



## การใช้แสงซินโครตรอนศึกษาของเหลว ด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี Synchrotron Radiation Studies of Liquids; Based Photoelectron Spectroscopy

ดร.วรรณดาเรศ โภคาพานิช

คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครพนม

### บทคัดย่อ

ลิควิดไมโครเจ็ท (Liquid micro-jet) เป็นนวัตกรรมใหม่ ที่ถูกนำมาแก้ปัญหาการศึกษาสถานะของของเหลวในน้ำหรือสารละลายชนิดต่างๆ ในการทดลองด้านสเปกโทรสโกปี ด้วยคุณสมบัติเฉพาะตัวคือให้ลำของเหลวที่มีขนาดเล็ก จึงช่วยลดไอความดันในระบบ ประกอบกับการใช้ในโตรเจนเหลวเป็นตัวจับและทำให้ลำของเหลวแข็งตัว จึงทำให้ความดันขณะทำการทดลองอยู่ในระดับเหมาะสม และจากการใช้ลิควิดไมโครเจ็ทในระบบการโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีศึกษาพฤติกรรมของไอออนเดี่ยวและไอออนคู่ คือ โพแทสเซียมและแคลเซียมไอออน ซึ่งมีประจุ +1 และ +2 ตามลำดับ พร้อมทั้งเปรียบเทียบพฤติกรรมของไอออนทั้งสองในสารละลายโพแทสเซียมและแคลเซียมคลอไรด์พบว่า พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานลึกของทั้งสองไอออนในสถานะของเหลวต่ำกว่าในสถานะก๊าซ ประมาณ 4 electron volt และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสถานะของแข็งและของเหลวพบว่า ในกรณีของแคลเซียมไอออนค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนทั้งสองสถานะมีค่าใกล้เคียงกัน ขณะที่โพแทสเซียมไอออนในสถานะของเหลวมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่าสถานะของแข็งประมาณ 3 electron volt เนื่องจากแคลเซียมไอออนมีประจุสูงกว่าจึงเกิดการโพลาไรเซชันได้ดีกว่าโพแทสเซียมซึ่งมีจำนวนประจุต่ำกว่า ซึ่งส่งผลถึงความสามารถในการดึงโมเลกุลของน้ำให้เข้าใกล้ไอออนได้มากกว่าเช่นกัน นั่นคือไอออนบวกที่มีจำนวนประจุสูงกว่าสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำที่อยู่บริเวณโดยรอบได้มากกว่าไอออนบวกที่มีจำนวนประจุน้อยกว่านั่นเอง

คำสำคัญ : ซินโครตรอน / โฟโตอิเล็กตรอน / สเปกโทรสโกปี / ของเหลว

### ABSTRACT

Liquid micro-jet is a new innovation and recently it has been applied to photoelectron spectroscopy for studying liquid phase in water and aqueous solutions. Its characteristic; small size of the jet, reduces the vapour pressure. Together with combining liquid nitrogen in cold trap makes the experiment smoothly. We applied liquid micro-jet to study potassium and calcium cations in aqueous potassium and calcium chloride respectively. In comparison to those of the gas phase, the photoelectron spectra of both solvated ions are shifted to lower binding energy approximately 4 electron volt. However, the binding energy of the solvated calcium ion is identical to the solid salt, whereas the solvated potassium ion is lower than that 3 electron volt. This is attributed to the electronic polarization of the water molecules around an ionized calcium ion is stronger than potassium. In addition, the divalent cation (calcium = +2) has stronger interaction with surrounded water molecules than the monovalent cation (potassium = +1) due to the distance between the solvated ions and water molecule is shorter and stronger polarisation.

