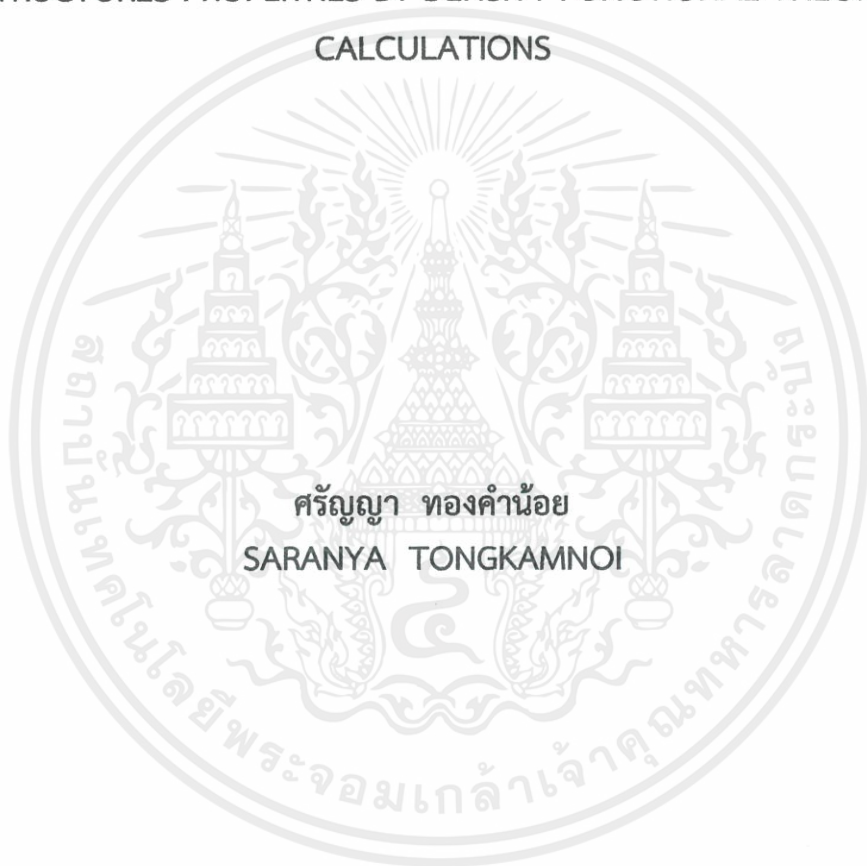


การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แสงอนุภาคนาโนซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ด้วย  
สารสกัดกระเทียมร่วมกับการศึกษาสมบัติโครงสร้างพื้นผิวด้วยการคำนวณ  
ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

COMBINED GREEN SYNTHESIS OF Ag/AgCl NANOPARTICLES  
PHOTOCATALYST WITH GARLIC EXTRACT AND ITS SURFACE  
STRUCTURES PROPERTIES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY  
CALCULATIONS



ศรัญญา ทองคำน้อย  
SARANYA TONGKAMNOI

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COMBINED GREEN SYNTHESIS OF Ag/AgCl NANOPARTICLES  
PHOTOCATALYST WITH GARLIC EXTRACT AND ITS SURFACE  
STRUCTURES PROPERTIES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY  
CALCULATIONS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF ENGINEERING  
IN NANOMATERIAL ENGINEERING  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ 2016 วิชาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แสงอนุภาคนาโนซิลเวอร์  
ซิลเวอร์คลอไรด์ด้วยสารสกัดกระเทียมร่วมกับการศึกษา  
สมบัติโครงสร้างพื้นผิวด้วยการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันนอล  
ความหนาแน่น

Special Project Title COMBINED GREEN SYNTHESIS OF Ag/AgCl  
NANOPARTICLES PHOTOCATALYST WITH GARLIC  
EXTRACT AND ITS SURFACE STRUCTURES  
PROPERTIES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY  
CALCULATIONS

นักศึกษา นางสาว ศรัญญา ทองคำน้อย  
รหัสประจำตัว 56110041  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน  
ปีการศึกษา 2559  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มยุรี พลเยี่ยม  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ดร. กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์	กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์
ดร. ทศพล เมลืองนนท์	ทศพล เมลืองนนท์
ดร. มยุรี พลเยี่ยม	มยุรี พลเยี่ยม

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ศ. ชูติไพจิตร  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูติไพจิตร)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วันที่..... ๒๑..... เดือน..... มิถุนายน..... พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์การค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## โครงการพิเศษเรื่อง

นักศึกษา

ประจำตัว

ปริญญา

สาขาวิชา

พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษา

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แสงอนุภาคนาโนซิลเวอร์  
ซิลเวอร์คลอไรด์ด้วยสารสกัดกระเทียมร่วมกับการศึกษา  
สมบัติโครงสร้างพื้นผิวด้วยการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันนอล  
ความหนาแน่น

นางสาวศรัญญา ทองคำน้อย

56110041

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

วิศวกรรมวัสดุนาโน

2559

ดร. มยุรี พลเยี่ยม

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) ชนิด Plasmonic ซึ่งอาศัยสมบัติ Surface plasmon resonance ของอนุภาคขนาดเล็กเช่น อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Ag nanoparticle) ร่วมกับสารกึ่งตัวนำได้แก่ อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl nanoparticle) ส่งผลให้ลดแถบช่องว่างพลังงานจึงสามารถดูดกลืนแสงสเปกตรัมที่มีช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้สามารถทำงานได้ในช่วงแสงวิซิเบิล ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงเพื่อบำบัดมลพิษในสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ด้วยเทคนิค Chemical reduction method ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้อุณหภูมิไม่สูงมากโดยไม่โครเวฟ นอกจากนี้ยังได้นำสารสกัดจากธรรมชาติเช่นกระเทียม (Garlic extract) มาทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แทนการใช้สารเคมีที่อันตราย โดยได้ทำการศึกษาผลของปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่ใช้แตกต่างกัน ได้แก่ 10, 30, 50, 70, 90 และ 100 % wt/v ทั้งนี้โครงสร้างของอนุภาคนาโนในระดับโมเลกุล สมบัติพื้นผิว กลไกในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังไม่มีรายงานที่ชัดเจน ขั้นตอนดำเนินงานวิจัยนี้จึงแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรกเป็นการทดลองสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติทางเคมีและกายภาพของอนุภาคนาโน จากนั้นนำไปทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสารสีชนิดเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิซิเบิล ส่วนที่สองเป็นการคำนวณสมบัติทางโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องโครงสร้างพื้นผิวและพลังงานการดูดซับด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory : DFT) ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่า Ag/AgCl-G ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กมากในระดับนาโน มีรูปร่างทรงกลมและมีแนวโน้มรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเมื่อปริมาณสารสกัดกระเทียมมากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ Ag/AgCl แสดงให้เห็นว่ามีองค์ประกอบของทั้งผลึกของ Ag และผลึก AgCl ผสมกันอยู่ในโครงสร้าง ในส่วนของ Ag/AgCl-G ก็พบผลึกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ขนาดเล็กที่ระนาบ (111) โดยที่ปริมาณ 30 และ 50 % wt/v พบมากที่สุด เมื่อนำไปวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของสารในช่วงอินฟราเรด (FTIR) ของ Ag/AgCl-G ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณต่างๆ ก็พบว่ามีส่วนประกอบของการสั่นสอดคล้องกันกับสารสกัดกระเทียมซึ่งมีซึ่งมีสารประกอบจำพวกอัลลิซิน ( $C_6H_{10}OS_2$ ) และ ไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ( $C_6H_{10}S_2$ ) เป็นองค์ประกอบหลัก ในการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยการสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าเกิดได้ดีทั้งในที่มืดและภายใต้แสงวิซิเบิล ในที่มืดที่ปริมาณ 30 % wt/v ประสิทธิภาพดีที่สุดเท่ากับ 56.57% ส่วนภายใต้แสงวิซิเบิลดีที่สุดที่ปริมาณ 10 และ 30 % wt/v เท่ากับ 61.31% และ 60.61% ตามลำดับ ในส่วนที่สองผลการคำนวณเบื้องต้นเปรียบเทียบระหว่าง GGA-PBE และ B3LYP ของ AgCl บัลค์พบว่ามีแลตทิซพารามิเตอร์ เท่ากับ 5.590 Å ส่วนค่าพลังงานพื้นผิวของ AgCl ที่ระนาบต่างๆ พบว่าโครงสร้างพื้นผิวมีความเสถียรที่สุดที่ระนาบ (100) > (220) > (111) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สำหรับระบบแบบจำลองของ Ag clusters ( $Ag_n$ ,  $n = 2, 4, 6, 8$  และ 13) ที่ใช้เป็นตัวแทนของอนุภาคนาโน Ag ขนาดและมิติต่างๆ กัน พบว่ามีโครงสร้างที่เป็นไปได้ไม่ต่างกันในทุกจำนวน ยกเว้น  $Ag_8$  และ  $Ag_{13}$  ที่เกิดเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้หลายรูปแบบเนื่องจากโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ และในระบบแบบจำลองโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ซึ่งเป็นตัวแทนของสารสกัดกระเทียม มีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือแบบ กึ่ง cis/trans ในการทำนายรูปแบบการดูดซับที่ผิวของโมเลกุลบนพื้นผิวของ AgCl ระนาบ (100) พบว่า Ag atom  $Ag_2$  และ  $Ag_4$  มีพลังงานการดูดซับเท่ากับ 0.559 1.011 และ 3.412 eV. ตามลำดับ โดยลักษณะการสร้างพันธะของ Ag atom บนพื้นผิวมีลักษณะแบบ direct-Bonding ส่วน  $Ag_2$  และ  $Ag_4$  มีลักษณะแบบ Bridging ซึ่งผลการคำนวณเบื้องต้นเหล่านี้สามารถนำไปสู่การทำนายโครงสร้างที่เป็นไปได้ของอนุภาคนาโน Ag/AgCl-G เพื่อให้เกิดความเข้าใจสมบัติเชิงโครงสร้างในระดับอะตอมและกลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่การทดลองยังไม่สามารถอธิบายได้ต่อไป

<b>Special Project Title</b>	Combined Green Synthesis of Ag/AgCl Nanoparticles Photocatalyst with Garlic Extract and Its Surface Structures Properties by Density Functional Theory Calculations
<b>Student</b>	Saranya Tongkamnoi
<b>Student ID</b>	56110041
<b>Degree</b>	Bachelor of Engineering
<b>Program</b>	Nanomaterial Engineering
<b>Year</b>	2016
<b>Special Project Advisor</b>	Dr. Mayuree Phonyiem

### Abstract

This study focused on plasmonic photocatalyst with unique surface plasmon resonance (SPR) property of noble metals such as silver (Ag) nanoparticle composite with semiconductor materials like silver chloride (AgCl) nanoparticles which can decreased energy band gap that give them enhanced absorption coefficients in a broad spectral range for working under visible or sunlight. Therefore, to enhancing photocatalytic performance of the removal waste water, Ag/AgCl nanoparticles have been synthesized via chemical reduction method with a facile at not too high temperature using microwave. Furthermore, ecofriendly chemical from garlic extract has been used as a reducing agent instead of the traditional dangerous chemicals. The different amount of garlic extracts (G) also varied at 10, 30, 50, 70, 90 and 100 % wt/v. However, the structural, surface properties and photocatalytic mechanisms of these nanoparticles have not been clearly understood yet, so there are two purposes that must be considered in this study; the first section were to synthesize, characterize chemical and physical properties of nanoparticles and photocatalytic performance testing also investigated by removal methylene blue under visible light, the second section was to calculate the possible molecular structures, surface properties and absorption energy by using Density Functional Theory method (DFT). The result of physical morphology of the particle surface was examined using scanning electron microscopy (SEM) showed nano-size with circular shape of Ag/AgCl-G and tend to agglomerated when the amount of garlic extract was increased. The Ag/AgCl XRD pattern indicated that the mixing phase of Ag and AgCl crystal structures, for the Ag/AgCl-G XRD patterns showed high intensity of Ag

nanoparticle corresponded surface (111) plane at only 30 and 50 % wt/v. The FTIR characterization of Ag/AgCl-G revealed that the vibrational spectra modes of the main garlic extract compound included allicin ( $C_6H_{10}OS_2$ ) and diallyl disulfide ( $C_6H_{10}S_2$ ). The photocatalytic performance testing was carried out by using UV-Vis measurement, it was found that the decomposed of MB went well in both dark and visible light, the highest efficiency under dark was at 30 % wt/v with 56.57%, the highest efficiency under visible light was at concentration 10 % wt/v with 61.31%. The basic DFT calculations were compared between GGA-PBE and B3LYP of AgCl in various surfaces structures. The results showed that the most stable surface structures at (100) > (220) > (111) planes which are good agreement with the XRD patterns. The calculation of Ag clusters ( $Ag_n$ ;  $n = 2, 4, 6, 8$  and 13) which are represented of Ag nanoparticles in different sizes and dimensions. It was found that the possible structures of  $Ag_8$  and  $Ag_{13}$  that can be formed in different various structures. For the diallyl disulfide molecular system used to representative of garlic compound reveals that the most stable structure in the half cis- and trans-. In order to predict the possible structures of molecular absorption on surface (100), the adsorption energy of Ag atom,  $Ag_2$  and  $Ag_4$  were analyze at 0.559 1.011 and 3.412 eV., respectively. On the surface Ag atom was formed a direct-bonding while the  $Ag_2$  and  $Ag_4$  preferred a bridging-bonding. These all basic calculations was the first step led to predict the possible models of Ag/AgCl-G nanoparticle to understanding the structural properties and photocatalytic mechanisms at molecular level.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือ ความสนับสนุน และความเอาใจใส่ของ อาจารย์ที่ปรึกษา ได้แก่ ดร. มยุรี พลเยี่ยม ซึ่งเป็นผู้กำหนดกรอบงาน ศึกษาวิจัยนี้และเป็นผู้ให้คำแนะนำที่ตลอดทั้งการศึกษาวิจัย ซึ่งเป็นโอกาสที่ดีในการเริ่มศึกษาในด้านนี้ ข้าพเจ้าจึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

นอกจากนั้นแล้ว ขอขอบคุณคำแนะนำที่ดีจากบิดา มารดา พี่ๆ เพื่อนๆ และทุกคนในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังแห่งนี้ ที่ให้กำลังใจ ความปรารถนาดี และความช่วยเหลือใน ด้านต่างๆ สำหรับการทำงานวิจัยนี้

นางสาวศรัญญา ทองคำน้อย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของการศึกษาวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย.....	5
1.3 กรอบแนวคิดในการวิจัย.....	5
1.4 ขอบเขตของการศึกษาวิจัย.....	5
1.5 ขั้นตอนและแผนงานดำเนินการวิจัย.....	6
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย.....	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	8
2.1 อนุภาคนาโนสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก.....	8
2.1.1 กระบวนการพื้นฐานในการบำบัดและกำจัดสารมลพิษด้วยวัสดุนาโน.....	8
2.1.2 วัสดุนาโนและกลไกปฏิกิริยาในการบำบัดกำจัดมลพิษ.....	10
2.1.3 กระบวนการคะตะไลซิสและโฟโตคะตะไลซิส.....	11
2.2 อนุภาคนาโนซิลเวอร์และอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์.....	15
2.2.1 อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Ag nanoparticles).....	15
2.2.2 อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl nanoparticles).....	20
2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยวิธีเคมีสีเขียว.....	23
2.4 ทฤษฎีและหลักการของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	26
2.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	26
2.4.2 X-ray Diffractometer (XRD).....	27
2.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	28
2.4.4 Ultra violet -Visible Spectrophotometer (UV-VIS).....	29
2.5 ระบบโครงสร้างผลึก.....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและ VI ห้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	
2.5 ระบบโครงสร้างผลึก.....	30
2.5.1 โครงสร้างของผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์.....	33
2.5.2 โครงสร้างของผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์.....	35
2.5.3 โครงสร้างพื้นผิวอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์.....	36
2.6 ทฤษฎีในการคำนวณ.....	38
2.6.1 กลศาสตร์ควอนตัมของระบบหลายอนุภาค.....	39
2.6.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	40
2.6.3 การนำผลเฉลยของสมการโคห์น-ฮามไปใช้.....	41
2.6.4 ระดับฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ.....	42
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	44
3.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของวัสดุในรูปแบบต่างๆ.....	44
3.1.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag, AgCl และ(Ag/AgCl).....	45
3.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ (Ag-G) และ(Ag/AgCl-G) ด้วยสารสกัดจากกระเทียม (Garlic).....	48
3.1.3 การวิเคราะห์ผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึกของวัสดุ.....	50
3.1.4 ทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag/AgCl-G ภายใต้แสงวิสิเบิล.....	52
3.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของระบบผลึกของวัสดุด้วยวิธีการ ฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	53
3.2.1 โปรแกรมทางควอนตัมที่ใช้ในการคำนวณสมบัติต่างๆในระบบของแข็ง.....	53
3.2.2 โปรแกรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง.....	57
3.2.2.1 VESTA.....	57
3.2.2.2 MobaXterm for Windows.....	58
3.2.2.3 CrystalMarker for Windows.....	59
3.2.3 ขั้นตอนการคำนวณสมบัติของของวัสดุโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์โดยใช้ทฤษฎี ฟังก์ชันนอลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม VASP.....	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและ VII ของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	
3.2.3.1 การหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการคำนวณ.....	60
3.2.3.2 วิธีการคำนวณระบบ Ag Clusters.....	62
3.2.3 ขั้นตอนการคำนวณสมบัติของของวัสดุโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันอลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม VASP.....	61
3.2.3.3 วิธีการคำนวณระบบ Ag แบบ Bulk.....	66
3.2.3.4 วิธีการคำนวณระบบ AgCl แบบ Bulk.....	68
3.2.3.5 วิธีการคำนวณระบบ Dially Disulfide.....	70
3.2.3.6 วิธีการคำนวณระบบ AgCl surfaces.....	71
3.2.3.7 วิธีการคำนวณระบบ Adsorption Energy.....	73
3.2.4 วิธีการวิเคราะห์ผลการคำนวณของวัสดุที่ระบบต่างๆ.....	74
3.2.4.1 ระบบ AgCl surfaces.....	74
3.2.4.2 ผลงานการดูดซับของวัสดุที่ระบบต่างๆ.....	74
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	75
4.1 การศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุซิลเวอร์นาโน (Ag nanoparticles) วัสดุซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl nanoparticles) และวัสดุซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl - G) ด้วยสารสกัดจากกระเทียม.....	75
4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer).....	75
4.1.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย เครื่อง Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.....	77
4.1.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM).....	79
4.1.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ด้วยการบำบัดสารสีชนิดเมทิลีนบลู (Methylene blue: MB).....	81
4.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างพลังงาน โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ และพื้นผิวของระบบผลึกของแข็งด้วยวิธีการคำนวณฟังก์ชันอลความหนาแน่น (DFT method).....	85
4.2.1 ผลการหาค่าพารามิเตอร์เบื้องต้นที่เหมาะสมในการคำนวณ.....	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและ VIII ของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	
4.2.2 ผลึกซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl-Bulk).....	87
4.2.3 ผลึกซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl-Surfaces).....	88
4.2.3.1 โครงสร้างและพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ซุปเปอร์เซลล์ 1x1x1.....	88
4.2.3.2 ผลการคำนวณพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของซุปเปอร์เซลล์ที่มี ขนาดแตกต่างกัน.....	90
4.2.3.3 ผลการเปรียบเทียบพลังงานพื้นผิวของการคำนวณ(DFT) กับรูปแบบการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับการทดลอง (XRD).....	91
4.2.4 กลุ่มอะตอมซิลเวอร์ (Ag <sub>n</sub> Clusters ; n=2, 4, 6, 8 และ 13).....	92
4.2.4.1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ (Possible Structure).....	92
4.2.4.2 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ Ag <sub>8</sub> และ Ag <sub>13</sub> .....	94
4.2.5 โมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟด์ (Dially Disulfide).....	96
4.2.5.1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ (Possible Structure).....	96
4.2.5.2 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟด์.....	98
4.2.6 การดูดซับของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ และ/หรือ โมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟด์ บนพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์.....	100
4.2.6.1 พลังงานการดูดซับของอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) หรือ กลุ่มอะตอม ซิลเวอร์ (Ag <sub>n</sub> ) บนพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบต่างๆ.....	100
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา.....	102
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	102
5.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางการพัฒนา.....	103
บรรณานุกรม.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	109

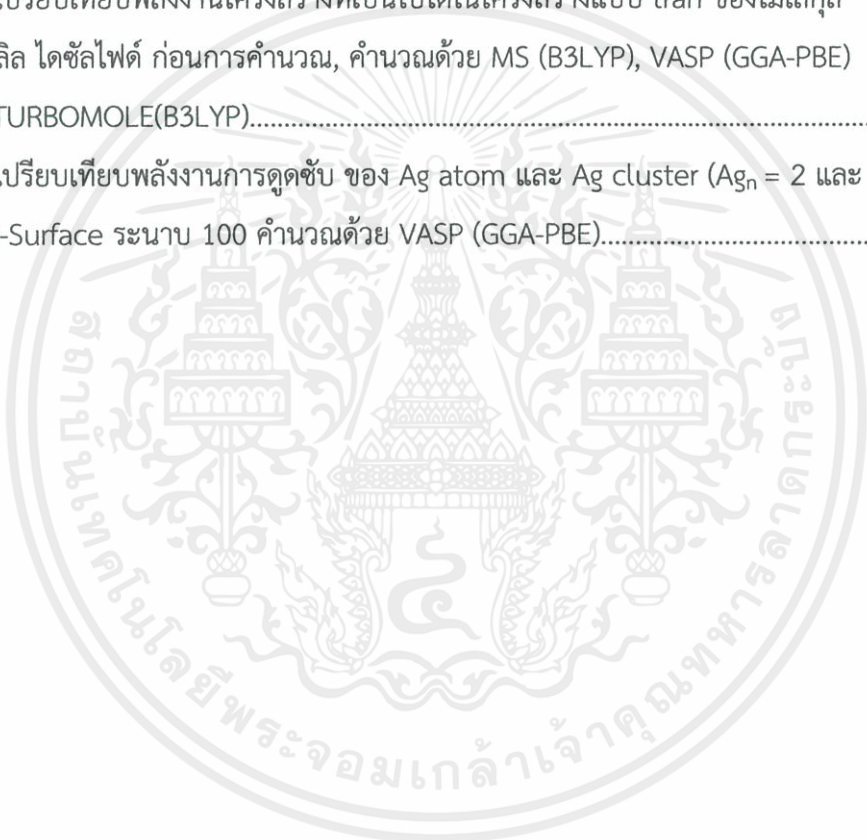
# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงแผนงานการดำเนินงานวิจัยของ Experimental details และ Computational details.....	7
2.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์.....	17
2.2 แสดงข้อมูลของกระเทียม (Garlic).....	25
2.3 แกนและมุมของแกนผลึก.....	31
2.4 ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และทางเคมี.....	38
2.5 เปรียบเทียบค่าพลังงานรวมสัมพัทธ์ในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ของธาตุทองแดง (Cu) และเงิน (Ag) 6 อะตอม.....	42
3.1 คำสั่งลีนุกซ์พื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณ.....	59
3.2 การเตรียมไฟล์ INCAR โดยกำหนดค่าต่างๆ.....	63
3.3 ลักษณะของโครงสร้างของอนุภาคนาโนซิลเวอร์กับ space group.....	66
3.4 การเตรียมไฟล์ INCAR ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์โดยกำหนดค่าต่างๆ.....	67
3.5 ลักษณะของโครงสร้างของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์กับ space group.....	68
3.6 การเตรียมไฟล์ INCAR ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์โดยกำหนดค่าต่างๆ.....	69
3.7 แสดงค่า Distance (Å), Angle (deg.) และ Dihedral angle (deg.) ของโมเลกุลไดออลิล ไดซิลไฟด์ โครงสร้างแบบ cis และ tran.....	70
4.1 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุ ชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ.....	76
4.2 เลขคลื่นของพีคส่วนใหญ่ที่ปรากฏใน IR Spectrum จาก Garlic และ วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ.....	78
4.3 ลักษณะของโครงสร้างของ AgCl-Bulk กับ space group.....	87
4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่า Lattice Parameter ของ AgCl-Bulk ก่อนมีการคำนวณ และหลังคำนวณ.....	87
4.5 ลักษณะระนาบต่างๆของ AgCl-Surfaces ทั้งก่อนการคำนวณและหลังการคำนวณ.....	88
4.6 ข้อมูลลักษณะโครงสร้างและพลังงานพื้นผิวก่อนและหลังมีการคำนวณ AgCl-Surface.....	89
4.7 ผลการคำนวณพลังงานพื้นผิวของซูปเปอร์เซลล์ขนาดต่างๆที่ระนาบ 100.....	91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.8 การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$ และ 13) ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP).....	94
4.9 การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ในโครงสร้างแบบ cis ของโมเลกุล โมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE(B3LYP).....	97
4.10 การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ในโครงสร้างแบบ tran ของโมเลกุล ไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE(B3LYP).....	98
4.11 การเปรียบเทียบพลังงานการดูดซับ ของ Ag atom และ Ag cluster ( $Ag_n = 2$ และ 4) บน AgCl-Surface ระนาบ 100 คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE).....	101



# สารบัญรูป

ภาพที่	หน้า
2.1 การให้และรับอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์.....	10
2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า.....	13
2.3 การเกิด Surface plasmon resonance ของอนุภาคนาโน.....	17
2.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของซิลเวอร์นาโนที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ.....	18
2.5 กลไกโฟโตคะตะไลติกของวัสดุผสม Ag/AgCl/BiOCl.....	21
2.6 กลไกโฟโตคะตะไลติกของวัสดุผสม Ag/AgCl-MMT นาโนคอมโพสิต.....	22
2.7 แผนภาพสรุปหลักการพื้นฐาน 12 ข้อ ของเคมีสีเขียว.....	24
2.8 กระเทียม (Garlic).....	25
2.9 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของอัลลิซิน (Alliin) และไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (Diallyl disulfide) ตามลำดับ.....	25
2.10 เครื่องวิเคราะห์ FTIR.....	27
2.11 เครื่องวิเคราะห์ XRD.....	28
2.12 เครื่องวิเคราะห์ SEM.....	28
2.13 เครื่องวิเคราะห์ UV-VIS.....	29
2.14 องค์ประกอบภายในของเครื่อง UV-Visible spectrophotometer.....	29
2.15 หน่วยเซลล์ในระบบแกน xyz ที่มีความยาวตามแกน (abc) และมุมระหว่างแกน ( $\alpha$ $\beta$ $\gamma$ ).....	30
2.16 ภาพรวมการจำแนกชนิดของผลึก.....	30
2.17 รูปร่างหน่วยเซลล์ของแต่ละระบบผลึก.....	31
2.18 ตัวอย่างลักษณะโครงสร้าง สำหรับวัสดุระดับนาโน.....	32
2.19 ตัวอย่างการเปรียบเทียบระหว่างแลตทิซจริง และแลตทิซส่วนกลับ.....	32
2.20 โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์.....	33
2.21 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญของโครงสร้างซิลเวอร์นาโน.....	34
2.22 โครงสร้างซิลเวอร์คัตเตอร์ในรูปแบบต่างๆ.....	35
2.23 โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คัลไรต์.....	35
2.24 ตัวอย่างดัชนีมิลเลอร์ พื้นผิว (111) จุดตัด a, a, a.....	36
2.25 ลักษณะการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิว.....	37
2.26 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์.....	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาแลXII อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในส่วน Experimental details.....	44
3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag nanoparticles.....	45
3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ AgCl nanoparticles.....	46
3.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag/AgCl nanoparticles.....	47
3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag-G nanoparticles.....	48
3.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag/AgCl-G nanoparticles.....	49
3.7 เครื่องวิเคราะห์ FTIR.....	50
3.8 เครื่องวิเคราะห์ XRD.....	51
3.9 เครื่องวิเคราะห์ SEM.....	51
3.10 เครื่องวิเคราะห์ UV-VIS.....	52
3.11 ตัวอย่างไฟล์ INCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คอลลอยด์.....	55
3.12 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คอลลอยด์.....	55
3.13 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ที่ใช้ในการคำนวณ โดย (a) ซิลเวอร์ และ (b) คอลลอยด์.....	55
3.14 ตัวอย่างไฟล์ KPOINTS ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คอลลอยด์.....	56
3.15 ตัวอย่างไฟล์อินพุตไฟล์คำสั่งคำนวณ ที่ใช้กับระบบโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คอลลอยด์.....	56
3.16 ตัวอย่างการเข้าใช้งานด้วยโปรแกรม WinSCP.....	56
3.17 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR ของโครงสร้างซิลเวอร์คอลลอยด์ เปิดด้วยโปรแกรม VESTA.....	57
3.18 การเข้าใช้งานและเลือกเซิร์ฟเวอร์สำหรับการเชื่อมต่อโดยโปรแกรม MobaXterm for Window.....	58
3.19 ระบบไฟล์งานในโปรแกรม MobaXterm for Windows.....	58
3.20 ตัวอย่างโครงสร้างซิลเวอร์คอลลอยด์ เปิดด้วยโปรแกรม CrystalMarker for Windows.....	59
3.21 แสดงการศึกษาในส่วนของการคำนวณ (Computational details).....	60
3.22 การคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมของ ENCUT , KPOINT.....	61
3.23 โครงสร้าง Molecule cluster ของ Ag clusters ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$ ) ตามลำดับ ใน gas phase.....	62
3.24 การหมุนดูโครงสร้างได้จากไฟล์ POSCAR ในโปรแกรม VESTA.....	63
3.25 วัดระยะระหว่างอะตอมโดยใช้เครื่องมือ distance ในโปรแกรม VESTA.....	64
3.26 Transfer ไฟล์ที่จะรันจาก Desktop's side ไปยัง Server's side ในโปรแกรม WinSCP....	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและ XIII อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.27	ไฟล์ POTCAR ของอะตอม Ag.....65
3.28	โครงสร้างผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์ กลุ่มสเปซที่ 225 : Fm-3m.....66
3.29	โครงสร้างผลึกของซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโนที่ประกอบไปด้วย อะตอมซิลเวอร์ (เทา) และ อะตอมคลอไรด์ (สีเขียว) กลุ่มสเปซที่ 225 : Fm-3m.....68
3.30	โครงสร้างที่ของโมเลกุลไดอัลลิไดซัลไฟด์ (A) โครงสร้างแบบ cis และ (B) โครงสร้างแบบ tran โดยอะตอมไฮโดรเจน,อะตอมคาร์บอน และ อะตอมซัลเฟอร์ ดังแสดงด้วยทรง กลมสีชมพู สีดา และสีเหลือง ตามลำดับ.....70
3.31	การจำลองพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบ (100) ด้วยขนาดซูปเปอร์เซลล์ 1x1 โดย อะตอมซิลเวอร์และอะตอมคลอไรด์ แสดงด้วยทรงกลมเทาและเขียว ตามลำดับ.....71
3.32	การจำลองการดูดซับของพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบ (100) กับ Agn ด้วยขนาด ซูปเปอร์เซลล์ 1x1 โดยอะตอมซิลเวอร์และอะตอมคลอไรด์แสดงด้วยทรงกลม เทาและเขียว ตามลำดับ.....73
4.1	แสดงโครงสร้างผลึกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนชนิด Ag, AgCl และ Ag/AgCl.....76
4.2	แสดงโครงสร้างผลึกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ.....77
4.3	แสดง IR Spectra จาก Garlic เปรียบเทียบกับวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G(50).....78
4.4	แสดง IR Spectra ของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ.....79
4.5	แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุชนิด Ag/AgCl(ก.), Ag/AgCl-G(10) (ข.), Ag/AgCl-G(30) (ค.), Ag/AgCl-G(50) (ง.), Ag/AgCl-G(70) (จ.) และ Ag/AgCl-G(100) (ฉ.)...80
4.6	แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุชนิด Ag/AgCl- G(50).....81
4.7	แสดงผลค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G(50) ในที่มืด.....82
4.8	แสดงผลค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G(50) ภายใต้แสงวิสิเบิล.....82
4.9	การเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูกับเวลา (นาที่) ของวัสดุ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆภายใต้ในที่มืดและแสงวิสิเบิล.....83
4.10	แสดงการเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูของวัสดุ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ระหว่างในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล.....84

## สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.11 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง ENCUT ตั้งแต่ 200–500 eV. กับพลังงานรวมของระบบ AgCl-Bulk.....	85
4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง k-points ตั้งแต่ค่า 3–21 กับพลังงานรวมของระบบ AgCl-Bulk.....	86
4.13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง k-points กับพลังงานรวมของระบบ AgCl-Surface.....	86
4.14 แสดงลักษณะโครงสร้างของของ AgCl-Bulk A)ก่อนการคำนวณ B)หลังการคำนวณ.....	86
4.15 ผลการคำนวณขนาดต่างๆของซูเปอร์เซลล์ระนาบ 100 ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างในลักษณะ Top view และอักษรตัวพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างในลักษณะ โครงสร้างในลักษณะ Side view โดย (A,a) ขนาด 1x1x1 , (B,b) ขนาด 2x2x1 และ (C,c) ขนาด 2x2x2 โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) และอะตอมคลอไรด์ (Cl atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีเทาและสีเขียว ตามลำดับ.....	90
4.16 แสดงผลการเปรียบเทียบการคำนวณ(DFT) กับการทดลอง(XRD).....	92
4.17 โครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$ และ 13) ก่อนการคำนวณ คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) ตามลำดับ A) $Ag_2;D_{\infty h}$ , B) $Ag_4;D_{3h}$ , C) $Ag_6;D_{3h}$ , D) $Ag_8;D_{2d}$ และ E) $Ag_{13};I_h$ .....	93
4.18 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ $Ag_8$ ที่คำนวณ ด้วย VASP (GGA-PBE) .....	95
4.19 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ $Ag_{13}$ ที่คำนวณ ด้วย VASP (GGA-PBE).....	95
4.20 ผลการคำนวณโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิลไดซัลไฟด์ ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างแบบ cis และอักษรตัวพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างแบบ tran โดย (A,a) ก่อนการคำนวณ , (B,b) MS (B3LYP), (C,c) VASP (GGA-PBE) และ D,d) TURBOMOLE (B3LYP) โดยอะตอมไฮโดรเจน (H atom) , อะตอมคาร์บอน (C atom) และอะตอมซัลเฟอร์ (S atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีชมพู สีดำ และสีเหลือง ตามลำดับ.....	96
4.21 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ cis ที่คำนวณ ด้วย VASP ที่คำนวณ ด้วย VASP(GGA-PBE).....	99
4.22 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ tran ที่คำนวณ ด้วย VASP (GGA-PBE).....	99

## สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพที่

หน้า

- 4.23 การเปรียบเทียบลักษณะการดูดซับ คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง ก่อนการคำนวณในลักษณะ Top view และ Side view อักษรตัวพิมพ์เล็ก การคำนวณในลักษณะ Top view และ Side view โดย (A,a) Ag atom , (B,b) Ag<sub>2</sub> และ (C,c) Ag<sub>4</sub> บน AgCl-Surface ระนาบ 100 ขนาดซูปเปอร์เซลล์ 1x1x1 โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) และอะตอมคลอไรด์ (Cl atom) ดังแสดงด้วย ทรงกลมสีเทาและสีเขียว ตามลำดับ.....99



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของการศึกษาวิจัย

ในปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้ทวีความรุนแรงมากขึ้น เนื่องจากการปนเปื้อนของสารพิษและของเสียอันตรายในสิ่งแวดล้อม ทั้งในแหล่งน้ำธรรมชาติ และในดินปัญหานี้จัดไว้ว่าเป็นปัญหาสำคัญหนึ่งของประเทศไทยที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องยาวนาน จึงมีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มาใช้ในการปรับปรุงปรับปรุง ผลิตภัณฑ์ บริการ และกระบวนการ และเทคโนโลยีที่สำคัญอีกเทคโนโลยีหนึ่ง ก็คือ เทคโนโลยีสะอาด (Clean Technology) หรือมีชื่ออื่นๆ ที่มีความหมายใกล้เคียงกัน หรือเหมือนกันอีกคือ การป้องกันมลพิษ (Pollution Prevention หรือ P2) การผลิตที่สะอาด (Cleaner Production หรือ CP) และการลดของเสีย ให้น้อยที่สุด (Waste minimization) มาใช้ ซึ่งทั้งหมดเป็นการป้องกันของเสียที่แหล่งกำเนิด แทนการควบคุมบำบัดและกำจัดของเสียแบบเดิม ที่เมื่อเปรียบเทียบแล้ว ค่าใช้จ่ายสูงกว่าการใช้เทคโนโลยีสะอาด จากนั้นจึงมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีนาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) เกิดขึ้นซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการสร้างหรือสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดเล็กลงถึงระดับนาโนเมตร คือ ขนาดประมาณ 1-100 นาโนเมตร ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติทางด้านกายภาพ เคมีและชีวภาพของวัสดุนั้นเกิดเปลี่ยนแปลง เช่น พื้นที่ผิวของวัสดุจะมีปริมาณมากยิ่งขึ้นเมื่อวัสดุมีขนาดระดับนาโนเมตรเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า หลังจากนั้นได้มีการใช้เทคโนโลยีดังกล่าวมาพัฒนาโลหะเงินให้มีขนาดเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรซึ่งเรียกว่า อนุภาคนาโนซิลเวอร์ เพื่อที่จะพัฒนาคุณสมบัติของโลหะเงินให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) ที่เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระตุ้นด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ซึ่ง สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โลหะตัวนำ (Transition metal) เช่น ซิลเวอร์ (Ag) แพลตทินัม (Pt) ตะกั่ว (Pd) เป็นต้น และสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) เป็นต้น นอกจากนี้ได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำ ชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส คือ ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งสีขาว มีความสามารถในการละลายน้ำได้ต่ำที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปของแร่ Chlorargyrite การเตรียมซิลเวอร์คลอไรด์นั้นสามารถทำได้อย่างง่ายโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO<sub>3</sub>) และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เมื่อได้รับแสงหรือความร้อน ซิลเวอร์คลอไรด์จะเปลี่ยนเป็นโลหะเงิน (และคลอรีน) โดยจะสังเกตได้จากสีของซิลเวอร์จะเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเทาหรือม่วง ซึ่งซิลเวอร์คลอไรด์มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงในงานด้านไฟฟ้า นำไปใช้ประโยชน์ในการเคลือบ นำไปใช้ในการกำจัดพิษจากสารปรอท และกำจัดสารปรอท ฟิล์มถ่ายภาพ เลนส์โฟโตโครมิก ผ้าพันแผลและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์รักษาผล สารต้านจุลชีพผลิตภัณฑ์ระงับกลิ่นกาย และการเก็บรักษาสภาพน้ำดื่มในถังให้มีระยะยาวขึ้น นอกจากการใช้งานดังที่กล่าวมาข้างต้นนี้ การนำอนุภาคซิลเวอร์มาใช้ประโยชน์ในด้านของสารเร่งปฏิกิริยา ก็ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเช่นกัน เนื่องจากซิลเวอร์คลอไรด์มีความไวต่อแสงสูงดังเช่นงานวิจัย [1] ที่มีการศึกษาการสังเคราะห์ สมบัติและประสิทธิภาพของ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ที่มีลักษณะรูปร่างคล้ายหอยเม่น โดยได้อธิบายถึงกลไกการดูดซับโฟตอนของซิลเวอร์เฮไลต์ในการกำเนิดอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนว่า เมื่อได้รับแสงอิเล็กตรอนจะรวมตัวกับซิลเวอร์ไอออนและฟอร์มตัวเป็นอะตอมของโลหะเงิน และกลุ่มของอะตอมเงินดังกล่าวนี้จะรวมตัวขึ้นภายในซิลเวอร์เฮไลต์อีกครั้งเพื่อดูดซับอิเล็กตรอนเข้าไปเข้ามา และเมื่อซิลเวอร์คลอไรด์อยู่ภายใต้แสงยูวีและแสงขาวสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโตคะตะไลติกได้ โดยจากงานวิจัยดังกล่าวที่กล่าวนี้ซิลเวอร์คลอไรด์สามารถช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานได้ และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม Orange-G ได้สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 ภายใต้แสงยูวีและแสงขาว นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการย่อยสลายสีย้อม MB ของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์/มอนต์มอริลโลไนท์ (Ag/AgCl/MMT) นาโนคอมโพสิต พบว่าเนื่องจากซิลเวอร์ (Ag) และ ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำทำให้สามารถลดการหน่วงอิเล็กตรอนระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band) และคอนดักชัน (Conduction band) ลงได้ จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MB ได้ดีนั่นเอง [2] ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งมีความแตกต่างระหว่างแถบการนำกับแถบวาเลนซ์ ประมาณ 3.0-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ แสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกนั้นมีพลังงานในช่วงวิสิเบิลถึงอินฟราเรดซึ่งไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) ให้เคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำ (Conduction band) ได้

อนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่มีลักษณะสมบัติเหมือนกับซิลเวอร์ทั่วไปคือเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำแต่สามารถแตกตัวให้อนุภาคซิลเวอร์ไอออน (Ag<sup>+</sup>) ซึ่งสามารถไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ได้ต่อไปซึ่งอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่เป็นของแข็งมักจะไม่ใช่ละลายน้ำแต่จะเป็นสารแขวนลอยอยู่ในน้ำหรือเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนถ้าอนุภาคนาโนซิลเวอร์อยู่ในน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนแล้วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่ผิวซึ่งจะส่งผลให้ได้ไอออนของโลหะที่ถูกออกซิไดซ์ในรูปของ Ag<sup>+</sup> อนุภาคนาโนซิลเวอร์นั้นมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรจึงส่งผลให้คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวของอนุภาคมากขึ้นกว่าซิลเวอร์ทั่วไปหลายเท่า รวมทั้งคุณสมบัติด้านอื่นๆ เช่น ชนิดของประจุบนพื้นผิว ลักษณะทางควอนตัมแม้ว่าคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่เรียกว่าซิลเวอร์ทั่วไป นอกจากนี้อนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากส่งผลให้อนุภาคนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มากกระทบส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ทางแสงที่เรียกว่า Surface plasmon resonance เป็นคุณสมบัติของอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก มักเกิดกับอนุภาคนาโนทำให้อนุภาคนาโนซิลเวอร์ในกลุ่มของโลหะ ซึ่งแสดงผลกระทบที่เกิดจากการสั่นพ้อง (Resonance) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของคลื่นแสงกับอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุ โดยเป็นคลื่นความหนาแน่นของประจุ ที่เกิดจากการสั่นอิเล็กตรอนอิสระในลักษณะพร้อมเพรียง ลักษณะสมบัตินี้เกิดขึ้นกับพื้นผิวสารที่เป็นทั้งอนุภาคนาโน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และก้อนรวมได้เช่นกัน แต่เนื่องจากขนาดของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กมากและมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้ผลของการสั่นพ้องที่พื้นผิวนั้นเด่นชัดมากกว่า การดูดซับคลื่นแสงนี้จากผลมาจากปฏิกิริยาเคมีพื้นผิวแล้วยังเป็นผลมาจากรูปร่าง ขนาด และการรวมตัวกันของอนุภาคด้วย โดยขนาดของอนุภาคมีผลมากที่สุดต่อความเข้มของการสั่นพ้อง ซึ่งทำให้อนุภาคนาโนซิลเวอร์ดูดกลืนแสงสเปกตรัมที่มีช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าซิลเวอร์ปกติจึงมีการนำคุณสมบัติดังกล่าวไปใช้ในการผลิตเซนเซอร์สำหรับการแพทย์ โดยยังพบว่าขนาดของอนุภาคส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของโดยยิ่งอนุภาคเล็กลงจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่สั้นลงด้วย งานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) และ ซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ag/TiO<sub>2</sub>) บน PET ด้วยเครื่อง UV-Vis/NIR spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 200 – 800 นาโนเมตร [3] พบว่าการดูดกลืนแสงของ TiO<sub>2</sub> สามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ และเมื่อเติม ซิลเวอร์ (Ag) ลงไปในโครงสร้าง ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) พบว่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเติม Ag ที่มีอนุภาคเล็กขนาดนาโนช่วยให้ช่วงของการดูดกลืนคลื่นแสงขยายไปในช่วงแสงที่มองเห็นมากขึ้นเนื่องจาก Ag ไปช่วยลดค่าช่องว่างของพลังงาน (Band gap energy) จึงทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ภายใต้แสงที่มองเห็นเพิ่มขึ้น

ในประเทศไทยเองก็มีการวิจัยและพัฒนาวัสดุนาโนเพื่อการใช้ประโยชน์เพิ่มมากขึ้นแต่กลับไม่มีการตื่นตัวหรือให้ความสนใจในด้านความเป็นพิษหรือโทษของวัสดุนาโนหรือการนำนาโนเทคโนโลยีมาใช้งานมากนักเมื่อเทียบกับการต้องการใช้ประโยชน์วัสดุนาโนซึ่งถือเป็นความเสี่ยงอย่างมากเพราะในปัจจุบันมีการใช้งานผลิตภัณฑ์หลากหลายประเภทที่มีองค์ประกอบจากวัสดุนาโนหรือผลิตภัณฑ์จากนาโนเทคโนโลยีรวมทั้งผลิตภัณฑ์จากอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่มีการนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ซึ่งในระยะเวลาไม่นานมานี้เริ่มมีการตระหนักถึงความเสี่ยงของการผลิตหรือใช้งานวัสดุ อนุภาคนาโนซิลเวอร์ในด้านความเป็นพิษต่อผู้ที่เกี่ยวข้องทั้งทางการเป็นผู้ผลิตและทางการเป็นผู้บริโภคที่ใช้งานผลิตภัณฑ์ที่มีวัสดุนาโนซิลเวอร์ และด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งการแพร่กระจายการตกค้างในตัวกลางต่างๆของสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะผลกระทบต่อจุลินทรีย์ในสิ่งแวดล้อมอย่างที่ทราบกันเป็นอย่างดีว่า อนุภาคนาโนซิลเวอร์นั้นสามารถที่จะแตกตัวเป็นไอออน Ag<sup>+</sup> และมีคุณสมบัติเป็นคอลลอยด์ อนุภาคนาโนซิลเวอร์จึงสามารถดูดซับกับสารอินทรีย์และสร้างพันธะจนทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม เช่น ดิน ตะกอนดิน เป็นต้น

