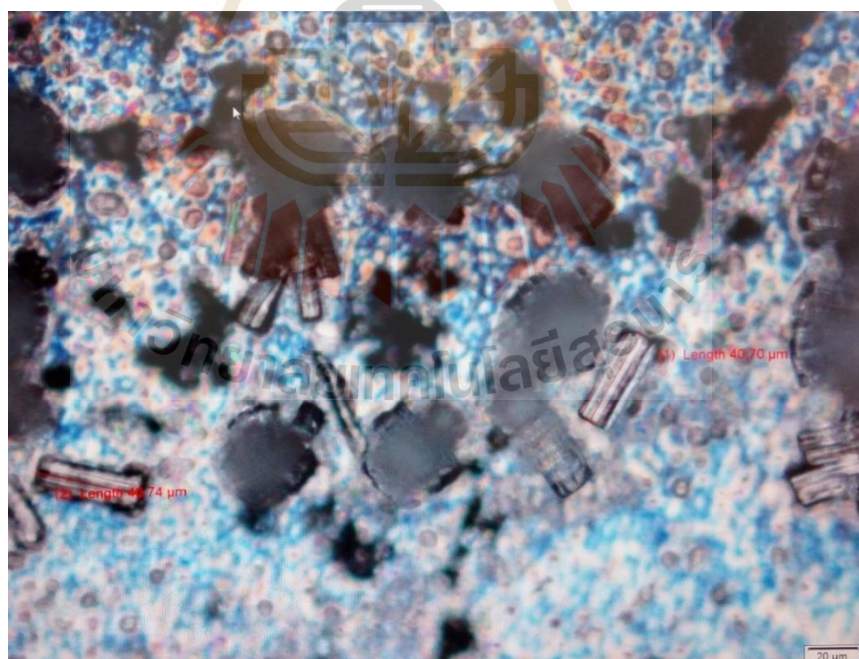
รูปที่ ค.7 ภาพแสดงการสร้างลวดลายด้วยการฉายรังสี X-ray และโปรแกรมการควบคุมสถานะพลังงาน X-ray จากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน



รูปที่ ค.8 ภาพถ่ายด้านข้างของลวดลาย SERs ที่ผลิตด้วยกระบวนการ X-ray lithography หลังจากกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 10 เท่า



รูปที่ ค.9 ภาพถ่ายของลวดลาย SERs ที่ผลิตด้วยกระบวนการ X-ray lithography ที่พลังงาน $500,000 \text{ mJ/cm}^2$ หลังจากกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 20 เท่า



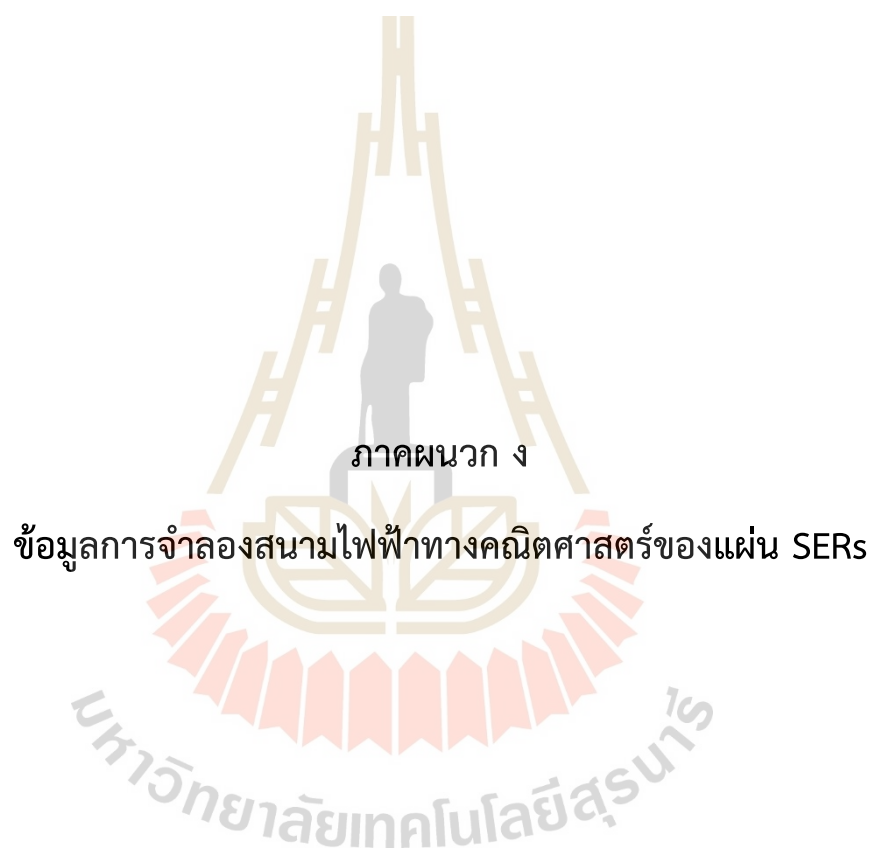
รูปที่ ค.10 ภาพถ่ายของลวดลาย SERs ที่ผลิตด้วยกระบวนการ X-ray lithography ที่พลังงาน $400,000 \text{ mJ/cm}^2$ หลังจากกระบวนการ development ด้วยกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 20 เท่า