Keywords : Synchrotron / Photoelectron / Spectroscopy / Liquid



## บทนำ

แสงซินโครตรอน (Synchrotron radiation) เกิดจากการใช้สนามแม่เหล็กบังคับให้ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วไปรอบๆ วง (Storage ring) จนมีความเร็วเข้าใกล้ความเร็วแสง และขณะที่เลี้ยวโค้งในสนามแม่เหล็กนั้นลำอิเล็กตรอนจะปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมา ซึ่งถูกเรียกว่า “แสงซินโครตรอน” จากนั้นแสงซินโครตรอนจะถูกกระจายไปตามสถานีทดลองต่างๆ (Beamline) โดยใช้เครื่องมือทางทัศนศาสตร์ เช่น กระจก หรือเกรตติง เพื่อนำลำแสงไปใช้ในงานที่เหมาะสมต่อไป ข้อดีของแสงซินโครตรอนคือ มีความเข้มสูง ประกอบกับเป็นแสงที่ถูกปลดปล่อย จากอิเล็กตรอนอิสระ จึงเป็นแสงที่มีช่วงความยาว คลื่นกว้างและต่อเนื่อง ตั้งแต่ย่านพลังงานต่ำ เช่น อินฟราเรด (Infrared) ไปจนถึงย่านพลังงานสูง เช่น รังสีเอ็กซ์ (X-ray) นอกจากนี้ยังสะดวกในการใช้งาน เนื่องจากผู้ใช้สามารถเลือกใช้งานย่านความยาวคลื่นต่างๆ ได้ตามต้องการ โดยไม่ต้องเสียเวลาติดตั้ง หรือปรับเปลี่ยนอุปกรณ์อื่นใดเพิ่มเติม ในประเทศไทยมี สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน หรือเครื่องกำเนิดแสงสยาม (Siam Photon Source) ตั้งอยู่ภายในพื้นที่ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา (Synchrotron Light Research Institute. 2012)

ปัจจุบันแสงซินโครตรอนถูกนำมาประยุกต์ใช้ในหลายๆ สาขา เช่น ฟิสิกส์ เคมี ชีววิทยา นาโนเทคโนโลยี และทางการแพทย์ เป็นต้น บทความนี้จะกล่าวถึงการนำแสงซินโครตรอนไปประยุกต์ใช้ในเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (Photoelectron spectroscopy) โดยมุ่งเน้นไปที่การศึกษาสถานะของเหลวในน้ำและสารละลายต่างๆ เป็นสำคัญ

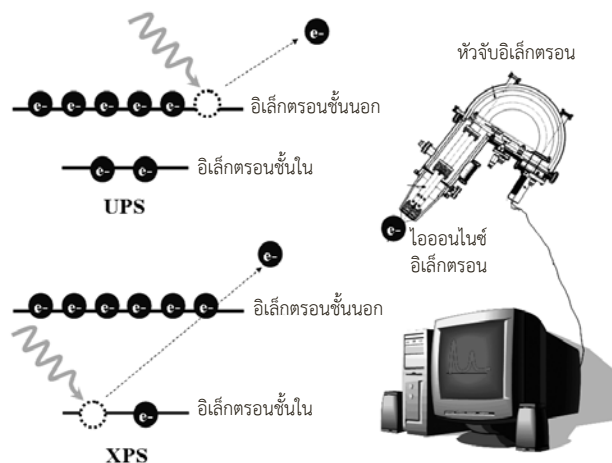
### เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

#### (Photoelectron Spectroscopy หรือ PES)

โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่สำคัญและมีประโยชน์มากในการศึกษาลักษณะสิ่งแวดล้อมของอะตอมในระบบไม่ว่าจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ เพราะอะตอมที่อยู่ในชั้นระดับพลังงานลึกจะจัดวางตัวอยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน (Localized) หากมีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ไม่ว่าจะผ่านทางเคมีหรือทางกายภาพก็จะสามารถตรวจวัดได้อย่างแม่นยำหรือในความหมายอย่างง่าย “โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี” หมายถึง การใช้พลังงานแสงโฟตอนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากชั้นพลังงานที่วางตัวอยู่ โดยสามารถจำแนกได้ 2 ประเภทคือ

เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy หรือ XPS) และอัลตราไวโอเล็ตโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet photoelectron spectroscopy หรือ UPS)

ขบวนการ XPS เกิดจากการใช้รังสีเอ็กซ์ (X-ray) ไปไอออไนซ์อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้นลึก (Core-ionized) หรือพลังงานชั้นใน (Inner shell) ให้หลุดสู่ชั้นสุญญากาศ ซึ่งอิเล็กตรอนแต่ละตัวที่ถูกทำให้หลุดออกมานี้ จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วแตกต่างกันไปที่เครื่องตรวจจับอิเล็กตรอน (Electron analyzer) แล้วประมวลผลออกมาในรูปของสเปกตรัม แต่หากใช้แสงซึ่งอยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต ไปไอออไนซ์อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้นวาเลนซ์ (Valence shell) หรือพลังงานชั้นนอก (Outer shell) ให้หลุดสู่ชั้นสุญญากาศ จะเรียกขบวนการนี้ว่า UPS (Siegbahn et.al. 1967, 1969) ในขบวนการ XPS และ UPS นี้สามารถใช้แสงซินโครตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยการเลือกช่วงความถี่ที่เหมาะสมกับการใช้งาน (ช่วงรังสีเอ็กซ์ หรือช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต) ดังจำลองในรูปที่ 1