การนำวิธีเคมีสีเขียวเข้ามาช่วยในกระบวนการผลิตอนุภาคซิลเวอร์จึงเป็นทางออกที่ดีสำหรับการแก้ปัญหาและลดความกังวลในการใช้งานอนุภาคซิลเวอร์ เนื่องจากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์ผ่านกระบวนการเคมีสีเขียวลดการใช้สารเคมีที่เป็นสารอันตรายและลดการเกิดของเสียอันตรายได้อย่างมากเพราะในวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่มีการใช้สารกลุ่ม reducing agents ที่เป็นสารเคมีแต่ใช้สารสกัดจากพืชมาทำหน้าที่เป็นตัว reducing ให้กับกระบวนการสังเคราะห์ซิลเวอร์ ซึ่งมีการนำสารสกัดกระเทียม (Garlic extract) มาเป็นเคมีสีเขียว ซึ่งจะถูกละลายเป็นสารอัลลิซิน เมื่อกระเทียมถูกสับหรือทุบให้แตก สารอัลลิซินนี้เองเป็นสารที่ทำให้เกิดกลิ่นในกระเทียม สามารถช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ทำให้ผู้วิจัยเริ่มให้ความสนใจในการนำสารสกัดจากธรรมชาติในการสังเคราะห์วัสดุนาโนซิลเวอร์มากขึ้น ยกตัวอย่างเช่นมีการนำ บีทรูท (Beet root) มาใช้ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งงานไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์วัสดุ Ag/AgCl ซึ่งผลการศึกษา แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้สารสกัดจากธรรมชาติมาใช้งานในการผลิตวัสดุนาโนได้จริงรวมทั้งยังสามารถผลิตวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดียิ่งกว่าคือวัสดุจะมีขนาดเล็ก การกระจายตัวดีขึ้นเนื่องจากสารสกัดจากพืชทำหน้าที่เป็น Capping agents และยังทำหน้าที่เป็นตัว reducing ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนการนำสารสกัดจากธรรมชาติมาใช้งานในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเป็นการลดปริมาณการใช้สารเคมี ลดการสร้างของเสียอันตราย ลดการใช้พลังงานในการสังเคราะห์สารต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับหลักการเทคโนโลยีเคมีสีเขียวเป็นอย่างดี [4] ในการศึกษาวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ที่ผสมด้วยสารสกัดจากกระเทียม (Garlic extract) ด้วยเทคนิค Chemical reduction method ที่มีการสังเคราะห์ที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้อุณหภูมิที่ไม่สูง เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดระนาบจริงของโครงสร้าง นอกจากนี้งานวิจัยนี้จึงสนใจคำนวณเชิงพลังงานและโครงสร้าง โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory: DFT) [5, 6] ด้วยโปรแกรม Vienna Ab-Initio Simulation Package: VASP [7] ซึ่งผลการคำนวณที่ได้จะเป็นแนวโน้มของการทำการทดลองจริงและช่วยในการวิเคราะห์ที่ตัวแปรบางอย่างที่ไม่สามารถหาได้จากผลการทดลองจริง อาจกล่าวได้ว่า ทฤษฎีการคำนวณนี้เปรียบเสมือนเครื่องมือที่สามารถช่วยในการออกแบบการทดลองจริง เพื่อให้บรรลุผลการทดลองตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ สำหรับพื้นผิวที่ไวต่อปฏิกิริยาและอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิว รวมถึงสามารถลดต้นทุนและเวลาที่ต้องเสียไปจากการทดลองจริงได้อีกด้วย การคำนวณนี้เป็นการแสดงให้เห็นถึงสิ่งที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างระดับอะตอมและโมเลกุลของโครงสร้างที่เลือกศึกษา ที่ผ่านมามีงานวิจัยที่ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory: DFT) ในการศึกษากระบวนการการดูดซับของ  $Ag_n$  ( $n = 1, 2, 4, 8$  และ  $13$ ) clusters บน ทฤษฎีพื้นผิวอะนาลิซิสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ระนาบ (100) ด้วยวิธีทางควอนตัม (periodic quantum chemical approaches) บนพื้นฐานของ plane waves และ LCAO approximation [8] ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยต่างๆ พบว่างานวิจัยเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยากันทั้งในด้านโครงสร้างระดับอะตอมหรือระดับพื้นผิวของ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ รวมทั้งทางด้านที่มีการเคมีสีเขียวมาใช้นั้นมีน้อยมาก ในงานวิจัยนี้จึงสนใจในการคำนวณในระดับโครงสร้างอะตอมเพื่อที่การศึกษาโครงสร้างของวัสดุเกิดความเสถียรของโครงสร้าง (Static properties) ในรูปแบบต่างๆ ได้แก่ Molecules Cluster, Bulk system, Surface energy และ Adsorption energy ส่วนการศึกษากลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง เมื่อเวลาเปลี่ยนไป (Dynamics properties) ซึ่งอาจเกิดการสร้างพันธะใหม่เกิดขึ้นหรือเกิดโครงสร้างใหม่ สามารถมองเห็นภาพรวมของโครงสร้างได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ได้แก่ รูปแบบ Atomistic potentials-based methods และนำไปสู่การทำนายผลทางการจัดเรียงโครงสร้างของอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ ค่าพลังงานแถบว่าง (Energy gap) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of state) โดยก่อนการคำนวณต้องเข้าใจในพารามิเตอร์ต่าง ๆ และได้พารามิเตอร์ที่มีความเหมาะสมในการคำนวณของระบบ เพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่ถูกต้องและน่าเชื่อถือ เพื่อนำไปสู่การอธิบายโครงสร้างซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ที่ผสมด้วยสารสกัดจากกระเทียมสามารถทำให้เกิดคุณสมบัติด้านโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalytic) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์ อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ โดยใช้สารสกัดจากกระเทียม ในปริมาณที่แตกต่างกัน
- 1.2.2 เพื่อตรวจสอบและวิเคราะห์ผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ด้วยวิธีการฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

## 1.3 กรอบแนวคิดในการวิจัย

จากข้อดีของอนุภาคนาโนซิลเวอร์และอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ที่ได้กล่าวไปข้างต้น ทำให้การศึกษานี้สนใจในการทำการทดลองสังเคราะห์สารโดยใช้สารสกัดจากกระเทียมที่เป็นเคมีสีเขียว ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) แทนการใช้สารเคมีอันตรายในกระบวนการสังเคราะห์ซิลเวอร์ นาโนรูปแบบต่างๆ จึงเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการแก้ปัญหาและลดความกังวลในการใช้งานของวัสดุนาโนในด้านสิ่งแวดล้อม เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) แต่อย่างไรก็ตามการอธิบายกลไกการเกิดหรือสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุชนิดนั้นๆ ยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนในระดับอะตอม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาสมบัติของโครงสร้างผลึก พลังงานและพื้นผิวเบื้องต้นของวัสดุดังกล่าว รวมถึงศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานในการประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) ด้วย

## 1.4 ขอบเขตของการศึกษาวิจัย

ในการศึกษานี้ มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์และอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ให้อยู่ในรูปแบบของ อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ที่ผสมด้วยสารสกัดกระเทียมด้วยเทคนิคเคมีคอล รีดักชัน (Chemical reduction) โดยจะมีการสังเคราะห์ในปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่แตกต่างกัน ได้แก่ 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 % wt/v นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบและวิเคราะห์ผลทางเคมีและลักษณะกายภาพของวัสดุจาก เครื่อง FTIR, XRD, SEM และ UV-VIS อีกหนึ่งการศึกษาคือ อาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้างผลึกรวมทั้งศึกษาสมบัติทางด้านพลังงานและพื้นผิว ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลเดี่ยว หรือเป็นกลุ่มก้อน และโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ที่มีขนาดซูเปอร์เซลล์ (Supercell) เท่ากับ (1x1x1) ซึ่งพื้นผิวระนาบประกอบไปด้วยระนาบที่สำคัญในการตรวจสอบเบื้องต้นจากการทดลองพื้นผิวนี้อาจเป็นฐานรองรับให้กับอนุภาคนาโนซิลเวอร์และโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ การจำลองโครงสร้างดังกล่าว เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่นิยามให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่าการณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อศึกษาอันตรกิริยาของการแลกเปลี่ยนสพพันธ์ของกลุ่ม อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง โดยมีการคำนวณและวิเคราะห์ผลทั้งเชิงโครงสร้างและเชิงพลังงาน

## 1.5 ขั้นตอนและแผนงานดำเนินการวิจัย

### 1.5.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของวัสดุในรูปแบบต่างๆ (Experimental details)

- แผนงานที่ 1 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย (literature review)
- แผนงานที่ 2 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์, ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์และซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่ผสมด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ด้วยเทคนิค Chemical reduction
- แผนงานที่ 3 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคและเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ FTIR, XRD, SEM และ UV-VIS
- แผนงานที่ 4 ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยากระบวนการโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ในการบำบัดสารสีชนิดเมทิลีนบลู ในน้ำภายใต้หลอดวิสิเบิล

### 1.5.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของวัสดุด้วยวิธีการฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Computational details)

- แผนงานที่ 5 คำนวณหาโครงสร้างที่มีความเสถียร (Geometry optimization) ทั้ง Bulk system และ molecule cluster ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์ รวมทั้งสารสกัดจากกระเทียมในรูปแบบโมเลกุลไดอัลลิลไดซัลไฟด์
- แผนงานที่ 6 ศึกษาพลังงานที่บริเวณพื้นผิว (Surface Energy) และ พลังงานการดูดซับบริเวณพื้นผิว (Adsorption Energy) ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ /ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ระนาบต่างๆที่มีการพบในการวิเคราะห์ผลเบื้องต้นจากการทดลอง รวมทั้งโมเลกุลไดอัลลิลไดซัลไฟด์ บนพื้นผิวของซิลเวอร์คลอไรด์ บนระนาบที่เหมาะสม
- แผนงานที่ 7 คำนวณโครงสร้างของระบบผลึกของวัสดุที่เป็นไปได้ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ผสมด้วยสารสกัดจากกระเทียม (Ag /AgCl-G nanoparticles) คุณสมบัติทางโครงสร้างและกลไกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ในรูปแบบ Atomistic potentials based methods

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1 แสดงแผนงานการดำเนินงานวิจัยของ Experimental details และ Computational details

ลำดับ ศึกษาวิจัย	ระยะเวลา (เดือน)									
	ส.ค. 2559	ก.ย. 2559	ต.ค. 2559	พ.ย. 2559	ธ.ค. 2559	ม.ค. 2560	ก.พ. 2560	มี.ค. 2560	เม.ย. 2560	พ.ค. 2560
แผนงานที่ 1										
แผนงานที่ 2										
แผนงานที่ 3										
แผนงานที่ 4										
แผนงานที่ 5										
แผนงานที่ 6										
แผนงานที่ 7										

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษาวิจัย

1.6.1 สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ด้วยการผสมสารสกัดจากกระเทียม เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) ช่วงแสงวิสิเบิลได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.6.2 มีความเข้าใจในเทคนิคและวิธีการในการคำนวณด้วยทฤษฎีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น

1.6.3 ทราบถึงการจัดเรียงโครงสร้างของผลึกของแข็งซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ โดยใช้ตัวสารสกัดจากกระเทียม (Ag/AgCl-G) และลักษณะการวางตัวของพื้นผิว ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

1.6.4 สามารถอธิบายกลไกการทำงานและการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบนระบบของผลึกของแข็งของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ผสมด้วยสารสกัดจากกระเทียม ในรูปแบบ Atomistic potentials based methods

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 อนุภาคนาโนสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Nanoparticles Photocatalytic)

นาโนเทคโนโลยีเป็นศาสตร์ของการสร้างให้วัสดุอยู่ในระดับนาโนเมตรคือช่วง 1 ถึง 100 นาโนเมตรด้วยการใช้องค์ความรู้ทั้ง วิทยาศาสตร์ วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีเข้ามาผสมผสานกัน ในช่วงแรกของนาโนเทคโนโลยีคือการพยายามทำให้วัสดุต่างๆมีขนาดที่เล็กลงสู่ขนาดระดับนาโน รวมทั้งการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับสิ่งต่างๆที่มีความเล็กในระดับนาโน [9] ซึ่งการจะจำแนกตามสารเคมีพื้นฐานที่มีในวัสดุนาโนนั้นๆ ตามรายงาน Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ของประเทศสหรัฐอเมริกา โดยแบ่งได้เป็น 5 ได้แก่ วัสดุนาโนคาร์บอน, โลหะ, โลหะออกไซด์, ควอนตัมดอต และนาโนพอลิเมอร์ แม้ว่าวัสดุนาโนจัดเป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก แต่ยังมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอะตอมและอนุภาคมูลฐานที่เล็กกว่าอะตอมอีกจำนวนมาก ซึ่งอนุภาคในกลุ่มนี้รวมกันเรียกว่า ระบบควอนตัม (Quantum system) ส่วนสารที่มีขนาดโดยเฉลี่ยใหญ่กว่านาโนเมตรพอสมควร เรียกว่า สารเคมีแบบเป็นก้อนรวม (Bulk chemical) ซึ่งเป็นลักษณะของสารเคมีทั่วไป

#### 2.1.1 กระบวนการพื้นฐานในการบำบัดและกำจัดสารมลพิษด้วยวัสดุนาโน

การบำบัดและกำจัดมลพิษด้วยวัสดุนาโน อาศัยหลักการของกระบวนการพื้นฐานในการบำบัดและกำจัดมลพิษที่มีอยู่เดิม โดยกระบวนการที่ใช้ในการบำบัดนั้นอาจมีลักษณะแตกต่างไปจากวัสดุที่มีขนาดใหญ่ (แต่เป็นชนิดเดียวกับวัสดุนาโนนั้นๆ) อยู่บ้าง เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกในการบำบัดและกำจัดมลพิษของวัสดุนาโนเหล่านี้ จึงจำเป็นที่จะต้องเข้าใจถึงกระบวนการทางกายภาพเคมีพื้นฐานทั่วไปที่เกี่ยวข้อง ก่อนที่จะเข้าสู่กลไกเฉพาะในการบำบัดและกำจัดมลพิษของวัสดุนาโนแต่ละชนิด ซึ่งแตกต่างกันไปตามลักษณะสมบัติของวัสดุนาโนนั้นๆ

##### 2.1.1.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการสะสมตัวของสารมลพิษหรือสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ (Adsorbent) กระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ทั้ง 3 สถานะคือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ในกระบวนการบำบัดสารมลพิษในน้ำนั้น การไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ของสารที่ถูกดูดซับเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับ ตัวอย่างเช่น ถ้าสารมลพิษเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำคือละลายน้ำได้น้อย สารนั้นก็จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับได้ดี แต่หากว่าสารมลพิษนั้นชอบน้ำคือสามารถละลายน้ำได้ดีก็จะไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับและอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับคือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับหรือสารมลพิษกับพื้นผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง

กระบวนการดูดซับของสารมลพิษบนพื้นผิวของตัวดูดซับหรือวัสดุดูดซับสามารถแบ่งได้ เป็น 2 ประเภทคือ

(1) การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) คือการดูดซับของสารมลพิษที่อยู่ในตัวทำละลาย เช่น น้ำ เป็นต้น ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับที่เป็นของแข็ง เกิดขึ้นจากแรงดึงดูดของสารมลพิษในน้ำกับสารดูดซับที่มีแรงดึงดูดมากกว่าสารมลพิษและตัวทำละลายส่งผลให้เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer) กระบวนการดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการของการคายความร้อนและพลังงานซึ่งจะมีค่าประมาณ 20 กิโลจูล/โมล และปริมาณการดูดซับจะแปรผันกับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การดูดซับทางกายภาพจะลดลง

(2) การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) คือการดูดซับที่เกี่ยวกับพันธะเคมีที่เกิดจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการสร้างระหว่างสารมลพิษและพื้นผิวของสารดูดซับที่เป็นของแข็ง พันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) จะถูกสร้างขึ้นระหว่างอะตอมของสารมลพิษและอะตอมของสารดูดซับซึ่งจะทำให้ความแข็งแรงของการดูดซับรวมทั้งพลังงานจากการดูดซับที่อยู่ในช่วง 200-400 กิโลจูล/โมล สูงกว่าการดูดซับทางกายภาพและลักษณะการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) โดยที่การดูดซับสามารถเกิดได้ทุกอุณหภูมิแต่จะแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับปฏิกิริยาการดูดซับของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับนั้นสามารถแสดงเป็นสมการได้ดังนี้



การดูดซับบนพื้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลว-ของแข็ง ซึ่งเป็นลักษณะของการดูดซับที่มักเกิดขึ้นในกระบวนการบำบัดและกำจัดมลพิษจากน้ำนั้น ขั้นตอนของการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิวของแข็งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่ [10]

(1) การเคลื่อนที่ด้วยการพา (Bulk solution transport) เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายหรือสารมลพิษไปที่ชั้นล้อมรอบ (boundary layer) ที่เป็นชั้นน้ำหรือชั้นฟิล์มของน้ำรอบพื้นผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็งเกิดขึ้นจากการกวนผสมหรือความปั่นป่วนของน้ำที่มาจากไหลของน้ำ ถ้าหากมีการกวนผสมที่ไม่ทั่วถึง, ความเข้มข้นของสารมลพิษมีความเจือจางมากหรือตัวดูดซับมีขนาดเล็กเกินไปจะส่งผลให้กระบวนการเคลื่อนที่ของสารมลพิษจากสารละลายไปที่ชั้นล้อมรอบของตัวดูดซับหรืออัตราการดูดซับถูกจำกัดทำให้การเคลื่อนที่ด้วยการพาเกิดขึ้นช้าที่สุด

(2) การแพร่กระจายภายนอก (External diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายหรือสารมลพิษผ่านชั้นฟิล์มของน้ำรอบตัวดูดซับ เกิดขึ้นจากความเข้มข้นที่แตกต่างกันของสารมลพิษระหว่างชั้นล้อมรอบภายนอกและชั้นฟิล์มของน้ำจนทำให้เกิดการแพร่กระจายของโมเลกุล ถ้าหากกระบวนการนี้เกิดช้าที่สุดจะส่งผลให้เกิดการจำกัดประสิทธิภาพของการดูดซับ

(3) การดูดซับ (Adsorption) เป็นการทาปฏิกิริยาของโมเลกุลของสารมลพิษกับ

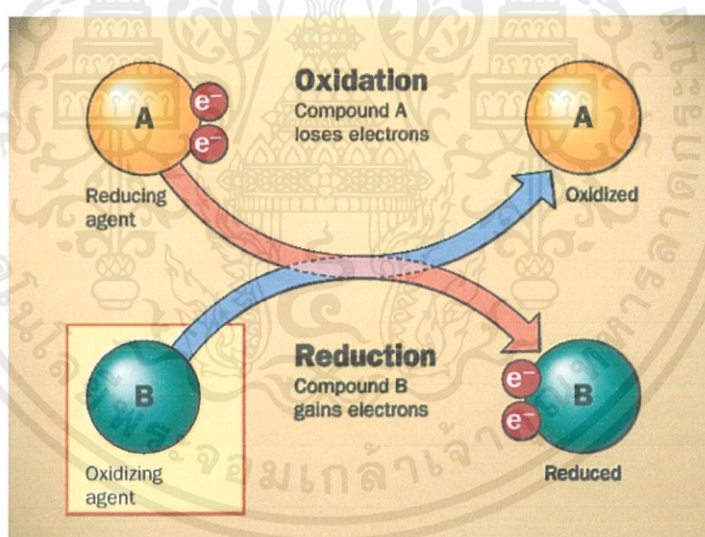
โมเลกุลบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง โดยการดูดซับสามารถเกิดได้ 2 แบบคือ การดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

### 2.1.1.2 กระบวนการรีดอกซ์พื้นฐาน (Redox reaction)

เป็นปฏิกิริยาของการให้และรับอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุล ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของธาตุในสารที่ทำปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) โดยรายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยามีดังนี้

(1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่ให้หรือเสียอิเล็กตรอนของโมเลกุลให้กับสารอื่น เรียกสารนี้ว่า reducing agent และสารที่ให้อิเล็กตรอนกับสารอื่นจะมีสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้น

(2) ปฏิกิริยารีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่รับอิเล็กตรอนของโมเลกุลจากสารอื่น เรียกสารนี้ว่า oxidizing agent และสารที่รับอิเล็กตรอนจากสารอื่นนี้จะมีสถานะออกซิเดชันลดลงปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถใช้ในการบำบัดสารมลพิษได้ทั้งสารอนินทรีย์ เช่น การบำบัดโลหะหนักด้วยการทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อให้สถานะออกซิเดชันลดลงซึ่งจะส่งผลให้พิษของโลหะหนักลดลงตามไปด้วย และการบำบัดมลพิษที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น ไฮยาไนต์ ด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปทางเคมีของไฮยาไนต์และทำให้ลดความเป็นพิษลงได้



ภาพที่ 2.1 การให้และรับอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์

(ที่มา : [http://www.satriwit3.ac.th/external\\_newsblog.php?links=1224](http://www.satriwit3.ac.th/external_newsblog.php?links=1224))

### 2.1.2 วัสดุนาโนและกลไกปฏิกิริยาในการบำบัดกำจัดมลพิษ

ในปัจจุบันวัสดุนาโนหลายชนิดได้ถูกนำมาใช้ในการบำบัดและกำจัดสารมลพิษ โดยใช้กระบวนการพื้นฐานทางเคมีฟิสิกส์ของวัสดุนั้นๆ และพัฒนาต่อยอดไปเป็นหน่วยบำบัดในรูปแบบใหม่ๆ ซึ่งมีรากฐานมาจากการผสมผสานกระบวนการทางเคมีที่มีอยู่เดิม เพื่อให้สามารถบำบัดและกำจัดสารมลพิษได้ดียิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับหน่วยบำบัดที่มีอยู่ในปัจจุบัน การนำนาโนเทคโนโลยีมาใช้ในการความมุ่งหมายของการพัฒนาทั้งวัสดุนาโนและหน่วยบำบัดควบคู่กันไป โดยวัสดุ นาโนแต่ละชนิดจะมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้ตามข้อกำหนดเงื่อนไขของกระบวนการทางเคมีที่เกี่ยวข้อง [9]

วัสดุนาโนที่มีการนำมาใช้งานในการบำบัดและกำจัดมลพิษอย่างเป็นรูปธรรมและสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งได้แก่

- (1) โทเทเนียมไดออกไซด์และโลหะออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์
- (2) วัสดุนาโนรูพรุน ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา
- (3) วัสดุนาโนในกลุ่มเหล็ก ได้แก่ ไอรอนออกไซด์ และวัสดุนาโนเหล็กประจุศูนย์
- (4) วัสดุนาโนซิลเวอร์

### 2.1.3 กระบวนการคะตะไลซิสและโฟโตคะตะไลซิส (Catalysis and Photocatalysis)

กระบวนการคะตะไลซิสและโฟโตคะตะไลซิสจัดว่าเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ในด้านการบำบัดทั้งน้ำและอากาศให้บริสุทธิ์ มีการศึกษาและวิจัยในเรื่องนี้กันอย่างกว้างขวางทั่วโลกตลอดระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา หลักการเบื้องต้นของกระบวนการคะตะไลซิสเป็นกระบวนการที่ปฏิกิริยาเคมีนั้นถูกเร่งอัตราในการเกิดปฏิกิริยาด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยานั้นๆ (ACS,1996) ในขณะที่กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เป็นกระบวนการที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยานั้นๆ เกิดได้เร็วขึ้น โดยพื้นฐานของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนั้นมาจากกระบวนการคะตะไลซิสเป็นหลัก ซึ่งโดยทั่วไปแล้วกระบวนการคะตะไลซิสสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภทคือ[11]

(1) การเร่งปฏิกิริยาโฮโมจีเนียสคะตะไลซิส (Homogeneous catalysis) เป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของเหลวกับของเหลวตัวอย่างของปฏิกิริยานี้ในการบำบัดมลพิษ ได้แก่ ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน หรือปฏิกิริยาเฟนตัน

(2) การเร่งปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคะตะไลซิส (Heterogeneous catalysis) เป็นการทำให้ปฏิกิริยาของสารที่มีสถานะแตกต่างกัน คือสารที่ต้องการทำปฏิกิริยามีสถานะต่างสถานะ

ของตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง เช่น ของเหลวทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เป็นต้น

เมื่อมีการฉายแสงอัลตราไวโอเลตร่วมด้วยในการทำปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเป็นแบบเฮเทอโรจีเนียส โฟโตคะตะไลซิส ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ใช้ในการบำบัดมลพิษ ได้แก่ ปฏิกิริยา UV/TiO<sub>2</sub> เป็นต้น ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคะตะไลซิส (heterogeneous catalysis) เป็นปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาในที่นี้หมายถึงสารมลพิษนั้นมีสถานะต่างกันเช่นของแข็งทำปฏิกิริยากับของเหลว โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็งและสารมลพิษอยู่ในสถานะของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ทั่วไปมีอยู่ 2 ประเภทได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีความแตกต่างกันที่การเกิดอิเล็กตรอนในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารมลพิษ โดยที่ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคะตะไลซิสสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การดูดซับของสารมลพิษบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา, การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) บนพื้นผิวของตัวเร่งที่เป็นสารกึ่งตัวนำ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของตัวเร่งที่เป็นโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### (2.1) การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

เคมีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนั้นเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อการดูดซับของสารมลพิษบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นตอนของการถ่ายเทอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ซึ่งคือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation reduction) ตามมาการกำจัดมลพิษนั้นต้องทำให้มีการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ของสารมลพิษบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนโดยการดูดซับทางเคมีคือการสร้างพันธะทางเคมีระหว่างโมกุลของสารมลพิษในตำแหน่งที่จะเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิสคือ ความแข็งแรงของพันธะทางเคมีของการดูดซับระหว่างสารมลพิษและตัวเร่งปฏิกิริยาถ้าสารมลพิษเกิดการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากก็จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิสมาก ในทางตรงกันข้ามหากสารมลพิษเกิดการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย อัตราการเกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิสก็จะน้อยตามไปด้วย

### (2.2) การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ

การกำจัดมลพิษด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมมาก คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีขนาดของผลึกอยู่ในระดับ นาโนเมตร ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจัดเป็นอนุภาคนาโนชนิดหนึ่ง ในการทำความเข้าใจถึงกลไกการกำจัดมลพิษของสารไททาเนียมไดออกไซด์นั้นจำเป็นต้องทราบถึงลักษณะสมบัติพื้นฐานของสารชนิดนี้ โดยไททาเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารกึ่งตัวนำซึ่งมีลักษณะเฉพาะของการได้มาซึ่งอิเล็กตรอน และการนำอิเล็กตรอนไปถ่ายเทให้กับสารอื่นๆ ซึ่งทำให้เกิดการกำจัดมลพิษด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในลักษณะนี้จึงจำเป็นต้องเข้าใจถึงลักษณะของสารกึ่งตัวนำก่อน

### (2.3) การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ

ในปัจจุบัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะได้เริ่มมีการนำมาใช้ในการบำบัดและกำจัดมลพิษด้วยกลไกรีดอกซ์ในลักษณะของปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสโฟโตคะตะไลติก ได้แก่ เหล็กซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งส่วนมากเป็นอนุภาคนาโนไอรอน ซึ่งมีขนาดเล็กมาก พื้นผิวมาก โดยปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนนั้นๆ[9]

โดยทั่วไปในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีกลไกทางเลือก (Alternative mechanism) ในการทำปฏิกิริยา ทำให้ในการทำปฏิกิริยาจะมีทั้งกลไกที่ไม่ถูกเร่งปฏิกิริยา (uncatalyzed mechanism) กับกลไกทางเลือกที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปร่วมทำปฏิกิริยาด้วย (catalyzed mechanism) ถ้ากลไกที่ถูกเร่งปฏิกิริยารวดเร็วกว่ากลไกที่ไม่ถูกเร่งปฏิกิริยา อัตราของการเกิดปฏิกิริยาในภาพรวมจะเป็นผลมาจากกลไกที่ถูกเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาบางส่วนจะดำเนินไปโดยมีกลไกที่ไม่ถูกเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย[11]

#### 2.1.3.1 ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสต้องมีองค์ประกอบ คือ

- 1) คะตะลิสต์ เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวคะตะลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการ photocatalytic นั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

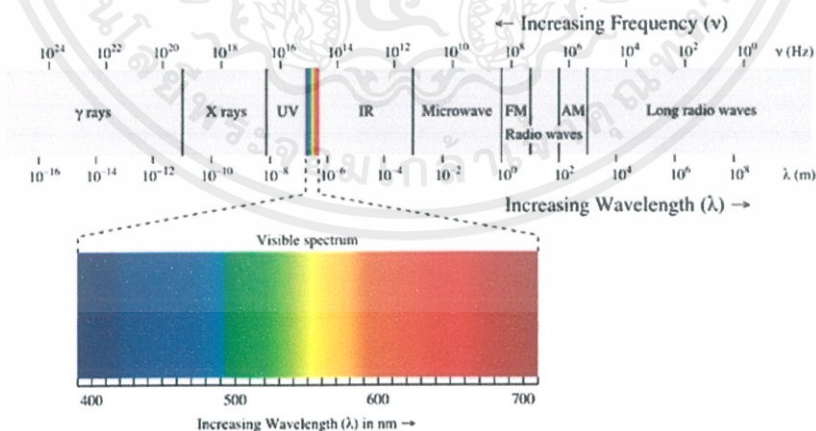
$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (2.1)$$

- เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy) , จูล  
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) =  $6.625 \times 10^{-34}$  , จูล-วินาที  
 $\nu$  คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์ หรือ วินาที<sup>-1</sup>  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง , นาโนเมตร  
 c คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.997 \times 10^8$  , เมตร/วินาที

ภาพที่ 2.2 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงาน โดยพลังงานของแสงเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง ภาพที่ 2.4 แสดงสเปกตรัมของรังสียูวี ซึ่งเป็นที่สนใจในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) อยู่ในช่วง 100 – 400 นาโนเมตร สำหรับความยาวคลื่นแสงที่คนมองเห็น (Visible หรือ แสงขาว) อยู่ในช่วง 380 – 750 นาโนเมตร รังสียูวีนี้ แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ

- 1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 400 – 320 นาโนเมตร
- 2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 320 – 280 นาโนเมตร
- 3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 280 – 200 นาโนเมตร

คลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกลดทอนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง



ภาพที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(ที่มา : [http://www.satriwit3.ac.th/external\\_newsblog.php?links=1241](http://www.satriwit3.ac.th/external_newsblog.php?links=1241))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวที่ส่องลงมาที่พื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการดูดกลืนและการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการดูดกลืนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10 – 35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อย ดังนั้นแสง UV ที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมีขีดจำกัด

### 2.1.3.3 ชนิดของตัวคะตะลิสต์

สารที่ใช้เป็นตัว catalyst ในปฏิกิริยา photocatalysis ได้แก่

1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น ทองแดง โคโรเมียม นิกเกิล เป็นต้น

2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )

แคดเมียมซัลไฟด์ ( $\text{CdS}$ ) สังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เป็นต้น

องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าแบนด์แก๊ป (Band Gap) เมื่ออิเล็กตรอน (Electron,  $e^-$ ) ที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง ( $h\nu$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะเดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (Hole,  $h^+$ ) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนคอนดักชันแบนด์ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากวาเลนซ์แบนด์เคลื่อนที่อย่างเป็นอิสระทั่วคอนดักชันแบนด์เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน – โฮล (Electron – Hole Pairs,  $e^-/h^+$ ) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และ คอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เพราะไม่มีแบนด์แก๊ป เหตุนี้จึงเป็นสาเหตุให้  $e^-/h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายสำหรับโลหะตัวนำ ในทางตรงกันข้ามนั้นการรวมตัวกันใหม่ของ  $e^-/h^+$  ในสารกึ่งตัวนำเกิดได้ยาก เพราะว่ามีแบนด์แก๊ปคั่นอยู่ ทำให้คู่อิเล็กตรอน  $e^-/h^+$  แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของพลังงานแบนด์แก๊ปของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยาก ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงานแบนด์แก๊ป ระดับพลังงานคอนดักชันแบนด์ และระดับพลังงานวาเลนซ์แบนด์

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวคะตะลิสต์ซึ่งมีพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) ที่สูงกว่าพลังงานแบนด์แก๊ปของตัวคะตะลิสต์ ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากวาเลนซ์แบนด์ ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ผลคือ ทำให้เกิด  $e^-/h^+$  ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ

ปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวคอนดักชันแบนด์และปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายเกิดขึ้นดังนี้ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor) ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ส่วนอีกด้านหนึ่ง คือ วาเลนซ์แบนด์ซึ่งมี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ( $\text{O}_2$ ) ออกซิเจนนี้ จะเป็นตัวรับ  $e^-$  เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็น Superoxide Redical ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ซึ่งเป็นตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิแดนซ์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ แต่ในทางตรงกันข้าม h ที่วาเลนซ์แบนด์เป็นตัวออกซิแดนซ์ที่แรงมากเช่นกัน [12]

สารกึ่งตัวนำมีมากมายหลายชนิด หนึ่งในจำนวนสารกึ่งตัวนำหลายๆชนิดที่นิยมใช้กันในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ มีราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ความสามารถในการละลายต่ำ ความเสถียรสูง นอกจากนั้นได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำหลายๆชนิดที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส พบว่า การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแขวนลอย สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์

มีแบนด์แก๊ปประมาณ 3.2 โวลต์ ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆโดยส่วนใหญ่ ทำให้ต้องใช้พลังงานแสงในช่วงของแสงยูวี ( $\lambda \leq 400$  นาโนเมตร) ในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลกมีแสงยูวีน้อยกว่า 1% ทำให้ไม่สามารถใช้แสงธรรมชาติได้ จำเป็นต้องใช้แสงจากหลอดรังสียูวีเป็นแหล่งกำเนิดแสง (พลังงาน)

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นวัสดุนาโนที่เป็นสารกึ่งตัวนำอีกชนิดหนึ่งที่เป็นที่นิยมในการบำบัดและกำจัดสารมลพิษรองลงมาจากไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เนื่องจากลักษณะสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงได้ดี และราคาถูกโดยใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันทั้งในรูปแบบของผงนาโน ฟิล์มบาง แท่งนาโน ลวดนาโน และมักมีรูปร่างผลึกที่มีผลึกที่มีลักษณะเฉพาะที่เด่นชัด ซึ่งซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุกึ่งตัวนำแบบ n-type ที่มีช่องว่างระหว่างพลังงานของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์เป็น 4.0 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าช่องว่างระหว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (4.2 eV) ทำให้การใช้งานของซิงค์ออกไซด์มีได้หลากหลาย การนำวัสดุนาโนชนิดนี้ไปใช้งานนั้นมักจะอยู่ในรูปแบบเดียวกันกับการใช้งานของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งรวมไปถึงการกำจัดมลพิษในอากาศ น้ำ และการกำจัดจุลินทรีย์เชื้อโรค แต่จากข้อจำกัดหลายประการในการใช้งานของซิงค์ออกไซด์ ทำให้ความนิยมในการนำวัสดุนาโนชนิดนี้มาใช้ในการกำจัดมลพิษจึงน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ [9]

ทังสเตนไตรออกไซด์ (WO<sub>3</sub>) เป็นวัสดุนาโนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่มีการนำมาใช้งานในการกำจัดมลพิษในส่วนของโลหะหนักและสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เนื่องจากวัสดุนาโนชนิดนี้ไม่เป็นพิษและราคาไม่สูงมาก โดยสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิซิเบิลและเกิดปฏิกิริยาที่ความยาวคลื่นมากกว่า 480 นาโนเมตร พลังงานระหว่างช่องว่างของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์อยู่ระหว่าง 2.6 - 2.8 eV ทำให้สามารถใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ได้ประมาณ 12% แต่ข้อด้อยที่สำคัญของการใช้วัสดุนี้ในการทำปฏิกิริยา คือ การเกิดการรวมกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยาแล้วนั้นจะเกิดในอัตราที่สูงมาก ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายมลพิษต่ำ และอัตราการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน เช่น ก๊าซออกซิเจนมีค่าต่ำไปด้วย [9]

## 2.2 อนุภาคนาโนซิลเวอร์และอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์

### 2.2.1 อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Ag nanoparticles)

นาโนซิลเวอร์มีลักษณะสมบัติเหมือนกับซิลเวอร์ทั่วไปคือเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำแต่สามารถแตกตัวให้อนุภาคซิลเวอร์ไอออน (Ag<sup>+</sup>) ซึ่งสามารถไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ต่อไปซึ่งซิลเวอร์นาโนที่เป็นของแข็งมักจะละลายน้ำแต่จะเป็นสารแขวนลอยอยู่ในน้ำหรือเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนถ้าซิลเวอร์นาโนอยู่ในน้ำจะแตกตัวเป็นไอออนแล้ว เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันชั้นที่ผิวซึ่งจะส่งผลให้ได้ไอออนของโลหะที่ถูกออกซิไดซ์ในรูปของ  $Ag^+$  ซิลเวอร์นาโนนั้นมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรจึงส่งผลให้คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวของอนุภาคมากขึ้นกว่าซิลเวอร์ทั่วไปหลายเท่า รวมทั้งคุณสมบัติด้านอื่นๆ เช่น ชนิดของประจุบนพื้นผิว ลักษณะทางควอนตัมแม้ว่าคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียดีกว่าซิลเวอร์ทั่วไป จึงทำให้ซิลเวอร์นาโนถูกนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ พลาสติก การแพทย์ และสารเคลือบ[13]

### 2.2.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโน

อนุภาคซิลเวอร์นาโนแท้ที่จริงแล้วคือโลหะเงินที่มี ขนาดเล็กมากระดับนาโนเมตร ขนาดเล็กมากจนไม่สามารถ มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า อนุภาคซิลเวอร์นาโนสามารถผลิตได้ ด้วยวิธีที่หลากหลาย ทั้งแบบ Top-down Approach โดย การทำให้เม็ดโลหะเงินขนาดใหญ่มีขนาดเล็กลง โดยการบด (Grinding) การระเหิด (Sublimation) การสลายตัวด้วยแสง เลเซอร์ (Laser Ablation) หรือการผลิตอนุภาคนาโนแบบ Bottom-up Approach โดยการรีดิวซ์ไอออนของโลหะเงิน ให้เป็นอะตอมของโลหะเงินด้วยวิธีทางเคมีและวิธีทางฟิสิกส์ พร้อมกับการควบคุมการโตของอนุภาคนาโนที่เกิดจากการ รวมตัวของอะตอมเงินหากสามารถควบคุมรูปแบบการโตของ อนุภาคนาโนได้ ก็จะสามารถกำหนดขนาดและรูปร่างของ อนุภาคนาโนได้ ซึ่งจะส่งผลให้สามารถควบคุมสมบัติพิเศษต่างๆ ของอนุภาคนาโนได้ตามต้องการ เช่น สมบัติเชิงแสง สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติเชิงแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งจะ ส่งให้สามารถประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนในอุตสาหกรรมที่ หลากหลาย เช่น อิเล็กทรอนิกส์ การแพทย์ เคมี การเกษตร สิ่งแวดล้อม เป็นต้น

การพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนที่ สามารถควบคุมทั้งขนาดและรูปร่างของอนุภาคได้อย่าง แม่นยำ [1] คณะนักวิจัยได้พัฒนาระบบการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นโดยการเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันระหว่างอนุภาคซิลเวอร์นาโน ทรงกลมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยการกระตุ้นให้ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันละลายอะตอมเงินที่บริเวณผิวของ อนุภาคซิลเวอร์นาโนให้เป็นไอออนของโลหะเงิน พื้นผิวของ อนุภาคซิลเวอร์นาโน ส่วนที่ไม่ทนทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะถูกละลายจนหมด เหลืออนุภาค ซิลเวอร์นาโนขนาดเล็ก (Silver Seeds) ที่ปกคลุมด้วยหน้าตัดคริสตัลที่มีการเรียงตัว ของอะตอมเงินแบบ  $Ag \{111\}$  ที่มีความทนทานต่อการกัด

มีการสังเคราะห์เคมีสีเขียวของอนุภาคนาโนโลหะชั้นสูง ได้แก่ Ag, Au, Pt และ Pd โดยใช้วิธีรีดักชันด้วยไมโครเวฟในการสังเคราะห์ แล้วใช้สารตั้งต้นเป็นซิลเวอร์ไนเตรต [4]

การศึกษาวิธีสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติของอนุภาคนาโนเงินเพื่อประยุกต์ใช้ในงานด้านสิ่งทอ[14] การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินทำได้ด้วยวิธีรีดักชันทางเคมีโดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่สองสถานะคือที่ภายใต้อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติของ อนุภาคนาโนเงินด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่อง ไดนามิก ไลซ์ สแกตเตอร์ริง พบว่าการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนเงินที่อุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสให้อนุภาคที่มี รูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กกว่าการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนเงินที่อุณหภูมิห้อง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $84 \pm 5$  นาโนเมตรและมีค่าการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 391 นาโนเมตร เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินไป ทดสอบสมบัติการยับยั้งแบคทีเรีย Staphylococcus aureus สายพันธุ์มาตรฐาน AATCC 6538 และ Escherichia coli สายพันธุ์มาตรฐาน AATCC 8739 พบว่าอนุภาคนาโนเงินสามารถยับยั้งการทำงานของเชื้อแบคทีเรียได้ทั้ง Staphylococcus aureus และ Escherichia coli

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินมีหลายวิธีดังตารางที่ 1 วิธีรีดักชันทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้ทั่วไปเนื่องจาก เป็นวิธีที่ง่าย ใช้สารเคมีน้อย และสามารถควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนเงินได้เพื่อประหยัดค่าใช้จ่ายและเพื่อ ความเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่อไป ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยอื่นเช่น Ibrahim และคณะ [15] ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์และ poly(amide-amine) เป็นตัวรีดิวซ์

ตารางที่ 2.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์

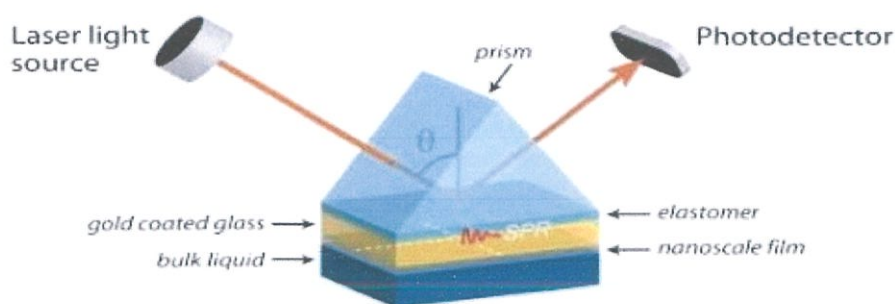
วิธีการสังเคราะห์	สารตั้งต้น	ตัวรีดิวซ์	อ้างอิง
วิธีรีดักชันทางเคมี	ซิลเวอร์ไนเตรต	โซเดียมโบโรไฮไดรด์	[15]
		และพอลิ เอไมด์-เอมีน	
วิธีรีดักชันทางเคมี	ซิลเวอร์ซัลเฟต	โซเดียมโบโรไฮไดรด์	[16]
		และซิเตรต	
วิธีรีดักชันด้วยไมโครเวฟ	ซิลเวอร์ไนเตรต	โซเดียมอัลจิเนต	[17]
วิธีไมเซลล์	ซิลเวอร์ไนเตรต	โซเดียมโตะเตดซิลซัลเฟต	[18]

### 2.2.1.2 สมบัติพื้นฐานของอนุภาคซิลเวอร์นาโน

#### (1) คุณสมบัติของ Surface Plasmon Resonance

เป็นคุณสมบัติของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กมาก มักเกิดกับอนุภาคนาโนในกลุ่มของโลหะ เช่น นาโนซิลเวอร์ ซึ่งแสดงผลกระทบที่เกิดจากการสั่นพ้อง (resonance) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของคลื่นแสงกับอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุ โดยเป็นคลื่นความหนาแน่นของประจุ ที่เกิดจากการสั่นอิเล็กตรอนอิสระในลักษณะพร้อมเพรียงกัน เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดที่ผิวรอยต่อของโลหะกับสารไดอิเล็กทริก เช่น ระหว่างทองหรือเงิน กับอากาศหรือสารละลาย การกระตุ้นให้เกิดการสั่นพ้องแบบนี้สามารถทำได้ โดยใช้แสงที่มีระนาบของทิศทางของสนามไฟฟ้าอยู่ในแนวเดียวกับระนาบของการตกกระทบ โดยใช้แสงบริเวณที่เกิดการสะท้อนกลับหมด เมื่อวัดความเข้มแสงที่สะท้อนมาจากผิวโลหะ จะลดลงเมื่อเทียบกับความเข้มแสงเดิมเมื่อไม่เกิดการสั่นพ้อง ดังแสดงในภาพที่ 2.3

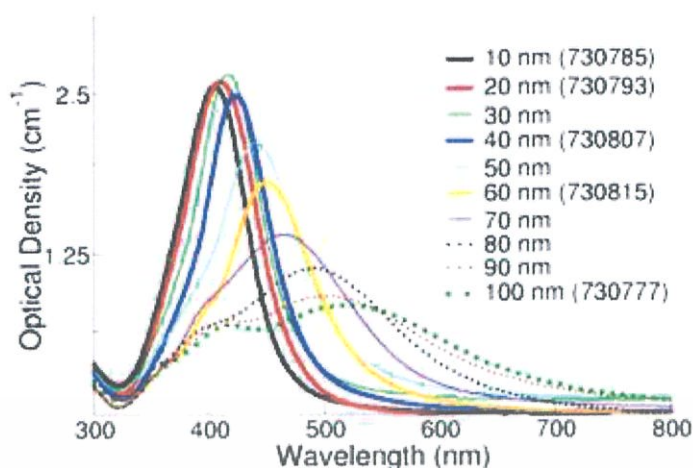
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.3 การเกิด Surface Plasmon Resonance ของอนุภาคนาโน  
(ที่มา : <http://www.slideshare.net/khalidsaaed/spr-48383953>)