รูปที่ ค.11 ภาพถ่ายเครื่อง sputter

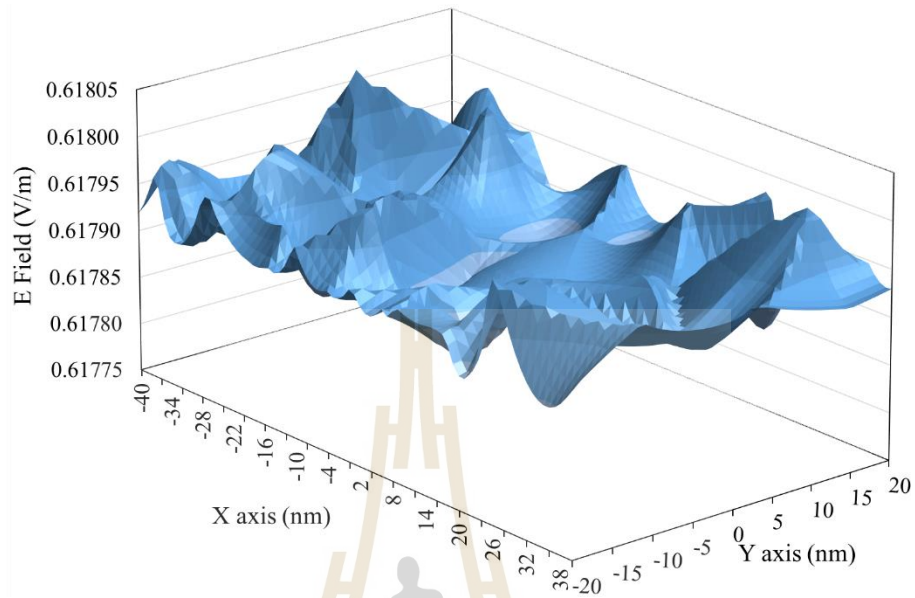


รูปที่ ค.12 ภาพถ่าย Ag Target