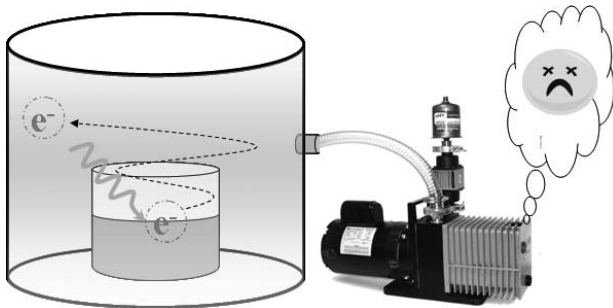


รูปที่ 1 กระบวนการโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี; UPS (บน) และ XPS (ล่าง)

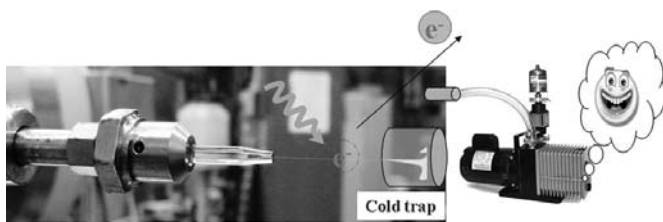
#### วิธีการศึกษาสถานะของเหลว ในขบวนการ PES

เทคนิค PES ถูกนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุและสารต่างๆ อย่างกว้างขวาง แต่การทำการทดลองด้าน PES ต้องดำเนินการภายใต้ระบบสุญญากาศที่มีความดันต่ำมากๆ ประมาณ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ (Asplund. 1977 และ Turner. 1970) ซึ่งความดันดังกล่าวไม่เป็นอุปสรรคในการศึกษาสารทั้งในสถานะก๊าซและของแข็ง

แต่สารตัวอย่างที่เป็นของเหลว จะมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่ไม่เอื้อต่อการทำการทดลองด้าน PES เนื่องจากของเหลวมีไอความดัน (Vapour pressure) กระจายอยู่ทั่วไปตามผิวของของเหลว ซึ่งทำให้ความดันของระบบอยู่ในระดับสูง ขณะที่ทำการทดลองด้านสเปกโทรสโกปีนั้น จะใช้งานได้ก็ต่อเมื่อระบบมีความดันต่ำเท่านั้น (ประมาณ  $10^{-5}$  ทอร์) ประกอบกับโมเลกุลของไอของเหลวจะไปปิดกั้นการเดินทางของอิเล็กตรอนที่ถูกไอออนไนซ์ ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานและหยุดการเคลื่อนที่ก่อนที่จะเดินทางถึงตัวตรวจจับอิเล็กตรอน (Electron analyzer) จากความยุ่งยากของการควบคุมปริมาณไอและความดันของของเหลวดังที่กล่าวไปแล้วนั้น ทำให้การศึกษาคุณสมบัติของของเหลวไม่เป็นที่ยอมรับ ดังภาพจำลองที่ 2



รูปที่ 2 จำลองปัญหาการศึกษาของเหลวในขบวนการ PES



รูปที่ 3 เหตุการณ์จำลองเมื่อใช้ลิควิดไมโครเจ็ทแก้ปัญหาเรื่องความดันในระบบในขบวนการ PES

ปี ค.ศ. 1992 ฟาล์เบล (Faubel. 1992 และ Microliquids GmbH. 2012) นักวิจัยจากสถาบันแมกซ์พลังค์ มหาวิทยาลัยกอททิงเงิน ประเทศเยอรมันนี (Max Planck Institute, Göttingen university, Germany) ได้ค้นพบวิธีการแก้ปัญหาดังกล่าวโดยการสร้างหัวฉีดของเหลวที่สามารถพุ่งลำของเหลวได้อย่างต่อเนื่อง และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กมาก ประมาณ 10 – 20 ไมโครเมตร เรียกว่าลิควิดไมโครเจ็ท (Liquid

micro-jet) จากนั้นลำของของเหลวจะถูกจับและทำให้แข็งตัวภายในถังจับความเย็น (Cold trap) ซึ่งปกติแล้วจะใช้ไนโตรเจนเหลวเพราะอุณหภูมิต่ำ ราคาไม่แพง และใช้งานสะดวก ทำให้ความดันของระบบลดต่ำลง ประกอบกับขนาดเล็กของลำของเหลวยังช่วยลดปริมาณไอของของเหลวในระบบอีกด้วย ดังภาพจำลองที่ 3