ลักษณะสมบัตินี้เกิดขึ้นกับพื้นผิวสารที่เป็นทั้งอนุภาคนาโน และก้อนรวม ได้เช่นกัน แต่เนื่องจากขนาดของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กมากและมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้ผลของการสั่นพ้องที่พื้นผิวนั้นเด่นชัดมากกว่าการดูดซับคลื่นนี้จากเป็นผลมาจากปฏิกิริยาเคมีพื้นผิวแล้ว ยังเป็นผลมาจากรูปร่าง ขนาด และการรวมตัวกันของอนุภาคด้วย โดยขนาดของอนุภาคมีผลมากที่สุดต่อความเข้มของการสั่นพ้อง ปรากฏการณ์เชิงแสงนี้เรียกว่า Surface plasmon resonance ส่งผลให้อนุภาคนาโนดูดกลืนแสงสเปกตรัม โดยช่วงความยาวคลื่นของแถบคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าเดิม คุณสมบัติของนาโนซิลเวอร์ได้ถูกนำไปใช้ในการผลิตเซ็นเซอร์สำหรับการแพทย์ และเซ็นเซอร์ในรูปแบบ lap-on-a-chip [9] รวมทั้งเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดมลพิษในสิ่งแวดล้อม โดยพบว่าขนาดของอนุภาคนาโนซิลเวอร์จะส่งผลต่อคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน โดยยังมีขนาดเล็กจะทำให้ช่วงความยาวคลื่นของสเปกตรัมของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสั้นลง ตัวอย่างเช่นอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่เล็กลง (ขนาดน้อยกว่า 10 นาโนเมตร) จะสอดคล้องกับการดูดกลืนคลื่นในแถบแสงสีแดงและช่วยขยายความกว้างของตำแหน่งคลื่นการดูดซับด้วย

นาโนซิลเวอร์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กมากส่งผลให้อนุภาคของซิลเวอร์นาโนมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มากกระทบส่งผลให้เกิด ปรากฏการณ์ทางแสงที่เรียกว่า Surface plasmon resonance ทำให้อนุภาคซิลเวอร์นาโนดูดกลืนแสงสเปกตรัมที่มีช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าซิลเวอร์ปกติจึงมีการนาคุณสมบัติดังกล่าวไปใช้ในการผลิตเซ็นเซอร์สำหรับทางการแพทย์ โดยยังพบว่าขนาดของอนุภาคส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของโดยยิ่งอนุภาคเล็กลงจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่สั้นลงด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของซิลเวอร์นาโนที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ[19]

## (2) คุณสมบัติในการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์

เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นระยะเวลาอันยาวนานแล้วว่าโลหะเงินนั้นสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ซึ่งเมื่อโลหะเงินมาอยู่ในซิลเวอร์นาโนยิ่งส่งผลให้คุณสมบัติในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของซิลเวอร์นั้นสูงมากขึ้น โดยซิลเวอร์นาโนสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ทั้งแบคทีเรียแกรมบวก (gram positive bacteria) และแบคทีเรียแกรมลบ (gram negative bacteria) ตัวอย่างแบคทีเรียแกรมบวกที่ซิลเวอร์สามารถกำจัดได้ เช่น Staphylococcus sp., Bacillus sp., Enterococcus sp., Streptococcus sp., Listeria sp. และ Clostridium sp. ตัวอย่างแบคทีเรียแกรมลบที่ซิลเวอร์สามารถกำจัดได้ เช่น Escherichia sp., Acinetobacter sp., Pseudomonas sp., Salmonella sp. และ Vibrio sp. นอกจากนี้ซิลเวอร์นาโนยังสามารถฆ่าเชื้อราได้ เช่น Aspergillus sp., Candida sp. และ Saccharomyces sp. รวมทั้งยังมีการนำมาใช้ทดสอบการฆ่าเชื้อไวรัส เอชไอวี (HIV)

## (3) คุณสมบัติการเรืองแสง

เป็นผลมาจากการที่อนุภาคมีขนาดประมาณ 30 ถึง 80 นาโนเมตรที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนช่วงคลื่นแสงของการปลดปล่อยความเข้มและ photo-stability ซึ่งส่งผลต่อการเรืองแสงของวัสดุ จึงมีการนำคุณสมบัติดังกล่าวมาใช้ในการงานด้าน Immunoassay และการตรวจหา DNA/RNA

### 2.2.1.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้

(1) ด้านอิเล็กทรอนิกส์ ด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ด้วยคุณสมบัติที่สามารถส่งผ่านไฟฟ้าและความร้อนได้ดีควบคู่ไปกับคุณสมบัติเชิงแสง จึงทำให้ถูกนำมาใช้งานมากในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้วยการนำมาใช้ทั้งส่วนที่เป็น nanoconnector และ nanoelectrode ในการออกแบบเครื่องมือขนาดเล็ก และนำมาใช้เป็น active waveguide ในเครื่องมือเชิงแสงหมึกพิมพ์ในแผงวงจร รวมถึง nanoelectronics เช่น single-electron transistors และ electrical connector เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2) ด้านผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภค ด้านอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภค ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่มุ่งเน้นการใช้ประโยชน์ในด้านการฆ่าเชื้อแบคทีเรียหรือป้องกันการเจริญของเชื้อแบคทีเรียจากซิลเวอร์นาโนตัวอย่างผลิตภัณฑ์ เช่น เครื่องกรองอากาศ สเปรย์ในอากาศ กระจกฝ้า หมอน รองเท้า หน้ากาก สบู่ผงซักฟอก ยาสีฟัน แปรงสีฟัน เครื่องซักผ้า เป็นต้น

(3) ด้านการแพทย์ ด้านอุตสาหกรรมทางการแพทย์มีการนาซิลเวอร์นาโนมาใช้ในอุตสาหกรรมทางการแพทย์ในหลายด้าน ได้แก่ การตรวจโรค การรักษา ระบบนาส่งยาและการเคลือบเครื่องมือหรืออุปกรณ์ทางการแพทย์หลายชนิด เช่น อุปกรณ์ในการผ่าตัด รวมทั้งผลิตภัณฑ์ทั่วไปที่ใช้ทางการแพทย์ เช่น ผ้าปิดแผล ผ้าหรือสิ่งทอทางการแพทย์ สายสวนปัสสาวะและวัสดุที่ต้องการให้ปลอดจากเชื้อต่างๆ

(4) ด้านสิ่งแวดล้อม มีรายงานการศึกษาหลายชิ้นที่แสดงให้เห็นถึงความ เป็นพิษของอนุภาคนาโนของเงินต่อแบคทีเรียในดิน (Nitrifying bacteria) และแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas fluorescens* ข้อค้นพบดังกล่าวเป็นเครื่อง ยืนยันข้อห่วงกังวลเกี่ยวกับผลกระทบทางลบของอนุภาคนาโนของเงินที่อาจส่ง ผลต่อการกำจัดแบคทีเรียที่มีความจำเป็นในระบบนิเวศ เช่น แบคทีเรียบางชนิด ที่มีฤทธิ์ในการฆ่าเชื้อรา แบคทีเรียที่ทำหน้าที่ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในดิน หรืออาจส่งผลให้เกิดการเพิ่มความต้านทานของเชื้อแบคทีเรียบางชนิด อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนว่าอนุภาคนาโนของเงินมีความเป็นพิษมากกว่าเงินไอออน หรือไม่

### 2.2.2 อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl nanoparticles) [20]

ซิลเวอร์คลอไรด์ค้นพบโดย วิลเลียม เฮนรี ฟอกซ์ แทลโบด (William Henry Fox Talbot) นักวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ชาวอังกฤษ ได้ทดลองค้นคว้าเกี่ยวกับสารเคมีไวแสงที่จะนำมาฉาบลงบนกระดาษมาตั้งแต่ปีค.ศ. 1833 จนกระทั่งในปีค.ศ. 1835 เขาได้ค้นพบว่า (Silver Chloride) เป็นสารที่มีความไวต่อแสงสว่าง ซึ่งสามารถฉาบลงบนกระดาษได้ ทำให้ได้กระดาษไวแสงที่จะนำไปอัดภาพ เขาได้ทดลองนำไปไม้ ขนุนก มาวางทับกระดาษไวแสง พบว่า ส่วนที่วัตถุทับอยู่จะเป็น สีขาวแต่ส่วนที่ถูกแสงสว่างจะเป็นสีดำ เมื่อนำไปล้างในสารละลายเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ ได้ภาพที่เรียกว่า “ภาพ Photogenic Drawing” ที่มีลักษณะเป็นสีตรงข้ามกับต้นแบบคือ ขาวเป็นดำ และดำเป็นขาว หรือที่เรียกว่า “ภาพเนกาตีฟ”

ซิลเวอร์คลอไรด์มีสูตรทางเคมีคือ AgCl มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งสีขาว มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ เมื่อได้รับแสงหรือความร้อนซิลเวอร์คลอไรด์จะเปลี่ยนเป็นโลหะเงิน (และคลอรีน) โดยจะสังเกตได้จากสีของซิลเวอร์คลอไรด์จะเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเทาหรือสีม่วง ซิลเวอร์คลอไรด์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะอยู่ในรูปของแร่ Chlorargyrite การเตรียมซิลเวอร์คลอไรด์นั้นสามารถทำได้ อย่างง่ายดายโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรท ( $\text{AgNO}_3$ ) และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ดังแสดงในสมการที่ 2.2



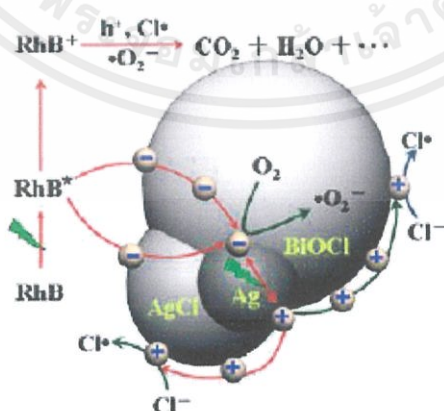
#### 2.2.2.1 การประยุกต์ใช้งานซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโน

ซิลเวอร์คลอไรด์มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงในงานด้านไฟฟ้า นำมาใช้ประโยชน์ในการเคลือบ นำมาใช้ในการกำจัดพิษจากสารปรอท และกำจัดสารปรอท ฟิล์มถ่ายภาพ เลนส์โฟโตโครมิก ผ้าพันแผล และผลิตภัณฑ์รักษาแผล สารต้านจุลชีพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์ระงับกลิ่นกาย และการเก็บรักษาสภาพน้ำดื่มในถังให้มีระยะยาว [21]

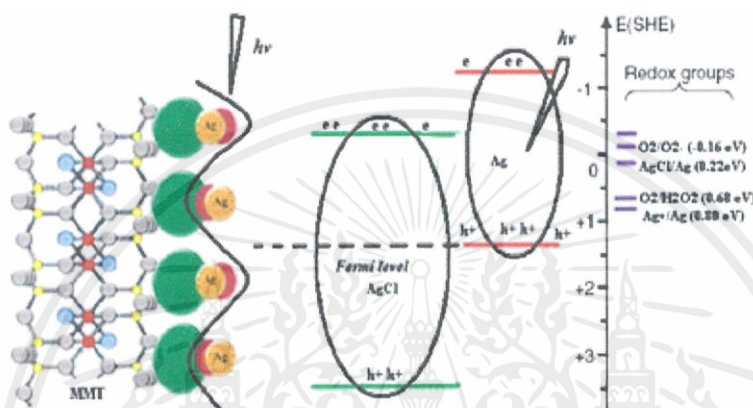
นอกจากการใช้งานดังที่กล่าวมาข้างต้นนี้ การนำอนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์มาใช้ประโยชน์ในด้านของสารเร่งปฏิกิริยาก็ได้รับความนิยมน้อยกว่าหลายเช่นกัน เนื่องจากซิลเวอร์คลอไรด์มีความไวต่อแสงสูงตั้งแต่งานวิจัยของ [1] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ สมบัติและประสิทธิภาพของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) มีลักษณะรูปร่างคล้ายหอยเม่น โดยได้อธิบายถึงกลไกการดูดซับโฟตอนของซิลเวอร์เฮไลต์ในการกำเนิดอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนว่า เมื่อได้รับแสงอิเล็กตรอนจะรวมตัวกับซิลเวอร์ไอออนและฟอร์มตัวเป็นอะตอมของโลหะเงิน และกลุ่มของอะตอมเงินดังกล่าวนี้จะรวมตัวขึ้นภายในซิลเวอร์เฮไลต์อีกครั้งเพื่อดูดซับอิเล็กตรอนเข้าไปเข้ามา และเมื่อซิลเวอร์คลอไรด์อยู่ภายใต้แสงยูวีและแสงขาวสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตคะตะไลติกได้ โดยจากงานวิจัยดังกล่าวนี้ซิลเวอร์คลอไรด์สามารถช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานได้ และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม Orange G ได้สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 ภายใต้แสงยูวีและแสงขาว [23] ได้ทำการสังเคราะห์ Ag/AgCl ที่มีลักษณะรูปร่างเป็นท่อนขนาดเล็ก และศึกษาประสิทธิภาพสมบัติโฟโตคะตะไลติกในการย่อยสลายสีย้อม RhB และ MB ภายใต้แสงขาว ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง ซิลเวอร์ออกไซด์ (Ag<sub>2</sub>O) สังกะสีออกไซด์ (WO<sub>4</sub>) และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โดย Ag/AgCl ที่สังเคราะห์ได้สามารถย่อยสลายสีย้อม RhB และ MB ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ภายในเวลา 25 และ 40 นาที ตามลำดับ และได้สรุปว่า Ag/AgCl ที่มีลักษณะรูปร่างเป็นท่อนขนาดเล็ก สามารถย่อยสลายสีย้อมออกแทนิกได้ภายในแสงขาว [24] ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสม ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์/บิสมัทออกไซด์คลอไรด์ (Ag/AgCl/BiOCl) ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ และศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลติกในการย่อยสลายสีย้อม RhB ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงขาว 500 วัตต์ พบว่า Ag/AgCl/BiOCl สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ภายในเวลา 30 นาที โดยวัสดุผสม Ag/AgCl/BiOCl เมื่อได้รับแสงขาว กระตุ้นจะปลดปล่อยซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) และคลอไรด์ไอออน (Cl<sup>-</sup>) ออกมาจากระบบเพื่อเข้าไปย่อยสลายสีย้อม RhB ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 กลไกโฟโตคะตะไลติกของวัสดุผสม Ag/AgCl/BiOCl [24]

และงานวิจัย [25] ได้ศึกษาการย่อยสลายสีย้อม MB ของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์/มอนต์มอริลโลไนท์ (Ag/AgCl/MMT) นาโนคอมโพสิต โดยทำการทดสอบในที่มืดนาน 20 นาที เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อศึกษาการดูดซับ และรอให้ถึงจุดอิ่มตัว จากนั้นนำมาทดสอบภายใต้แสงขาว 100 วัตต์ พบว่า Ag/AgCl/MMT วัสดุนี้ เมื่ออนุภาค Ag/AgCl ที่อยู่ในแร่ MMT ได้รับแสงขาวกระตุ้นจะเกิดหลุมอิเล็กตรอน ( $h^+$ ) และมีการปลดปล่อยซูเปอร์ออกไซด์ไอออน ( $O_2^-$ ) และคลอไรด์ไอออน (Cl) ออกมาในระบบได้อย่างรวดเร็วเมื่อมีการรับแสง เนื่องจาก AgCl และ Ag มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำทำให้สามารถลดการหน่วงอิเล็กตรอนระหว่างแถบวาเลนซ์แบนด์ และคอนดักชันแบนด์ลงได้จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MB ได้ดีนั่นเอง ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 กลไกโฟโตคะตะไลติกของวัสดุผสม Ag/AgCl-MMT นาโนคอมโพสิต[25]

นอกจากการประยุกต์ใช้งานในด้านของสารเร่งปฏิกิริยา และการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมแล้วนั้น อนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโนยังมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในการยับยั้ง หรือฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่เนื้อแบคทีเรียอีกด้วยดังเช่นงานวิจัยของ [26] ได้นำอนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ทรงลูกบาศก์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี Pulsed laser ablation มาทดสอบประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย E.coli โดยใช้อนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ในปริมาณ 1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรต่อความเข้มข้นเชื้อ  $10^5$  CFU/ml ทำการเชื้อ E.coli ได้ 92 เปอร์เซ็นต์ โดย Dong ได้กล่าวว่าซิลเวอร์คลอไรด์มีประสิทธิภาพในการต่อต้านและยับยั้งเชื้อ E.coli และเมื่อนำซิลเวอร์คลอไรด์ไปในสีที่ใช้สำหรับโพลีเมอร์ก็สามารถช่วยยับยั้งเชื้อ E.coli ได้เช่นกัน และได้เสนอแนะว่าควรนำอนุภาค ซิลเวอร์คลอไรด์ทรงลูกบาศก์นี้ไปเคลือบ หรือพ่นสเปรย์ลงบน ทองแดง ซิลิกอน และวัสดุฐานที่เป็นพลาสติก เพื่อที่การใช้งานของอนุภาคนาโนจะได้หลากหลายมากขึ้น เช่นงานวิจัยของ Min และคณะ (2010) ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ระดับ นาโนลงไปในรูพรุนของเม็ดสี SBA-15 โพลีเมอร์คอมโพสิต โดยวิธีแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง  $AgNO_3$  ที่อยู่ภายในรูพรุนของเม็ดสี SBA-15 กับไอออนของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดรูป (Injection molding) ที่อุณหภูมิ 190 – 210 องศาเซลเซียส ซึ่งอนุภาคซิลเวอร์คลอไรด์ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีขนาดทับ 10 นาโนเมตรจากนั้นนำไปทดสอบสมบัติการยับยั้งแบคทีเรีย E.coli พบว่าสี SBA-15 ที่ผสมร่วมกับซิลเวอร์คลอไรด์ ( $AgCl@SBA-15$ ) สามารถยับยั้งเชื้อ E.coli ได้ 99 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 24 ชั่วโมง นอกจากนั้นยังได้กล่าวถึงเสถียรภาพของอนุภาคเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโนอีกด้วยว่าเป็นสารอินทรีย์ที่มีเสถียรภาพคงที่ เนื่องจากพื้นที่ผิวจำนวนมาก และสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันได้เร็ว

## 2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยใช้เคมีสีเขียว (Green Chemical) [27]

“Green Chemistry” ถูกกล่าวขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 โดย Anastas โดยจุดประสงค์ของหลักการเคมีสีเขียวก็เพื่อที่จะพัฒนากระบวนการและเทคโนโลยีทางด้านเคมีให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม Paul Anastas และ John C. Warner ได้คิดหลักการ “เคมีสีเขียว” ไว้ 12 ข้อ

ดังนี้

(1) ป้องกันการเกิดของเสีย (Prevent waste) โดยการออกแบบกระบวนการการสังเคราะห์ที่ไม่ก่อให้เกิดของเสียเพื่อจะได้ไม่ต้องมีการกำจัดในภายหลัง

(2) ออกแบบผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษ (Design safer chemicals and products) เพื่อให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยไม่มีพิษหรือมีน้อยที่สุด

(3) ออกแบบกระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่เป็นอันตราย (Design less hazardous chemical syntheses) โดยการใช้ หรือ สังเคราะห์สารที่เป็นพิษน้อยหรือไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม

(4) การใช้สารหรือวัตถุดิบที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Use renewable feedstock) ซึ่งรวมถึงการใช้วัสดุเหลือใช้หรือทิ้งแล้วจากกระบวนการอื่นๆ

(5) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Utilize catalysts) ที่มีประสิทธิภาพ โดยหลีกเลี่ยงการใช้สารทำปฏิกิริยาในปริมาณมาก ปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดของเสียในปริมาณที่น้อยและสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้งในปฏิกิริยาแบบเดียวกัน ในขณะที่ปฏิกิริยาแบบที่มีการใช้สารในปริมาณเท่ากับหรือมากกว่า ปริมาณหน่วยสัมพันธ์ (Stoichiometric equivalent) ของสารตั้งต้น จะทำให้เกิดของเสียในปริมาณที่มากและใช้ได้เพียงครั้งเดียว

(6) หลีกเลี่ยงการทำอนุพันธ์ที่ไม่จำเป็น (Avoid chemical derivatives) เช่น การใส่หมู่ป้องกัน (protecting groups) ที่ต้องมีการเอาออกในภายหลังทั้งนี้ ขั้นตอนการใส่หมู่ป้องกันและการเอาออก อาจจะเป็นการสร้างของเสียขึ้นมาได้

(7) ทำปฏิกิริยาที่ให้มูลค่าทางเศรษฐศาสตร์สูงสุด (Maximize atom economy) โดยการออกแบบกระบวนการที่ให้ผลผลิต อันเกิดจากการรวมตัวของมวลสารตั้งต้นสูงสุด และมีการสูญเสียมวลสารที่ใช้น้อยที่สุด

(8) ใช้ตัวทำละลายและกระบวนการที่ปลอดภัย (Use safer solvents and reaction conditions) ตัวทำละลายที่ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (supercritical CO<sub>2</sub>) และ ตัวทำละลายมีประจุ (ionic liquids) ในขณะที่ตัวทำละลายอินทรีย์ส่วนมากไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การหลีกเลี่ยงใช้สภาวะที่รุนแรง เป็นพิษ มีกรดหรือด่างรุนแรง ถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยควรหลีกเลี่ยงในการทำ “เคมีสีเขียว”

(9) เพิ่มประสิทธิภาพของการใช้พลังงาน (Increase energy efficiency) เช่นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิปกติ แต่ภายใต้สภาวะความดันสูง จะช่วยทำให้ปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น

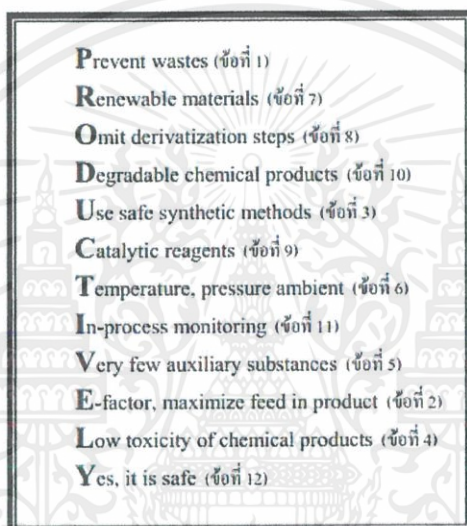
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(10) การออกแบบให้ผลิตภัณฑ์ที่ใช้แล้วย่อยสลายได้ (Design chemicals and products to degrade after use) ภายหลังจากใช้งานผลิตภัณฑ์ หรือสารที่ได้จากกิจกรรมนั้นๆ จะต้องมีการสลายตัวในรูปที่ไม่เป็นอันตรายหรือสะสมในสิ่งแวดล้อม

(11) มีกระบวนการวิเคราะห์แบบทันทีเพื่อป้องกันการเกิดมลภาวะ (Analyze in real time to prevent pollution) ของผลข้างเคียงจากปฏิกิริยา โดยการตรวจสอบและควบคุมตั้งแต่ขั้นตอนการผลิตจนเสร็จสิ้นเพื่อลดหรือกำจัดการเกิดผลข้างเคียง

(12) ลดอัตราการเกิดอุบัติเหตุ (Minimize the potential for accidents) โดยการออกแบบและควบคุมปฏิกิริยาไม่ว่าอยู่ในสภาวะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส เพื่อป้องกันมิให้เกิดการระเบิด ลุกติดไฟหรือถูกปลดปล่อยเข้าสู่ธรรมชาติ



ภาพที่ 2.7 แผนภาพสรุปหลักการพื้นฐาน 12 ข้อ ของเคมีสีเขียว [27]

การนำสารสกัดจากพืชและผลไม้เริ่มมีการนำมาใช้เป็นสารแทนสารเคมีในการสังเคราะห์วัสดุ นาโนจึงทำให้ผู้วิจัยเริ่มให้ความสนใจในการนำสารสกัดจากธรรมชาติในการสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์ นาโนเช่นกัน มีการนำ บีทรูท (Beet root) มาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ plasmonic AgCl/Ag ซึ่งผล การศึกษาของ [4] แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้สารสกัดจากธรรมชาติมาใช้งานในการผลิตวัสดุนาโนได้ จจริงรวมทั้งยังสามารถผลิตวัสดุที่มี 21 สมบัติที่ติดต่อกันคือวัสดุจะมีขนาดเล็ก การกระจายตัวดีขึ้น เนื่องจากสารสกัดจากบีทรูททำหน้าที่เป็น Capping agents และยังทำหน้าที่เป็น reducing ใน กระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนการนำสารสกัดจากธรรมชาติมาใช้งานในการสังเคราะห์วัสดุนาโน เป็นการลดปริมาณการใช้สารเคมี ลดการสร้างของเสียอันตราย ลดการใช้พลังงานในการสังเคราะห์ สารต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับหลักการเทคโนโลยีเคมีสีเขียวเป็นอย่างดี

ในการวิจัยนี้จึงมีการนำสารสกัดจากธรรมชาติมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์นาโนโดย เลือกรับใช้กระเทียมโดยรายละเอียดและคุณสมบัติทางเคมีของพืชชนิดนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 ลักษณะทั่วไปของกระเทียม

เป็นพืชล้มลุกที่มีหัวอยู่ใต้ดิน แต่ละหัวประกอบด้วยกลีบเรียงซ้อนกันประมาณ 4-15 กลีบ บางพันธุ์จะมีเพียงกลีบเดียว เรียกว่า “กระเทียมโทน” แต่ละกลีบมีกาบเป็นเยื่อบางๆ สีขาวอมชมพู หุ้มอยู่โดยรอบ กระเทียมมีรากไม่ยาวนัก ใบมีลักษณะยาวแบนปลายใบแหลมแคบ โคนมีใบหุ้มซ้อนกัน ดอกออกเป็นช่อ มีสีขาวติดเป็นกระจุกที่ปลายก้านช่อ กระเทียมมีกลิ่นหอมฉุน รสชาติเผ็ดร้อนไม่พุ่ม สูง 2-4 เมตร กิ่งอ่อนมีหนาม ใบประกอบชนิดมีใบย่อยใบเดี่ยว เรียงสลับ รูปไข่ รูปวงรีหรือรูปไข่แกมขอบขนานกว้าง 3-5 ซม. ยาว 4-8 ซม. เนื้อใบมีจุดน้ำมันกระจาย ก้านใบมีครีบเล็ก ๆ ดอกเดี่ยวหรือช่อ ออกที่ปลายกิ่งและที่ซอกใบ กลีบดอกสีขาว กลิ่นหอมร่วงง่าย ผลเป็นผลสด กลมเกลี้ยง ฉ่ำน้ำ



ภาพที่ 2.8 กระเทียม (Garlic)

(ที่มา: <http://www.xn--12cg1cxchd0a2gzc1c5d5a.net>)

#### ตารางที่ 2.2 ข้อมูลของกระเทียม (Garlic)

ชื่อวิทยาศาสตร์	Allium sativum L.
วงศ์	Alliaceae
ชื่อสามัญ	Common Garlic , Allium ,Garlic
ชื่ออื่น	กระเทียม (ภาคกลาง) หอมเทียม (ภาคเหนือ) หอมขาว (ภาคอีสาน) เทียม, หอมเทียม (ภาคใต้)

#### 2.3.2.1 ส่วนประกอบและสรรพคุณของกระเทียม

(1) กระเทียม ประกอบด้วย โปรตีน คาร์โบไฮเดรต แคลเซียม ฟอสฟอรัส เหล็ก ประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันหลายชนิด เช่น อัลลิซิน 0.6-1.0% อัลลิอิน (Alliin)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (Diallyl disulfide) เมทิลอัลลิลไตรซัลไฟด์ (methyl allyl trisulfide) คูมาริน (coumarin) เอส-อัลลิลซิสเตอีน (S-allylcysteine) เป็นต้น



ภาพที่ 2.9 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของอัลลิอิน (Alliin) และไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (Diallyl disulfide) ตามลำดับ

(ที่มา: <https://en.wikipedia.org/wiki/Allicin>)

- (2) กระเทียม มีน้ำมันหอมระเหย มีสารประกอบมากกว่า 200 ชนิด
- (3) กระเทียมมีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย โดยเฉพาะจุลินทรีย์ก่อโรค (pathogen) ได้แก่ *Salmonella typhimurium*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, เชื้อรา ได้แก่ *Aspergillus* ยีสต์ *Candida albicans* และปรสิต (parasite) ใช้เป็นสารกันเสีย (preservative) ในอาหาร
- (4) กระเทียม สามารถลดความดันโลหิตสูง ลดไขมันและคอเลสเตอรอล ป้องกันผนังหลอดเลือดหนาและแข็งตัว ลดน้ำตาลในเลือด นอกจากนี้ ยังเป็นยาขับเสมหะ รักษาไข้หวัดและไข้หวัดใหญ่ และยังมีฤทธิ์ขับเหงื่อ และขับปัสสาวะ
- (5) กระเทียมมีธาตุเจอร์เมเนียมค่อนข้างสูง ซึ่งมีสมบัติป้องกันการเกิดมะเร็ง โรคหืด โรคไต โรคตับอ่อนและอาการท้องผูก กระเทียมมีสารชักนำวิตามินบี 1 (Vitamin B1) เข้าสู่ร่างกายได้ดีขึ้นเท่าตัว โดยรวมเป็นสารอัลลิลไทอะมิน ทำให้ vitamin B1 ออกฤทธิ์ได้ดีขึ้น

### 2.3.2.1 ประโยชน์ของกระเทียม

- (1) ประโยชน์หลัก ๆ ของกระเทียมคงหนีไม่พ้นการนำมาใช้เพื่อช่วยปรุงรสชาติของอาหาร ไม่ว่าจะใช้ผัด แกง ทอด ยำ ต้มยำ หรือน้ำพริกต่าง ๆ อีกสารพัด
- (2) กระเทียมเป็นเครื่องสมุนไพรที่อุดมไปด้วยวิตามินและแร่ธาตุหลายชนิด และยังเป็นพืชที่ธาตุซิลิเนียมสูงกว่าพืชชนิดอื่น ๆ อีกทั้งยังมีสารอะดีโนซีน (Adenosine) ซึ่งเป็นกรดนิวคลีอิกที่เป็นตัวสร้าง DNA และ RNA ของเซลล์ในร่างกาย
- (3) นอกจากนี้ยังมีการนำกระเทียมไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อย่างหลากหลาย เช่น กระเทียมเสริมอาหาร กระเทียมสกัดผง สารสกัดน้ำมันกระเทียม กระเทียมดอง เป็นต้น

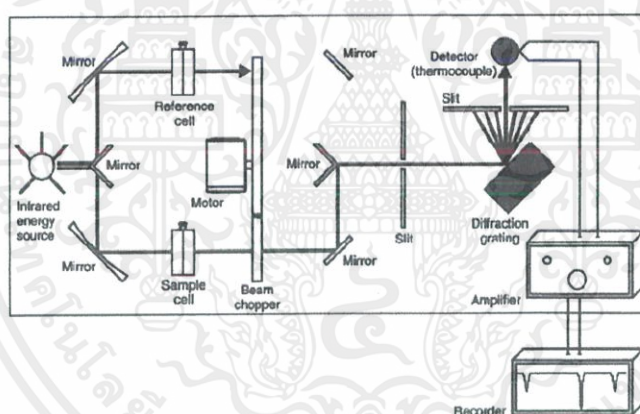
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 ทฤษฎีและหลักการของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

### 2.4.1 เครื่อง Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด เทคนิค FTIR นี้มีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ โดยทั่วไปรังสีจากแหล่งกำเนิดจะผ่านตัวอย่างและถูกกระจายออกในช่วงความถี่ต่างๆด้วยโมโนโครเมเตอร์ หลังจากนั้นลำรังสีจะตกลงบนเครื่องตรวจวัดซึ่งจะทำให้เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วทำการบันทึกผลสัญญาณนั้น

IR Spectrometer แบบนี้จะมีทั้งชนิดลำแสงเดี่ยว (Single beam) และลำแสงคู่ (Double beam) แต่โดยส่วนมากที่พบเห็นจะเป็นแบบลำแสงคู่ เพราะ background ที่เกิดจากแก๊สในบรรยากาศ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ จะหมดปัญหาไป การทำงานของเครื่องแบบนี้ลำแสงสองลำจะผ่านไปยังตัวอย่างและ chamber อ่างอิง จากนั้นใช้ตัวตัดแสง เช่น sector mirror แยกลำรังสีอ่างอิงและรังสีจากตัวอย่างให้ตกลงบนเครื่องตรวจวัด



ภาพที่ 2.10 อินฟราเรด สเปคโตรมิเตอร์ แบบธรรมดา

(ที่มา: <http://u8.psu.ac.th/file?page=3304>)

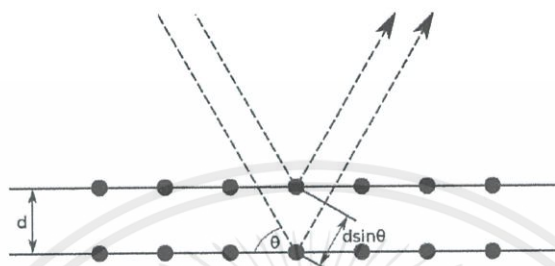
### 2.4.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer)

เครื่องมือ XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมต่างๆในโมเลกุล สารประกอบ ซึ่งสามารถวัดได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนทามุมกับระนาบของวัตถุ ซึ่งเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โดยระยะห่างระหว่างระนาบสามารถคำนวณได้จากกฎของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

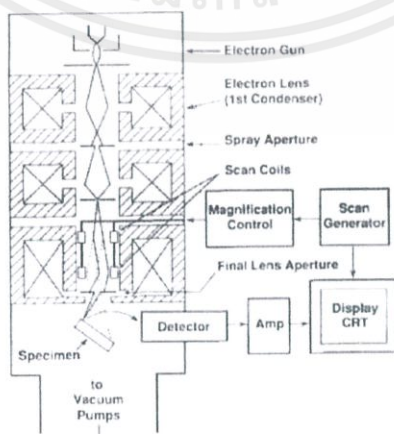
เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม  
 $\theta$  คือ มุมตกกระทบ  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่น  
 $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ



ภาพที่ 2.11 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านระนาบผลึก  
(ที่มา : <http://pantip.com/topic/30629803>)

### 2.4.3 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM)

ภายในเครื่องมือ SEM ประกอบด้วยส่วนต่างๆโดยสังเขปดังภาพที่ 2.12 โดยแต่ละส่วนทำหน้าที่ต่างกัน เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมา โดยมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) สำหรับควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอน เริ่มจากเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอน ให้มีพื้นที่หน้าตัดเล็กกลง และเลนส์วัตถุ (Objective lens) โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง จะทำให้เกิดสัญญาณ (Signal) และจะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) เพื่อแปลงเป็นภาพสามมิติ ซึ่งแสดงโครงสร้างบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง



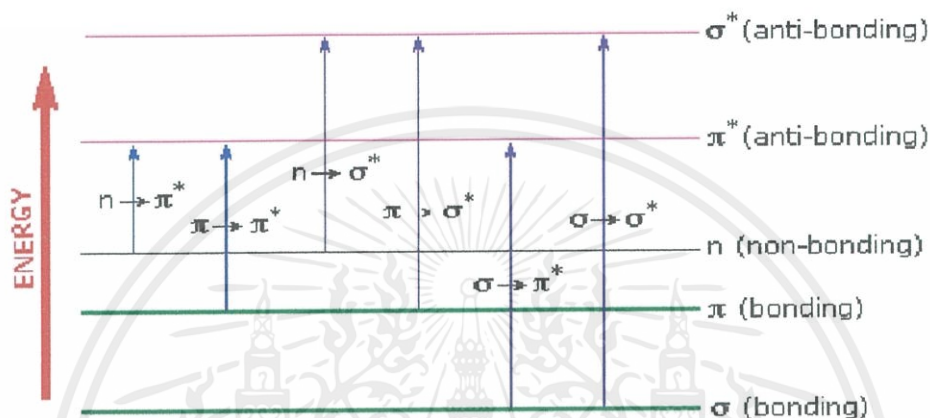
ภาพที่ 2.12 โครงสร้างโดยสังเขปที่อธิบายการทำงานของ SEM

(ที่มา : <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/index192.htm>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4.4 เครื่อง Ultra violet -Visible Spectrophotometer (UV-VIS)

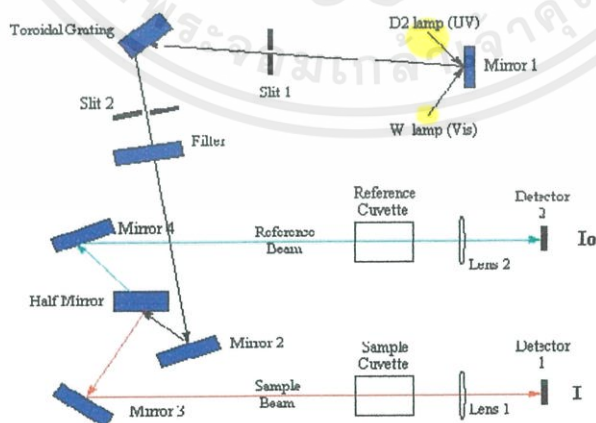
การวิเคราะห์โดยใช้ UV-Visible spectrophotometer จะอาศัยหลักการพื้นฐาน คือเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานคลื่นแสงในช่วง UV-Visible อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุล จะถูกกระตุ้นให้มีระดับพลังงานที่สูงขึ้น เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับพลังงานในช่วงคลื่นแสงที่ match กับ electronic transition ของ อิเล็กตรอนภายในโมเลกุล พลังงานจะถูกดูดกลืนและอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุลจะมี higher energy orbital



ภาพที่ 2.13 ระดับพลังงานเมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโมเลกุลถูกกระตุ้นเมื่อได้รับพลังงานคลื่นแสงในช่วง UV-Visible

(ที่มา : <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectroscopy/UV-Vis/spectm.htm>)

เครื่อง spectrophotometer จะ record ความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสงและปริมาณการดูดกลืนแสงในแต่ละความยาวคลื่น



ภาพที่ 2.14 องค์ประกอบภายในของเครื่อง UV-Visible spectrophotometer

(ที่มา : [http://bouman\\_chem\\_georgetown\\_edu-S02-lect10-spectrometer\\_gif](http://bouman_chem_georgetown_edu-S02-lect10-spectrometer_gif))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์โดยใช้ UV-Visible spectrophotometer สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณโดย ความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสามารถใช้ในการ identify ชนิดของสารในขณะที่ปริมาณการดูดกลืนแสง จะใช้ในการบอกปริมาณของสารที่นำมาวิเคราะห์

## 2.5 ระบบโครงสร้างผลึก (Crystal structure system)

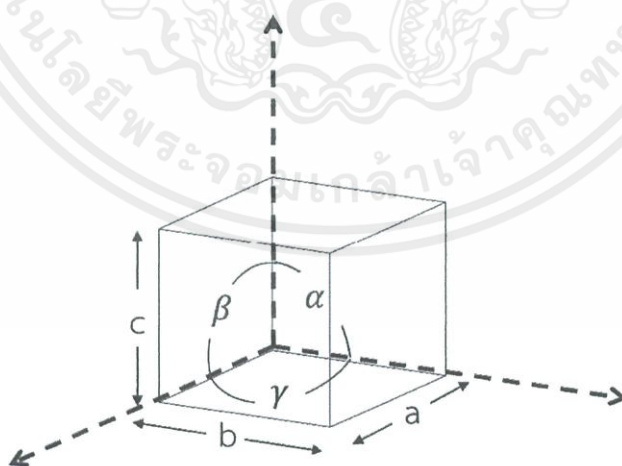
โครงสร้างและสมบัติของวัสดุเป็นสิ่งที่มีความสัมพันธ์ต่อกันอย่างมากสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางเคมีสมบัติทางฟิสิกส์หรือ สมบัติด้านอื่น ๆ นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดประเภทวัสดุที่แตกต่างกันแล้ว โครงสร้างภายในที่ต่างกันแม้จะเป็นวัสดุชนิดเดียวกันก็อาจมีสมบัติที่ต่างกัน ได้การศึกษาธรรมชาติเกี่ยวกับ โครงสร้างของวัสดุนอกจากจะได้เข้าใจลักษณะ ของโครงสร้างและความสัมพันธ์กับสมบัติต่าง ๆ แล้วยังมีวัตถุประสงค์เพื่อการ แสวงประโยชน์จากวัสดุสูงสุดอีกด้วย

Crystal system หรือ ระบบผลึก ประกอบด้วย

1. จุดแลตทิซ (Lattice points) หมายถึง จุดใด ๆ ที่มีสิ่งแวดล้อมเหมือนกัน
2. แลตทิซ หมายถึง โครงข่ายของจุดแลตทิซที่มีการเรียงตัวในตำแหน่งที่แน่นอน
3. ยูนิตเซลล์ หมายถึง หน่วยที่มีขนาดเล็กที่สุดที่แสดงถึงโครงสร้างทั้งหมดของเนื้อวัสดุ
4. แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) หมายถึง ตัวแปรที่เป็นตัวกำหนดลักษณะ

โครงสร้างของยูนิตเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยส่วนของความยาวบนแกน  $x$   $y$  และ  $z$  คือ  $a$   $b$  และ  $c$  และ ส่วนของมุมระหว่างแกน  $x$   $y$  และ  $z$  คือ  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$

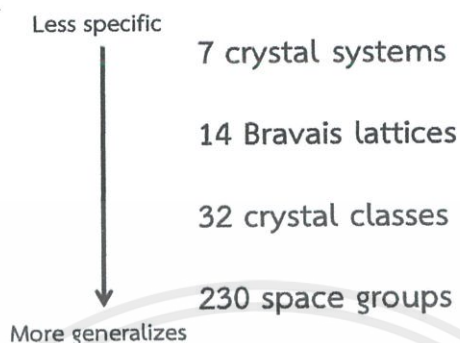
ดังนั้นระบบผลึก หมายถึง รูปร่างของยูนิตเซลล์มีอยู่หลายรูปแบบ สามารถแบ่งได้ตามรูปร่างทางเรขาคณิตของยูนิตเซลล์ โดยให้จุดกำเนิดของแกน  $xyz$  อยู่ที่มุมใดมุมหนึ่งของยูนิตเซลล์ มีลักษณะดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 ยูนิตเซลล์ในระบบแกน  $xyz$  ที่มีความยาวตามแกน ( $abc$ ) และมุมระหว่างแกน ( $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ )  
(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างของแข็งทุกชนิดจะมีความซ้ำกันในระดับอะตอม ซึ่งการซ้ำกันของโครงสร้างนี้มีรูปแบบที่เป็นไปได้หลายรูปแบบ โดยสามารถแบ่งความซ้ำกันของโครงสร้างจากใหญ่ไปเล็กได้ดังภาพที่ 2.16



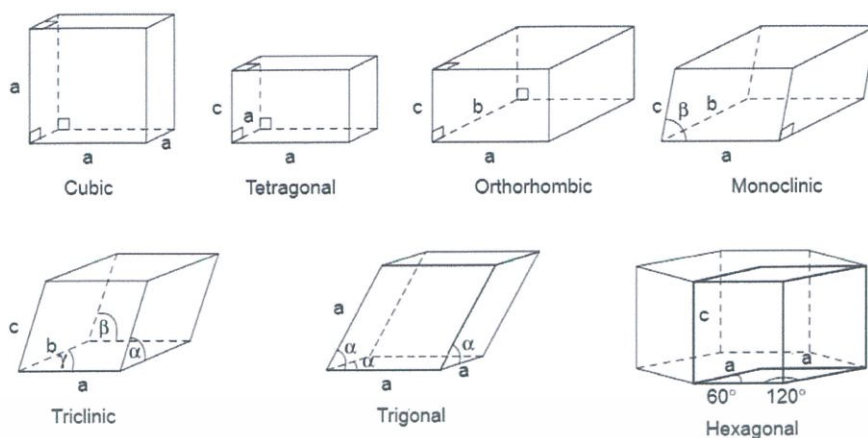
ภาพที่ 2.16 ภาพรวมการจำแนกชนิดของผลึก

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

ตารางที่ 2.3 แกนและมุมของแกนผลึก

ระบบ	แกน	มุมระหว่างแกน
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = a \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

ตัวแปรของโครงผลึกที่ต่างกันทั้ง 6 ตัวนี้ ทำให้โครงผลึกที่แตกต่างกันทั้ง 7 รูปแบบด้วยกัน เรียกว่า ระบบผลึก ประกอบด้วย คิวบิกหรือลูกบาศก์ เตตระโกนอล เฮกซะโกนอล ออโธรอมบิก รอมโบฮีดรอล โมโนคลินิก และไตรคลินิก โดยระบบผลึกทั้ง 7 รูปแบบนี้ แสดงดังตารางที่ 2.3 และรูปที่ 2.17



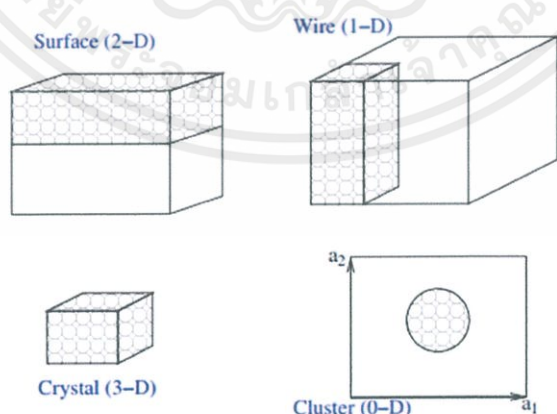
ภาพที่ 2.17 รูปร่างยูนิตเซลล์ของแต่ละระบบผลึก