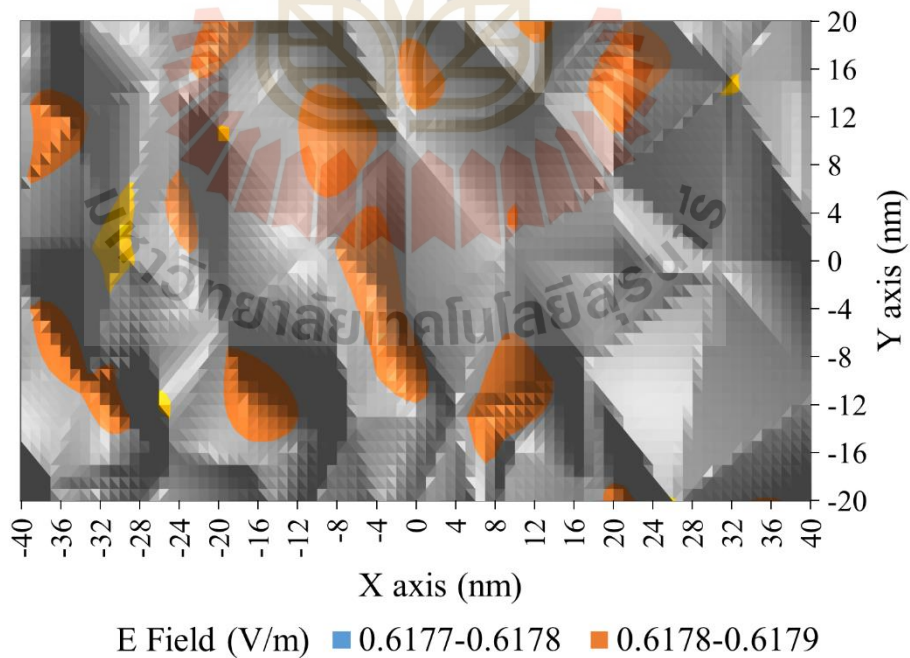


ภาคผนวก ง

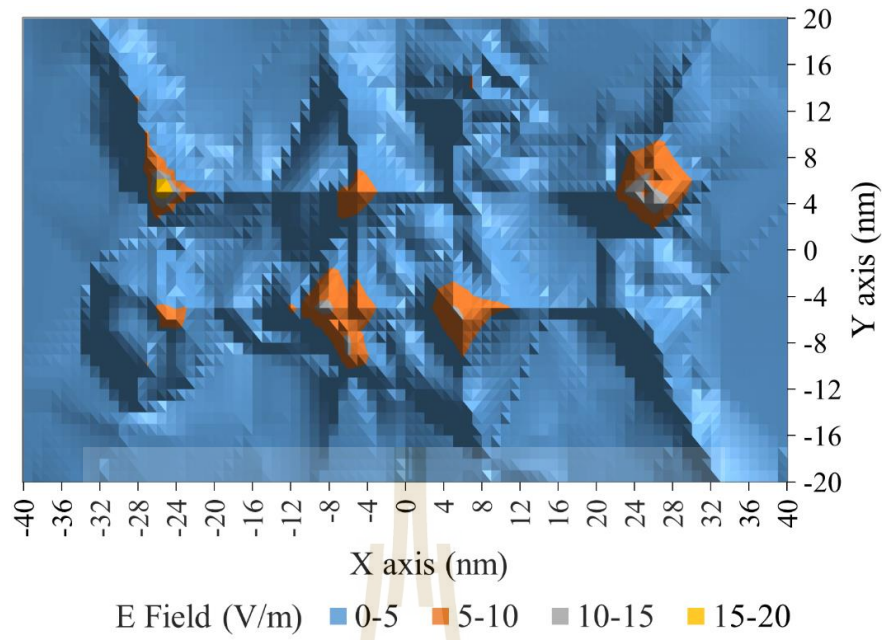
ข้อมูลการจำลองสนามไฟฟ้าทางคณิตศาสตร์ของแผ่น SERs