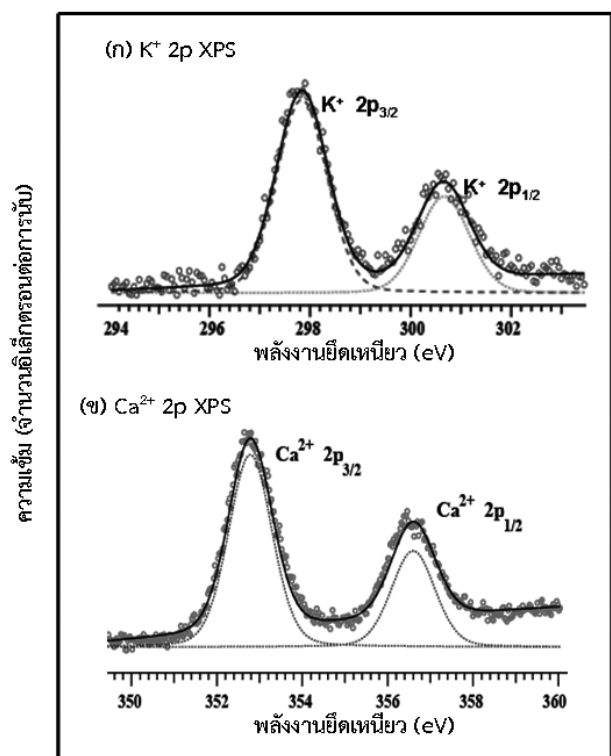
จากการแก้ปัญหาดังกล่าว ทำให้การศึกษาคุณสมบัติของของเหลวในน้ำและสารละลายอื่นๆ ในขบวนการสเปกโทรสโกปีไม่ใช่เรื่องยากอีกต่อไป และปัจจุบันมีกลุ่มวิจัย 2 กลุ่มจากทั่วโลกที่ใช้เทคนิคลิควิด ไมโครเจ็ทนี้คือ สถาบันวิจัย BESSY ประเทศเยอรมันนี (Weber. 2004) และมหาวิทยาลัยอุ๊ปซอลา (Uppsala University) ประเทศสวีเดน (Liquids and solutions Group. 2012)

### ผลการศึกษาของเหลวและสารละลายชนิดต่างๆ โดยเทคนิค PES

ในปี ค.ศ. 2009 และ 2011 ผู้เขียนและคณะฯ ใช้เทคนิค XPS ศึกษาพฤติกรรมของไอออนบวกประจุเดี่ยว (monovalent cation) และไอออนบวกประจุคู่ (divalent cation) คือ โพแทสเซียมไอออน ( $K^+$ ) ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และแคลเซียมไอออน ( $Ca^{2+}$ ) ในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ( $CaCl_2$ ) ตามลำดับ (Pokapanich. 2009, 2011)

ผลการทดลองพบว่าเมื่อละลายผลึกเกลือไอออนิกในน้ำ ผลึกจะละลายและแยกตัวเป็นไอออนบวกและลบ โดยมีโมเลกุลของน้ำล้อมแต่ละประจุเอาไว้ จนทำให้ประจุทั้งสองแยกออกจากกันอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามไอออนบวกและลบบางคู่จะยังยึดกันอยู่ด้วยพันธะไอออนิก เรียกว่าไอออน (Ion pair) โดยมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบคู่ไอออนนั้นไว้