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

Bravais lattice หรือ แลตทิซบราวเวียส หมายถึง รูปแบบแลตทิซทั้งหมดที่เป็นไปได้ ที่จัดเรียงตัวแบบซ้ำกันในผลึก เช่น ตำแหน่งอะตอม ที่มีตำแหน่งที่แน่นอนที่จุดแลตทิซ (lattice point: จุดใดๆในผลึกที่มีสิ่งแวดล้อมเหมือนกัน) มีทั้งหมด 14 แลตทิซบราวเวียส Space group หรือ กลุ่มสเปซ หมายถึง รูปแบบการจัดเรียงตัวทั้งหมดที่เป็นไปได้ มีทั้งหมด 230 กลุ่มสเปซ

(1) กลุ่มสเปซและแลตทิซพารามิเตอร์ (Space group and lattice parameter)

การลดขนาดลงจากระดับทั่วไป (Bulk) ไปเป็นระดับขนาดนาโนทำให้คุณสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไป ซึ่งเป็นผลกระทบทางขนาดเชิงควอนตัม (Quantum-size effects) สำหรับโครงสร้างระดับนาโนนี้ ปริมาตรของยูนิตเซลล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดลดลง [28] วัสดุนาโนคือ วัสดุที่มีขนาดมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ด้าน อยู่ที่ 1 – 100 นาโนเมตร ซึ่งตัวอย่างโครงสร้างของวัสดุระดับนาโนแสดงดังภาพที่ 2.18



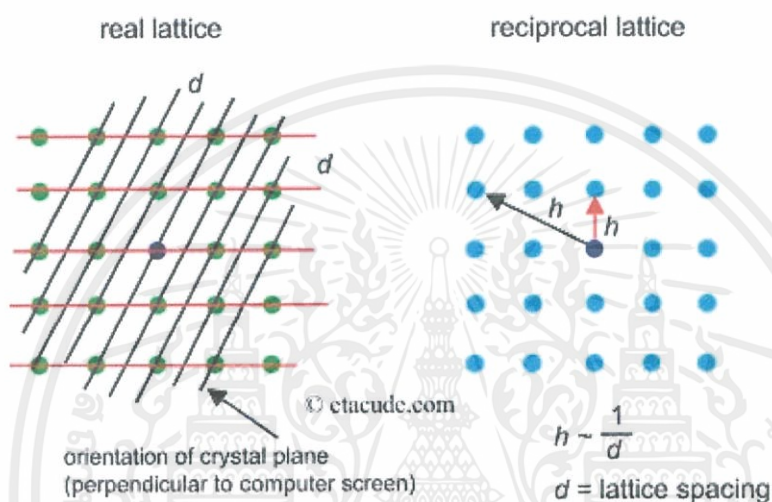
ภาพที่ 2.18 ตัวอย่างลักษณะโครงสร้าง สำหรับวัสดุระดับนาโน

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## (2) แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice)

ในระบบผลึกนั้น สามารถแบ่งประเภทผลึกได้เป็น 2 ประเภท คือ ผลึกจริง (Real space) และผลึกส่วนกลับ (Reciprocal space) คือการอธิบายผลึกในลักษณะส่วนกลับของผลึกจริง เนื่องจากโครงสร้างระดับนาโนของผลึกมีค่าน้อยมากๆ ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึก เช่น การคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนแถบพลังงาน จึงต้องมีการกลับส่วนของผลึกจริง โดยการกลับส่วนนี้จะมีพารามิเตอร์หนึ่งเรียกว่า ค่าเค (k-point) เพื่อให้แลตทิซส่วนกลับนั้นมีมิติตรงกับเวกเตอร์คลื่น

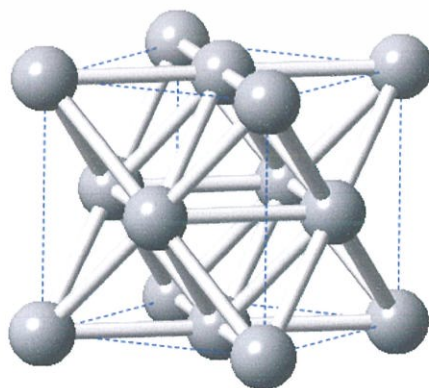


ภาพที่ 2.19 ตัวอย่างการเปรียบเทียบระหว่างแลตทิซจริง และแลตทิซส่วนกลับ

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

### 2.5.1 โครงสร้างของผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์นาโน [29]

ซิลเวอร์คลอไรด์มีโครงสร้างเป็น cubic ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบ Face-Centered Cubic (FCC) มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) จะมีอะตอมอยู่ที่มุม ทั้ง 8 มุม ดังแสดงในภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์

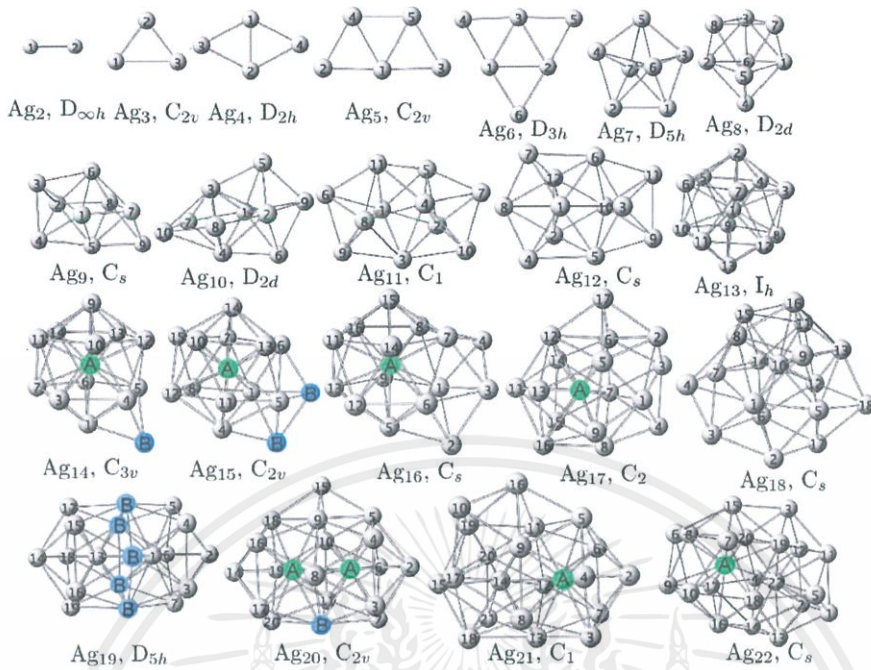
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่กลุ่มสเปซ 225 คือ Fm-3m ประกอบด้วย 4 หน่วยสูตรต่อ 1 ยูนิตเซลล์ (คือใน 1 ยูนิตเซลล์ประกอบด้วย ซิลเวอร์นาโน ((Ag) 4 หน่วย) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญ ดังภาพที่ 2.21

_chemical_formula_sum	Ag
_chemical_name_mineral	Silver
_chemical_name_systematic	'Silver - 3C'
_space_group_IT_number	225
_symmetry_cell_setting	cubic
_symmetry_Int_Tables_number	225
_symmetry_space_group_name_Hall	'-F 4 2 3'
_symmetry_space_group_name_H-M	'F m -3 m'
_cell_angle_alpha	90
_cell_angle_beta	90
_cell_angle_gamma	90
_cell_formula_units_Z	4
_cell_length_a	4.0855(1)
_cell_length_b	4.0855(1)

ภาพที่ 2.21 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่สำคัญของโครงสร้างซิลเวอร์นาโน (ที่มา : <http://www.crystallography.net/>)

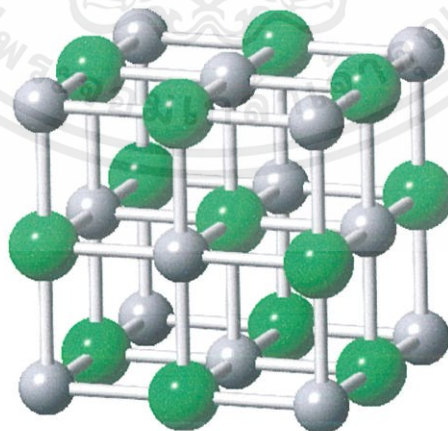
นอกจากนี้ได้มีการพลังงานต่ำสุด (Ground-state electronic) และคุณสมบัติแม่เหล็ก (magnetic properties) ของซิลเวอร์คัตเตอร์  $Ag_n$  ( $2 \leq n \leq 22$ ) มีการศึกษาในรูปแบบ linear combination ของอะตอม Gaussian-type orbitals โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ดังแสดงในภาพที่ 2.22 [30]



ภาพที่ 2.22 โครงสร้างซิลเวอร์คัตเตอร์ในรูปแบบต่างๆ [30]

### 2.5.2 โครงสร้างของผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์

ซิลเวอร์คลอไรด์มีโครงสร้างเป็น rock salt ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) ดังแสดงในภาพที่ 2.23 ที่กลุ่มสเปซ 225 คือ Fm-3m มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ 5.5463 อังสตรอม [31]



ภาพที่ 2.23 โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5.3 โครงสร้างพื้นผิวอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์

### 2.5.3.1 ระนาบในผลึก (Crystallographic planes)

สำหรับวัสดุระดับนาโนนั้น การศึกษาสมบัติของผลึกต่างๆ สามารถศึกษาได้จากพื้นผิวของวัสดุ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องศึกษาระนาบพื้นผิวของแต่ละผลึก

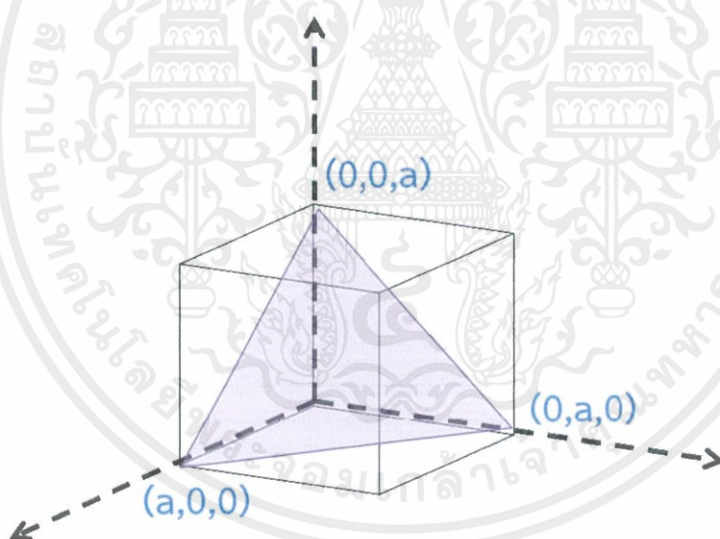
ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งแสดงการวางแนวของพื้นผิวหรือระนาบของพื้นผิวที่กำหนด โดยพิจารณาจากระนาบที่กำหนดตัดกับแกน  $x$   $y$  และ  $z$  โดยแสดงในสัญลักษณ์  $(hkl)$  ซึ่งแสดงเซตของตัวเลขที่เป็นจุดตัดกับแกน  $x$   $y$  และ  $z$  ตามลำดับ

โดยวิธีการบอกดัชนีระนาบผลึก ทำได้ดังนี้

1. ระนาบที่สนใจจะต้องไม่ผ่านจุดกำเนิด
2. วัดความยาวจากจุดตัดแกนและระนาบ โดยวัดเทียบกับความยาวของยูนิตเซลล์

ในแต่ละแกน

3. กลับเศษส่วนที่ได้จากข้อ 2
4. คูณ หรือหาร เพื่อให้ได้เลขดัชนีที่เป็นจำนวนเต็มทีน้อยที่สุด



ภาพที่ 2.24 ตัวอย่างดัชนีมิลเลอร์ พื้นผิว (111) จุดตัด  $a, a, a$

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

### 2.4.3.2 ระนาบที่สำคัญของซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโน

โครงสร้างซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโน มีหลายระนาบ ดังนั้นจึงต้องมีการคำนวณเพื่อเลือกระนาบที่มีความเสถียรที่สุดของโครงสร้าง โดยสูตรการคำนวณ คือ

$$Y_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}) / 2A \quad (2.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

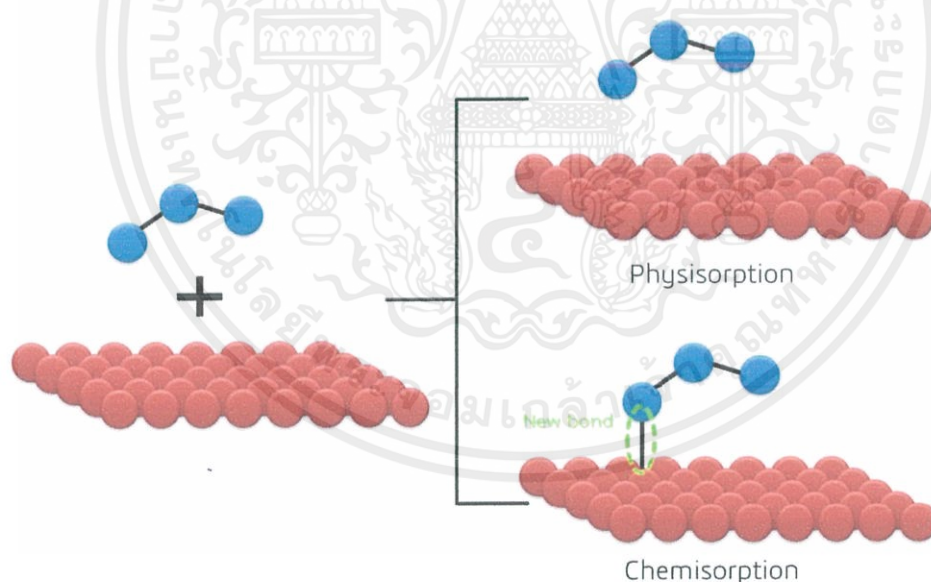
เมื่อ	$E_{slab}$	คือ พลังงานของปริมาณสัมพันธ์ซิลเวอร์คลอไรด์ (stoichiometric AgCl)
	$E_{bulk}$	คือ พลังงานของซิลเวอร์คลอไรด์ ที่อยู่ในรูปแบบบัลค์
	A	คือ พื้นที่ผิว
		เลข นั้นมาจาก 2 ชั้นพื้นผิวระนาบ

### 2.5.3.3 ตำแหน่งที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว

#### (1) ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) หมายถึง การดูดซับของตัวดูดซับ (absorbent) และตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ที่เกี่ยวกับแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) เท่านั้น ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ดังนั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) หมายถึง การดูดซับ ที่เกี่ยวกับพันธะเคมี (chemical bond) ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ โดยพันธะเคมีนี้เกิดจากการเปลี่ยนความหนาแน่นของอิเล็กตรอน พันธะนี้มีมักจะอยู่ในลักษณะของพันธะไอออนิก (ionic bond) และพันธะโควาเลนต์ (covalent bond)



ภาพที่ 2.25 ลักษณะการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิว

(ที่มา : <http://www.physics.science.cmu.ac.th/physics/images/document-phys.pdf>)

ตารางที่ 2.4 ตารางเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ดังนั้นระยะห่างระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวค่อนข้างห่าง	พันธะเคมี เป็นแรงที่แข็งแรง ดังนั้นระยะห่างระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวค่อนข้างสั้น
ไม่จำกัดชนิดพื้นผิว	จำกัดเฉพาะกับพื้นผิวที่เป็นโลหะทรานซิชัน ยกเว้นทองและปรอท
ก่อตัวเป็นพื้นผิวหลายชั้น (multimolecular layer)	ก่อตัวเป็นพื้นผิวชั้นเดียว (monomolecular layer)
เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible) เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ หรือลดความดัน โมเลกุลจะหลุดจากพื้นผิว	เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible)
เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ	ต้องการอุณหภูมิสูงในการดูดซับทางเคมี

## (2) พลังงานการดูดซับ [32]

พลังงานการดูดซับ เป็นการวัดการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับ และฐานรองรับ ในระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.3 โดยค่าพลังงานที่ได้ นั้น ยิ่งมีค่าเป็นบวกมาก แสดงถึงอันตรกิริยาของสารที่ถูกดูดซับบนอะตอมพื้นผิวนั้น ยิ่งแข็งแรงมาก

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate/surface}} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $E_{\text{ads}}$  คือ พลังงานการดูดซับ  
 $E_{\text{adsorbate}}$  คือ พลังงานของโมเลกุลที่ถูกดูดซับในสุญญากาศ  
 $E_{\text{surface}}$  คือ พลังงานของพื้นผิว  
 $E_{\text{adsorbate/surface}}$  คือ พลังงานทั้งหมดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว

## 2.6 ทฤษฎีในการคำนวณ (Computational method)

### 2.6.1 กลศาสตร์ควอนตัมของระบบหลายอนุภาค (Many body) [33]

ในด้านการศึกษาทฤษฎีควอนตัมนั้น เออร์วิน ชโรดิงเจอร์ (Erwin Schrödinger) และ เวอร์เนอร์ไฮเซนเบิร์ก (Werner Heisenberg) ได้เสนอวิธีการที่แตกต่างกันในการแก้ปัญหาของระบบง่าย ๆ โดยเริ่มจากศึกษาพฤติกรรมของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่อยู่ในบ่อของพลังงานศักย์ของกลุ่มนิวเคลียสในรูปแบบต่าง ๆ มีตัวดำเนินการในการวัด (operator) ซึ่งดัดแปลงมาจากกลศาสตร์แบบฮามิลตัน (Hamiltonian mechanics) โดยเริ่มศึกษาจากตัวดำเนินการในการวัดพลังงานของระบบที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สนใจศึกษาเป็นตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียน ( $\hat{H}$ ) สามารถเขียนเป็นสมการของค่าไอเกน (Eigenvalue equation) ชุดของผลเฉลยในสมการจะประกอบด้วยค่าไอเกน (Eigenvalue)  $E$  และฟังก์ชันไอเกน (Eigenfunction)  $\psi$  ทั้งทฤษฎีของชโรดิงเจอร์และไฮเซนเบิร์กประสบความสำเร็จอย่างดีในการอธิบายสมบัติและพฤติกรรมของอิเล็กตรอน ตัวเดียวที่อยู่ในระบบที่มีพลังงานศักย์รูปแบบหนึ่ง ๆ อย่างไรก็ตาม การพยายามอธิบายปัญหาของ อิเล็กตรอนหลายตัว ด้วยสมการของชโรดิงเจอร์นั้น ความเป็นจริงที่สามารถทำได้ในปัจจุบันนั้นยังคงทำได้ แค่ตั้งสมการ โดยมีรูปแบบเป็น โดยที่  $\hat{H}\psi = E\psi$  โดยที่

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (j \neq i)}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_J \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_J^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ (J \neq I)}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.4)$$

ในสมการ (2.4) นั้น แสดงการแจกแจงตัว ตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียนในรูปผลรวมของพลังงานต่าง ๆ ภายในระบบแสดงทางด้านขวามือของสมการ (2.4) ประกอบด้วย พจน์แรกคือผลรวมของพลังงานจลน์ จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในระบบ พจน์ที่สอง คือผลรวมของพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่าง อิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่สามคือผลรวมของ พลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับ อิเล็กตรอน พจน์ที่สี่คือผลรวมของพลังงานจลน์จาก การเคลื่อนที่ของนิวเคลียส และพจน์สุดท้ายคือผลรวม ของพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับ นิวเคลียส ตามลำดับ ปัจจุบันชุด คำตอบของสมการ (2.4) ยังไม่สามารถแก้ได้โดยตรง การ ประมาณในขั้นต้น เริ่มจากมองว่าไอออนเคลื่อนที่ช้า มากเมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนทำให้ ฟังก์ชันคลื่นในการวัดสมบัติของอิเล็กตรอนกับของ นิวเคลียสมีอิสระต่อกัน ซึ่งเรียกว่าการประมาณของ บอร์นและโอเพนไฮน์เมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) จากการประมาณดังกล่าวเรา สามารถกำหนดฟังก์ชันคลื่นของระบบของแข็งในรูป ของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้สามารถแยกวัดสมบัติ ได้ อย่างไรก็ตาม ส่วนที่เป็นพลังงานหลักที่สำคัญของ ระบบจะอยู่ในส่วนของอิเล็กตรอนซึ่งคือ

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (j \neq i)}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

ในการพยายามหาคำตอบของสมการ (2.4) ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งด้วยวิธีการประมาณ ของฮาร์ทรีและฟอร์ค (Hartree and Fock) โดย พวกเขาแนะนำว่าฟังก์ชันคลื่นของกลุ่มอิเล็กตรอน สามารถเขียนได้จาก ดีเทอร์มิแนนต์ของเมตริกซ์ (Slater determinant) ของฟังก์ชันคลื่นของ อิเล็กตรอนเดี่ยวในระบบ ผลเฉลยของสมการสามารถ อธิบายอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน (exchange interaction) และสมบัติความอสมมาตร (antisymmetric property) ของฟังก์ชันคลื่น ได้ดี อย่างไรก็ตาม เมื่อเทียบกับผลการทดลองพบว่า พลังงานของการคำนวณด้วยวิธีของฮาร์ทรีและฟอร์ค ยังมีค่าสูงกว่าการทดลอง และมีความพยายามหา พลังงานส่วนต่างนี้ ซึ่งภายหลังถูกระบุว่าเป็นพลังงาน เนื่องจากผลกระทบสหสัมพันธ์ (correlation effect) ของกลุ่มอิเล็กตรอนนั่นเอง

และในการคำนวณกับ ระบบซับซ้อนที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวมากขึ้น การแก้ สมการด้วยวิธีของฮาร์ทรี่ และฟอร์คก็จะมีทวิความ ยุ่งยากมากขึ้นจึงไม่เป็นที่นิยมในการหาคำตอบของการ จำลองโครงสร้าง ขนาดใหญ่ ดังนั้นการพยายามหา คำตอบสมการ (2.4) ในระบบของผลึกของแข็งจึงนิยมใช้ ทฤษฎี ฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory or DFT) [34,35] ซึ่งผลเฉลยของวิธี นี้ รวมผลของอันตรกิริยาของการแลกเปลี่ยนและ สหสัมพันธ์ของกลุ่มอิเล็กตรอนไว้ด้วย

### 2.6.2 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory ; DFT) [34,35]

ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อวัดสมบัติของสาร ควบแน่นนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เป็นวิธี ที่นิยมใช้ซึ่งเหมาะสมกับการคำนวณหาคำตอบด้วย โปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอล ความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิโซ (Ab initio method) โดยเริ่มจากการใช้ กฎเกณฑ์หรือ ทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณ บางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติ ของสารทั้งก่อน โดย กระบวนการดังกล่าวไม่ได้พึ่งพาหรืออนุมูลการทดลอง มาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นกระบวนการแบบแอบอินิโซ จึงเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่ง ในการนำ ทฤษฎีในระดับอนุภาคมาทำนายสมบัติของ สารก้อนใหญ่ได้ หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนอล ความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก และโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) [8] ซึ่ง กล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นของ อิเล็กตรอน และกล่าวว่าจะมีความหนาแน่นของ อิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงาน ต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าว และการใช้วิธีวาริเอชันนอล (Variational method) [6,7] จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ ซึ่งคือ

$$\hat{H}_{\text{IKS}}\psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i = E\psi_i \quad (2.6)$$

สมการ (2.6) เรียกว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn- Sham equations) โดยที่  $H_{\text{IKS}}$  คือ ฮามิล โตเนียน ของโคห์น-ชาม และ  $V_{\text{eff}}$  คือ ศักย์ยังผล สมการโคห์น-ชามนั้นมีหน้าตาคล้ายคลึงกับสมการ ชโรดิงเจอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยวก็เพราะว่าเราสามารถเปลี่ยนจาก ระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ใน รูปแบบเดียวกันกับ ระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างคือผลเฉลยของ ไอเกนฟังก์ชัน ( $\psi_i$ ) ไม่ใช่ ฟังก์ชันคลื่นแต่ถูกเรียกว่า โคห์น -ชาม ออบิทัล (Kohn-Sham orbital) ไม่มี ความหมายโดยตรงทาง ฟิสิกส์ [9] แต่อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง  $r$  ( $n(r)$ ) สามารถหาได้จาก ความสัมพันธ์

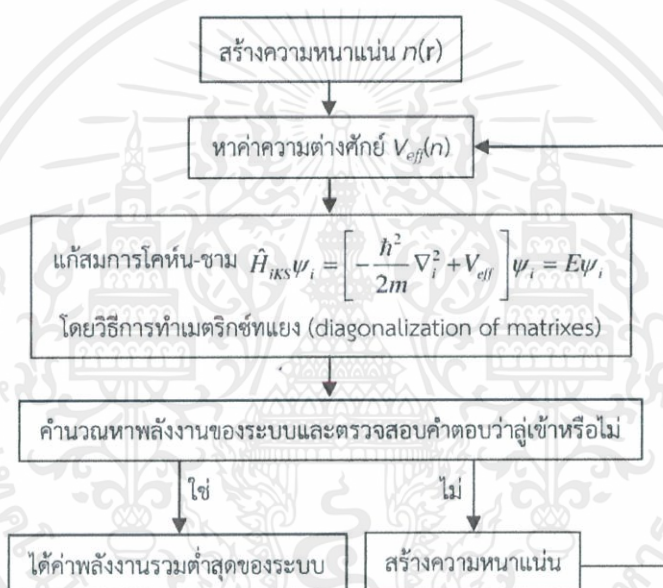
$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

ค่า  $i$  คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุว่าเป็นสถานะ ที่มีการครอบครอง โคห์น-ชาม ออริบิทัลกระจายในชุด เซต (basis set) [9] ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบที่เรา ศึกษา กระบวนการ ในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามทำได้โดยใช้วิธีการวนวงจรดังภาพที่ 2.15 ซึ่งเรียก กระบวนการดังกล่าวว่า “self-consistent” [36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณเซฟคอนซิลเทินฟิลด์ (Self – consistent field : SCR calculation) ขั้นตอนที่สำคัญมีดังนี้

1. ทำการเดาค่าความหนาแน่นขึ้นมา จากนั้นแทนในสมการ
2. แก้สมการเพื่อหาค่าฟังก์ชันคลื่น
3. คำนวณหาค่าความหนาแน่นใหม่
4. นำค่าความหนาแน่นใหม่ที่ได้นี้แทนไปในสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation)
5. หาค่าฟังก์ชันคลื่นอีกครั้งหนึ่ง
6. คำนวณจนกระทั่งความหนาแน่นลู่อู่เข้าสู่ค่าใดค่าหนึ่ง หรือมีระดับความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้



ภาพที่ 2.26 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

### 2.5.3 การนำผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามไปใช้ [33]

ในการนำผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามไปใช้นั้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการวิจัย ในที่นี้จะยกตัวอย่างการนำไปศึกษาการหาโครงสร้างที่เสถียรของสารควบแน่นหรือของแข็ง ระบบผลึกในของแข็งเป็นตัวอย่างเบื้องต้นที่ดีของระบบหลายอนุภาคซึ่งประกอบไปด้วยกลุ่มนิวเคลียสและกลุ่มอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนในผลึกของตัวนำและสารกึ่งตัวนำมีการเคลื่อนที่ใกล้เคียงกับระบบอิเล็กตรอนอิสระ ในการศึกษาาระบบที่เราสนใจเป็นที่ทราบกันดีว่าระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์จะเสถียรในสถานะหรือโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำ ยกตัวอย่าง เช่น การค้นหาว่ากลุ่มอนุภาคธาตุเงิน (Ag) 6 อะตอมจะเสถียรในโครงสร้างใด ซึ่งการศึกษาโดยวิธีการทดลองโดยตรงนั้นทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากกลุ่มอนุภาคมีจำนวนอนุภาคน้อย การคำนวณแบบแอบอินิซิโหาได้โดยการออกแบบรูปร่างโครงสร้างที่เราคาดเดาว่าจะมีพลังงานต่างๆในหลาย ๆ รูปแบบ เช่น การเรียงแบบระนาบ รูปเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ห้าเหลี่ยม และรูปทรงแบบปิระมิด หลังจากนั้นคำนวณหาค่าพลังงานรวมของระบบในแต่ละโครงสร้างและเปรียบเทียบในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบค่าพลังงานรวมสัมพัทธ์ในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ของธาตุทองแดง (Cu) และเงิน (Ag) 6 อะตอม

โครงสร้าง	Cu <sub>6</sub>	Ag <sub>6</sub>
สามเหลี่ยมระนาบเดียว	0	0.02
ปิระมิดห้าเหลี่ยม	0.01	0
สามเหลี่ยมฐานปิระมิดคู่	0.46	0.21
ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	0.65	0.79

งานวิจัยในรูปแบบนี้เป็นประโยชน์ในการอธิบายพฤติกรรมของกลุ่มอนุภาคในระดับนาโน ซึ่งในระดับดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมศึกษาสมบัติของสารในปัจจุบัน โดยที่เทคโนโลยีในการทดลองในปัจจุบันพยายามจะดึงสมบัติของสารระดับนาโนออกมาประยุกต์ใช้ เช่น การทำก๊าซเซนเซอร์และเครื่องวัดปริมาณแอลกอฮอล์จากผงของซิงค์ออกไซด์ นอกจากนี้วิธีการแบบแอบอีนียังสามารถใช้ในการทำนายการเปลี่ยนเฟสของของแข็งหรือสารควบแน่นได้อย่างดีและสอดคล้องกับการทดลอง [13,14] เริ่มจากการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ความดันปกติ พบว่าผลจากการคำนวณมีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง ซึ่งถือเป็นจุดเริ่มต้นที่ดีในการทำนายสมบัติของสาร ทั้งนี้คำตอบของสมการโคห์น-ฮามสามารถพัฒนาได้ด้วยการเปลี่ยนพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation energy) ฟังก์ชันนอลซึ่งรู้จักกันอย่างแพร่หลายในการเริ่มต้นศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น คือ local density approximation (LDA) และ generalized gradient approximation (GGA) [9] ซึ่ง LDA และ GGA มีการพัฒนาโปรแกรมอยู่เรื่อย ๆ ซึ่งแต่ละฟังก์ชันนอลก็เหมาะสมกับระบบที่แตกต่างกันออกไป เมื่อเริ่มต้นศึกษาจึงต้องทำการทดสอบโดยเทียบผลของแต่ละวิธีกับผลการทดลองก่อนเสมอ

#### 2.5.4 ระดับฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ

(1) Local functional: Local Density Approximation (LDA) มักถูกใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับแถบพลังงานและพลังงานรวม (total energy) สำหรับลักษณะทางกายภาพของของแข็ง แต่ไม่สามารถอธิบายควอนตัมเชิงเคมีได้ เนื่องจากไม่มีความแม่นยำพอในการอธิบายการทำพันธะเคมีในโมเลกุล (เรียกว่า ความแม่นยำทางเคมี (chemical accuracy) สำหรับการคำนวณจะต้องไม่มากกว่า 1 kcal/mol ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.04336 eV/particle ในการคำนวณฟังก์ชันความหนาแน่น การประมาณค่า LDA ใน inhomogeneous many-body แยกเป็น 2 ส่วน คือ homogeneous interaction problem และ inhomogeneous noninteraction problem

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2) Semilocal functional: Gradient-Expansion Approximation (GEA), Generalized Gradient Approximation (GGA) GGA ใช้ในการแก้ไขข้อจำกัดของวิธีอื่นๆ โดยฟังก์ชันที่นิยมใช้ในทางกายภาพคือ GGA PBE และในทางเคมีคือ BLYP ซึ่งในปัจจุบัน GGA สามารถบอกข้อมูลเกี่ยวกับพันธะเคมีได้ทุกพันธะ (พันธะไอออนิก; ionic bond, พันธะโลหะ; metallic bond, พันธะโควาเลนต์; covalent bond และพันธะไฮโดรเจน; hydrogen bridge แต่สำหรับแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction) GGA และ LDA ธรรมดาไม่สามารถอธิบายได้ แต่ทั้งในเชิงกายภาพและเคมีนั้น การใช้ GGA นำไปสู่ความก้าวหน้าที่ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ LDA เนื่องจาก ความแม่นยำทางเคมีนั้นยังไม่มีค่าถูกต้องมากนัก แต่ถือว่ามีความแม่นยำกว่า LDA

(3) Orbital functionals and other nonlocal approximation: Meta-GGA, SIC, OEP ในการคำนวณทางเคมีควอนตัมนั้น ฟังก์ชันที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ B3LYP ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ได้จากการรวมกันของฟังก์ชัน LDA และ GGA โดย Becke's three-parameter hybrid functional B3 สำหรับแลกเปลี่ยน ฟังก์ชันร่วมทั่วไป เช่น B3 จะเป็นการรวมกันของบางส่วนของฟังก์ชันแลกเปลี่ยน (Exchange function) แบบฮาร์ทรี-ฟ็อก (Hartree-Fock) ในฟังก์ชันความหนาแน่น ทำให้ B3 เป็นฟังก์ชันแลกเปลี่ยนที่ประสบความสำเร็จที่สุดในการประยุกต์ใช้งานจริง



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

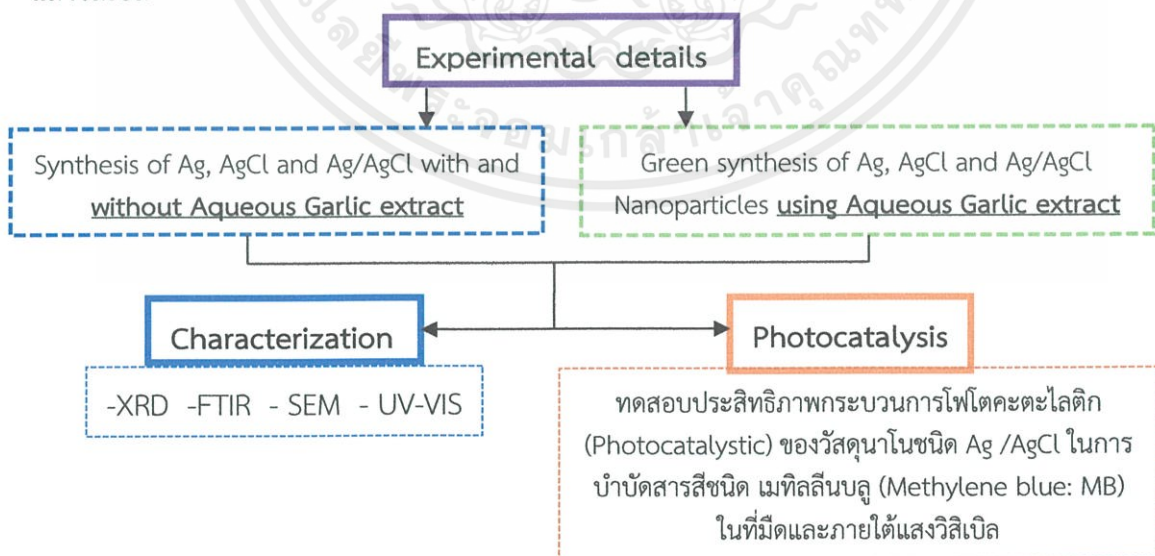
จากการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อการศึกษาและวิเคราะห์ผลจากกระบวนการการสังเคราะห์ และเพื่อศึกษาอันตรกิริยาของการแลกเปลี่ยนสฟัพันธ์ของกลุ่ม อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง ทั้งเชิงโครงสร้างและเชิงพลังงาน โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้างผลึกของซิลเวอร์นาโนและซิลเวอร์คลอไรด์ ที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีภายใต้แสงวิสิเบิล

ในการดำเนินงานวิจัยนี้ จะประกอบไปด้วยงานวิจัยหัวข้อใหญ่ออกเป็น 2 ส่วนซึ่งสามารถแบ่งขั้นตอนการดำเนินงานได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของวัสดุในรูปแบบต่างๆ (Experimental details)
2. การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของระบบผลึกของวัสดุด้วยวิธีการฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Computational details)

#### 3.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของวัสดุในรูปแบบต่างๆ (Experimental details)

ในการศึกษาการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนและซิลเวอร์คลอไรด์ให้อยู่ในรูปแบบของ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ที่ผสมด้วยสารสกัดกระเทียมด้วยเทคนิคเคมีคอลรีดักชัน (Chemical reduction) และวิเคราะห์ผลทางเคมีและลักษณะกายภาพของวัสดุในเบื้องต้นที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพให้กับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีภายใต้แสงวิสิเบิล



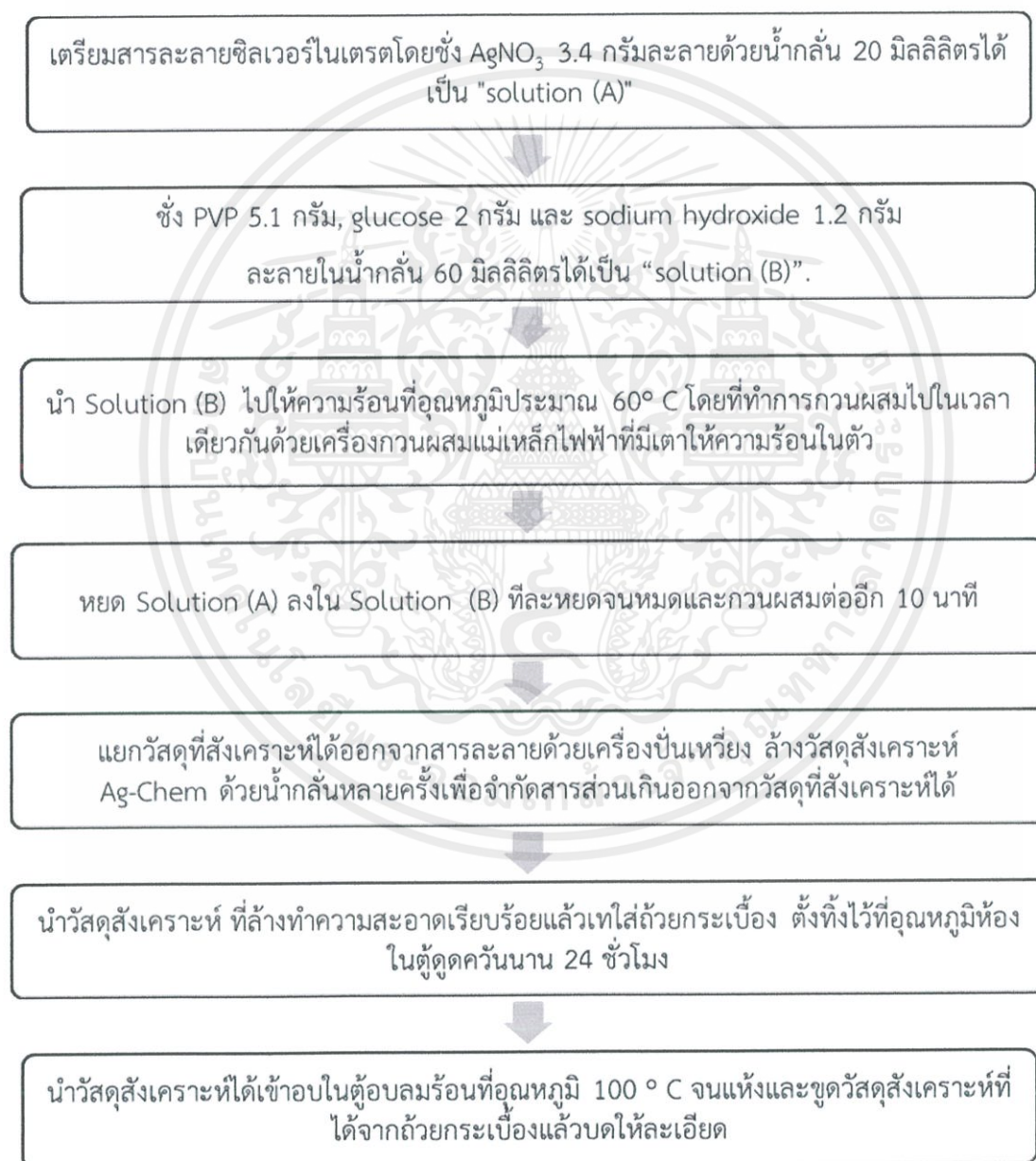
ภาพที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในส่วน Experimental details

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของการสังเคราะห์วัสดุสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ การสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์นาโน (Ag nanoparticles) วัสดุซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) และวัสดุซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ส่วนอีกเรื่องหนึ่งจะเป็นการสังเคราะห์วัสดุซิลเวอร์นาโน (Ag-G) และวัสดุซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl-G) ด้วยสารสกัดจากหัวกระเทียม (Garlic)

### 3.1.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag, AgCl และ(Ag/AgCl)

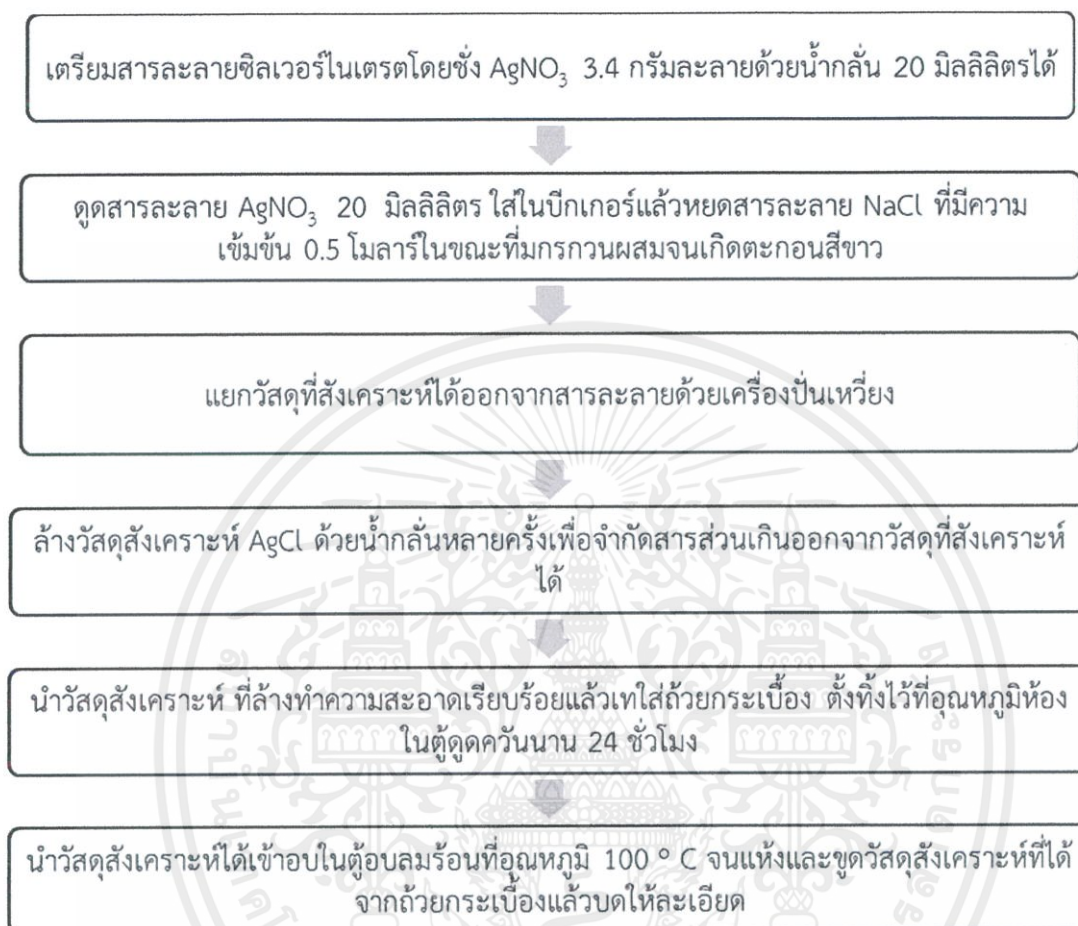
3.1.1.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์นาโนชนิด Ag-nanoparticles ด้วยวิธี Chemical reduction method [4] ดังแสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag nanoparticles

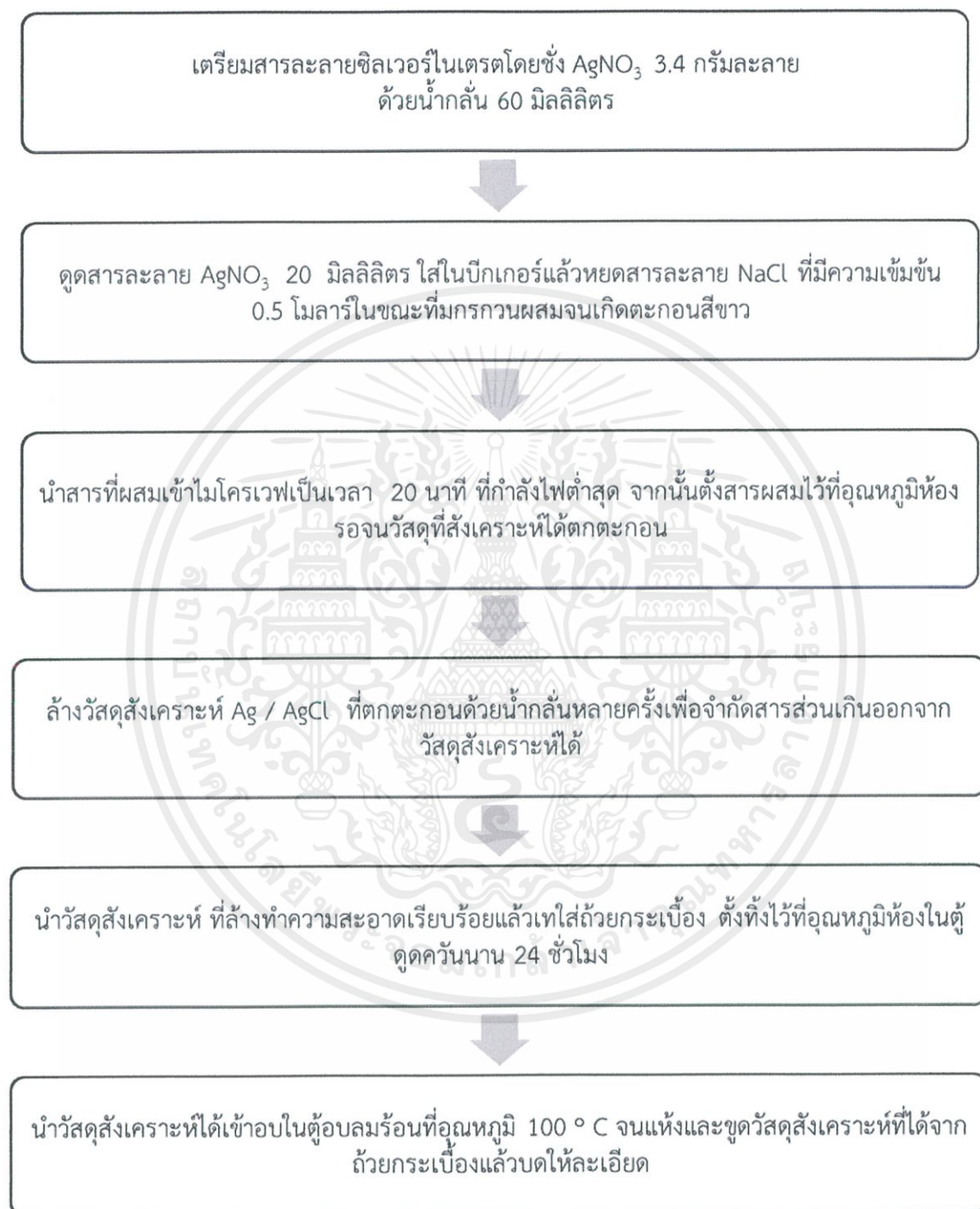
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ชนิด AgCl nanoparticles ด้วยวิธี Chemical reduction method ดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ AgCl nanoparticles