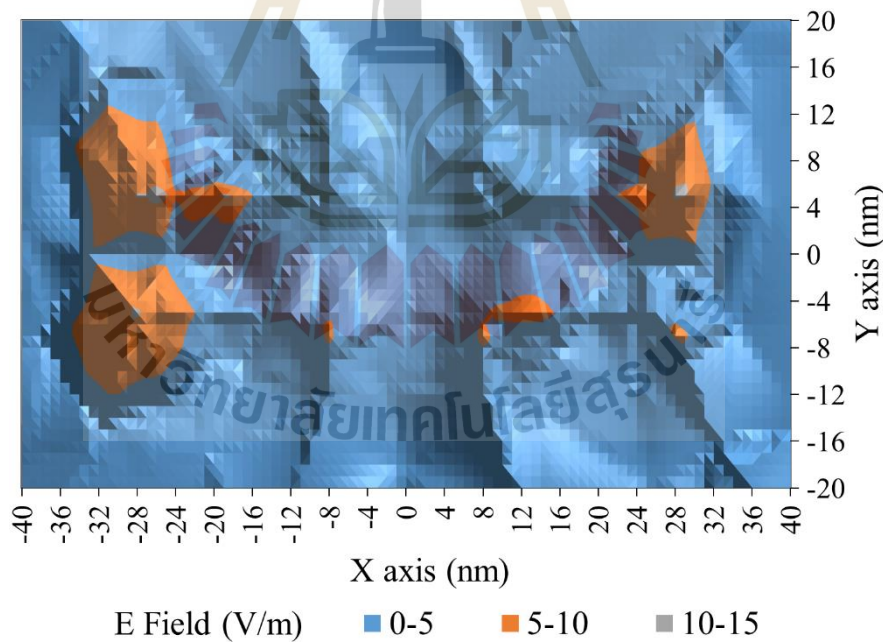
รูปที่ ง.1 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบนแผ่นแอโรเจลแบบ 3 มิติ ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$



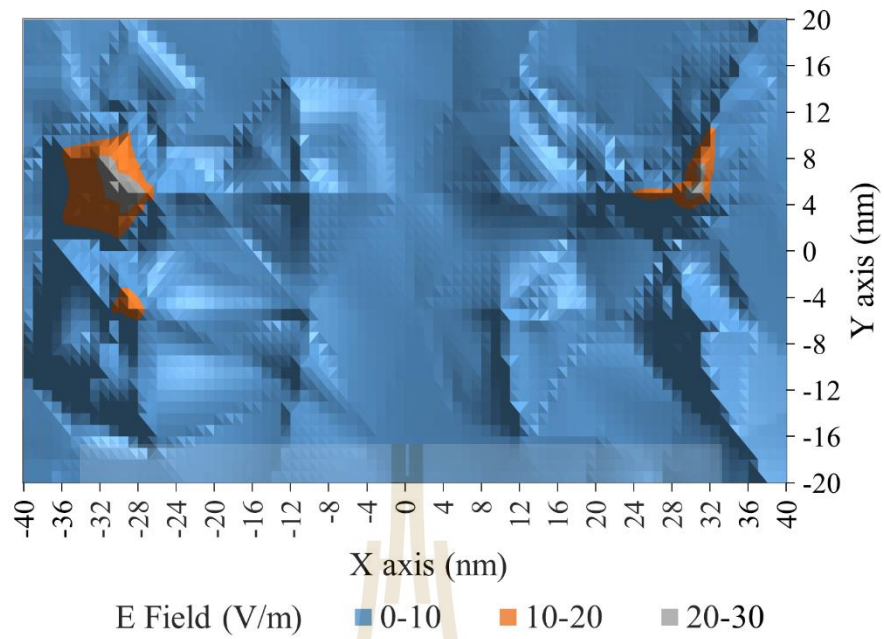
รูปที่ ง.2 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบนแผ่นแอโรเจลแบบ 2 มิติที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$ ที่มุมมองด้านบน