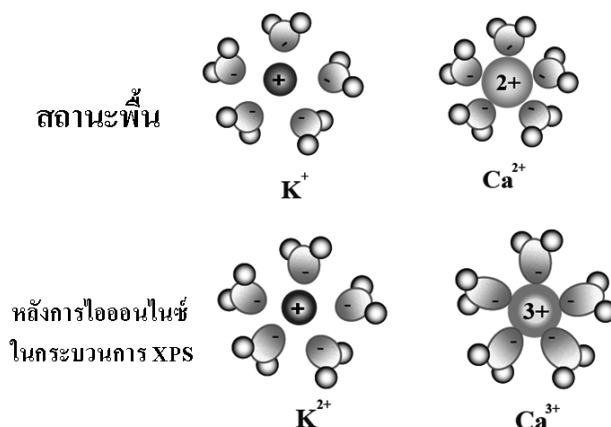
จากสเปกตรัมของโพแทสเซียมและแคลเซียมไอออนในกระบวนการ XPS ซึ่งแสดงในรูปที่ 4 (ก) และ (ข) ตามลำดับพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ชั้นลิกของโพแทสเซียมไอออน คือ  $K\ 2p$  เมื่ออยู่ในสถานะของเหลว พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน มีค่า 300.55 และ 297.74 eV สำหรับ  $2p_{1/2}$  และ  $2p_{3/2}$  ตามลำดับ (Pokapanich. 2009) ซึ่งต่ำกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในสถานะของแข็ง คือ  $K\ 2p_{1/2}$  มีค่า 303.39 electron volt และ  $2p_{3/2}$  มีค่า 300.58 electron volt (Jänkälä. 2006) และต่ำกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในสถานะก๊าซ ประมาณ 4 electron volt (Holappa. 2011)



รูปที่ 4 สเปกตรัมของ (ก)  $K^+$  2p และ (ข)  $Ca^{2+}$  2p จากกระบวนการ XPS

และในกรณีของแคลเซียมไอออน พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นลึก คือ  $Ca^{2+}$  2p เมื่ออยู่ในสถานะของเหลวนั้น มีค่า 356.6 และ 352.8 electron volt สำหรับ  $Ca^{2+}$  2p<sub>1/2</sub> และ  $Ca^{2+}$  2p<sub>3/2</sub> ตามลำดับ (Pokapanich. 2011) ขณะที่ในสถานะของแข็ง ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมีค่าใกล้เคียงกับในสถานะของเหลว คือ 356.6 และ 353.3 electron volt ในขณะที่สถานะก๊าซมีค่าสูงกว่าประมาณ 4 electron volt คือ 360.6 และ 357.0 electron volt ตามลำดับ (Meyer. 1989)

เมื่อเปรียบเทียบอันตรกิริยาของไอออนเดี่ยว ( $K^+$ ) และไอออนคู่ ( $Ca^{2+}$ ) หลังการไอออนไนซ์ในกระบวนการ XPS จะพบว่า  $Ca^{2+}$  ซึ่งมี 2 ประจุ จะเกิดการโพลาริเซชันของประจุได้มากกว่ากรณีของ  $K^+$  ประกอบกับสามารถดึงโมเลกุลของน้ำให้เข้ามาใกล้ได้มากกว่า ดังนั้น  $Ca^{2+}$  จึงทำอันตรกิริยากับน้ำได้แรงกว่า  $K^+$  (Pokapanich. 2011) ดังแบบจำลองในรูปที่ 5



รูปที่ 5 จำลองการเกิดโพลาริเซชันของ  $K^+$  และ  $Ca^{2+}$  ไอออน

### สรุป

จากการศึกษาพฤติกรรมของไอออนกรณีที่มีไอออนมีจำนวนประจุแตกต่างกัน คือ โพลีแทสเซียมไอออนมีประจุบวก 1 ประจุ ขณะที่แคลเซียมไอออนมีประจุบวก 2 ประจุ การทดลองพบว่าไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่าสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำที่อยู่บริเวณโดยรอบได้มากกว่าไอออนบวกที่มีประจุน้อยกว่า เนื่องจากระยะห่างระหว่างไอออนและโมเลกุลของน้ำมีระยะสั้นกว่า และเกิดการโพลาริเซชันหลังการไอออนไนซ์ของอิเล็กตรอนได้แรงกว่า