3.1.1.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ชนิด Ag/AgCl nanoparticles ด้วยวิธี Chemical reduction method ดังแสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag/AgCl nanoparticles

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ (Ag-G) และ (Ag/AgCl-G) ด้วยสารสกัดจากกระเทียม (Garlic extract)

#### 3.1.2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์ชนิด Ag-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียม (Garlic extract) [37]

ขั้นตอนที่ 1. เตรียมสารสกัดจากกระเทียม โดยการชั่งกระเทียม 50 กรัมนำไปใส่ในเครื่องปั่น จากนั้นเติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปั่นส่วนผสมเป็นเวลา 10 นาทีปั่นซ้ำอีก 2-3 ครั้ง เพื่อให้เป็นเนื้อละเอียดหลังจากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรอง (whatman No.41) หรือ ผ้าขาวบาง จะได้สารสกัดกระเทียม

#### ขั้นตอนที่ 2. การสังเคราะห์ Ag-G nanoparticles ดังแสดงในภาพที่ 3.5

เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.3 mmol โดยชั่ง  $\text{AgNO}_3$  0.5096 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร

ดูดสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  มา 10 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์

เติมสารสกัดจากกระเทียม 30 มิลลิลิตรซึ่งจะมีอัตราส่วนของ Ag ต่อ สารสกัดกระเทียมเท่ากับ 1 ต่อ 3 จากนั้นผสมให้เข้ากันโดยเครื่องกวนผสมแม่เหล็กไฟฟ้า

นำสารผสมเข้าไมโครเวฟเป็นเวลา 15 นาที ที่กำลังไฟต่ำสุดและตั้งสารผสมไว้ที่อุณหภูมิห้องรอจนวัสดุที่สังเคราะห์ได้ตกตะกอน

ล้างวัสดุสังเคราะห์ Ag-G ที่ตกตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายครั้งเพื่อจำกัดสารส่วนเกินออกจากวัสดุที่สังเคราะห์ได้

นำวัสดุสังเคราะห์ที่ล้างทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเทใส่ถ้วยกระเบื้องแล้ว ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดควัน นาน 24 ชั่วโมง

นำวัสดุสังเคราะห์ที่ได้เข้าอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  จนแห้ง และชูดวัสดุสังเคราะห์ที่ได้จากถ้วยกระเบื้องแล้วบดให้ละเอียด

#### ภาพที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag-G nanoparticles

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนชนิด Ag/AgCl-G nanoparticles ด้วยสารสกัดจากหัวกระเทียม (Garlic extract) [4]

ขั้นตอนที่ 1. เตรียมสารสกัดจากกระเทียม โดยการชั่งกระเทียม 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 กรัม นำไปใส่ในเครื่องปั่น จากนั้นเติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปั่นส่วนผสมเป็นเวลา 10 นาที ปั่นซ้ำอีก 2-3 ครั้ง เพื่อให้เป็นเนื้อละเอียด หลังจากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรอง (whatman No.41) หรือ ผ้าขาวบาง จะได้สารสกัดกระเทียม

ขั้นตอนที่ 2. การสังเคราะห์ Ag/AgCl-G nanoparticles ดังแสดงในภาพที่ 3.6

เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรด ( $\text{AgNO}_3$ ) ให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 N โดยชั่ง  $\text{AgNO}_3$  0.849 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร

ดูดสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  มา 10, 20 และ 40 มิลลิลิตร ใส่ในแต่ละบีกเกอร์ แล้วหยดสารละลาย NaCl ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ในขณะที่มีการกวนผสมจนเกิดตะกอนสีขาว

เติมสารสกัดจากกระเทียม 10, 20 และ 40 มิลลิลิตร และ น้ำกลั่น 10, 20 และ 40 มิลลิลิตร ใส่ในแต่ละบีกเกอร์ ตามลำดับ จากนั้นผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนผสมแม่เหล็กไฟฟ้า

นำสารผสมเข้าไมโครเวฟเป็นเวลา 20 นาที ที่กำลังไฟต่ำสุด จากนั้นตั้งสารผสมไว้ที่อุณหภูมิห้องจนวัสดุที่สังเคราะห์ได้ตกตะกอน

ล้างวัสดุสังเคราะห์ Ag/AgCl-G ที่ตกตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายครั้งเพื่อกำจัดสารส่วนเกินออกจากวัสดุที่สังเคราะห์ได้

นำวัสดุสังเคราะห์ที่ล้างทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วใส่ถ้วยกระเบื้องแล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดควันนาน 24 ชั่วโมง

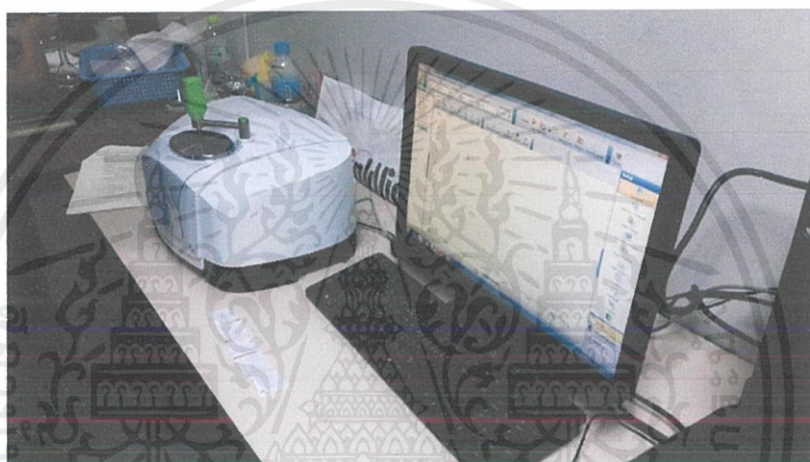
นำวัสดุสังเคราะห์ที่ได้เข้าอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C จนแห้ง แล้วชูดวัสดุสังเคราะห์ที่ได้จากถ้วยกระเบื้องแล้วบดให้ละเอียด

**ภาพที่ 3.6** แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ Ag/AgCl-G nanoparticles

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 การวิเคราะห์ผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึกของวัสดุ

3.1.3.1 การศึกษาการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมี ในโมเลกุลด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของ สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด และ Functional group เทคนิค FTIR นี้มีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่า เทคนิคอื่นๆ โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่ง เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ หรืออาจเรียกได้ว่าเป็น ลายพิมพ์โมเลกุล (Finger print)



ภาพที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์ FTIR

### 3.1.3.2 การศึกษาสารประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุซิลเวอร์นาโนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer)

ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ การศึกษาถึงสารประกอบ โครงสร้างผลึก ของวัสดุนิยมใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทำโดยการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นให้ไปกระทบกับวัสดุทดสอบซึ่งจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่ถูกยิงออกไปที่มุมแตกต่างกันซึ่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของและโครงสร้างของวัสดุทดสอบซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันทำให้สามารถนำมาหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ รวมทั้งข้อมูลที่ได้สามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุ ปริมาณความเป็นผลึกขนาดผลึก ความสมบูรณ์ของผลึกได้อีกด้วย

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวอย่างต่าง ๆ นั้น สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD ของ BURKER รุ่น D8 ADVANCE ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยในการทดลองนี้ ใช้เงื่อนไขในการตรวจวัด ดังนี้  $\text{CuK}\alpha \lambda = 1.54058$  อังสตรอม,  $2\theta = 10-80$  องศา, Increment  $0.05^\circ$  และ Scan speed  $0.5$  วินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ XRD

### 3.1.3.3 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุซิลเวอร์นาโนด้วย กล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM) การศึกษาลักษณะของวัสดุนาโนนั้น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่นิยมใช้กันมากในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิว หรือ morphology ของวัสดุนาโน โดยอิเล็กตรอนเริ่มแรกจะถูกเร่งให้มีค่าความต่างศักย์ประมาณ 5- 50 kV เพื่อเข้ชนอะตอมของวัสดุ เพื่อให้ได้สัญญาณที่นำมาใช้ในการตรวจวัดนี้ซึ่งได้แก่ อิเล็กตรอนทุติยภูมิและ backscattered electron (ซึ่งจะถูกจับตรวจวัดด้วยตัววัดสัญญาณ และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและภาพ) ในกรณีของการใช้สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินั้น เป็นการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ออกมาจากพื้นผิวของวัสดุ โดยภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้มีลักษณะเป็นภาพ 3มิติ ซึ่งจะทำให้ได้ ข้อมูลที่ใช้การศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของวัสดุนั้นๆ



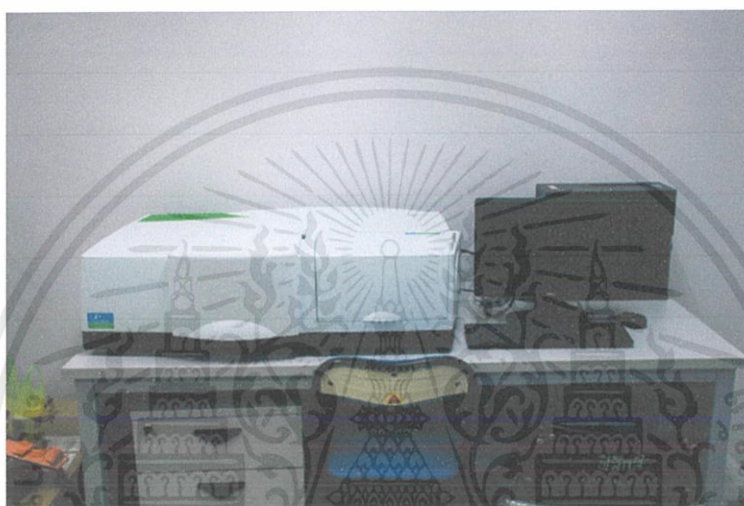
ภาพที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ SEM

(ที่มา: <http://www.nuance.northwestern.edu/images/epic%20image/SU8000-image.jpg>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3.4 การวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของวัสดุนาโนด้วยเครื่อง Ultra violet -Visible Spectrophotometer (UV-VIS)

ในการศึกษาเป็นเครื่องมือที่วัดค่าการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และ วิสิเบิล ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 นาโนเมตร ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี การดูดกลืนแสงของสารต่างๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดี และใช้กันอย่างแพร่หลาย



ภาพที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ UV-VIS  
(ที่มา : <http://cste.sut.ac.th/articles/?p=347>)

### 3.1.4 ทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag/AgCl-G ภายใต้แสงวิสิเบิล

จากการศึกษาการศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้างหลัก และสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาของ วัสดุซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ที่มีปริมาณต่างกัน ด้วยวิธีการวิเคราะห์ต่างๆ และวิเคราะห์ผลทางเคมีและลักษณะกายภาพของวัสดุในเบื้องต้นแล้ว ยังมีการทดสอบประสิทธิภาพให้กับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีภายใต้แสงวิสิเบิล

1. ชั่งวัสดุนาโน 0.06 กรัม โดยการทดสอบนี้ใช้วัสดุนาโน ชนิด Ag/AgCl-G ในปริมาตรต่างๆ ที่อัตราที่ทำการศึกษเพื่อเปรียบเทียบผลของชนิดวัสดุนาโนแต่ละชนิดต่อการบำบัดสารสี MB
2. นำวัสดุนาโนที่ชั่งตามอัตราส่วนที่ต้องการใส่ในบีกเกอร์และเก็บไว้ในที่มืดก่อนการทำการทดลองอย่างน้อย 30 นาที
3. เตรียมสารละลายของสารสี MB ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร จากนั้นปรับค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ของสารละลายให้ได้ประมาณ 7 ( $7 \pm 0.2$ )
4. นำบีกเกอร์ที่เติมวัสดุนาโนวางบนเครื่องกวนผสมด้วยแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งอยู่ในกล่องทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาที่บรรจุหลอดไฟแบบ Visible light โดยยังไม่เปิดหลอดไฟ

5. เก็บตัวอย่างครึ่งละ 5 มิลลิลิตร โดยเก็บตัวอย่างสารละลายสี ก่อนทำปฏิกิริยาเป็นตัวอย่างที่เวลา 0 นาที

6. เติมสารละลายสี MB ลงในปิกเกอร์กวนผสมให้เข้ากันแล้วเริ่มจับเวลาโดยทำปฏิกิริยาในที่มืดนาน 1 ชั่วโมงเก็บตัวอย่างที่เวลา 1, 15, 30, 45 และ 60 นาที ตัวอย่างที่เก็บ แล้วนำไป centrifuge เพื่อให้สารตัวอย่างตกตะกอน

7. เริ่มเปิดหลอดไฟในกล่องทำปฏิกิริยา โดยฉายแสงนาน 1 ชั่วโมงต่อเนื่องจากในที่มืด เก็บตัวอย่างที่เวลา 70, 80, 90, 105 และ 120 นาที กรองตัวอย่างแล้วนำไป centrifuge เพื่อให้สารตัวอย่างตกตะกอน

8. นำตัวอย่างวัดค่าความดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

9. จดค่าที่อ่านได้ในแต่ละตัวอย่างนำมาแทนค่าในสมการจากกราฟมาตรฐานเพื่อหาค่าความเข้มข้นของตัวอย่างในแต่ละเวลา

### 3.2. การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของระบบผลึกของแข็งด้วยวิธีการฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Computational details)

#### 3.2.1 โปรแกรมทางควอนตัมที่ใช้ในการคำนวณสมบัติต่างๆในระบบของแข็ง

ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อวัดสมบัติของของแข็งนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นวิธีที่นิยมใช้ซึ่งเหมาะสมกับการคำนวณหาค่าตอบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบ First Principles โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งก้อน โดยกระบวนการดังกล่าวไม่ได้พึ่งพาหรืออนุมานผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ

##### 3.2.1.1 VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package)

การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างของสารในระบบผลึกที่เราสนใจศึกษา ด้วยโปรแกรม The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) โดยการใส่ตัวอินพุต พื้นฐาน (Convergence) ซึ่งก่อนการจะไปจำลองค่าต่างๆที่ใช้ในการอ้างอิงไปยังการทดลอง จำเป็นต้องมีการตั้งค่าพารามิเตอร์บางตัวให้เหมาะสมก่อน โดยค่าพารามิเตอร์เหล่านี้มีผลทำให้ค่าที่ได้จากการจำลองเกิดการเปลี่ยนแปลง ถ้าหากปรับแต่งค่าเหล่านี้ไม่ดี จะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนได้ ต้องปรับแต่งที่ละเอียดจนกว่าจะทำให้ทุกค่าเกิดการลู่เข้าหากัน ไม่ส่งผลกระทบต่อค่าที่ได้จากการจำลอง (ค่าจริง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.1.1.1 INPUT file

ซึ่งตัวไฟล์ที่ต้องอินพุตพื้นฐานมีทั้งหมด 5 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, POSCAR, POTCAR, KPOINTS และ script.pbs จากนั้นส่งคำนวณงาน ซึ่งรายละเอียดของแต่ละไฟล์ มีดังนี้

1 INCAR คือ เป็นไฟล์ที่เก็บข้อมูลพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับตัวเลขในการคำนวณและการตั้งค่าเก็บข้อมูลต่างๆ ซึ่ง ความหมายของพารามิเตอร์ที่สำคัญในไฟล์ INCAR

1.1 ENCUT คือ พารามิเตอร์ที่บ่งบอกพลังงานคutoff (cutoff energy) ของคลื่นระนาบ (plane wave) ในหน่วย eV และควรมีค่าประมาณ  $1.3 \times \text{ENMAX}$  ของธาตุที่มีค่าสูงที่สุดในผลึก

1.2 ISTART คือ การกำหนดคำสั่งอ่านหรือไม่อ่านไฟล์ WAVECAR โดย 0 : เริ่มงานใหม่ 1: จำนวนต่อการคำนวณก่อนหน้า ซึ่งเหมาะกับการคำนวณที่ค่า ENCUT ขนาดและ รูปร่างของเซลล์เปลี่ยนแปลงไป และ 2: เหมาะกับการคำนวณที่มีค่า basis set เดียวกันกับการคำนวณก่อนหน้า

1.3 EDIFF คือ การกำหนดเงื่อนไขหยุดการคำนวณของ electronic loop โดยผลต่างพลังงานของรอบปัจจุบันและรอบก่อนหน้าจะต้องมีค่าน้อยกว่า EDIFF ที่ตั้งไว้ การคำนวณถึงจะหยุดลง

1.4 EDIFFG คือ การกำหนดเงื่อนไขหยุดการคำนวณของ ionic relaxation loop โดยผลต่างพลังงานของรอบปัจจุบันและรอบก่อนหน้าจะต้องมีค่าน้อยกว่า EDIFFG ที่ตั้งไว้ การคำนวณถึงจะหยุดลง

1.5 IBRION คือ พารามิเตอร์ที่ใช้ในการกำหนดการเคลื่อนที่และการ ขยับ ของ ไอออน โดย IBRION ที่สำคัญ ได้แก่ 0: molecular dynamics, 1: ionic relaxation (RMM-DIIS) และ 2: ionic relaxation (conjugate gradient algorithm)

1.6 ISIF คือ การกำหนดความเครียดและการเปลี่ยนแปลง โดย 2: ไอออนเท่านั้น และ 3: ไอออนและแลตทิซ

1.7 ISMEAR คือ การครอบครองแต่ละออร์บิทัล โดย -5: DOS, -2: จากไฟล์ INCAR หรือ WAVECAR, -1: Fermi smear และ 0: Gaussian smear

1.8 SIGMA คือ การกำหนดความกว้างของ smearing ในหน่วย eV โดย 0.1: ฉนวนและสารกึ่งตัวนำ และ 0.05: โลหะ

1.9 LCHARG คือ การกำหนดคำสั่งเขียนความหนาแน่นประจุ (charge densities) ไฟล์ CHGCAR

1.10 LWAVE คือ กำหนดคำสั่งการเขียนฟังก์ชันคลื่น (wave function) ในไฟล์ WAVECAR

1.11 NSW คือ การตั้งค่าจำนวนรอบที่มากที่สุดในการคำนวณ

1.12 PREC คือ การกำหนดความแม่นยำในการคำนวณ

```

! General Setup
System = AgCl bulk 27 atoms
ENCUT = 400
ISPIN = 2
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.1
PREC = Accurate
ISIF = 2

! Electronic Relaxation (SCF)
EDIFF = 1E-5
EDIFFG = -0.05

! Ionic Relaxation
NSW = 25
IBRION = 2

! PAW's
LREAL = .FALSE.

! parallelisation
LPLANE = .FALSE.

! output
LWAVE = .TRUE.
LCHARG = .TRUE.

```

ภาพที่ 3.11 ตัวอย่างไฟล์ INCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คลอไรด์

2. POSCAR คือ เป็นไฟล์ที่ใช้เก็บตัวสร้างตำแหน่งอะตอมและ space group ใน unit cell ชนิด primitive cell

```

AgCl
5.4699997902
1.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 1.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 1.0000000000
Ag Cl
4 4
Direct
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.5000000000 0.5000000000
0.5000000000 0.0000000000 0.5000000000
0.5000000000 0.5000000000 0.0000000000
0.0000000000 0.5000000000 0.5000000000
0.0000000000 0.0000000000 0.5000000000
0.0000000000 0.0000000000 0.5000000000

```

ภาพที่ 3.12 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คลอไรด์

3. POTCAR คือ เป็นไฟล์ที่ใช้บรรจุข้อมูลของแต่ละอะตอมที่ใช้ในการคำนวณเอาไว้ ถ้ามีหลายอะตอมต้องรวมไฟล์

```

PAW_PBE(Ag) 02Apr2005
11.000000000000000
parameters from PSCIR are:
VRHFIN =Ag : s1 d10
LENCH = FE
EATOM = 1037.2675 eV, 76.2370 Ry

TITEL = PAW_PBE Ag 02Apr2005
LULTRA = F use ultrasoft FF ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPAOR = 2.000 partial core radius
POMASS = 107.868; ZVAL = 11.000 mass and valenz
RCORE = 2.800 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.840; RWIGS = 1.503 wigner-seitz radius (au A)
EMAX = 249.844; EMIN = 187.383 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = I correct aug charges
LFAN = I paw FF
EAUG = 412.496
DEXC = 0.000
RMAX = 2.560 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEF = 2.576 radius for radial grids
RDEPT = 2.072 core radius for aug-charge

```

(a)

```

PAW_PBE(Cl) 06Sep2000
7.000000000000000
parameters from PSCIR are:
VRHFIN =Cl : s2p5
LENCH = FE
EATOM = 409.7259 eV, 30.1140 Ry

TITEL = PAW_PBE Cl 06Sep2000
LULTRA = F use ultrasoft FF ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPAOR = 1.800 partial core radius
POMASS = 35.453; ZVAL = 7.000 mass and valenz
RCORE = 1.900 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.100; RWIGS = 1.111 wigner-seitz radius (au A)
EMAX = 262.472; EMIN = 196.854 eV
ICORE = 2 local potential
LCOR = I correct aug charges
LFAN = I paw FF
EAUG = 356.192
DEXC = 0.000
RMAX = 1.948 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEF = 2.020 radius for radial grids
RDEPT = 1.678 core radius for aug-charge

```

(b)

ภาพที่ 3.13 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ที่ใช้ในการคำนวณ โดย (a) ซิลเวอร์ และ (b) คลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. KPOINTS คือ เป็นไฟล์ที่ใช้เก็บข้อมูลการแบ่ง grid ที่ใช้ในการคำนวณ wave function ในสามมิติ

```
k-points
0
Monkhorst
11 11 11
0 0 0
```

ภาพที่ 3.14 ตัวอย่างไฟล์ KPOINTS ที่ใช้ในการคำนวณโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คลอไรด์

5. script.pbs คือ ตัวเข้าคิวรันงานและเก็บ script ที่ใช้รันงาน เป็น ไฟล์ .pbs

```
##### Run vasp program #####
##### Standard VASP 5.4.1 #####
/share/apps/openmpi/1.10.0/bin/mpirun -np $NEROCS -machinefile nodes.txt /share/apps/vasp/5.4.1/vasp_std
```

ภาพที่ 3.15 ตัวอย่างไฟล์อินพุตไฟล์คำสั่งคำนวณ ที่ใช้กับระบบโครงสร้างผลึกซิลเวอร์คลอไรด์

### 3.2.1.1.2 OUTPUT file

เมื่อคำนวณงานเสร็จแล้ว อาศัยโปรแกรม  (WinSCP) ดังแสดงในภาพที่

3.16 เพื่อนำ Output file ซึ่งเป็นไฟล์ข้อมูลที่สำคัญหลังจากการคำนวณ แบ่งเป็น

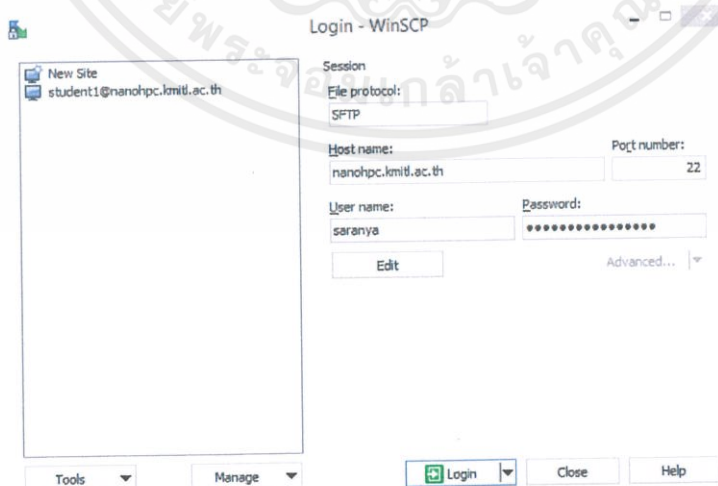
1. CONTCAR คือ ไฟล์โครงสร้างที่เปลี่ยนไป หลังจากการคำนวณ ทั้งค่าแลตทิซ พารามิเตอร์และตำแหน่งของอะตอม

2. OSZICAR คือ ไฟล์พลังงานของโครงสร้างทั้งหมดหลังจากการคำนวณ

3. WAVECAR คือ ไฟล์สำหรับการจำลองแบบไดนามิก คาคการณ์ wavefunctions

4. CHGCAR คือ ไฟล์ที่แสดงค่า charge density

5. OUTCAR คือ จะแสดงเวลาที่ใช้ในการคำนวณ



ภาพที่ 3.16 ตัวอย่างการเข้าใช้งานด้วยโปรแกรม WinSCP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.1.2 Material Studio 8.0

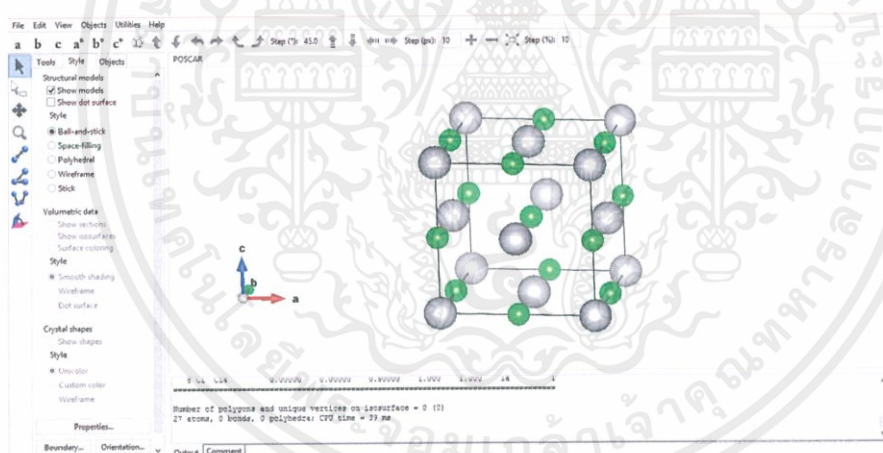
ในการคัดเลือกพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับการคำนวณ อาศัยโปรแกรม Material Studio 8.0 ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถใช้ได้ในระบบการทำงาน Windows ได้ โดยในการทดลองนี้ใช้โปรแกรมแพ็คเกจ (Program package) CASTEP ในการคำนวณ เนื่องจาก CASTEP นิยมใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับระบบของแข็ง (solid state) ซึ่งฟังก์ชันนอลที่ใช้คำนวณได้แก่ GGA-PBE

### 3.2.1.3 TURBOMOLE

เป็นโปรแกรมที่มีการประยุกต์ใช้ทางด้าน UNIX ในการคำนวณสมบัติทางโครงสร้างเบซิเซตเชิงอะตอม โมเลกุล ระเบียบวิธีที่ใช้ในการศึกษาคือ ใช้ระเบียบวิธี B3LYP

## 3.2.2 โปรแกรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

3.2.2.1 VESTA เป็นโปรแกรมที่ใช้ศึกษาหรือวิเคราะห์โครงสร้าง ระยะห่างระหว่างอะตอม โดยการนำไฟล์ POSCAR หรือ CONTCAR ที่ได้ เปิดในโปรแกรม (VESTA) ดังแสดงในภาพที่ 3.17



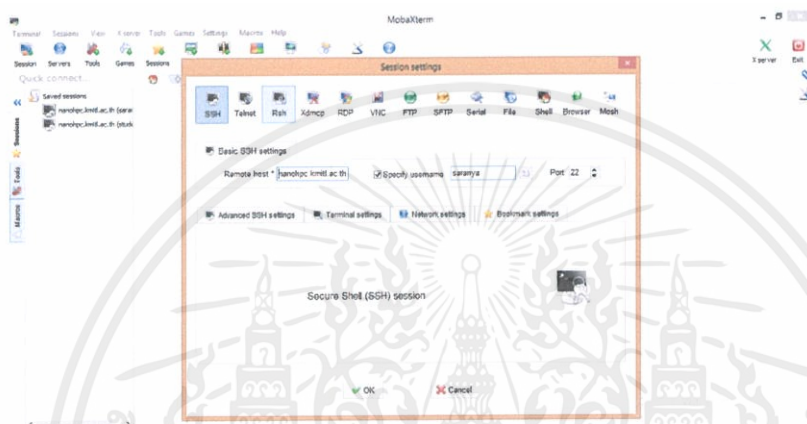
ภาพที่ 3.17 ตัวอย่างไฟล์ POSCAR ของโครงสร้างซิลเวอร์คลอไรด์ เปิดด้วยโปรแกรม VESTA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.2.1 MobaXterm for Windows

โปรแกรม (MobaXterm for Windows)  เป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับเชื่อมโยงเครื่องคอมพิวเตอร์ที่ใช้ ไปยังเครื่องเซิร์ฟเวอร์หลัก เพื่อใช้งานทรัพยากรในนั้น ซึ่งเซิร์ฟเวอร์ของวิทยาลัยนาโนฯ คือ nanohpc.kmitl.ac.th

1. เปิดโปรแกรม MobaXterm for Windows จากนั้นไปยัง session > SSH กรอก hostname เป็น “nanohpc.kmitl.ac.th” ตาม ด้วย username เป็น “saranya” แล้วกดปุ่ม OK ดังภาพที่ 3.18



ภาพที่ 3.18 การเข้าใช้งานและเลือกเซิร์ฟเวอร์สำหรับการเชื่อมต่อโดยโปรแกรม MobaXterm for Window

2 หน้าจอของ MobaXterm for Windows จะแจ้งว่าเราอยู่ในระบบไฟล์งานของเราแล้ว ดังภาพที่ 3.19

```
Kickstarted 21:51 15-Mar-2015
[saranya@nanoHPC ~]$
```

ภาพที่ 3.19 ระบบไฟล์งานในโปรแกรม MobaXterm for Windows

ซึ่งในการคำนวณต้องมีการใช้คำสั่งให้ระบบไฟล์งานในโปรแกรม MobaXterm for Windows มีการคำนวณหรือตรวจสอบไฟล์ ซึ่งสามารถใช้คำสั่งลินุกซ์ (Linux) ดังตารางที่ 3.1 ในการใช้งาน

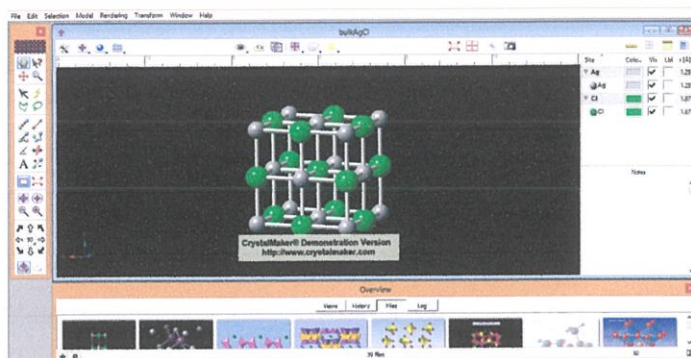
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2.2.2.1 คำสั่งลินุกซ์ (Linux)

ตารางที่ 3.1 คำสั่งลินุกซ์พื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณ

	หน้าที่	ตัวอย่างการใช้งาน
ls	แสดงรายชื่อไฟล์ทั้งหมดในโฟลเดอร์	ls saranya
cp	คัดลอกไฟล์	cp source/file .
mv	เปลี่ยนชื่อไฟล์	mv oldname newname
rm	ลบไฟล์	rm filename
rm -r	ลบทั้งโฟลเดอร์	rm -r foldername
cd	ไปยังโฟลเดอร์ที่ต้องการหรือถอยหลังกลับ	cd filename / foldername cd ... ( ถอยกลับ 1 ครั้ง )
mkdir	สร้างโฟลเดอร์ใหม่	mkdir foldername
cat	ดูเนื้อหาของไฟล์เท็กซ์ (text) เพื่อเปรียบเทียบรวมไฟล์	cat POSCAR CONTCAR cat Ag > POTCAR
vi	เขียนหรือแก้ไขข้อมูลในไฟล์เท็กซ์	vi INCAR
:wq	บันทึกข้อมูลและออกจากไฟล์เท็กซ์นั้นๆ	กด Esc ตามด้วย :wq
:q	ออกจากไฟล์เท็กซ์นั้นๆ	กด Esc ตามด้วย :q
qsub	ส่งงานคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	qsub scriptname.pbs
qdel	ยกเลิกงานที่ส่งคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	qdel jobID
more	เข้าดูไฟล์เท็กซ์โดยไม่มีกรแก้ไขใดๆ	more OSZICAR
qstat	ดูคิวงานที่มีคำสั่งคำนวณบนเซิร์ฟเวอร์	qstat -u saranya
grep TITEL	ตรวจสอบว่า POTCAR ที่สร้างนั้นมีลำดับของชนิดอะตอมที่ถูกต้อง	grep TITEL POTCAR
tail	ตรวจสอบว่า job ทำงานได้อย่างถูกต้อง	tail OUTCAR

3.2.2.3 CrystalMarker for Windows เป็นโปรแกรมที่ใช้ดูโครงสร้าง ระยะห่างระหว่างอะตอม โดยการนำไฟล์ file.cif ที่ได้จากการสร้างโครงสร้าง

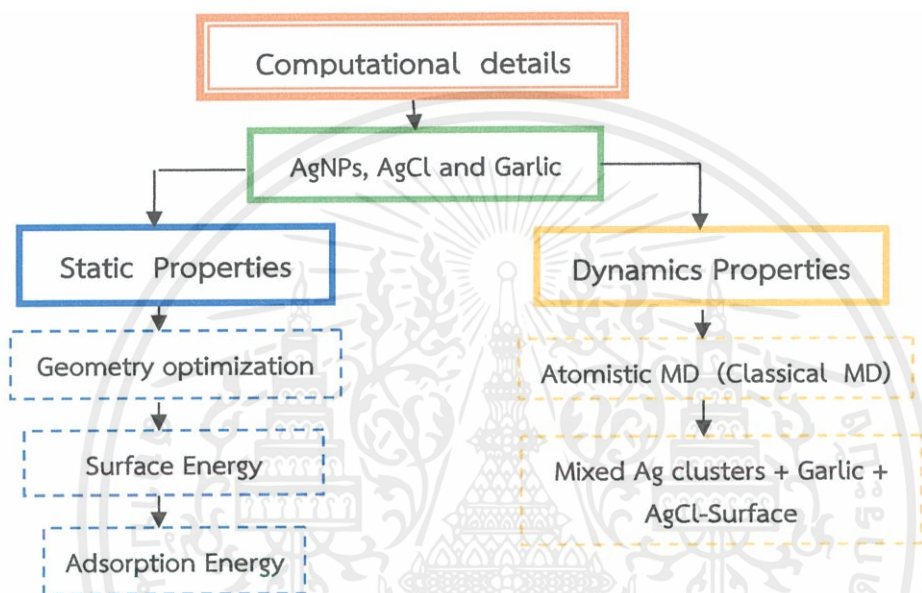


ภาพที่ 3.20 ตัวอย่างโครงสร้างซิลเวอร์คลอไรด์ เปิดด้วยโปรแกรม CrystalMarker for Window

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเขียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3 การคำนวณสมบัติของของวัสดุโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นวิธีที่นิยมสำหรับการคำนวณสมบัติของของแข็งโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ เป็นกระบวนการพื้นฐานสำหรับการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรอธิบายตัวอย่างสมบัติของวัสดุจากการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้ถูกนำเสนอและผลการคำนวณถูกเปรียบเทียบกับทดลองก่อนหน้า



ภาพที่ 3.21 แสดงการศึกษาในส่วนของการคำนวณ (Computational details)

#### 3.2.3.1 การหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการคำนวณ

ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการคำนวณเพื่อจะนำค่าที่ได้เหมาะสมกับระบบแล้วนำค่าไปตั้งค่าให้เป็นพารามิเตอร์ที่คงที่ เพื่อหาค่าพลังงานที่เกิดความเสถียรทางโครงสร้างซึ่งมีการหาค่าจากค่า ENCUT, KPOINTS และ Lattice parameter (A) ดังนี้

##### 1. ENCUT

ในการคำนวณหา ENCUT ที่เหมาะสมกับระบบของ bulk Ag และ AgCl ทำได้โดยการตั้งค่าพารามิเตอร์อื่นๆให้คงที่ เพื่อให้ผลลัพธ์ที่ได้เป็นผลจากค่า ENCUT ที่ไม่เท่ากันในแต่ละการคำนวณ ได้แก่ K-points = 11x11x11 และค่า Lattice parameter a = 4.08549 และ 5.5463 Å ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่อ้างอิงจากการทดลอง [12] โดยค่า ENCUT ที่เลือกศึกษาเพื่อคำนวณหาค่าพลังงานมีดังต่อไปนี้ 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480 และ 500 eV โดยสร้างไฟล์สำหรับการคำนวณซึ่งจะประกอบด้วยไฟล์ 6 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, INCAR.ori, POSCAR, KPOINT, POTCAR และ script.pbs


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

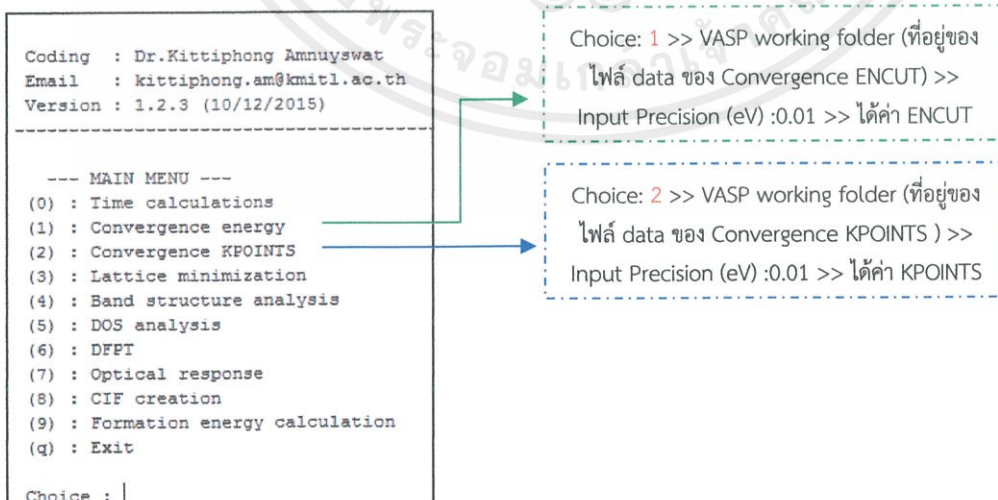
## 2. KPOINTS

การหาค่า K-point ที่เหมาะสมของระบบของ Bulk Ag และ AgCl จำเป็นต้องกำหนดให้พารามิเตอร์อื่น ๆ มีค่าคงที่ ได้แก่ ค่า Lattice parameter  $a = 4.08549$  และ  $5.5463 \text{ \AA}$  [12] ตามลำดับ และ ENCUT ที่ทำให้ค่าพลังงานเสถียรจาก การคำนวณหาจากข้อ 1 โดยค่า k-point ที่เลือกศึกษาเพื่อคำนวณหาพลังงานมี ดังต่อไปนี้ ได้แก่ ชุดเลขคือ คือ 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 และ 19 โดยสร้างไฟล์สำหรับการคำนวณซึ่งจะประกอบด้วยไฟล์ 5 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, POSCAR, KPOINT, POTCAR และ script.pbs

## 3. Lattice parameter (A)

ค่าแลตทิซ A ที่เหมาะสมของซิลเวอร์คลอไรด์ สามารถได้จากการทดลอง มีค่าเท่ากับ  $5.5463 \text{ \AA}$  [12] โดยสร้างไฟล์สำหรับการคำนวณซึ่งจะประกอบด้วยไฟล์ 5 ไฟล์ ได้แก่ INCAR, POSCAR, KPOINT และ POTCAR ซึ่งจากการคำนวณจะมีการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมโดยใช้โปรแกรม MATLAB R2014a ในการคำนวณ ENCUT, KPOINT และ Lattice parameter (A) มี 4 ขั้นตอนดังนี้

1. เมื่อตั้งค่าเสร็จเรียบร้อยแล้วให้คัดลอกโฟลเดอร์สำหรับการคำนวณหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมไปยัง server โดยใช้โปรแกรม WinSCP
2. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน server ด้วยคำสั่ง qsub บน โปรแกรม MobaXterm for Windows ด้วยวิธีเช่นเดียวกับที่ใช้ในการหาโมเลกุล Ag Cluster ในข้อ 3.2.2.1
3. เมื่อ job รันเสร็จสิ้นดาวน์โหลดผลกรคำนวณจาก server ด้วย โปรแกรม WinSCP
4. ใช้คำสั่ง ไฟล์ data. ไปคำนวณเพื่อหาพลังงาน cut off ของ wave function และ KPOINTS โดยใช้โปรแกรม  (MATLAB R2014a) ในการคำนวณ เพื่อหา ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม



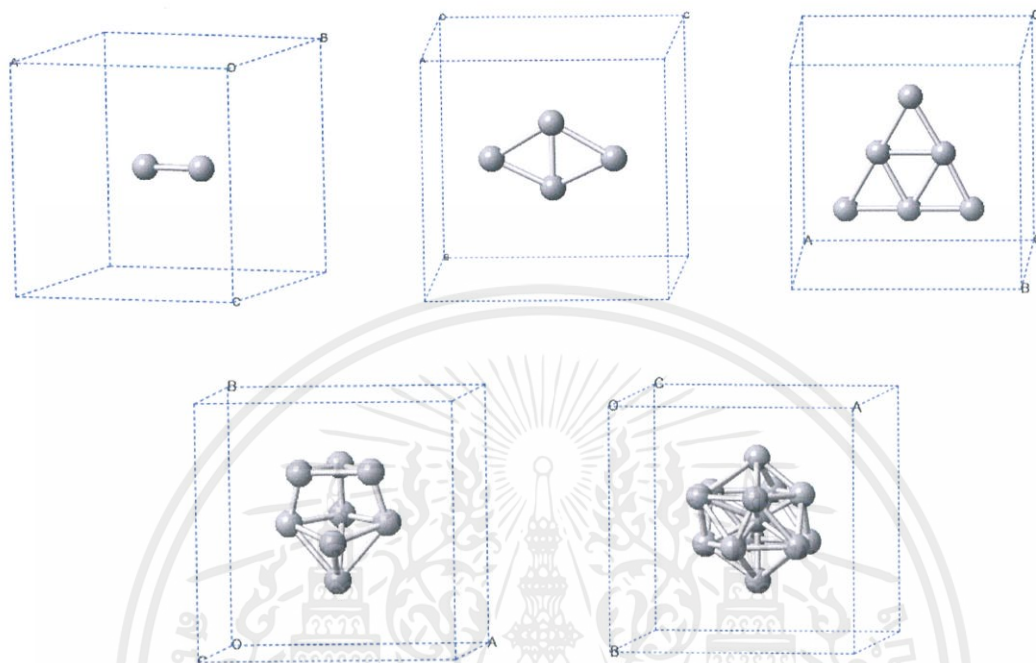
ภาพที่ 3.22 การคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมของ ENCUT, KPOINT และ

Lattice constant โดยใช้โปรแกรม MATLAB R2014a

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3.2 วิธีการคำนวณระบบ Ag Cluster ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$ และ $13$ )

การคำนวณโครงสร้าง Molecule cluster ของ Ag cluster ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ใน gas phase [30]



ภาพที่ 3.23 โครงสร้าง Molecule cluster ของ Ag cluster ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ตามลำดับ ใน gas phase

1. สร้างไฟล์เตอร์สำหรับการคำนวณโครงสร้างของโมเลกุล Ag Clusters ของแต่ละโมเลกุลขึ้นมา ซึ่งในไฟล์งานจะประกอบด้วยไฟล์ 4 ไฟล์ดังนี้

1.1 INCAR สำหรับตั้งค่าการคำนวณ  
1.2 POSCAR สำหรับระบุโครงสร้างของระบบที่จะคำนวณ (ตรวจสอบลำดับของชนิดอะตอมที่ระบุใน POSCAR จากนั้นจดบันทึกเพื่อใช้สร้าง POTCAR ในภายหลัง)

1.3 KPOINTS สำหรับระบุข้อมูลเกี่ยวกับ k-points

1.4 script.pbs ไฟล์ script สำหรับส่งงานเข้าระบบ PBS queue เพื่อรันบน

เซิร์ฟเวอร์

### ตารางที่ 3.2 การเตรียมไฟล์ INCAR โดยกำหนดค่าต่างๆดังนี้

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบในการคำนวณให้เป็น Ag_Clusters	SYSTEM = bulk Ag
2	กำหนด Energy cutoff เลือกค่าที่เหมาะสมจาก VASP manual	ENCUT = 400
3	Precision ในการคำนวณแบบ Accurate	PREC = Accurate
4	คำนวณ Projection ใน real space แบบ...	LREAL = FALSE
5	จำนวนรอบสูงสุดในการคำนวณ ionic step	NSW = 100
6	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1E-5
7	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.05
8	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2
9	Wavefunctions smearing ด้วยวิธี Methfessel-Paxton	ISMEAR = 0
10	ขนาดของการ smearing	SIGMA = 0.2
11	ใช้ spin polarization ในการคำนวณ	ISPIN = 2