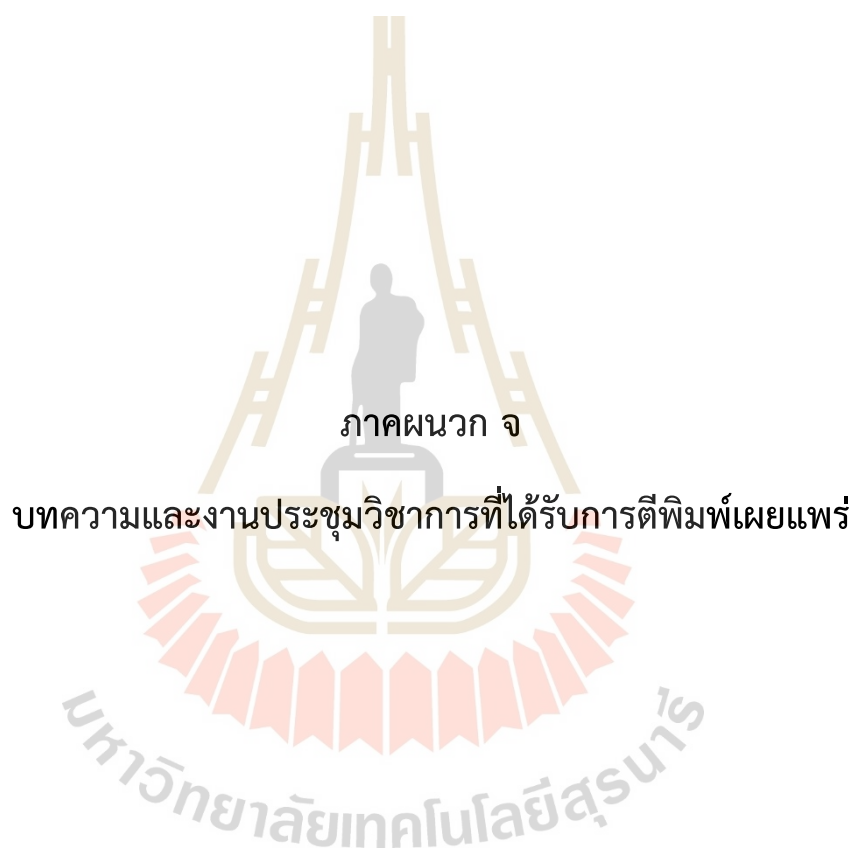
รูปที่ 3.3 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 10 nm หน้า 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$ ที่มุมมองด้านบน



รูปที่ 3.4 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 15 nm หน้า 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ $80 \times 40 \text{ nm}^2$ ที่มุมมองด้านบน



รูปที่ ง.5 แสดงความเข้มของสนามไฟฟ้าบริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคเงินระยะห่าง 20 nm หน้า 5 nm ที่ความถี่ 281 THz ขนาดพื้นที่ 80x40 nm² ที่มุมมองด้านบน



บทความและงานประชุมวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

บทความวารสารระดับนานาชาติ

Budtri, N., Khongman, S., Klinsuk, J., Aekram, S., Sunongbua, P., Somphong, C., and Lertsiriyothin, W. (2021). Ag nanoparticle-coated zeolite as surface enhanced Raman scattering substrate for 2-acetyl-2-thiazoline detection. Suranaree J. Sci. Technol., 28(6). 010081(1-7).

Budtri, N., Khongman, S., Aekram, S., Klinsuk, J., Somphong, C., and Lertsiriyothin, W. (2019). Characterization and Morphology of Nanosilver Coating on Zeolite of ZSM-5, Mordenite, and Y Type. Key Engineering Materials., 801. 172-178.

งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

Natphichon Budtri, Pattanaphong Janphuang, Kriettisak Srisom, Jintaphorn Klinsuk, Pattarapong Sunongbua, and Weerasak Lertsiriyothin. Microfabrication of Surface Enhanced Raman Scattering Substrate on Aerogel Base Structure used for the Detection of 2-Acetyl-2-thiazoline. The 8th International and National Conference on Food Engineering Network of Thailand, Maejo University, Chiangmai, Thailand, 4 April 2022.

Natphichon Budtri, Sarunrat Khongman, Suwan Aekram, Jintaphorn Klinsuk, Charoonsak Somphong, Weerasak Lertsiriyothin. Characterization and Morphology of Nanosilver Coating on Zeolite of ZSM-5, Mordenite, and Y Type. The 4th International Conference on Composite Materials and Material Engineering, Tokyo university of science, Tokyo, Japan, 19-22 January 2019.

ประวัติผู้เขียน

นายรัฐพิชน บุตรี เกิดวันที่ 11 มกราคม 2528 ที่จังหวัดมหาสารคาม จบการศึกษาระดับประถมศึกษา ที่โรงเรียนเทศบาลวัดกลาง จังหวัดขอนแก่น ศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนเทศบาลวัดกลาง จังหวัดขอนแก่น และจบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนสารคามพิทยาคม จังหวัดมหาสารคาม สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อพ.ศ. 2549 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อ พ.ศ. 2555