ปัจจุบันการศึกษาคุณสมบัติของของเหลว โดยใช้ลิวทิด ไมโครเจ็ทได้ขยายวงกว้างและครอบคลุม ด้านต่างๆ มากขึ้น เช่น กรณีที่สารละลายความเข้มข้น หรือค่า pH ต่างกันจะมีผลต่อพฤติกรรมของไอออน ที่แตกต่างกัน (Ottosson. 2011) รวมทั้งมีการจำลองสภาวะทางธรรมชาติ เช่น สเปรย์เล็กๆ ในท้องทะเล ที่เกิดจากกระแสลมพัดผิวน้ำให้ลอยขึ้นมาในอากาศ (Ottosson. 2009) หรือแม้กระทั่งการจำลองสภาวะฝนกรดที่มีผลกระทบต่อสภาวะโลกร้อน นอกจากนี้ยังถูกประยุกต์ใช้ในการหาธาตุโลหะหนักที่สะสมอยู่ในดินอีกด้วย (Liquids and Solutions Group. 2012) อย่างไรก็ตามชุดการทดลองนี้ยังมีขีดจำกัดในเรื่องของชนิดของสารละลายที่ทำการทดลอง เนื่องจากมีขนาดเล็ก ดังนั้นสารที่ใช้ต้องละลายน้ำได้ดี และไม่มีคความหนืด

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณคณะวิจัยจาก Uppsala University ซึ่งประกอบด้วย Prof. Olle Björneholm, Prof. Svante Svensson, Dr. Gunnar Ohrwall, Dr. Niklas Ottosson,



Dr. Henrik Bergersen, และ Dr. Johan Söderström ที่อนุเคราะห์ชุดเครื่องมือลิควิด ไมโครเจ็ทในการทดลอง พร้อมทั้งให้ความรู้และคำแนะนำด้านโพโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี เช่นเดียวกับนักวิจัยจากสถาบันวิจัย BESSY กรุงเบอร์ลิน ประเทศเยอรมนี คือ Dr. Manfred Faubel และ Dr. Bernd Winter

### เอกสารอ้างอิง

- Asplund L. (1977). **Electron Spectroscopy of Liquid and Gases**. Acta Universitatis Upsaliensis. Sweden : Uppsala University.
- Faubel M. and Steiner B. (1992). "Photoelectron spectroscopy of liquid water," **Ber. Bunsenges. Phys Chem.** 96 : 1167.
- Holappa M., et al. (2011). "Atom-solid binding energy shifts for K 2p and Rb 3d sublevels," **The Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.** 184 : 371.
- Jänkälä K., et al. (2006). "Laser Excitation Combined with 2p Photoionization and Auger Decay of Potassium," **Physical Review A.** 73 : 022720.
- Liquids and solutions Group : Uppsala University. (2012). Liquid and solutions. [Online], Available : <http://www.physic.uu.se/content/liquids-and-solutions> [July 25, 2012].
- Meyer M., et al. (1989). "Autoionization of the Ca 2p<sup>5</sup> 3d core resonances: Breakdown of the spectator model," **Physical Review A.** 39 : 4319.
- Microliquids GmbH website. (2012). Microliquids. [Online], Available : [www : microliquids. com](http://www.microliquids.com) [July 25, 2012].
- Ottosson N., et al. (2011). "On the origins of core-electron chemical shifts of small biomolecules in aqueous solution," **Journal of the American Chemical Society.** 133 : 3120.
- \_\_\_\_\_. (2009). "Large variations in the propensity of aqueous oxychlorine anion for the solution/vapour interface," **Journal of the American Chemical Society.** 131 : 124706.
- Pokapanich W., et al. (2009). "Auger Electron Spectroscopy as a Probe of the Solution of Aqueous Ions," **Journal of the American Chemical Society.** 131 : 7264.
- Pokapanich W., et al. (2011). "Ionic-Charge Dependence of the Intermolecular Coulombic Decay Time Scale for Aqueous Ions Probed by the Core-Hole Clock," **Journal of the American Chemical Society.** 133 : 13430.
- Siegbahn K., et al. (1969). **ESCA Applied to free molecules**. London : North Holland Publ. Co.
- \_\_\_\_\_. (1967). **ESCA - atomic, molecular, and solid state structure studied by mean of electron spectroscopy**. Uppsala : Almqvist Wiksells.
- Synchrotron Light Research Institute. (2012). [Online], Available : <http://www.slri.or.th> [July 25, 2012].
- Turner D. W., et al. (1970). **Molecular Photoelectron Spectroscopy**. London : Wiley-Inter science.
- Weber R., et al. (2004). "Photoemission from Aqueous Alkali-Metal-Iodide Salt Solutions Using EUV Synchrotron Radiation," **The Journal of Physical Chemistry B.** 108 : 4729.