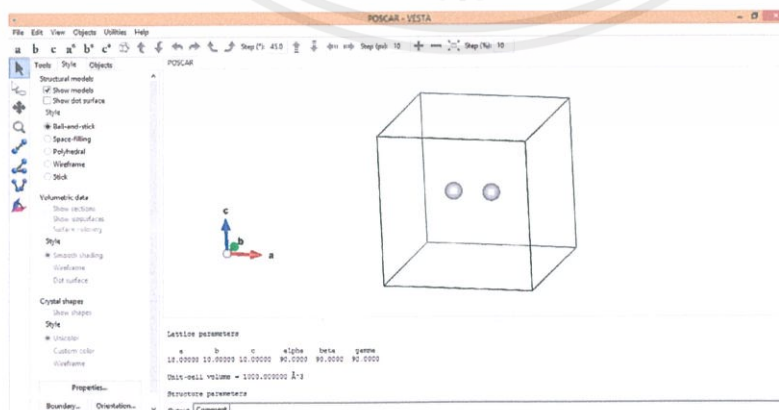
การเตรียมไฟล์ KPOINT ใช้  $1 \times 1 \times 1$  โดย centered at gamma point

2. ใช้โปรแกรม VESTA เพื่อดูโครงสร้างของระบบที่รัน และวัดความยาวพันธะของซิลเวอร์นาโนก่อนคำนวณ โดยมีขั้นตอนดังนี้

2.1 เปิดโปรแกรม VESTA เลือกเมนู File > Open

2.2 ในหน้าต่าง Open คลิกที่ตำแหน่งของไฟล์งานที่มีไฟล์ POSCAR จากนั้นเลือกกดที่ปุ่ม Open

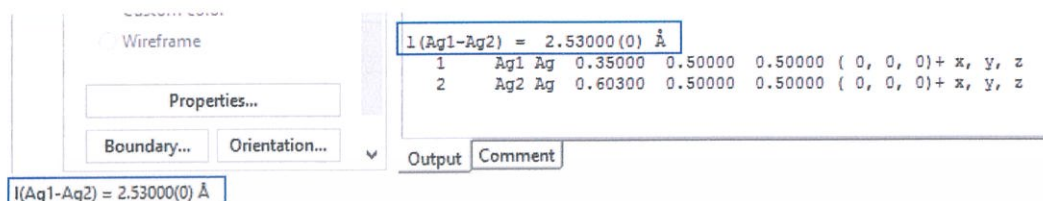
2.3 จะปรากฏโมเดลของ Ag Clusters ที่อยู่ใน unit cell ซึ่งสามารถหมุนดูโครงสร้างได้ (เลือกที่เครื่องมือ rotate จากแถบเมนูทางซ้าย)



ภาพที่ 3.24 การหมุนดูโครงสร้างได้จากไฟล์ POSCAR ในโปรแกรม VESTA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 วัดระยะระหว่างอะตอมโดยใช้เครื่องมือ distance จากแถบเมนูทางซ้าย จากนั้นคลิกที่อะตอม Ag ตำแหน่งที่ต้องการวัดระหว่างสองตำแหน่ง จะมีค่าระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองแสดงที่แถบ output ด้านล่าง และแถบ window bar ด้านล่างซ้ายแสดง จดบันทึก ระยะ bond distance ไว้เพื่อใช้ เปรียบเทียบกับโครงสร้างหลังการ relax โครงสร้าง



ภาพที่ 3.25 วัดระยะระหว่างอะตอมโดยใช้เครื่องมือ distance ในโปรแกรม VESTA

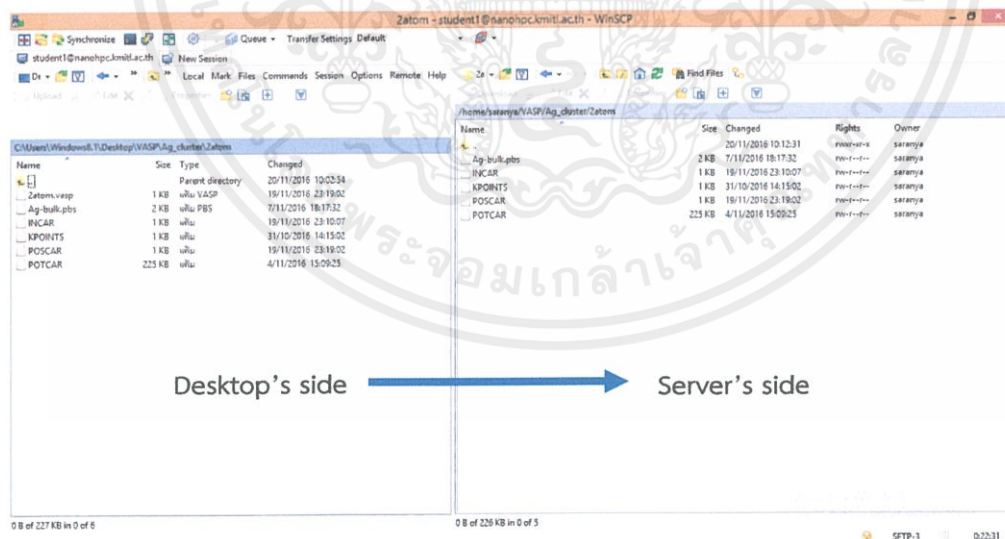
3. Transfer ไฟล์ที่จะรันจากโพลเดอร์บนเครื่อง ไปยัง host (ทางด้านขวาของ window) ที่ชื่อ “nanohcp.kmitl.ac.th” โดยใช้โปรแกรม WinSCP โดยมี ขั้นตอนดังนี้

3.1 เปิดโปรแกรม WinSCP เพื่อใช้ Transfer

3.2 ใส่ชื่อ host และ username/password ตามที่กำหนดไว้ จากนั้นกดปุ่ม

Login

3.3 เปิดไฟล์งานที่อยู่บนเครื่อง จากหน้าต่างด้านซ้าย จากนั้นลากไฟล์เดสก์ทอป งานที่ต้องการรันไปยังเครื่องเซิร์ฟเวอร์ (ด้านขวา)



ภาพที่ 3.26 Transfer ไฟล์ที่จะรันจาก Desktop's side ไปยัง Server's side ในโปรแกรม WinSCP

4. Login โดยใช้ MobaXterm for Windows เพื่อสร้างไฟล์ POTCAR สำหรับการคำนวณ เปลี่ยน path ที่ทำงานอยู่ปัจจุบันไปยัง โพลเดอร์ที่สร้างขึ้นบนเซิร์ฟเวอร์เพื่อเตรียมเป็น โพลเดอร์ในการรันงาน ด้วยคำสั่ง cd

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ทำการสร้าง POTCAR ของอะตอม Ag ตามข้อมูลที่ระบุใน POSCAR ด้วยคำสั่ง cat

```
$ cat .../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/Ag/POTCAR > POTCAR
```

5.1 ตรวจสอบว่า POTCAR ที่สร้างนั้นมีลำดับของชนิดอะตอมที่ถูกต้องโดยใช้คำสั่ง grep

```
$ grep TITEL POTCAR
```

ซึ่งหาก POTCAR ที่เตรียมไว้ถูกต้อง ผลที่แสดงบนหน้าจอจะเป็น

```
TITEL = PAW_PBE Ag 08Apr2002
```

```
PAW_PBE Ag 02Apr2005
11.00000000000000
parameters from PSCAR are:
VRHFIN =Ag : s1 d10
LEXCH = FE
EATOM = 1037.2675 eV, 76.2370 Ry

TITEL = PAW_PBE Ag 02Apr2005
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscrn: 0-lin 1-nonlin 2-no
RFACOR = 2.000 partial core radius
POMASS = 107.868; ZVAL = 11.000 mass and valenz
RCORE = 2.500 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.840; RWIGS = 1.503 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 249.844; ENMIN = 187.383 eV
ICORE = 3 local potential
LCOOR = T correct aug charges
LEPW = T paw PP
EAUG = 412.496
DEXC = 0.000
RMAX = 2.960 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEF = 2.576 radius for radial grids
RDEPT = 2.072 core radius for aug-charge
```

ภาพที่ 3.27 ไฟล์ POTCAR ของอะตอม Ag

6. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน sever ด้วยการพิมพ์คำสั่งต่อไปนี้ บน Mobar

```
$ qsub script.pbs
```

ซึ่งจะมีค่าแสดงหมายเลข job ที่ส่งเข้ารันกลับคืนมา ใช้สำหรับอ้างอิงดูสถานะ job ในภายหลังได้

7. ในขณะที่รอผลลัพธ์ สามารถตรวจสอบสถานะการรันของ job ได้ด้วยคำสั่ง

```
$ qstat -u saranya
```

- หาก job ที่คำนวณอยู่ระหว่างเข้าคิวเพื่อรัน สถานะจะแจ้งเป็น “ Queue ” (Q)
- เมื่อ job ได้คิวในการประมวลผล สถานะจะกลายเป็น “ Run ” (R)
- เมื่อ job คำนวณเสร็จสิ้นหรือเกิดข้อผิดพลาด สถานะจะกลายเป็น “ Complete ” (C) ซึ่งจะมีไฟล์ผลลัพธ์ปรากฏขึ้นในโฟลเดอร์ที่ทำการรันที่สร้างจากโปรแกรม VASP (CONTCAR, OUTCAR, OSZICAR, ...) และผลลัพธ์ที่สร้างโดย PBS สองไฟล์ได้แก่

- [ชื่อ job].o[หมายเลข job] ซึ่งบันทึกผลลัพธ์จากการรันทาง standard output
- [ชื่อ job].e[หมายเลข job] ซึ่งบันทึกผลลัพธ์จาก standard error นอกจากนี้ในการตรวจสอบว่า job ทำงานได้อย่างถูกต้อง ให้ใช้คำสั่ง

8. สร้างโฟลเดอร์งานสำหรับเก็บผลลัพธ์ของงานที่รันเสร็จสมบูรณ์แล้วจากเซิร์ฟเวอร์มาเก็บไว้บนเครื่อง จากนั้นเลือกผลลัพธ์ทั้งหมด แล้ว download ผลการคำนวณโดยใช้โปรแกรม WinSCP เพื่อตรวจสอบผลที่ได้บนเครื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับใช้ในการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. เมื่อ download ผลการคำนวณเสร็จแล้ว เปิดโพลเดอร์ไฟล์งานที่เก็บผลลัพธ์เอาไว้จากการรัน แล้วเปิดไฟล์ OSZICAR เพื่อดูพลังงานของ Ag ที่คำนวณได้ ( $E_0$  ที่บรรทัดสุดท้าย) และบันทึกผลไว้ในตอนหลัง

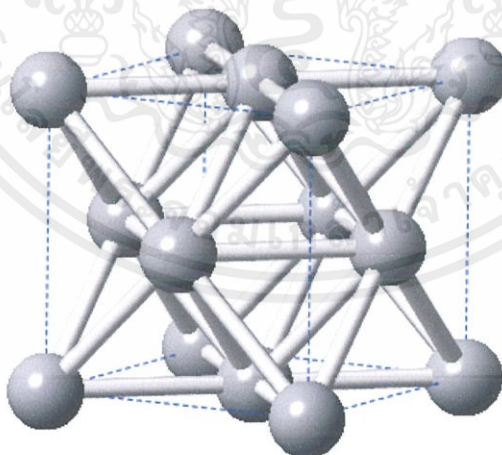
10. เปิดไฟล์ CONTCAR ด้วยโปรแกรม VESTA จากนั้นวัดระยะโมเลกุล Ag Clusters ระหว่าง Ag bond ที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับผลจากการทดลอง (ค่า bond length ของโมเลกุล Ag Clusters แต่ละตำแหน่ง ที่ได้จากการทดลองในข้อที่ 2.3)

### 3.2.3.3 วิธีการคำนวณระบบ Ag แบบ Bulk

จากตารางที่ 3.3 อนุภาคนาโนซิลเวอร์มีโครงสร้างเป็น cubic ที่มีหน่วย เซลล์ เป็นแบบ Face-Centered Cubic (FCC) มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) จะมีอะตอมอยู่ที่มุม ทั้ง 8 มุม ที่กลุ่มสเปซ 225 คือ Fm-3m ประกอบด้วย 4 หน่วยสูตรต่อ 1 ยูนิตเซลล์ (คือใน 1 ยูนิตเซลล์ประกอบด้วย อนุภาคนาโนซิลเวอร์ ((Ag) 4 หน่วย) ดังแสดงในภาพที่ 3.23 [29]

ตารางที่ 3.3 ลักษณะของโครงสร้างของซิลเวอร์นาโนกับ space group

ลักษณะ Ag	Space group	Crystal system	Lattice parameter			Ref
			a (°)	b (°)	c (°)	
Isolated molecule	225 (Fm-3m)	Cubic (FCC)	90	90	90	[29]



ภาพที่ 3.28 โครงสร้างผลึกอนุภาคนาโนซิลเวอร์ กลุ่มสเปซที่ 225 : Fm-3m

1. สร้างโพลเดอร์สำหรับการคำนวณโครงสร้างของโมเลกุล Ag Clusters ของแต่ละโมเลกุลขึ้นมา ซึ่งในไฟล์งานจะประกอบด้วยไฟล์ 4 ไฟล์ดังนี้ (INCAR, POSCAR, KPOINTS และ script.pbs) จากนั้นเปิด POSCAR ด้วยโปรแกรม VESTA เพื่อดูผลของ periodic structure

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.4 การเตรียมไฟล์ INCAR ของซิลเวอร์นาโนโดยกำหนดค่าต่างๆ ดังนี้

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบในการคำนวณให้เป็น Ag_Clusters	SYSTEM = bulk Ag
2	กำหนด Energy cutoff เลือกค่าที่เหมาะสมจาก VASP manual	ENCUT = 400
3	Precision ในการคำนวณแบบ Accurate	PREC = Accurate
4	คำนวณ Projection ใน real space แบบ...	LREAL = FALSE
5	จำนวนรอบสูงสุดในการคำนวณ ionic step	NSW = 100
6	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1E-5
7	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.05
8	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2
9	กำหนดให้เฉพาะตำแหน่งของอะตอมเท่านั้นที่เปลี่ยนแปลงในการ optimize โดยมีขนาด supercell คงเดิม	ISIF = 3 (relaxation)
10	Wavefunctions smearing ด้วยวิธี Methfessel-Paxton	ISMEAR = 1 (โลหะ)
11	ขนาดของการ smearing	SIGMA = 0.2
12	ใช้ spin polarization ในการคำนวณ	ISPIN = 2

2. สร้างข้อมูลใน KPOINT ดังต่อไปนี้

2.1 วิธีการสร้าง k-point mesh ให้เป็น Monkhorst

2.2 เปลี่ยนจำนวน k-point ให้เป็น 11 11 11

3. เปลี่ยนชื่อ job ที่ script.pbs และแก้จำนวน core ที่จะใช้ในการรัน

4. คัดลอกไฟล์เตอร์งานที่แก้ค่าในไฟล์แล้วไปยัง server โดยใช้โปรแกรม WinSCP

5. Login โดยใช้ Mobar เพื่อสร้างไฟล์ POTCAR สำหรับการคำนวณโดยใช้ POTCAR สำหรับซิลเวอร์ ด้วยคำสั่ง

```
$ cat ../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/Ag/POTCAR > POTCAR
```

6. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน server ด้วยคำสั่ง qsub บน Mobar ด้วยวิธีเดียวกับ

3.2.2.1

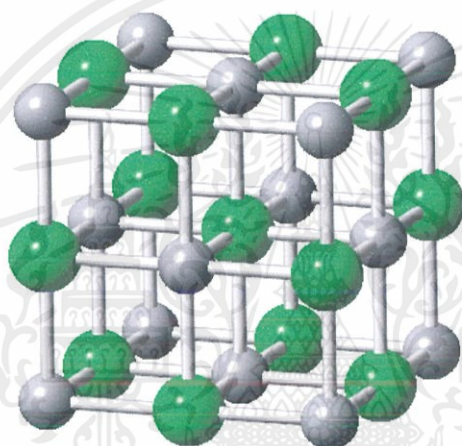
7. เมื่อ job รันเสร็จสิ้น download ผลการคำนวณจา server ด้วยโปรแกรม WinSCP โดยตั้งชื่อไฟล์เตอร์ จากนั้นบันทึกค่า energy OSZICAR

### 3.2.3.4 วิธีการคำนวณระบบ AgCl แบบ Bulk

จากตารางที่ 3.4 อนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์มีโครงสร้างเป็น rock salt ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) ดังแสดงในภาพที่ 2.11 ที่กลุ่มสเปซ 225 คือ Fm-3m มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ 5.5463 อังสตรอม

ตารางที่ 3.5 ลักษณะของโครงสร้างของซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโนกับ space group

ลักษณะ Ag	Space group	Crystal system	Lattice parameter			Ref
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Bulk system	225 (Fm-3m)	Rocksalt	90	90	90	[31]



ภาพที่ 3.29 โครงสร้างผลึกของซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโนที่ประกอบไปด้วยอะตอมซิลเวอร์ (เทา) และ อะตอมคลอไรด์ (สีเขียว) กลุ่มสเปซที่ 225 : Fm-3m

1. สร้างไฟล์เตอร์สำหรับการคำนวณโครงสร้างของโมเลกุล Ag Cluster ของแต่ละโมเลกุลขึ้นมา ซึ่งในไฟล์งานจะประกอบด้วยไฟล์ 4 ไฟล์ดังนี้ (INCAR, POSCAR, KPOINTS และ script.pbs) จากนั้นเปิด POSCAR ด้วยโปรแกรม VESTA เพื่อดูผลของ periodic structure

ตารางที่ 3.6 การเตรียมไฟล์ INCAR ของซิลเวอร์คลอไรด์โดยกำหนดค่าต่างๆ ดังนี้

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบในการคำนวณให้เป็น Ag_Clusters	SYSTEM = bulk AgCl
2	กำหนด Energy cutoff เลือกค่าที่เหมาะสมจาก VASP manual	ENCUT = 400
3	Precision ในการคำนวณแบบ Accurate	PREC = Accurate
4	คำนวณ Projection ใน real space แบบ...	LREAL = FALSE
5	จำนวนรอบสูงสุดในการคำนวณ ionic step	NSW = 100
6	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1E-5
7	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.05
8	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2
9	กำหนดให้เฉพาะตำแหน่งของอะตอมเท่านั้นที่เปลี่ยนแปลงในการ optimize โดยมีขนาด supercell คงเดิม	ISIF = 3 (relaxation)
10	Wavefunctions smearing ด้วยวิธี Methfessel-Paxton	ISMEAR = 0
11	ขนาดของการ smearing	SIGMA = 0.1
12	ใช้ spin polarization ในการคำนวณ	ISPIN = 2

## 2. สร้างข้อมูลใน KPOINT ดังต่อไปนี้

2.1 วิธีการสร้าง k-point mesh ให้เป็น Monkhorst

2.2 เปลี่ยนจำนวน k-point ให้เป็น 11 11 11

## 3. เปลี่ยนชื่อ job ที่ script.pbs และแก้จำนวน core ที่จะใช้ในการรัน

4. คัดลอกไฟล์เตอร์งานที่แก้ค่าในไฟล์แล้วไปยัง server โดยใช้โปรแกรม WinSCP

5. Login โดยใช้ Mobar เพื่อสร้างไฟล์ POTCAR สำหรับการคำนวณโดยใช้ POTCAR สำหรับซิลเวอร์ ด้วยคำสั่ง

```
$ cat ../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/Ag/POTCAR
...../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/CU/POTCAR > POTCAR
```

6. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน server ด้วยคำสั่ง qsub บน Mobar ด้วยวิธีเดียวกับ

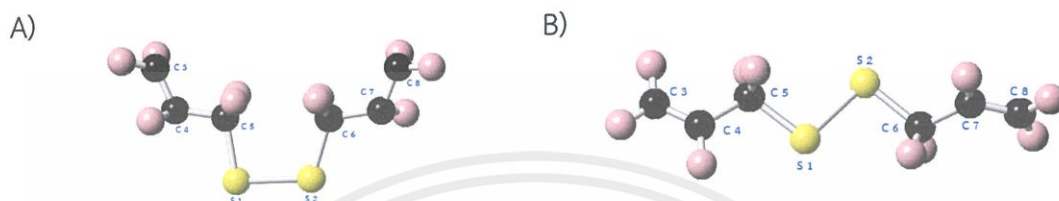
### 3.2.2.1

7. เมื่อ job รันเสร็จสิ้น download ผลการคำนวณจา server ด้วยโปรแกรม WinSCP โดยตั้งชื่อไฟล์เตอร์ จากนั้นบันทึกค่า energy OSZICAR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.3.5 วิธีการคำนวณระบบโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (Diallyl Disulfide)

คำนวณโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ [38] ในโครงสร้างแบบ cis และ tran ดังแสดงในภาพที่ 3.31 ที่มีค่า Distance (Å), Angle (deg.) และ Dihedral angle (deg.) ตามตารางที่ 3.7 ด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP)



ภาพที่ 3.30 โครงสร้างที่ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (A) โครงสร้างแบบ cis และ (B) โครงสร้างแบบ tran โดยอะตอมไฮโดรเจน, อะตอมคาร์บอน และ อะตอมซัลเฟอร์ ดังแสดงด้วยทรงกลมสีชมพู สีดำ และสีเหลือง ตามลำดับ

ตารางที่ 3.7 แสดงค่า Distance (Å), Angle (deg.) และ Dihedral angle (deg.) ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ cis และ tran

Parameter		โครงสร้างแบบ cis	โครงสร้างแบบ tran
Distance (Å)	S2-S1	2.158	2.158
	S1-C5	1.883	1.883
	S2-C6	1.824	1.824
	C3-C4	1.337	1.337
	C4-C5	1.488	1.488
	C6-C7	1.49	1.49
	C7-C8	1.337	1.337
Angle (deg.)	C3-C4-C5	123.29	123.29
	C4-C5-S1	107.96	107.96
	C5-S1-S2	97.89	97.89
	S1-S2-C6	96.74	96.74
	S2-C6-C7	113.97	113.97
	C6-C6-C8	122.74	122.74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

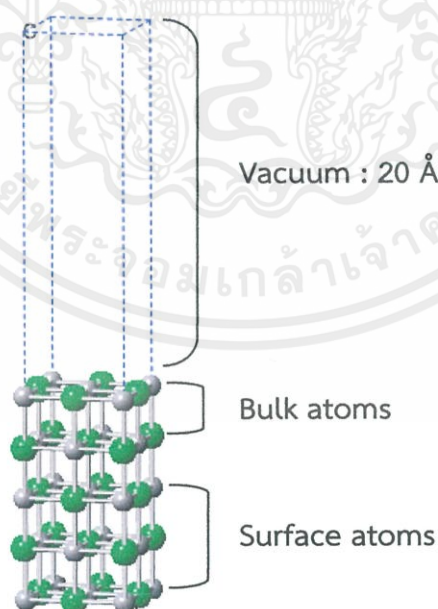
ตารางที่ 3.7 (ต่อ)

Parameter		โครงสร้างแบบ cis	โครงสร้างแบบ tran
Dihedral angle (deg.)	C3-C4-C5-S1	180	180
	C5-S1-S2-C6	0	180
	S2-C6-C7-C8	180	180

### 3.2.3.6 วิธีการคำนวณระบบ AgCl-Surface

พื้นผิวของผลึกซิลเวอร์คลอไรด์นั้น ถือเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากเป็นส่วนที่เป็นพื้นผิวสัมผัสกับส่วนอื่น ๆ และเกิดอันตรกิริยาขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาระนาบดัดขึ้นต่ำที่สำคัญของซิลเวอร์คลอไรด์ ได้แก่ (100), (200), (400), (111), (222), (110), (220), (210) และ (420) ซึ่งระนาบที่ต่างกันนั้น จะทำให้โครงสร้างพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์แตกต่างกันไปด้วย

โครงสร้างนี้เปรียบเสมือนพื้นผิวของซิลเวอร์คลอไรด์ที่ระนาบเป็นส่วนที่เกิดอันตรกิริยากับกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ หรือ โมเลกุลไดออกไซด์ ไทซัลไฟต์เริ่มจากสร้างโครงสร้างซูเปอร์เซลล์ขนาด  $1 \times 1 \times 1$  ของผลึกซิลเวอร์คลอไรด์และเขียนระนาบต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น โดยกำหนดให้ มีความหนาประมาณ  $10\text{--}11 \text{ \AA}$  และด้านบนของระนาบเป็นระบบสุญญากาศ มีความหนาเท่ากับ  $20 \text{ \AA}$  โดยอนุญาตให้อะตอม 2 ชั้นบนสุด ดังภาพที่ 3.32



ภาพที่ 3.31 การจำลองพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบ (100) ด้วยขนาดซูเปอร์เซลล์  $1 \times 1$  โดยอะตอมซิลเวอร์และอะตอมคลอไรด์ แสดงด้วยทรงกลมเทาและเขียว ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถขยับได้อย่างอิสระ ในขณะที่อะตอมในชั้นรองลงมาของโครงสร้างอยู่กับที่ (Constraints) ซึ่งเปรียบเสมือนโครงสร้างผลึกที่อยู่ใต้พื้นผิวระนาบนั้น ๆ ซึ่งผลึกนี้จะไม่ส่งผลใดๆต่อระนาบพื้นผิว ในการคำนวณระบบผลึกนั้น อนุญาตให้เซลล์สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ (ISIF = 3) เนื่องจากต้องการหาคำนวณโครงสร้างที่มีความเสถียรทางพลังงาน ในขณะที่การคำนวณพื้นผิวนั้นไม่อนุญาตให้เซลล์ขยับ เนื่องจากต้องการคำนวณการจัดเรียงตัวของอะตอมบนระนาบ จึงอนุญาตให้ขยับได้เฉพาะอะตอม (ISIF = 2) ซึ่งพารามิเตอร์ที่ได้กล่าวไปข้างต้น สามารถตั้งค่าได้ที่อินพุตไฟล์ INCAR โดยในการคำนวณระบบพื้นผิวนี้อาศัยแพ็คเกจ VASP ฟังก์ชันนัล GGA-PBE ในการคำนวณ

เมื่อจำลองพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบต่างๆแล้ว ทำการคำนวณเพื่อหาพลังงานพื้นผิว (Surface energy) เพื่อเปรียบเทียบในเชิงพลังงานได้ดังนี้

1. สร้างไฟล์เตอร์สำหรับการคำนวณระบบ AgCl surface ของแต่ละโมเลกุลขึ้นมา ซึ่งในไฟล์งานจะประกอบด้วยไฟล์ 4 ไฟล์ดังนี้ (INCAR, POSCAR, KPOINTS และ script.pbs) จากนั้นเปิด POSCAR ด้วยโปรแกรม VESTA เพื่อดูผลของ periodic structure
2. จากนั้นเปิดไฟล์ POSCAR ด้วยโปรแกรม Noepad++ เพื่อ fix coordinate ของอะตอมในสอง layer ด้านล่าง และ relax อะตอมในชั้นบน โดยเพิ่มบรรทัด “Selective Dynamic” และการเติมค่า “F F F” หรือ “T T T” ท้าย coordinate ของแต่ละอะตอมในไฟล์ POSCAR
3. คัดลอกไฟล์ 2 ไฟล์ (INCAR, KPOINTS) จากข้อ 3.2.3.3 เพื่อใช้เป็นต้นแบบในการเตรียม input file แล้วแก้ไขข้อมูลในไฟล์
4. คัดลอกไฟล์ไปยังบน sever โดยใช้โปรแกรม WinSCP
5. สร้างไฟล์ POTCAR สำหรับการคำนวณ โดยต่อไฟล์ POTCAR สำหรับ AgCl ตามข้อมูลที่ระบุใน POSCAR ด้วยคำสั่ง

```
$ cat ../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/Ag/POTCAR
...../share/apps/vasp/PAW_PBE_54/CV/POTCAR > POTCAR
```

6. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน sever ด้วยการพิมพ์คำสั่งต่อไปนี้บน Mobar จากนั้นรอจนกว่า job จะคำนวณเสร็จสิ้น
7. ดาวน์โหลดผลการคำนวณจาก sever ด้วยโปรแกรม WinSCP เพื่อตรวจค่าที่ได้

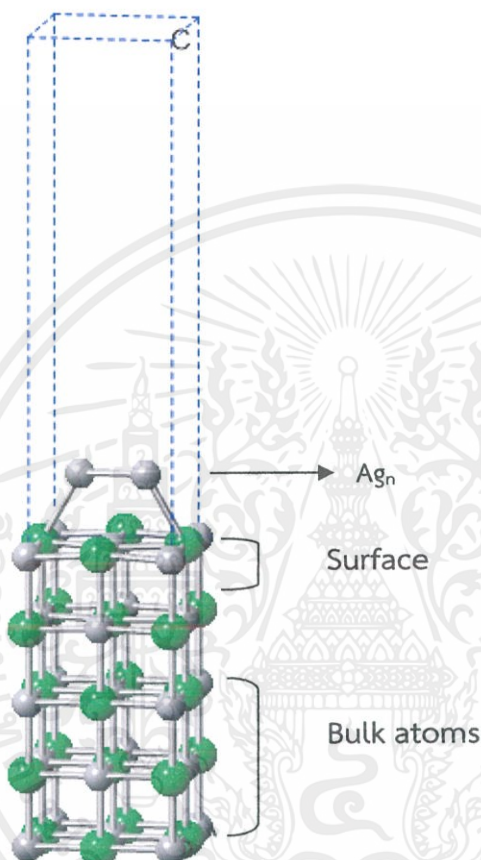
### 3.2.3.7 วิธีการคำนวณระบบ $Ag_n$ หรือ โมเลกุล ไดอัลลิท ไดซัลไฟด์ ดูดซับบนพื้นผิวของ AgCl(100) เพื่อคำนวณพลังงานการดูดซับ (Adsorption energy)

1. คัดลอกไฟล์ 4 ไฟล์ (CONTCAR, INCAR, KPOINTS, script.pbs) จากข้อ 3.2.3.5 เพื่อใช้เป็นต้นแบบในการเตรียม input file แล้วแก้ไขข้อมูลในไฟล์
2. เปลี่ยนชื่อไฟล์ CONTCAR ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ optimize แล้วของพื้นผิว AgCl(100) จากข้อ 3.2.3.4 เป็น POSCAR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เปิดไฟล์ POSCAR ด้วยโปรแกรม Notepad++ เพื่อเพิ่มตำแหน่ง  $Ag_n$  หรือ โมเลกุล ไดอะลิลิล ไดซัลไฟด์ บนพื้นผิว  $AgCl(100)$

4. ตรวจสอบโครงสร้างใน POSCAR ด้วยโปรแกรม VESTA เพื่อดูผลของ periodic structure หลังการเพิ่มตำแหน่ง  $Ag_n$  หรือ โมเลกุล ไดอะลิลิล ไดซัลไฟด์



ภาพที่ 3.32 การจำลองการดูดซับของพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ระนาบ (100) กับ  $Ag_n$  ด้วยขนาดซูเปอร์เซลล์  $1 \times 1$  โดยอะตอมซิลเวอร์และอะตอมคลอไรด์ แสดงด้วยทรงกลมเทาและเขียวตามลำดับ

5. สร้างไฟล์ POTCAR สำหรับการคำนวณ โดยต่อไฟล์ POTCAR สำหรับ “Ag Cl” ( $Ag_n$ ) และ “Ag Cl C S H” (โมเลกุล ไดอะลิลิล ไดซัลไฟด์) ตามข้อมูลที่ระบุใน POSCAR

6. ส่ง job เพื่อเข้าคิวรันบน sever ด้วยการพิมพ์คำสั่งต่อไปนี้บน Mobar จากนั้นรอจนกว่า job จะคำนวณเสร็จสิ้น

7. ดาวน์โหลดผลการคำนวณจาก server ด้วยโปรแกรม WinSCP เพื่อตรวจสอบค่าที่ได้ ดูโครงสร้าง optimize แล้ว ได้ไฟล์ CONTCAR ได้โดยโปรแกรม VESTA และตรวจสอบพลังงาน  $E_0$  (eV) ใน OSZICAR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.4 วิธีการวิเคราะห์ผลการคำนวณของวัสดุที่ระบบต่างๆ

#### 3.2.4.1 การคำนวณพลังงานพื้นผิว (Surface Energy) ของ AgCl ที่ระบบต่างๆ

ดูโครงสร้างที่ optimize แล้วจากไฟล์ CONTCAR โดยโปรแกรม VESTA วัดระยะห่างของอะตอมใน layer 2 และ 3 (relaxed surface) เปรียบเทียบกับระยะห่างของอะตอมใน layer 1 และ 2 (fixed bottom layer) และดูค่าพลังงาน  $E_0$  (eV) ใน OSZICAR ซึ่งจะได้ค่า  $E_0$  ของโครงสร้างพื้นผิวนั้น แล้วสามารถนำไปคำนวณพลังงานพื้นผิวได้โดยใช้สมการ 3.1

$$E_{\text{surface}} = 1/2A (E_{\text{AgCl}(100)} - (N_{\text{atom}} \times E_{\text{bulk}})) \quad (3.1)$$

เมื่อ	$E_{\text{surface}}$	คือ พลังงานของพื้นผิว ในหน่วย $\text{J}/\text{m}^2$
	$E_{\text{bulk}}$	คือ ค่าพลังงานทั้งหมด ของ AgCl-Bulk ที่คำนวณได้แล้วหารด้วยจำนวนอะตอมทั้งหมด (8 อะตอม) จะได้ $E_{\text{bulk}}$ ในหน่วย eV/atom
	$E_{\text{AgCl}(100)}$	คือ ค่าพลังงานทั้งหมดของ AgCl(100) ในหน่วย eV
	$N_{\text{atom}}$	คือ จำนวนอะตอมทั้งหมดของบนพื้นผิว AgCl(100) ; 9 อะตอม
	A	คือ พื้นที่ผิว หน่วย $\text{\AA}^2$

3.2.4.2 การคำนวณโครงสร้างของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Ag nanoparticles) ที่ดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl nanoparticles) ที่ระบบต่างๆ เพื่อคำนวณพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy) ดูโครงสร้างที่ optimize แล้ว (CONTCAR) ได้โดยโปรแกรม VESTA และตรวจสอบพลังงาน  $E_0$  (eV) ใน OSZICAR พลังงานการดูดซับ เป็นการวัดการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับ และฐานรองรับ ในระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล โดยค่าพลังงานที่ได้ นั้นยังมีค่าเป็นบวกมาก แสดงถึงอันตรกิริยาของสารที่ถูกดูดซับบนอะตอมพื้นผิวนั้น ยิ่งแข็งแรงมากสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate/surface}} \quad (3.2)$$

เมื่อ	$E_{\text{ads}}$	คือ พลังงานการดูดซับ
	$E_{\text{adsorbate}}$	คือ พลังงานของโมเลกุลที่ถูกดูดซับในสุญญากาศ
	$E_{\text{surface}}$	คือ พลังงานของพื้นผิว
	$E_{\text{adsorbate /surface}}$	คือ พลังงานทั้งหมดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะสมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุซิลเวอร์นาโน (Ag nanoparticles) วัสดุซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl nanoparticles) และวัสดุซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl-G nanoparticles) ด้วยสารสกัดจากกระเทียม จากนั้นนำไปการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างพลังงานโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ และพื้นผิวของระบบผลึกของแข็ง ด้วยวิธีการคำนวณฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory method) ผลที่ได้จากการทดลองนำไปวิเคราะห์ได้ดังนี้

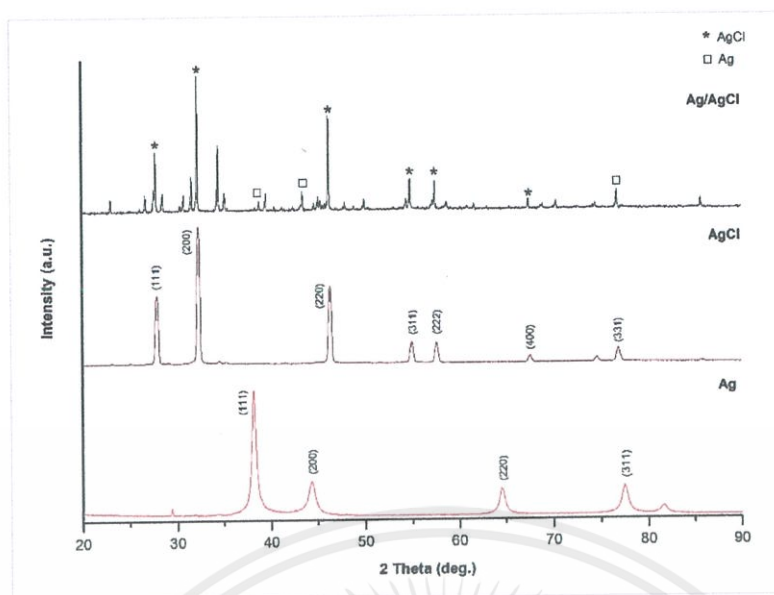
**4.1 การศึกษา ลักษณะ สมบัติ ทางเคมี และกายภาพ ของวัสดุซิลเวอร์นาโน (Ag nanoparticles) วัสดุซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl nanoparticles) และวัสดุซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl-G nanoparticles) ด้วยสารสกัดจากกระเทียม**

**4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer)**

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุนาโนชนิด Ag, AgCl และ Ag/AgCl พบว่าวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นพบผลึกของแร่ที่ชื่อว่า Chlorargyrite สูตรทางเคมี (Chemical Formula) คือซิลเวอร์คลอไรด์; AgCl (Silver Chloride) มีผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งในการอธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยโครงสร้างผลึก มีการใช้กฎของแบร์ริก (Bragg's law) ดังสมการที่ 4.1

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ nm.}$ ),  $n$  คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน,  $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) และ  $\theta$  คือ มุมตกกระทบและมุมเลี้ยวเบน เมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา โดยองค์ประกอบหลักตำแหน่งพีค 2-Theta และระนาบ (hkl) อยู่ที่ 27.85(111), 32.27(200), 46.25(220), 54.83(311), 57.50(222), 67.52(400), 74.54(331) และ 76.76(311) ตามลำดับ องค์ประกอบรองคือ ซิลเวอร์ ; Ag (Silver) ตำแหน่งพีคอยู่ที่ 38.18(111), 44.46(200), 64.56(400) และ 77.50(311) ตามลำดับ โดยวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นชนิด Ag/AgCl จะมีองค์ประกอบของทั้งผลึกของ Ag และผลึกของ AgCl ผสมกันดังแสดงในภาพ 4.1 จะเห็นได้ว่าวัสดุนาโน Ag/AgCl มีองค์ประกอบของตำแหน่ง 2-Theta และ ระนาบ (hkl) ทั้งผลึกของ Ag และผลึกของ AgCl ปรากฏอยู่ในโครงสร้าง Ag/AgCl จริง



ภาพที่ 4.1 แสดงโครงสร้างผลึกในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนชนิด Ag, AgCl และ Ag/AgCl

ในส่วนที่โครงสร้างที่ได้สังเคราะห์ขึ้นของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G ในปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่ต่างกัน ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตำแหน่ง 2-Theta และ ระนาบ (hkl) ทั้งผลึกของ Ag และผลึกของ AgCl ปรากฏอยู่ในโครงสร้างเหมือนกับวัสดุ Ag/AgCl ที่แสดงในภาพที่ 4.2 แต่จะพบจะผลึกของ Ag ตำแหน่งพีค 2-Theta อยู่ที่ 38.00, 38.01 และ 38.12 บนระนาบ (111) แคที่วัสดุ Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(30) และ Ag/AgCl-G(50) ตามลำดับ ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุ ชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ

Ag/AgCl	2 Theta of the intense peak (deg.)					(h k l)
	Ag/AgCl-G					
	10g.	30g.	50g.	70g.	100g.	
27.82	27.84	27.86	27.84	27.88	27.79	111
32.24	32.26	32.28	32.24	32.28	32.28	200
38.4	38.08	38	38.12	-	-	111
46.22	46.26	46.26	46.28	46.26	46.24	220
54.82	54.84	54.84	54.88	54.92	54.76	311
57.46	57.48	57.62	57.46	-	57.48	222
67.46	67.38	67.38	67.38	67.57	-	400
74.46	74.48	-	-	-	-	331
76.76	76.76	76.61	76.72	76.84	76.73	311

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

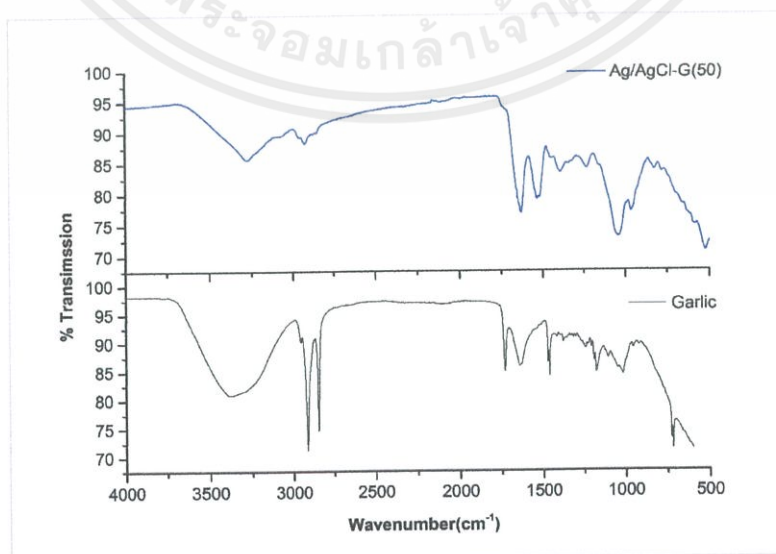


กระเทียมที่ต่างกัน ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v กับกระเทียม พบว่า Spectrum มีความสอดคล้องกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นของพีคส่วนใหญ่ที่ปรากฏใน IR Spectrum จาก Garlic และ วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ

Garlic	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						Functionality
	Ag/AgCl-G						
	10g.	30g.	50g.	70g.	100g.	Ref.[38]	
3385	3276	3276	3285	3276	3276	3323	O-H Stretching
2923	2926	2926	2926	2926	2926	2930	C-H Stretching
2846	2855	2855	2855	2855	2855	-	C-H Stretching
1645	1629	1629	1629	1629	1629	1638	C=O Stretching
1454	1536	1536	1536	1536	1536	1400	O-H Bending
1378	1384	1384	1390	1394	1394	-	O-H Bending
1236	1330	1330	1330	1330	1330	1129	S=O Stretching
1012	1037	1037	1025	1021	1020	1027	S=O Stretching

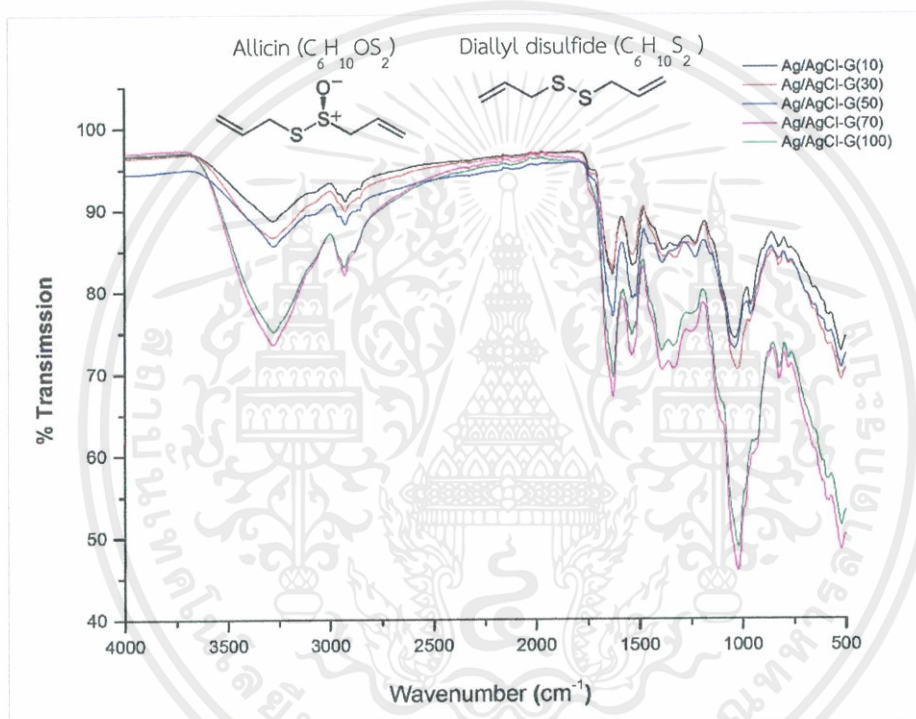
จากตารางที่ 4.2 ทำให้ทราบว่า การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆของ วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่ 50 % wt/v ที่มี Intensity ratio ในการพบวัสดุ Ag มากที่สุดจากผลการวิเคราะห์ XRD เปรียบเทียบกับ Garlic ให้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องกัน พบว่าเลขคลื่นของพีคที่สำคัญปรากฏใน IR Spectrum ในรูปแบบการสั่น ได้แก่ 2926 (C-H Stretching), 1629 (C-H Stretching), 1330 (C=O Stretching) และ 1037(S=O Stretching) ดังนั้นจะเห็นได้ว่า Functionality ของทั้ง Garlic และ Ag/AgCl-G มีลักษณะที่สอดคล้องกัน จึงเป็นการยืนยันได้ว่าพบ Garlic จริง ในวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 แสดง IR Spectra จาก Garlic เปรียบเทียบกับวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G(50)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

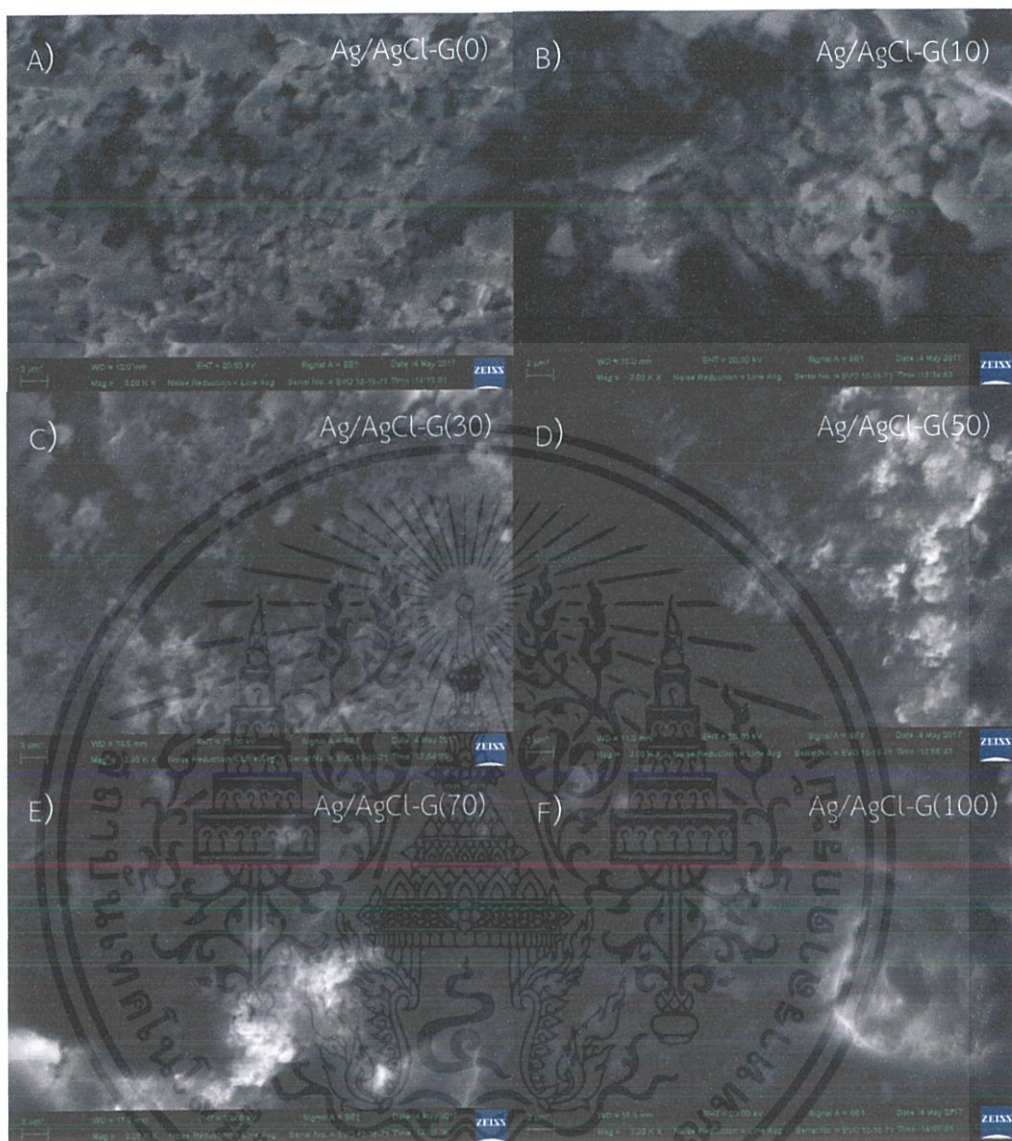
นอกจากนี้ค่า %Transmission ของ วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่ต่างๆ ได้แก่ 10, 30 และ 50 % wt/v แตกต่างกันเล็กน้อย แต่จะเห็นว่าวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G 70 และ 100 % wt/v มี %Transmission ที่ต่างออกไป อาจจะเป็นผลมาจากการสร้างตัวหรือก่อตัวต่างกันของ Ag บน AgCl-Surface แสดงดังภาพที่ 4.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพบกระเทียมอยู่ในโครงสร้างจริง ในองค์ประกอบของกระเทียมที่ประกอบด้วยแคลเซียม ฟอสฟอรัส เหล็ก อัลลิซิน ( $C_6H_{10}OS_2$ ) และน้ำมันหอมระเหยจำพวกไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ( $C_6H_{10}S_2$ ) เป็นต้น ดังนั้นสามารถนำวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณสารสกัดจากกระเทียมที่ต่างๆ ไปเป็นตัว reducing ให้กับกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์และฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้



ภาพที่ 4.4 แสดง IR Spectra ของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM)

จากการศึกษาจากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) ของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดกระเทียมปริมาณต่างๆ ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v ซึ่งลักษณะทางกายภาพของวัสดุนาโนมีสีเทา-ม่วง เป็นผงละเอียด โดยภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้มีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ ซึ่งจะทำให้ได้ ข้อมูลที่ใช้การศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 4.5

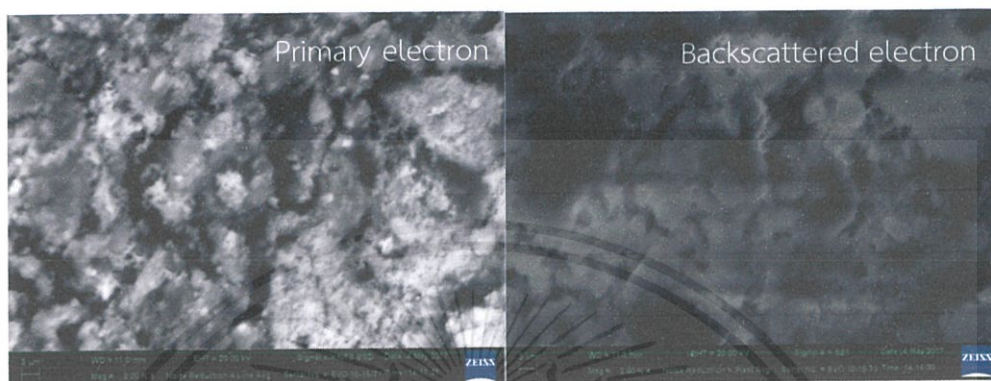


ภาพที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุชนิด A) Ag/AgCl, B) Ag/AgCl-G(10), C) Ag/AgCl-G(30), D) Ag/AgCl-G(50) , E) Ag/AgCl-G(70) และ F) Ag/AgCl-G(100)

จากภาพที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 3000 เท่าของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดกระเทียมปริมาณต่างๆ ผลการศึกษาพบว่า Ag/AgCl ลักษณะของวัสดุจะขนาดเล็ก รูปร่างไม่แน่นอนแต่มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomerate particles) โดยที่ Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(30) และ Ag/AgCl-G(50) จะเห็นว่าลักษณะของวัสดุมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนทั้ง ทรงกลม เหลี่ยม และรวมตัวกันเป็นกลุ่มซึ่งมีลักษณะพื้นผิวขรุขระ ส่วน Ag/AgCl-G(70) และ Ag/AgCl-G(100) จะเห็นลักษณะของวัสดุมีรูปร่างไม่แน่นอน รวมตัวกันเป็นกลุ่มหนาแน่น พื้นผิวเรียบขรุขระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการวิเคราะห์สัณฐานของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดกระเทียมปริมาณต่างๆ ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 กรัม พบว่าวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G(30) มีการกระจายตัวที่ดีที่สุดตามด้วย Ag/AgCl-G(50), Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(70) และ Ag/AgCl-G(100) ตามลำดับ และขนาดอนุภาคของ Ag/AgCl-G(50) มีขนาดเล็กที่สุด แสดงดังภาพที่ 4.6

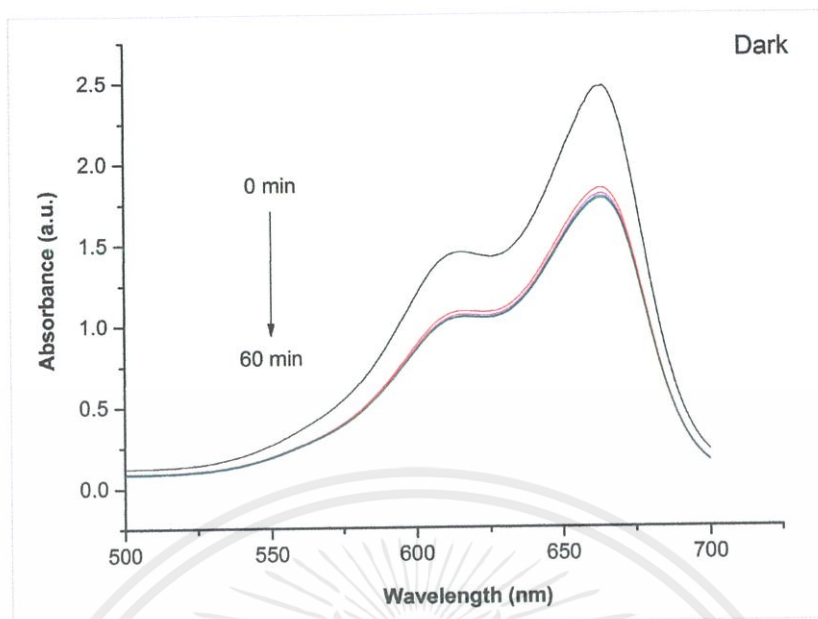


ภาพที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G(50)

ซึ่งจะเห็นได้ว่าทั้งวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl และ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดกระเทียมปริมาณต่างๆ มีลักษณะเป็นทรงกลมแล้วมีการรวมกลุ่มกันของอนุภาค อาจมาจากความชื้นที่เป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาค รวมทั้งการที่อนุภาคมีขนาดเล็กเกินกว่ากำลังขยายที่จะสามารถมองเห็นลักษณะสัณฐานของโครงสร้างให้ชัดเจน ไม่สามารถแยกเฟสได้ ผลจากการรวมตัวกันที่มีความไม่แน่นอนของการสร้างตัวก่อตัวของ Ag clusters บน AgCl-Surface ซึ่งกรณีที่ต้องการแยกเฟสที่ชัดเจนของ Ag clusters และ AgCl-Surface อาจจะต้องใช้เทคนิคทางด้าน FE-SEM ที่มี Resolution ที่สูงกว่า

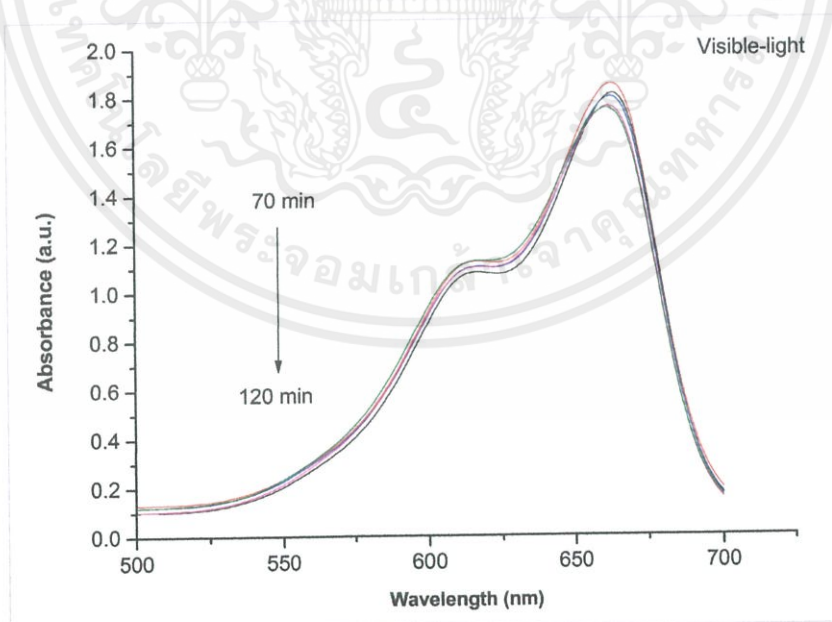
#### 4.1.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ด้วยการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue: MB) ในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล

ผลการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ทั้งในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงวิสิเบิล ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 664 นาโนเมตร ของวัสดุชนิด Ag/AgCl-G(50) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีขนาดเล็กที่สุด และพบว่า Ag มากที่สุดจากผลของ XRD แสดงผลดังภาพที่ 4.7 จากการทดสอบพบว่า ในที่มืด เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที วัสดุ Ag/AgCl-G(50) มีประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีขึ้น ดูจากค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง



ภาพที่ 4.7 แสดงผลค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุชนิด Ag/AgCl- G(50) ในที่มืด

ส่วนภายใต้แสงวิสิเบิลที่ทดสอบต่อเนื่องจากในที่มืด เมื่อเวลา 70-120 นาที วัสดุนาโน Ag/AgCl-G(50) มีประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีขึ้นอย่างรวดเร็ว จากช่วงเวลา 70-80 นาที ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงที่สามารถวัดค่าได้มีค่าที่ลดลงกว่าค่าการดูดกลืนแสงในที่มืด ดังแสดงในภาพที่ 4.8



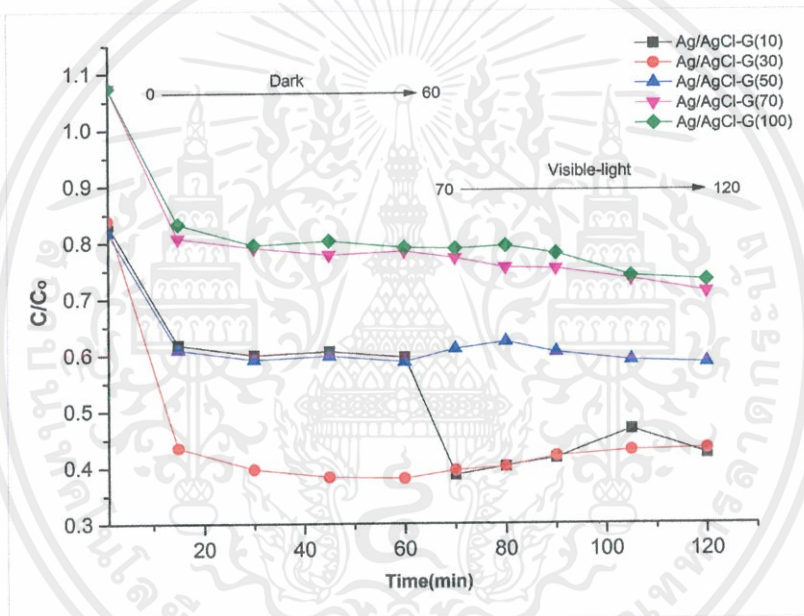
ภาพที่ 4.8 แสดงผลค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุชนิด Ag/AgCl- G(50) ภายใต้แสงวิสิเบิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดูดกลืนแสงของวัสดุที่มีปริมาณสารสีกัดกระเทียมต่างๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณได้ โดยกฎของ Beer-Lambert Law จากสมการที่ 4.2

$$A = acl \quad (4.2)$$

ค่าการดูดกลืนแสงของสารมีความสำคัญอย่างยิ่งในเชิงปริมาณวิเคราะห์ เนื่องจากค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อ  $A$  = ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (adsorbance),  $a$  = เป็นสมบัติจำเพาะของสารที่ดูดกลืนและวัดที่ความยาวค่าหนึ่ง เรียกว่า molar absorptivity ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $c$  = ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M) และ  $l$  = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง (cm) เมื่อเวลาผ่านไปสามารถดูประสิทธิภาพการบำบัดสีย้อมเมทิลีนบลูจากกระบวนการ Photocatalysis ได้ดังภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูกับเวลา (นาที) ของวัสดุ Ag/AgCl-G ด้วยสารสีกัดจากกระเทียมที่มีปริมาณต่างๆ ภายใต้ในที่มืดและแสงวิสิเบิล

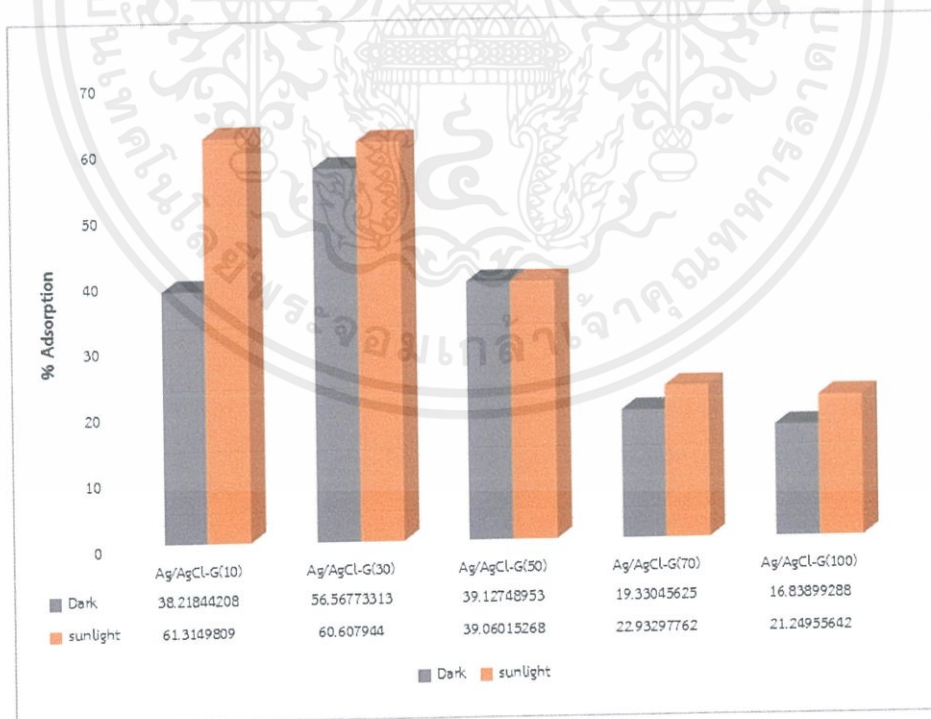
จากภาพที่ 4.8 เมื่อทดสอบพบว่า ในที่มืด เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที วัสดุ Ag/AgCl-G(30) มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุด รองลงมาคือ Ag/AgCl-G(50), Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(70) และ Ag/AgCl-G(100) ตามลำดับ ส่วนเมื่อมีการให้แสงวิสิเบิลต่อเนื่องจากการทดสอบในที่มืดตั้งแต่ช่วงเวลา 70-120 นาที พบว่าวัสดุ Ag/AgCl-G(10) และ Ag/AgCl-G(30) มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุด ตามด้วย Ag/AgCl-G(50), Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(70) และ Ag/AgCl-G(100) ตามลำดับ จะเห็นว่า วัสดุ Ag/AgCl-G(10) เมื่ออยู่ภายใต้แสงวิสิเบิลมีการสลายสีย้อมที่ดีขึ้นอย่างรวดเร็ว อาจจะเป็นเพราะกระบวนการสังเคราะห์หรือการทดสอบที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสลายสีย้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของวัสดุ Ag/AgCl-G ตามสมการที่ 4.3

$$\% \text{ Adsorption} = (C_0 - C/C) \times 100 \quad (4.3)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู (มิลลิกรัมต่อลิตร) และ  $C$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลู ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) ซึ่งระหว่างในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล แสดงในภาพที่ 4.10 พบว่าในที่มืดวัสดุ Ag/AgCl-G(10), Ag/AgCl-G(30), Ag/AgCl-G(50), Ag/AgCl-G(70) และ Ag/AgCl-G(100) มีประสิทธิภาพการสลายสีเท่ากับ 38.22%, 56.57%, 39.13%, 19.33% และ 16.84% ตามลำดับ ส่วนภายใต้แสงวิสิเบิลมีประสิทธิภาพการสลายสีเท่ากับ 61.31%, 60.61%, 39.06%, 22.93% และ 21.25% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าวัสดุ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมด้วยปริมาณต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิลมีเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการสลายสีที่สูงกว่าในที่มืด แสดงให้เห็นว่าวัสดุชนิด Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v มีประสิทธิภาพที่สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ทั้งในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิลได้ ซึ่งภายใต้แสงวิสิเบิลจะสามารถสลายสีย้อมได้รวดเร็วกว่า และจะเห็นได้ว่า วัสดุชนิด Ag/AgCl-G ที่ 10 และ 30 % wt/v มีประสิทธิภาพการสลายสีย้อมได้ดีทั้งในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล อาจจะเป็นเพราะมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวที่เหมาะสม เหมาะสำหรับเป็น ตัวคะตะลิสต์



ภาพที่ 4.10 แสดงการเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูของวัสดุ Ag/AgCl-G ด้วยสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ระหว่างในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

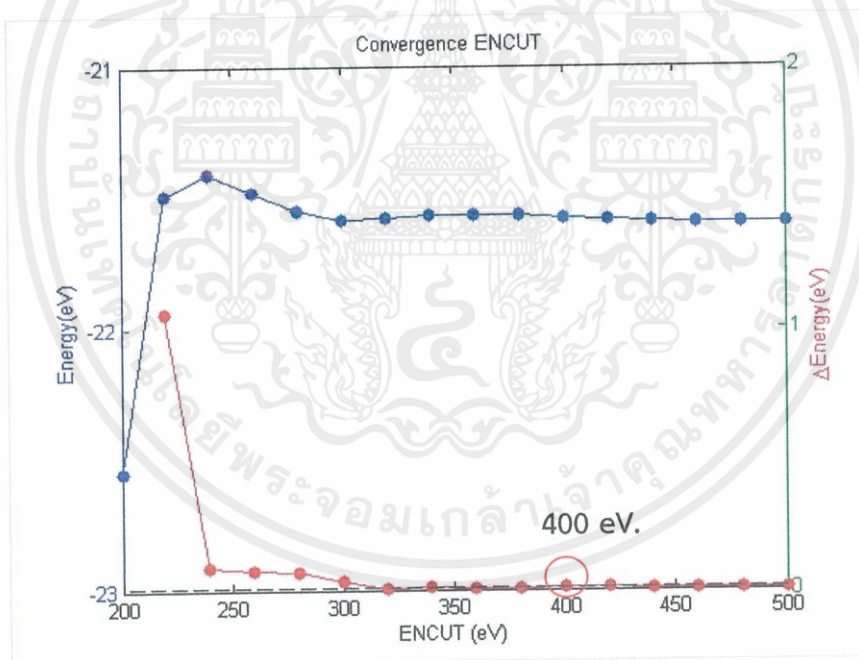
## 4.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างพลังงาน โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ และพื้นผิวของระบบผลึกของแข็งด้วยวิธีการคำนวณฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT method)

### 4.2.1 ผลการหาพารามิเตอร์เบื้องต้นที่เหมาะสมในการคำนวณ

ก่อนการคำนวณระบบใด ๆ จำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์นั้น ๆ ที่ทำให้พลังงานรวมของระบบลู่เข้าหาพลังงานที่ไม่ทำให้ระบบเปลี่ยนแปลงและนำทรัพยากรที่คำนวณได้มาใช้ให้มีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยพารามิเตอร์ที่สนใจ ได้แก่

#### 1. ENCUT

ภาพที่ 4.11 แสดงค่าพลังงานรวมที่เปลี่ยนไปตามการเปลี่ยนแปลงของค่า Energy cutoff ของระบบ AgCl-Bulk จาก 200 – 500 eV พบว่าที่ ENCUT = 400 eV. เป็นค่าที่ทำให้พลังงานรวมของระบบลู่เข้าหาพลังงานที่ไม่ทำให้ระบบเปลี่ยนแปลง เมื่อเพิ่มค่า ค่า Energy cutoff หรือช่วงที่พลังงานเริ่มเสถียร นอกจากนั้นอีกหนึ่งเหตุผลที่สำคัญคือ ENCUT ควรจะเป็นค่าประมาณ  $1.3 \times \text{ENMAX}$  ของธาตุที่สูงที่สุดที่มีค่าสูงสุดในผลึก (ENMAX: Ag = 250 eV., Cl = 262 eV.) นั่นคือ 400 eV นั่นเอง



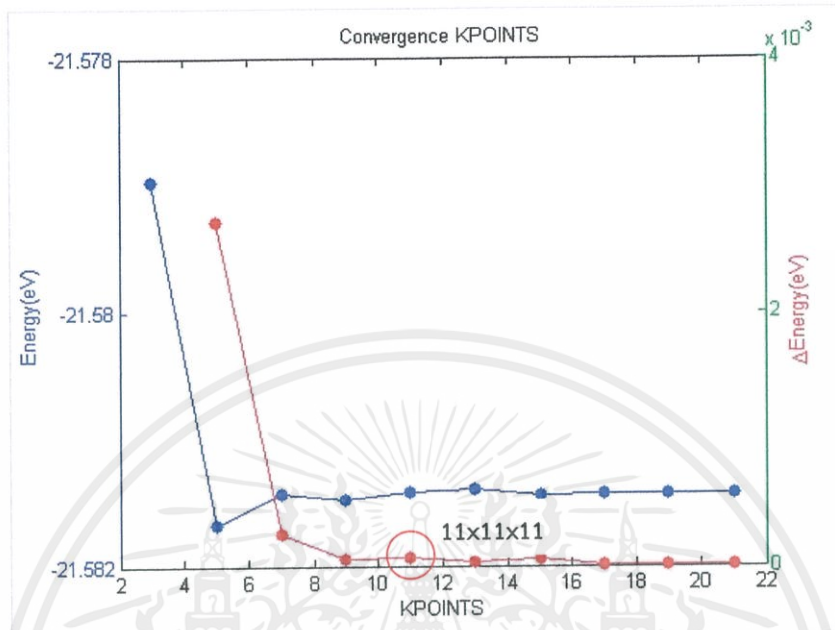
ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง ENCUT ตั้งแต่ 200 – 500 eV. กับพลังงานรวมของระบบ AgCl-Bulk

#### 2. KPOINTS

การเลือกค่า K-points ในการแบ่งกริดของระบบ AgCl-Bulk ที่เหมาะสมนั้นสามารถเลือกได้จากค่าที่ทำให้พลังงานรวมของระบบเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งการใช้ k-points ที่เป็นเลขคี่

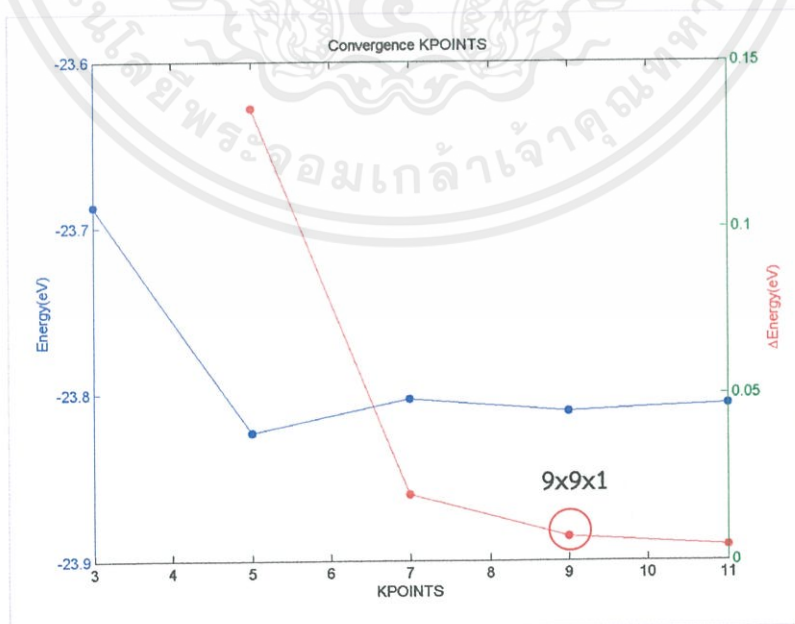
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะให้ค่าที่ถูกต้องแม่นยำนั่นเอง ดังนั้นค่า k-points ที่เหมาะสมคือ  $11 \times 11 \times 11$  ดังแสดงในภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง Kpoints ตั้งแต่ค่า 3 – 21 กับพลังงานรวมของระบบ AgCl-Bulk

การเลือกค่า K-points ในการแบ่งกริดของระบบ AgCl-Surface ที่เหมาะสมนั้น ต้องมีการกำหนดตามรูปแบบ  $x * y * 1$  สำหรับทิศทางที่สอดคล้องกับทิศทางของความสูง ดังนั้นค่า k-points ที่เหมาะสมคือ  $9 \times 9 \times 1$  ดังแสดงในภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลง Kpoints กับพลังงานรวมของระบบ ของระบบ AgCl-Surface

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. Lattice parameter (A)

ค่าแลตทิซ  $a$  ที่เหมาะสมของ AgCl-Bulk มีโครงสร้างเป็น rock salt ที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ที่กลุ่มสเปซ 225 คือ Fm-3m มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ 5.5463 อังสตรอม

ตารางที่ 4.3 ลักษณะของโครงสร้างของ AgCl-Bulk กับ space group

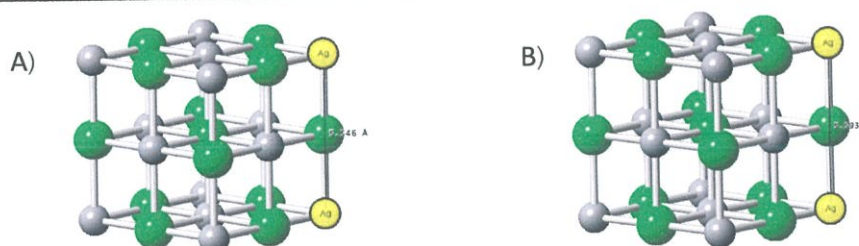
ลักษณะ AgCl	Space group	Crystal system	Lattice parameter		Ref.
			$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	
Bulk system	225 ( Fm-3m)	Rocksalt	5.5463	90	[31]

#### 4.2.2 ผลึกซิลเวอร์คัลอไรด์ (AgCl-Bulk)

ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกผลึกซิลเวอร์คัลอไรด์ (AgCl-Bulk) แสดงในตารางที่ 4.4 จะเห็นได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP ในการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอล GGA-PBE จะได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่มีความแตกต่างกันเล็กน้อย ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการโครงสร้างเริ่มต้นที่สุด ซึ่ง เหตุผลที่การคำนวณ Geometry optimization ทำให้ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในส่วนของความยาว ( $a$ ,  $b$  และ  $c$ ) และมุม ( $\alpha = \beta = \gamma$ ) ที่ได้นั้น แตกต่างกันน้อยมากจากการโครงสร้างเริ่มต้น ดังแสดงในภาพที่ 4.14 เนื่องจาก โครงสร้างผลึกผลึกซิลเวอร์คัลอไรด์ (AgCl-Bulk) มีสมบัติเป็นของแข็ง ซึ่งไม่ควรจะขยับมาก เพราะทำให้โครงสร้างที่ได้ผิดเพี้ยนไปจากเดิมนั่นเอง

ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่า Lattice parameter ของ AgCl-Bulk ก่อนมีการคำนวณ และหลังคำนวณ

ลักษณะ AgCl	Lattice parameter			
	ก่อนการคำนวณ		หลังการคำนวณ	
	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)
Bulk system	5.5463 [31]	90	5.5930	90



ภาพที่ 4.14 แสดงลักษณะโครงสร้างของของ AgCl-Bulk A)ก่อนการคำนวณ B)หลังการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.2.3 ผลึกซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl-Surfaces)

#### 4.2.3.1 โครงสร้างและพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ซุปเปอร์เซลล์ $1 \times 1 \times 1$

ตารางที่ 4.5 ลักษณะระนาบต่างๆของ AgCl-Surfaces ทั้งก่อนการคำนวณและหลังการคำนวณ

ระนาบ (hkl)	Top view	Side view	
		ก่อนการคำนวณ	หลังการคำนวณ
100 200 400			
110 220			
111 222			
210 420			

หมายเหตุ โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) และอะตอมคลอไรด์ (Cl atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีเทาและสีเขียว ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.5 แสดงลักษณะระนาบต่างๆของ AgCl-Surface ก่อนและหลังการคำนวณด้วยโปรแกรม VASP โดยใช้ฟังก์ชันนอล GGA-PBE พบว่าเมื่อหลังการคำนวณระนาบต่างๆ มีลักษณะโครงสร้างที่เหมือนเดิม มีเพียงระยะห่างระหว่างชั้นของระนาบที่เปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย และเวลาที่ใช้ในการคำนวณแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ข้อมูลลักษณะโครงสร้างและพลังงานพื้นผิวก่อนและหลังมีการคำนวณ AgCl-Surface

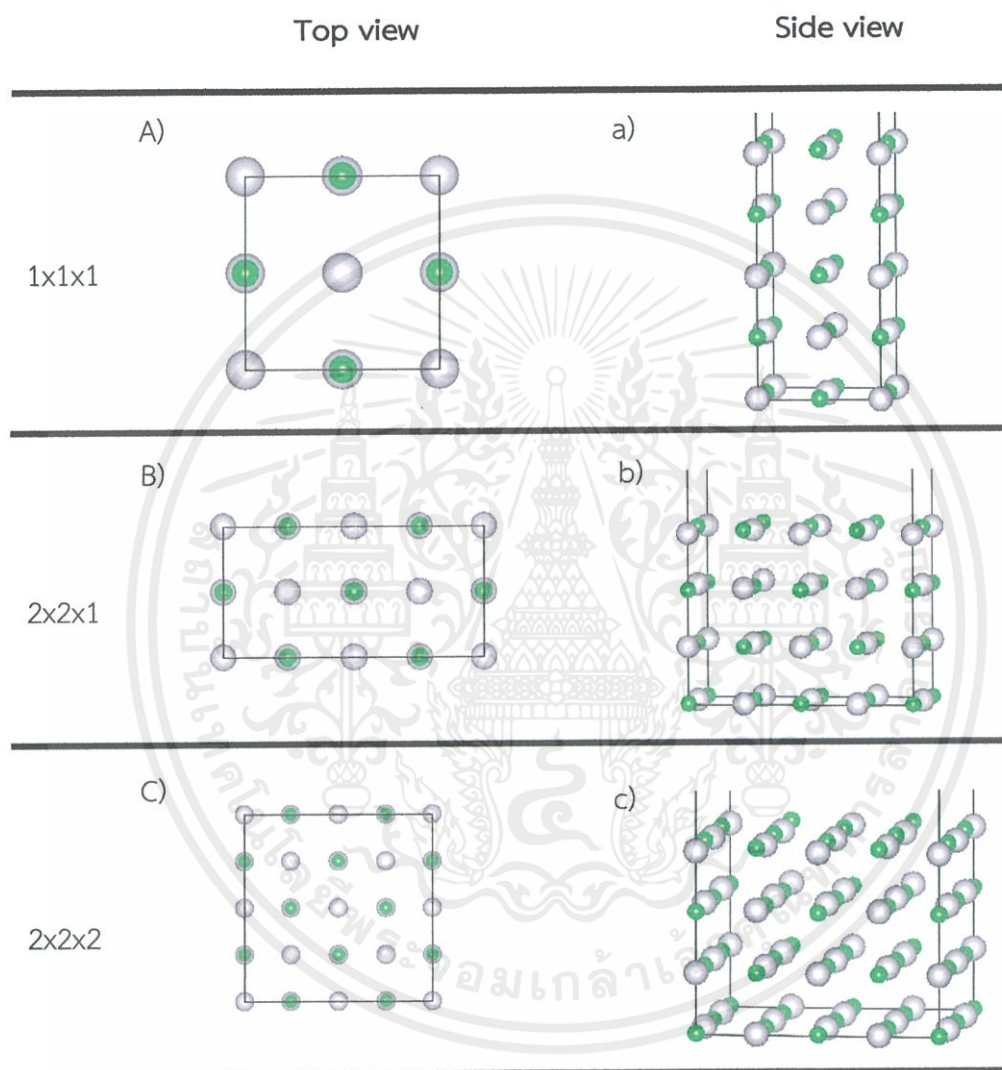
ระนาบ	เวลาที่ใช้ในการคำนวณ (hr.)	ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบบนสุด (Å)		พลังงานรวม (eV)	พลังงานพื้นผิว (J/m <sup>2</sup> )
		ก่อนการคำนวณ	หลังการคำนวณ		
100	3	2.773	2.761	-53.547	2.564
200	4				
400	8				
110	18	3.922	3.827	-74.086	3.163
220	19				
111	24	4.803	4.744	-80.185	4.474
222	48				
210	19	6.201	6.032	-106.247	6.327
420	48				

จะเห็นได้ว่าแต่ละระนาบจะใช้เวลาในการคำนวณที่แตกต่างกัน ซึ่งระนาบที่ใช้เวลาในการคำนวณได้รวดเร็วที่สุดคือระนาบ (100) ใช้เวลาในการคำนวณ 3 ชั่วโมง ส่วนระนาบที่ใช้เวลานานที่สุดคือ ระนาบ (420) ใช้เวลาในการคำนวณ 48 ชั่วโมง และระนาบที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด ซึ่งเป็นระนาบที่มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด คือระนาบ ((100), (200), (400)) โดยค่าพลังงานพื้นผิว ที่คำนวณได้คือ 2.564 J/m<sup>2</sup> นอกจากนั้นแล้วระนาบที่มีพลังงานต่ำรองลงมาคือระนาบ ((110), (220)) ด้วยค่าพลังงานพื้นผิว เท่ากับ 3.163 J/m<sup>2</sup> ตามด้วย ระนาบ ((111), (222)) ด้วยค่าพลังงานพื้นผิว เท่ากับ 4.474 J/m<sup>2</sup> ในทางตรงกันข้าม ระนาบ ((210), (420)) เป็นระนาบที่มีพลังงานพื้นผิวสูงที่สุด ด้วยค่า เท่ากับ 6.327 J/m<sup>2</sup> ซึ่งสามารถเรียงลำดับระนาบที่ความเสถียรจากมากไปหาน้อยของ AgCl-Surface (ที่ทำการศึกษา) ได้แก่ ระนาบ ((100), (200), (400)), ((110), (220)), ((111), (222)) และ ((210), (420)) ตามลำดับ อาจกล่าวได้ว่าในธรรมชาติระนาบ AgCl-Surface ที่เกิดขึ้นมากที่สุดเป็นระนาบที่ได้คือระนาบ ((100), (200), (400)) เนื่องจากมีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3.2 ผลการคำนวณพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของซูเปอร์เซลล์ที่มีขนาดแตกต่างกันของระนาบ 100

จากการคำนวณพลังงานพื้นผิวจากหัวข้อ 4.2.3.1 ทำให้พบว่าที่ระนาบ (100) มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด จึงมีการนำมาคำนวณลักษณะทางโครงสร้างที่มีซูเปอร์เซลล์ที่มีขนาดแตกต่างกันได้แก่ ขนาด  $1 \times 1 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 1$  และ  $2 \times 2 \times 2$  ดังแสดงในภาพที่ 4.15



ภาพที่ 4.15 ผลการคำนวณขนาดต่างๆของซูเปอร์เซลล์ระนาบ 100 ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างในลักษณะ Top view และอักษรตัวพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างในลักษณะ Side view โดย (A,a) ขนาด  $1 \times 1 \times 1$  , (B,b) ขนาด  $2 \times 2 \times 1$  และ (C,c) ขนาด  $2 \times 2 \times 2$  โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) และอะตอมคลอไรด์ (Cl atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีเทาและสีเขียว ตามลำดับ

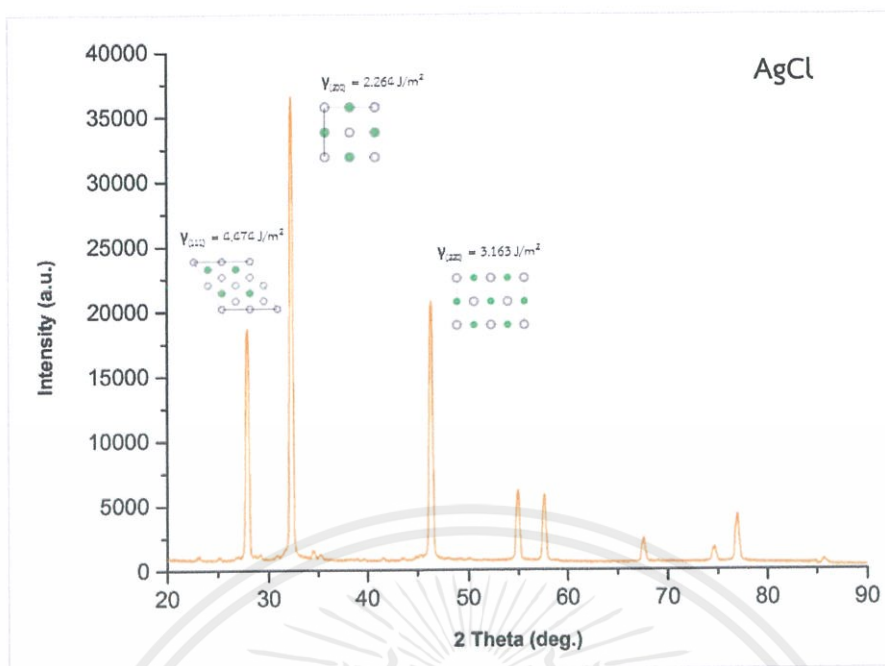
จากผลการคำนวณพบว่า ระยะห่างระหว่างชั้นของระนาบของซูปเปอร์เซลล์ขนาดต่างๆ มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย แสดงในตารางที่ 4.7 แต่พบว่าซูปเปอร์เซลล์ขนาด  $1 \times 1 \times 1$  มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด โดยค่าพลังงานพื้นผิว ที่คำนวณได้คือ  $2.564 \text{ J/m}^2$  เวลาที่ในการคำนวณแค่ 3 ชั่วโมง รองลงมาคือซูปเปอร์เซลล์ขนาด  $2 \times 2 \times 1$  มีพลังงานพื้นผิว เท่ากับ  $4.394 \text{ J/m}^2$  ใช้เวลาในการคำนวณ 10 ชั่วโมง ส่วนซูปเปอร์เซลล์ขนาด  $2 \times 2 \times 2$  มีความเสถียรทางโครงสร้างน้อยที่สุด โดยมีพลังงานพื้นผิว เท่ากับ  $5.272 \text{ J/m}^2$  และใช้เวลาในการคำนวณมากที่สุดถึง 46 ชั่วโมง เราจึงมีการเลือกซูปเปอร์เซลล์ขนาด  $1 \times 1 \times 1$  ที่มีความเสถียรทางโครงสร้างมากที่สุดและใช้เวลาในการคำนวณน้อยที่สุด นำไปศึกษาสมบัติทางด้านการดูดซับบนพื้นผิว

ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณพลังงานพื้นผิวของซูปเปอร์เซลล์ขนาดต่างๆที่ระนาบ 100

ซูปเปอร์เซลล์ (100)	เวลาที่ใช้ใน การคำนวณ (hr.)	ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบบนสุด (Å)		พลังงาน รวม (eV)	พลังงานพื้นผิว ( $\text{J/m}^2$ )
		ก่อนการคำนวณ	หลังการคำนวณ		
1x1x1	3		2.761	-53.547	2.564
2x2x1	10	2.773	2.758	-85.511	4.394
2x2x2	46		2.763	-171.026	5.272

4.2.3.3 ผลการเปรียบเทียบพลังงานพื้นผิวของการคำนวณ(DFT) กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์การทดลอง (XRD)

จากภาพที่ 4.16 มีการเปรียบเทียบการคำนวณพื้นผิว ( $\text{J/m}^2$ ) ในรูปแบบ DFT method ซึ่งมีความสอดคล้องกับระนาบที่พบโดยมีการตรวจสอบโครงสร้างผลึกจากการทดลองในรูปแบบ XRD ซึ่งทำให้เห็นว่า ระนาบที่พบมากที่สุดได้แก่ระนาบ (200) ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณพลังงานพื้นผิวที่พบว่ามีพลังงานที่มีความเสถียรทางโครงสร้างมากที่สุด มีค่าเท่ากับ  $2.564 \text{ J/m}^2$  รองลงมาคือระนาบ (220) ที่มีพลังงานพื้นผิว เท่ากับ  $3.163 \text{ J/m}^2$  และระนาบ (111) ที่มีพลังงานพื้นผิว เท่ากับ  $4.474 \text{ J/m}^2$  ซึ่งจะเห็นได้ว่าระนาบ และพลังงานพื้นผิวของ AgCl-Surface ที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกันโดยมากระนาบที่พบมากที่สุด จะมีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด

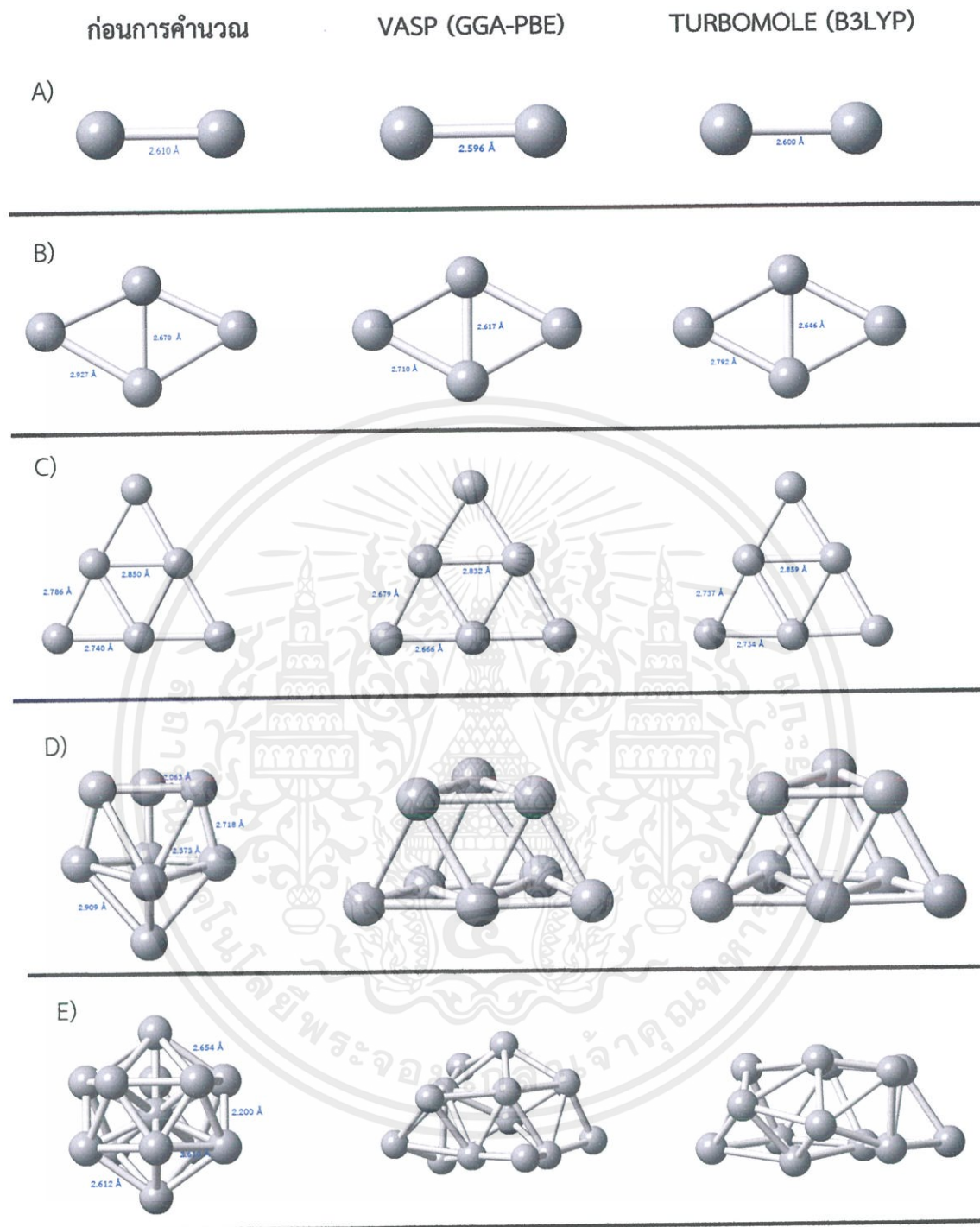


ภาพที่ 4.16 แสดงผลการเปรียบเทียบพลังงานพื้นผิวของการคำนวณ(DFT) กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์การทดลอง (XRD)

#### 4.2.4 กลุ่มอะตอมซิลเวอร์ ( $\text{Ag}_n$ Clusters ; $n=2, 4, 6, 8$ และ $13$ )

##### 4.2.4.1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ (Possible Structure)

การคำนวณโครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $\text{Ag}_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) [30] ใน gas phase ด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ VASP (GGA-PBE) ที่มีการคำนวณกลุ่มของอะตอมซิลเวอร์ภายในกล่องที่มีขนาด  $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}$  และ TURBOMOLE (B3LYP) ที่มีการคำนวณในระบบ gas phase ดังแสดงในภาพที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $\text{Ag}_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ก่อนการคำนวณ คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) มีการเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างเดิมเลย แต่  $\text{Ag}_8; D_{2d}$  และ  $\text{Ag}_{13}; I_h$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิมหลังที่มีการคำนวณ เนื่องจากกลุ่มของอะตอมซิลเวอร์มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และระบบการคำนวณสามารถทำให้สามารถ เกิดการ Relaxation ได้มากขึ้น



ภาพที่ 4.17 โครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $Agn = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ก่อนการคำนวณ คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) ตามลำดับ A)  $Ag_2; D_{\infty h}$ , B)  $Ag_4; D_{3h}$ , C)  $Ag_6; D_{3h}$ , D)  $Ag_8; D_{2d}$  และ E)  $Ag_{13}; I_h$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งลักษณะทางโครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ  $Ag_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$  แสดงในตารางที่ 4.8 อาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างที่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างเดิมเป็นการขยับเพื่อหาความเสถียรทางพลังงานให้มากที่สุด

ตารางที่ 4.8 การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ ของ Ag clusters ( $Ag_n = 2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP)

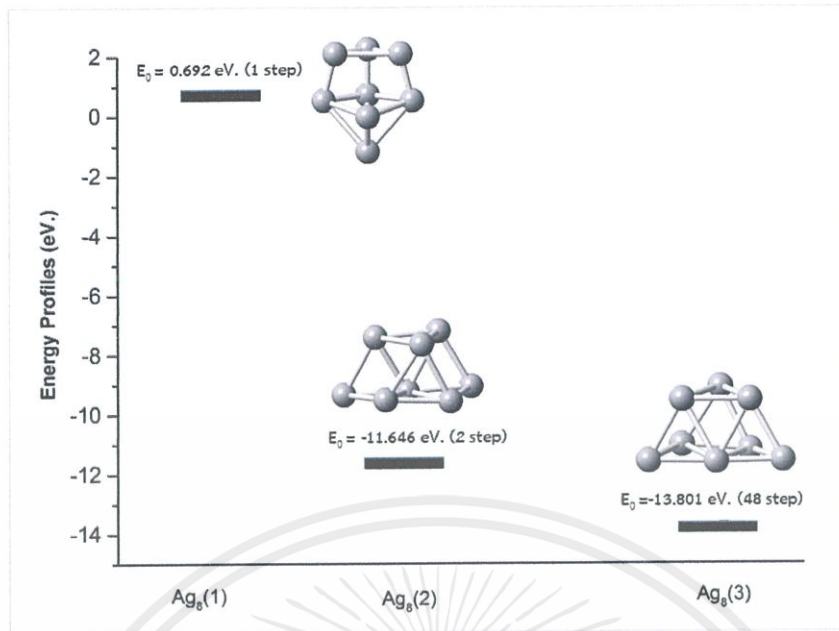
$Ag_n$	ความยาวพันธะ (Ag-Ag) (Å)			พลังงานรวม (eV)	
	ก่อนการคำนวณ[30]	หลังการคำนวณ		VASP	TURBOMOL
		VASP	TURBOMOL		
$Ag_2, D_{\infty h}$	2.61	2.596	2.600	-2.177	-2.939
$Ag_4, D_{3h}$	2.927	2.710	2.792	-5.240	-5.878
	2.670	2.617	2.666		
$Ag_6, D_{3h}$	2.740	2.666	2.734	-9.543	-8.818
	2.766	2.679	2.737		
	2.850	2.832	2.659		
$Ag_8, D_{2d}$	2.909	2.857*	2.839*	-13.801	-11.757
	2.373	2.748*	2.723*		
	2.718	2.873*	2.852*		
	2.063	2.839*	2.844*		
$Ag_{13}, I_h$	2.612	2.84*	2.869*	-26.423	-19.106
	2.610	2.833*	2.879*		
	2.200	2.879*	2.898*		
	2.654	2.828*	2.839*		

หมายเหตุ \* คือ มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิม

#### 4.2.4.2 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ $Ag_8$ และ $Ag_{13}$

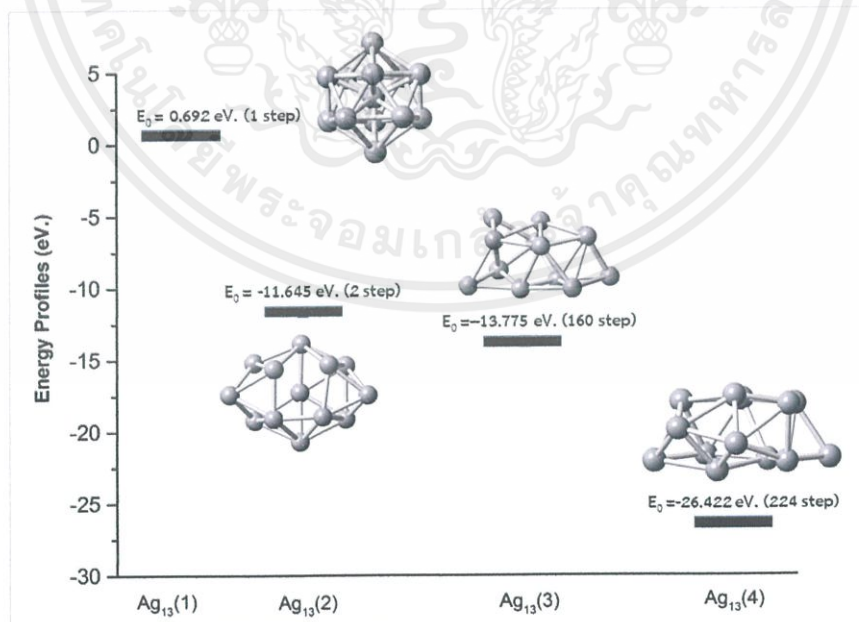
เนื่องจากการคำนวณในหัวข้อ 4.2.4.1 พบว่า โครงสร้างที่เป็นไปได้ของ  $Ag_8$  และ  $Ag_{13}$  มีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมหลังจากมีการคำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) จากภาพที่ 4.18 และ 4.19 จะทำให้เห็นว่า โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในช่วงไหนบ้างของการคำนวณ Energy Profiles (eV.) ด้วย TURBOMOLE (B3LYP) ทั้งของ  $Ag_8$  และ  $Ag_{13}$  ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.18 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์  $Ag_8$  ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP)

จากภาพที่ 4.18 จะเห็นได้ว่าโปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์  $Ag_8$  ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP) มีการคำนวณทั้งหมด 48 step ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สำคัญ 3 ช่วง ได้แก่ ที่ step ที่ 1, 2 และ 48 มีพลังงานรวมของระบบเท่ากับ 0.692, -11.646 และ -13.801 eV. ตามลำดับ



ภาพที่ 4.19 โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์  $Ag_{13}$  ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP)

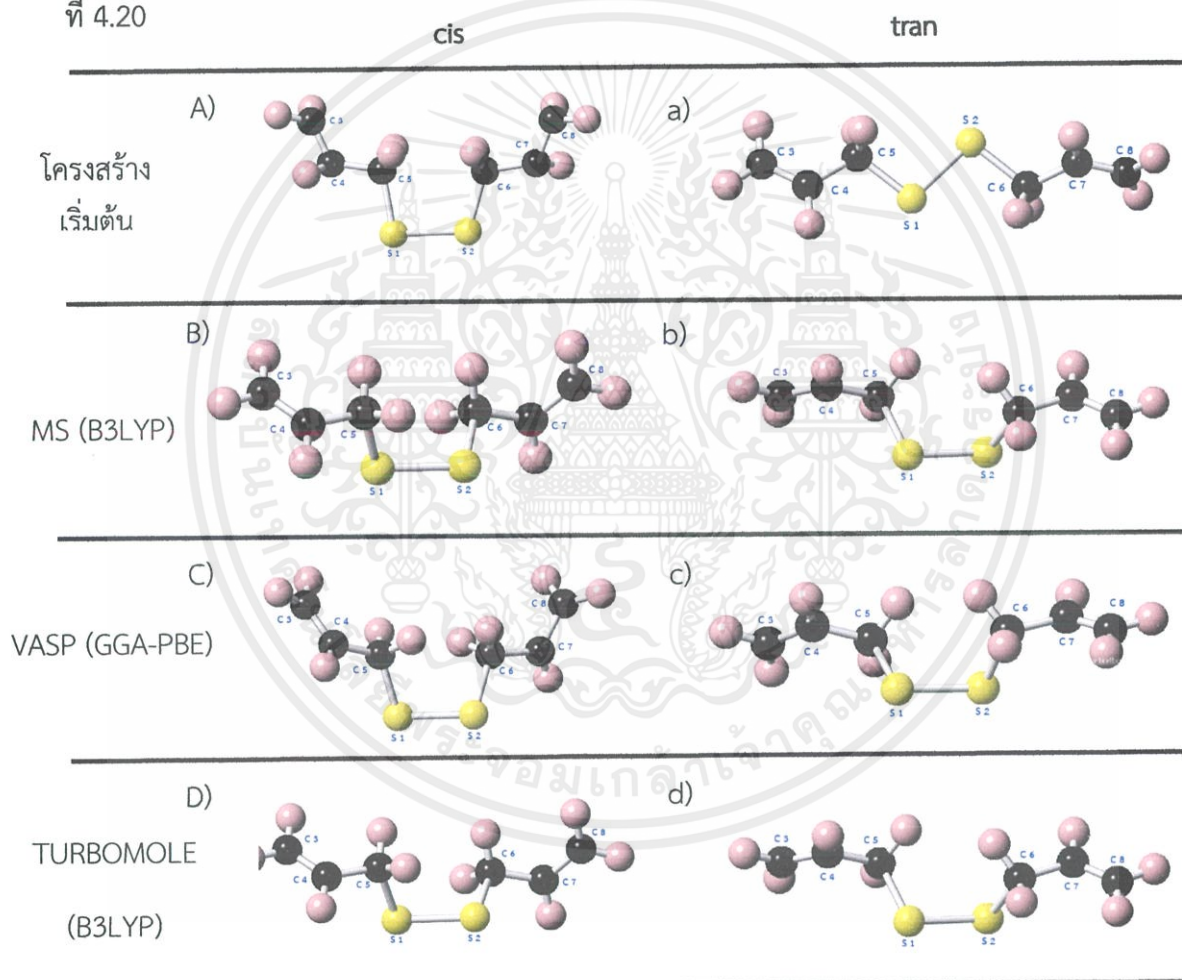
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วน โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์  $Ag_{13}$  ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP) จากภาพที่ 4.19 มีการคำนวณทั้งหมด 224 step ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สำคัญ 4 ช่วง ได้แก่ ที่ step ที่ 1, 2, 160 และ 224 มีพลังงานรวมของระบบเท่ากับ 0.692, -11.645, -13.775 eV. และ -26.422 eV. ตามลำดับ

#### 4.2.5 โมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ (Diallyl Disulfide)

##### 4.2.5.1 โครงสร้างที่เป็นไปได้ (Possible Structure)

โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ [38] ด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) ดังแสดงในภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 ผลการคำนวณโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิลไดซัลไฟด์ ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง โครงสร้างแบบ cis และอักษรตัวพิมพ์เล็ก หมายถึง โครงสร้างแบบ tran โดย (A,a) ก่อนการคำนวณ , (B,b) MS (B3LYP), (C,c) VASP (GGA-PBE) และ (D,d) TURBOMOLE (B3LYP) โดยอะตอมไฮโดรเจน (H atom), อะตอมคาร์บอน (C atom) และ อะตอมซัลเฟอร์ (S atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีชมพู สีดำ และ สีเหลือง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.20 ผลของการคำนวณ โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) ทั้งโครงสร้างแบบ cis และ tran พบว่า โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงไปในลักษณะแบบ กิ่ง cis/tran คล้ายกันในทุกรูปแบบการคำนวณ อาจเป็นเพราะว่าโครงสร้างนี้มีความเสถียรทางโครงสร้างมากที่สุด ทำให้โครงสร้างโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ มีความยาวของพันธะและมุมเปลี่ยนแปลงไป ดังตารางที่ 4.9 และ 4.10

**ตารางที่ 4.19** การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ในโครงสร้างแบบ cis ของโมเลกุล ไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP)

Parameter		โครงสร้างแบบ cis			
		ก่อนการคำนวณ[38]	หลังการคำนวณ		
			MS(B3LYP)	VASP(GGA-PBE)	TURBOMOL (B3LYP)
Distance (Å)	S2-S1	2.158	2.071	2.0652	2.160
	S1-C5	1.883	1.862	1.8423	1.865
	S2-C6	1.824	1.864	1.827	1.821
	C3-C4	1.337	1.328	1.342	1.357
	C4-C5	1.488	1.491	1.504	1.495
	C6-C7	1.490	1.489	1.492	1.491
	C7-C8	1.337	1.328	1.453	1.377
Angle (deg.)	C3-C4-C5	123.290	124.562	120.900	123.703
	C4-C5-S1	107.960	109.719	123.094	109.630
	C5-S1-S2	97.890	103.574	100.868	105.185
	S1-S2-C6	96.740	104.073	101.559	103.770
	S2-C6-C7	113.970	108.413	115.509	111.977
	C6-C6-C8	122.740	124.057	118.929	116.196
Dihedral angle (deg.)	C3-C4-C5-S1	180	120.710	139.566	175.383
	C5-S1-S2-C6	0	87.289	47.899	97.525
	S2-C6-C7-C8	180	101.710	158.280	177.320

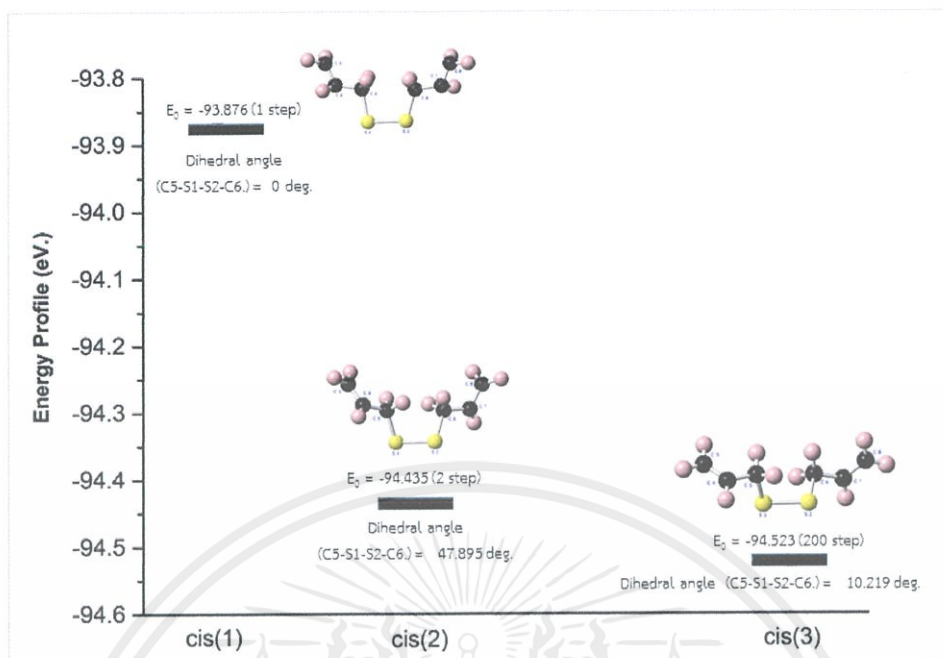
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.20 การเปรียบเทียบพลังงานโครงสร้างที่เป็นไปได้ในโครงสร้างแบบ tran ของโมเลกุล ไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ ก่อนการคำนวณ, คำนวณด้วย MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP)

Parameter		โครงสร้างแบบ tran			
		ก่อนการคำนวณ[38]	หลังการคำนวณ		
			MS(B3LYP)	VASP(GGA-PBE)	TURBOMOL (B3LYP)
Distance (Å)	S2-S1	2.158	2.074	2.120	2.174
	S1-C5	1.883	1.865	1.834	1.873
	S2-C6	1.824	1.873	1.839	1.865
	C3-C4	1.337	1.329	1.338	1.329
	C4-C5	1.488	1.489	1.513	1.489
	C6-C7	1.490	1.489	1.484	1.491
	C7-C8	1.337	1.329	1.358	1.331
Angle (deg.)	C3-C4-C5	123.290	124.281	122.754	124.282
	C4-C5-S1	107.96	108.277	113.631	108.277
	C5-S1-S2	97.890	105.449	96.989	105.449
	S1-S2-C6	96.740	104.617	97.521	104.625
	S2-C6-C7	113.970	109.404	114.196	109.414
	C6-C6-C8	122.740	124.608	125.852	125.608
Dihedral angle (deg.)	C3-C4-C5-S1	180	107.336	158.513	108.336
	C5-S1-S2-C6	180	93.514	97.095	95.514
	S2-C6-C7-C8	180	116.919	144.886	118.919

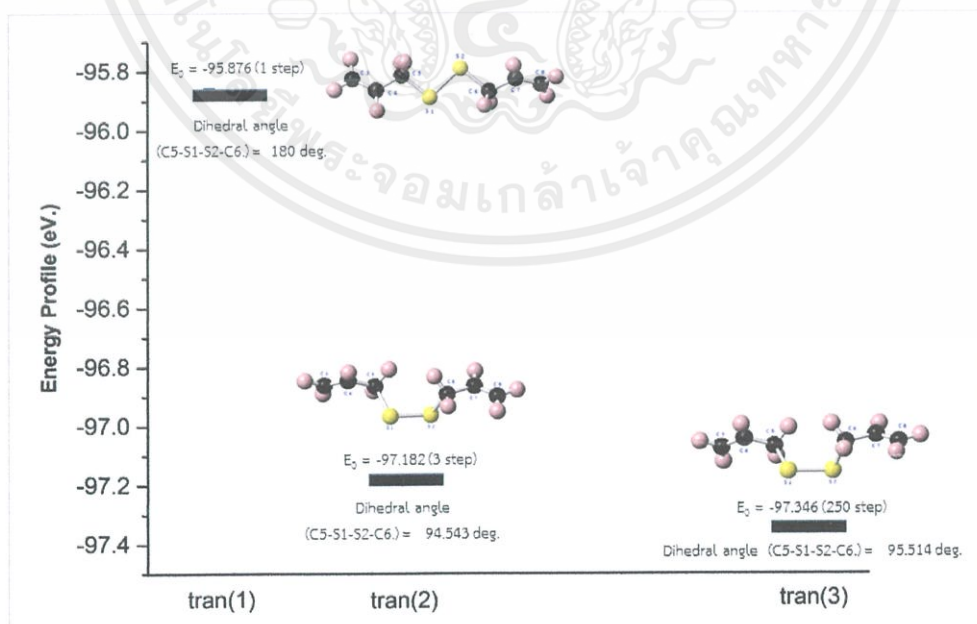
#### 4.2.5.2 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์

เนื่องจากการคำนวณในหัวข้อ 4.2.4.1 พบว่า โครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ทั้งโครงสร้างแบบ cis และ tran พบว่า โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงไปในลักษณะแบบ กิ่ง cis/tran คล้ายกันในทุกรูปแบบการคำนวณ ได้แก่ MS (B3LYP), VASP (GGA-PBE) และ TURBOMOLE (B3LYP) จากภาพที่ 4.21 และ 4.22 จะทำให้เห็นว่า โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในช่วงไหนบ้างของการคำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) ทั้งโครงสร้างแบบ cis และ tran ตามลำดับ



ภาพที่ 4.21 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัสลิลไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ cis ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP)

จากภาพที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าโปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดอัสลิล ไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ cis ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP) มีการคำนวณทั้งหมด 200 step ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สำคัญ 3 ช่วง ได้แก่ ที่ step ที่ 1, 2 และ 200 มีพลังงานรวมของระบบ เท่ากับ -93.876, -94.435 และ -94.523 eV. ตามลำดับ



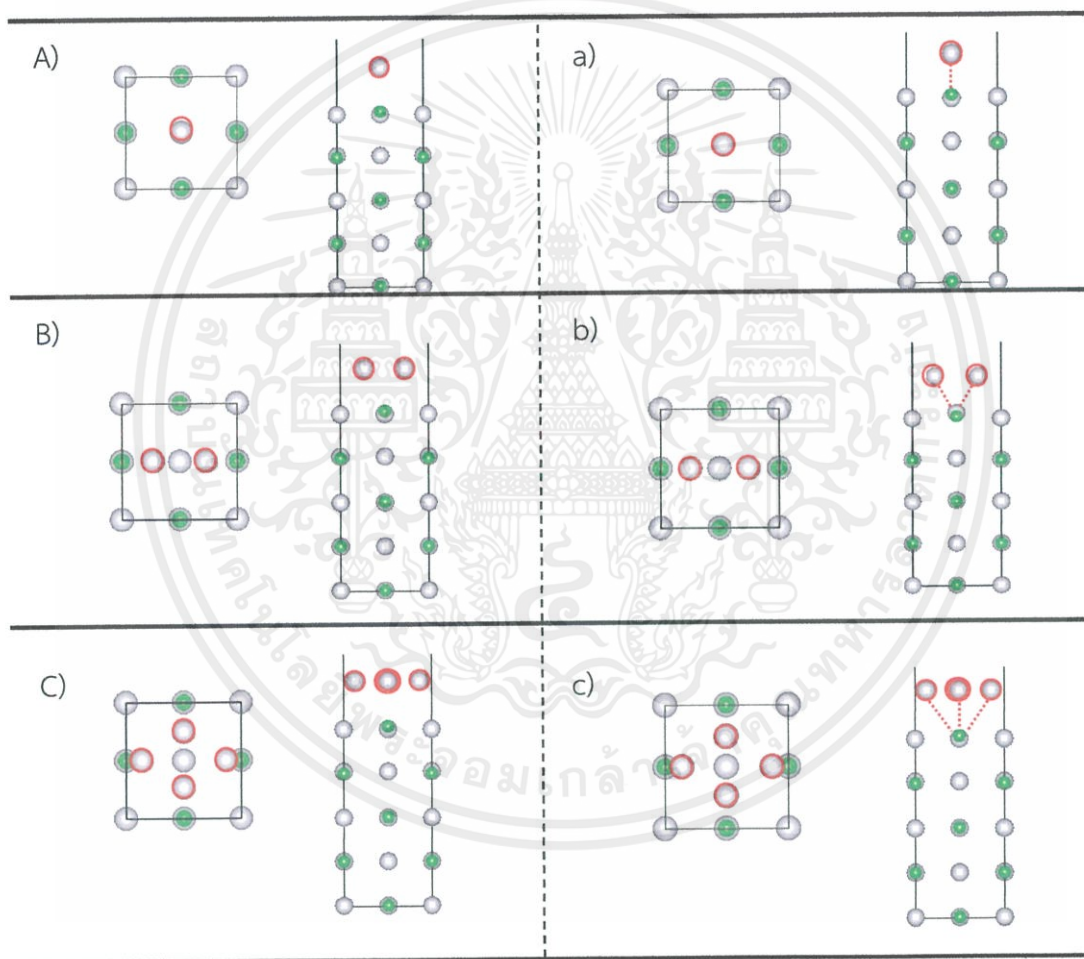
ภาพที่ 4.22 โปรไฟล์พลังงานของโมเลกุลไดออลลิลไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ tran ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วน โปรไฟล์พลังงานโครงสร้างของโมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์ โครงสร้างแบบ tran ที่คำนวณ ด้วย TURBOMOLE (B3LYP) จากภาพที่ 4.22 มีการคำนวณทั้งหมด 250 step ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สำคัญ 3 ช่วง ได้แก่ ที่ step ที่ 1, 3, 250 และ 224 มีพลังงานรวมของระบบเท่ากับ 0.692, -95.876 , -97.182 eV. และ -97.346 eV. ตามลำดับ

#### 4.2.6 การดูดซับของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ และ/หรือ โมเลกุลไดอัลลิล ไดซัลไฟด์บนพื้นผิวซิลเวอร์คอลลอยด์

4.2.6.1 พลังงานการดูดซับของอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) หรือ กลุ่มอะตอมซิลเวอร์ ( $Ag_n$ ) บนพื้นผิวซิลเวอร์คอลลอยด์ระนาบต่างๆ



ภาพที่ 4.23 การเปรียบเทียบลักษณะการดูดซับ คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) ซึ่งอักษรพิมพ์ใหญ่ หมายถึง ก่อนการคำนวณในลักษณะ Top view และ Side view อักษรตัวพิมพ์เล็ก หมายถึง หลังการคำนวณในลักษณะ Top view และ Side view โดย (A,a) Ag atom, (B,b)  $Ag_2$  และ (C,c)  $Ag_4$  บน AgCl-Surface ระนาบ 100 ขนาดซูปเปอร์เซลล์  $1 \times 1 \times 1$  โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag atom) และอะตอมคลอไรด์ (Cl atom) ดังแสดงด้วยทรงกลมสีเทาและสีเขียว ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการคำนวณพลังงานการดูดซับของ Ag atom และ Ag cluster ( $Ag_n = 2$  และ 4) บน AgCl-Surface หนา 100 ขนาดซูปเปอร์เซลล์  $1 \times 1 \times 1$  คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) มีลักษณะโครงสร้างดังภาพที่ 4.23 จะเห็นว่าลักษณะโครงสร้างการดูดซับของ Ag atom และ Ag cluster ( $Ag_n = 2$  และ 4) บน AgCl-Surface หนา 100 ขนาดซูปเปอร์เซลล์  $1 \times 1 \times 1$  คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE) โครงสร้างมีลักษณะที่ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบกับ  $Ag_n$  เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 การเปรียบเทียบพลังงานการดูดซับ ของ Ag atom และ Ag cluster ( $Ag_n = 2$  และ 4) บน AgCl-Surface หนา 100 คำนวณด้วย VASP (GGA-PBE)

รูปแบบการดูดซับบนระนาบ 100		ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบกับ $Ag_n$ (Å)		พลังงานการดูดซับ (eV.)
		ก่อนการคำนวณ	หลังการคำนวณ	
Ag atom	Ag (1) -Ag(surface)	3.009	2.691	0.559
$Ag_2$	Ag (1) -Ag(surface)	3.032	2.811	1.011
	Ag (2) -Ag(surface)			
$Ag_4$	Ag (1) -Ag(surface)	3.038	3.028	3.412
	Ag (2) -Ag(surface)			
	Ag (3) -Ag(surface)			
	Ag (4) -Ag(surface)			

จากตารางที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าระยะห่างระหว่างชั้นระนาบกับ  $Ag_n$  ก่อนคำนวณและหลังการคำนวณมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ซึ่งทั้ง Ag atom,  $Ag_2$  และ  $Ag_4$  มีระยะห่างที่เข้าใกล้กับระนาบมากยิ่งขึ้น ที่ระยะ 2.691, 2.811 และ 3.028 Å ตามลำดับ และมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ 0.559, 1.011, 3.412 eV. ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า หลังการคำนวณ Ag atom มี active site บน Ag atom ของ surface มีลักษณะพันธะแบบ direct-Bonding ส่วน  $Ag_2$  และ  $Ag_4$  มี active site บน Ag atom ของ surface มีลักษณะพันธะแบบ Bridging bond

ซึ่งหลังจากการคำนวณทั้งในรูปแบบ Geometry optimization, Surface properties และ Adsorption energy ทำให้สามารถได้ ผลการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานในรูปแบบ Basic calculation ของโครงสร้างที่เป็นไปได้ของทั้ง AgCl-Bulk, Ag Clusters, AgCl-Surface และ โมเลกุล Dially Disulfide เพื่อนำโครงสร้างของระบบผลึกที่มีโครงสร้างที่เป็นไปได้มาคำนวณในรูปแบบโครงสร้างของ Ag/AgCl-G ในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและกลไกที่เกิดขึ้นในรูปแบบ Atomistic potentials based method ต่อไป เพื่อความเข้าใจสมบัติโครงสร้างระดับอะตอมที่การทดลองไม่สามารถอธิบายได้

## สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุนาโนซิลเวอร์นาโน (Ag nanoparticles) วัสดุนาโนซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl nanoparticles) และวัสดุนาโนซิลเวอร์คลอไรด์นาโน (Ag/AgCl-G nanoparticles) จากสารสกัดจากกระเทียมที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 10, 30, 50, 70 และ 100 % wt/v ผ่านกระบวนการเคมีสีเขียวลดการใช้สารเคมีที่เป็นสารอันตรายและลดการเกิดของเสียอันตรายได้อย่างมากเพราะในวิธีการสังเคราะห์ไม่มีการใช้สารกลุ่ม reducing agents ที่เป็นสารเคมีแต่ใช้สารสกัดจากพืชมาทำหน้าที่เป็นตัว reducing ให้กับกระบวนการสังเคราะห์ซิลเวอร์ ร่วมกับเทคนิคเคมีคอล รีดิคชัน เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างผลึก หมู่ฟังก์ชัน ลักษณะสัณฐานวิทยา และทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสด้วยการบำบัดสารสีชนิดเมทิลีนบลูทั้งในที่มืดและภายใต้แสงวิสิเบิล จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าระนาบที่พบมากของวัสดุนาโนชนิด Ag และ AgCl คือระนาบ (111) และ (200) ตามลำดับ โดยวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl จะมีองค์ประกอบของทั้งผลึกของ Ag และผลึก AgCl ผสมกันอยู่ ในส่วนของวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G จะพบผลึกของ Ag ที่ระนาบ (100) ที่ปริมาณ 50 % wt/v มากที่สุด หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ยืนยันว่ามีสารสกัดจากกระเทียมเกิดขึ้นจริงบนโครงสร้างโดยผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่าวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ มีสเปกตรัม สอดคล้องกันกับ Garlic ที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันขององค์ประกอบจำพวกอัลลิซิน ( $C_6H_{10}OS_2$ ) และ ไดอัลลิล ไตซัลไฟต์ ( $C_6H_{10}S_2$ ) เป็นต้น ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่าวัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณต่างๆ มีขนาดเล็กมาก มีรูปร่างไม่แน่นอน รวมกันเป็นกลุ่ม อาจเป็นเพราะความชื้นหรือขนาดของวัสดุที่มีขนาดเล็กมาก แต่ที่ปริมาณ 30 % wt/v มีการกระจายตัวได้ดีที่สุด และขนาดอนุภาคที่ 50 % wt/v มีขนาดเล็กที่สุด นอกจากนี้ผลการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสด้วยการบำบัดสารสีชนิดเมทิลีนบลู พบว่าในที่มืด เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ที่ปริมาณ 30 % wt/v มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุดเท่ากับ 56.57% ส่วนภายใต้แสงวิสิเบิลตั้งแต่ช่วงเวลา 70-120 นาที ที่ปริมาณ 10 และ 30 % wt/v มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุดเท่ากับ 61.31% และ 60.61% ตามลำดับ

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างพลังงาน โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ และพื้นผิวของระบบผลึกของแข็งด้วยวิธีการคำนวณฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT method) ในการเริ่มต้นการคำนวณจำเป็นต้องหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสม เพื่อใช้ในการคำนวณขั้นถัดไป โดยพารามิเตอร์ดังกล่าว ได้แก่ ENCUT คือ พลังงานคัทออฟของคลื่นระนาบ k-points คือ การแบ่งช่องกริดที่ใช้ในการคำนวณฟังก์ชันคลื่นในสามมิติ และ Lattice parameter (A) คือ ขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ของระบบในด้าน A พบว่าค่าที่เหมาะสมคือ 400 eV., 11x11x11 (AgCl-Bulk) 9x9x1 (AgCl-Surface) และ 5.5463 Å ตามลำดับ ในการคำนวณโครงสร้างผลึก AgCl-Bulk มีข้อมูลพื้นฐานคือ ระบบผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อเผยแพร่ขึ้นเว็บไซต์ใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Rocksalt กลุ่มสเปซที่ 225 (Fm-3m) โดยทำการคำนวณด้วย VASP(GGA-PBE) พบว่า โครงสร้างผลึกที่ได้จากการคำนวณมีความแตกต่างจากโครงสร้างเริ่มต้นเล็กน้อย ส่วนการศึกษาสถานะของ AgCl-Surface จากการคำนวณด้วย VASP(GGA-PBE) พบว่า ฐานะ (100),(200),(400) มีความเสถียรทางพลังงานมากที่สุด ด้วยค่าพลังงานพื้นผิว  $2.564 \text{ J/m}^2$  ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วย XRD จากผลการทดลอง โดยโครงสร้างหลังการคำนวณ ไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิม จะเปลี่ยนเพียงแค่ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมเท่านั้น นอกจากนี้ระบบโครงสร้างที่เป็นไปได้ของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ ( $\text{Ag}_n$  Clusters ;  $n=2, 4, 6, 8$  และ  $13$ ) ที่คำนวณด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่ต่างกัน ได้แก่ VASP(GGA-PBE) และ TURBOMOLE(B3LYP) พบว่า โครงสร้างผลึกที่ได้จากการคำนวณมีความแตกต่างจากโครงสร้างเริ่มต้นเล็กน้อยในการคำนวณของทุกฟังก์ชันนอล ยกเว้น  $\text{Ag}_8$  และ  $\text{Ag}_{13}$  ที่เกิดเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิมหลังที่มีการคำนวณ ส่วนโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟต์ โครงสร้างแบบ cis และ tran ด้วยซอฟต์แวร์และฟังก์ชันนอลที่ต่างกัน ได้แก่ MS(B3LYP), VASP(GGA-PBE) และ TURBOMOLE(B3LYP) พบว่า โครงสร้างโมเลกุลหลังการคำนวณมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไปในลักษณะแบบ กิ่ง cis/tran เหมือนกันทุกฟังก์ชันนอล และการดูดซับของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์ และ/หรือ โมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟต์บนพื้นผิวซิลเวอร์คลอไรด์ ฐานะ 100 ที่คำนวณด้วย VASP(GGA-PBE) พบว่า Ag atom,  $\text{Ag}_2$  และ  $\text{Ag}_4$  มีพลังงานการดูดซับเท่ากับ 0.559, 1.011 และ 3.412 ตามลำดับ และหลังการคำนวณมีระยะห่างระหว่างฐานะกับ  $\text{Ag}_n$  ที่เข้าใกล้กันยิ่งขึ้น นอกจากนี้ Ag atom และ  $\text{Ag}_2, \text{Ag}_4$  มี active site บน Ag atom ของ surface มีลักษณะพันธะแบบ direct-Bonding และ Bridging bond ตามลำดับ ซึ่งหลังจากการคำนวณทั้งในรูปแบบ Geometry optimization, Surface properties และ Adsorption energy ทำให้สามารถได้ ผลการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานในรูปแบบ Basic calculation ของโครงสร้างที่เป็นไปได้ของทั้ง AgCl-Bulk, Ag Clusters, AgCl-Surface และโมเลกุล Dially Disulfide เพื่อจะนำโครงสร้างของระบบผลึกที่มีโครงสร้างที่เป็นไปได้มาคำนวณในรูปแบบโครงสร้างของ Ag/AgCl-G ในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและกลไกที่เกิดขึ้นในรูปแบบ Atomistic potentials based method ต่อไป เพื่อความเข้าใจสมบัติโครงสร้างระดับอะตอมที่การทดลองไม่สามารถอธิบายได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางการพัฒนา

- 5.2.1 วิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโนชนิด Ag/AgCl-G ให้มีการกระจายตัวที่ดี ร่วมกับรูปร่างของผลึกที่แน่นอน
- 5.2.2 ก่อนการคำนวณโครงสร้างผลึก AgCl-Bulk ควรจะคำนวณค่า Lattice parameter (A) ด้วย
- 5.2.3 ควรคำนวณพลังงานการดูดซับของโมเลกุลไดอัสลิส ไดซัลไฟต์บน AgCl-Surface ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.4 ควรคำนวณพลังงานการดูดซับของกลุ่มอะตอมซิลเวอร์และโมเลกุลไดอัลลิลไธไซลไฟต์บน AgCl-Surface

5.2.5 ควรคำนวณคุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น DOS และ band structure ของทั้งโครงสร้างผลึกAgCl-Bulk และ AgCl-Surface เพิ่มเติม

5.2.6 คำนวณโครงสร้างของระบบผลึกของวัสดุที่เป็นไปได้ของ Ag/AgCl-G nanoparticles คุณสมบัติทางโครงสร้างและกลไกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ในรูปแบบ Atomistic potentials based methods



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บรรณานุกรม

- [1] Wongnawa Daupor, H. and Wongnawa, S. 2014. Urchinlike Ag/AgCl photocatalyst: Synthesis, characterization and activity. *Apply Catalyst A-Gen.* 473, 59-69.
- [2] Sohrabnezhad, sh., Zanjanchi, M.A. and Razavi, M. 2014. Plasmon-assisted degradation of methylene blue with Ag/AgCl/montmorillonite nanocomposite under visible light. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*130, 123-135.
- [3] เกรียงไกร ทองลิ้ม. สิริลักษณ์ เจียรารกร. และประพัทธ์ พงษ์เกียรติกุล. 2558. “ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มกรองแสงเคลือบด้วยฟิล์มไททาเนียและเงิน.” *วารสารวิจัย มข. (ฉบับบัณฑิตศึกษา).* 15(2) : 48-55.
- [4] Jiahui Kou and Rajender S. Varma. 2012. Beet Juice-Induced Green Fabrication of Plasmonic AgCl/Ag Nanoparticles : *ChemSusChem* 0000, 00, 1-8
- [5] Sholl, D.S. and Steckel, J.A., 2009, *Density Functional Theory*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 253 p.
- [6] Robert, P.G. and Weitao, Y., 1994, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 352 p.
- [7] VASP Group, Vienna ab initio simulation package, Available Source: <http://www.vasp.at/>, April 12, 2013.
- [8] Aliaksei S. Mazheika, Thomas Bredow, Vitaly E. Matulis, and Oleg A. Ivashkevich. 2011. Theoretical Study of Adsorption of Ag Clusters on the Anatase TiO<sub>2</sub>(100) Surface. *J. Phys. Chem.* 115, 17368–17377.
- [9] พวงรัตน์ ขจิตวิชนานุกูล 2557. *นาโนเทคโนโลยีเพื่อสิ่งแวดล้อม. พิมพ์ครั้งที่ 1. พิษณุโลก : รัตนสุวรรณการพิมพ์*
- [10] Gupta SS, Bhattacharyya KG. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 162, 39-58.
- [11] Gogate PR, Pandit AB. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res.*8, 501-51

- [12] Photocatalytic (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2559. เข้าถึงได้จาก <http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqr.pdf>
- [13] Pronk MEJ, Wijnhoven SWP, Bleeker EAJ, Heugens EHW, Peijnenburg WJGM, Luttik R, Hakkert BC. Nanomaterials under REACH: Nanosilver as a case study, National Institute for Public Health and the Environment, RIVM report 601780003/2009, 2009:105-32
- [14] เณศรา แก้วคง, เลิศณรงค์ ศรีพนม, เจ๊ะฮาซัน เจ๊ะอุบง และศิริวรรณ ตัญญา. 2557. “การสังเคราะห์ และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์โดยวิธีรีดักชันทางเคมี.” Science and Technology RMUTT Journal. 4(2) : 1-10
- [15] N.A. Ibrahim, B.M. Eid, H. El-Batal. 2012. Novel approach for adding smart functionalities to cellulosic fabrics. Carbohydr. Polym. 87, 744– 751.
- [16] D.P Chattopadhyay, B.H. Patel. Improvement in physical and drying properties of natural fibre through pre-treatment with silver nanoparticles. Indian J. Fibre Text. 34 (2009): 368-373.
- [17] X. Zhao, Y. Xia, Q. Li., X. Ma., F. Quan. C. Geng., Z. Han. 2014. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using sodium alginate and their antibacterial activity. Colloids Surf. A. 444, 180– 188.
- [18] A.L. Garden, K. Scholz, D.R. Schwass, C.J. Meledandri. 2014. Optimized colloidal chemistry for micelle-templated synthesis and assembly of silver nanocomposite materials. Colloids Surf. A. 441, 367– 377.
- [19] การดูดกลืนแสงของซิลเวอร์นาโนที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2559. เข้าถึงได้จาก <http://www.sigmaaldrich.com/materialsscience/nanomaterials/silvernanoparticles.html#optical>
- [20] ซิลเวอร์คลอไรด์ระดับนาโน (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2559. เข้าถึงได้จาก : [http://th.wikipedia.org/wiki/วิลเลียม\\_ฟอกซ์\\_แทลбот](http://th.wikipedia.org/wiki/วิลเลียม_ฟอกซ์_แทลбот)
- [21] การประยุกต์ใช้งานซิลเวอร์คลอไรด์ (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2559. เข้าถึงได้จาก : [http://en.wikipedia.org/wiki/Silver\\_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Silver_chloride)

- [22] Daupor, H. and Wongnawa, S. 2014. Urchinlike Ag/AgCl photocatalyst: Synthesis, characterization and activity. *Apply Catalyst A-Gen.* 473, 59-69.
- [23] Chen, H, Xiao, L. and Huang, J. 2014. Template synthesis of Ag/AgCl microrods and their efficient visible light-driven photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin.* 57, 35-40.
- [24] Xiong, W., Zhao, Q., Li, X. and Zhang, D. 2011. One-step synthesis of flower-like Ag/AgCl/BiOCl composite with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communication.* 16, 229-233.
- [25] Sohrabnezhad, sh, Zanjanchi, M.A. and Razavi, M. 2014. Plasmon-assisted degradation of methylene blue with Ag/AgCl/montmorillonite nanocomposite under visible light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 130, 129-135.
- [26] Dong, C., Yanb, Z., Kokx, J., Chrisey, D.B. and Dinu, C. Z. 2012. Antibacterial and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities of AgCl cubes synthesized by pulsed laser ablation in liquid. *Applied surface Science.* 258, 9218-9222.
- [27] วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคา. 2554. “เคมีสีเขียว” วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 20(2) : 35
- [28] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, and H. Huang, “Progress in Materials Science CuO nanostructures: Synthesis , characterization , growth mechanisms , fundamental properties , and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, no. October 2013, pp. 208–337, 2014.
- [29] โครงสร้างของผลึกอนุภาคซิลเวอร์นาโน (ออนไลน์) เข้าถึงได้เมื่อ พฤศจิกายน 2559. เข้าถึงได้จาก : : <http://www.crystallography.net/>
- [30] M. Pereiro., D. Baldomir., and J. E. Arias. Unexpected magnetism of small silver clusters. *PHYSICAL REVIEW A* 75, 063204 (2007)
- [31] S. Hull. and D. A. Keen. 1999. “ Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI” *PHYSICAL REVIEW B.* 59(2) : 759-7
- [32] S. Sun, C. Li, D. Zhang, and Y. Wang, “Applied Surface Science Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on CuO (1 1 1 ) surface,” *vol.333 pp.234*, 2015.

- [33] ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล. 2557. “ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับการศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น.” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 22(1) : 138-145
- [34] Sholl, D.S. and Steckel, J.A., 2009, Density Functional Theory, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 253 p.
- [35] Robert, P.G. and Weitao, Y., 1994, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 352 p.
- [36] Kohn, W. and Sham, L.J., 1965, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (4A): A1133–A1138
- [37] Hongshui Wang., Xueliang Qiao., Jianguo. Chen and Shiyuan Ding. 2005. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 256, 111-115
- [38] Piotr Durluk., Slawomie Berski. and Zdzislaw Latajka. 2016. Theoretical studies on the molecular structure, conformational preferences, topological and vibrational analysis of allicin. Chemical Physics Letters. 644, 5-13

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย)	นางสาว ศรีัญญา ทองคำน้อย
ชื่อ-สกุล (ภาษาอังกฤษ)	Ms. Saranya Tongkamnoi
วัน-เดือน-ปีเกิด	19 กรกฎาคม พ.ศ. 2537
สถานที่เกิด	อุทัยธานี
ที่อยู่ปัจจุบัน	144/8 หมู่บ้าน เพชรพิมาน หมู่ที่ 9 ตำบลหอไกร อำเภอบางมูลนาก จังหวัดพิจิตร รหัสไปรษณีย์ 66120
ประวัติการศึกษา	ปีการศึกษา 2555 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษา ที่ โรงเรียนจุฬารามราชวิทยาลัย พิษณุโลก สายการเรียน วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ ปีการศึกษา 2559 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต (วศ.บ.) วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประวัติการทำงาน	ปีการศึกษา 2559 วิจัยด้าน การศึกษาการสังเคราะห์ซิลเวอร์ นาโนและซิลเวอร์คลอไรด์ให้อยู่ในรูปแบบของ ซิลเวอร์ /ซิลเวอร์ คลอไรด์ (Ag/AgCl nanoparticles) ที่ผสมด้วยสารสกัดกระเทียม ด้วยเทคนิคเคมีคอล รีดักชัน (Chemical reduction), ณ คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้