

การเตรียมและศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย

Preparation and Characterization of Magnetic Nanoparticles

for Hyperthermia Applications

ฐิติรัตน์ เจริญตา

Thitirat Charoenta

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

of Master of Science in Physics

Prince of Songkla University

2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับงานด้าน
ไฮเปอร์เทอร์เมีย

ผู้เขียน นางสาวจิตติรัตน์ เจริญตา

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ)

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณี ผ่องสุวรรณ)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณี ผ่องสุวรรณ)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญา เข่น้ำแก้ว)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวฐิติรัตน์ เจริญตา)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวฐิติรัตน์ เจริญตา)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนแม่เหล็กสำหรับงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย
ผู้เขียน	นางสาวจิตติรัตน์ เจริญตา
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2555

บทคัดย่อ

การรักษาโรคมะเร็งด้วยวิธีไฮเปอร์เทอร์เมียเป็นการรักษาที่จะทำให้เซลล์มะเร็งตายโดยการทำให้เซลล์มะเร็งมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากปกติเป็น 41 – 46 องศาเซลเซียส ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเกิดจากอนุภาคแม่เหล็กในสนามแม่เหล็กสลับที่มีความเข้ม และความถี่สูงมาก โดยทั่วไปกระบวนการเกิดความร้อนของอนุภาคนาโนแม่เหล็กเกิดจากการสูญเสียสภาพแม่เหล็กซึ่งเป็นผลมาจากการกลับทิศของโดเมนแม่เหล็ก เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนจะเกิดจากการก่อตัวของโดเมนแม่เหล็กขนาดเล็กมากทำให้ความสูงของกำแพงพลังงานมีค่าน้อยกว่าพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมมีผลให้ทิศสปินแม่เหล็กมีความผันผวนเมื่อสปินแม่เหล็กมีการกลับทิศจะทำให้เกิดการหมุนของค่าเวลาผ่อนคลาย เมื่อให้สนามแม่เหล็กสลับแก่อนุภาคเหล็กออกไซด์จะทำให้สปินแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์เกิดการกลับทิศ และเมื่อค่าเวลากลับทิศมีค่าน้อยกว่าค่าเวลาผ่อนคลายของอนุภาคจะทำให้อนุภาคแม่เหล็กเกิดความร้อนขึ้น ซึ่งค่าเวลาผ่อนคลายจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ขนาด ความถี่ และแอนไอโซทรอปีของอนุภาค ดังนั้นการพัฒนาและศึกษาพื้นฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนพบว่าเมื่อผลทำให้ค่าแอนไอโซทรอปี P_j ของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไปจาก 1.02 เป็น 1.19 ซึ่งผลจากการเพิ่มขึ้นของค่าแอนไอโซทรอปีของอนุภาคเหล็กออกไซด์นี้ ทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นมีค่าเวลาผ่อนคลายเพิ่มมากขึ้น และพบว่าความเข้มของสนามแม่เหล็กและประเภทของสนามแม่เหล็กมีผลต่ออัตราการเกิดอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งและค่าแอนไอโซทรอปีของอนุภาค

Thesis Title Preparation and characterization of magnetic nanoparticles for hyperthermia applications

Author Miss Thitirat Charoenta

Major Program Physics

Academic Year 2012

ABSTRACT

Magnetic hyperthermia is an experimental cancer treatment that cancer cells were killed by raising the cell temperature above 42 – 46 °C to reduce the viability of malignant cells. The heating process has started when exposing the magnetic nanoparticles in a high intensity and high frequency alternating current magnetic field. In the general case, heating up of magnetic nanoparticles is due to the losses of magnetization in the reversed external field of magnetic nanoparticles. Magnetic particles at nano-scale formed by the formation of a small molecular magnet so that the magnetic nanoparticles will have the energy barrier less than the thermal energy in the environment. The thermal effect made spins fluctuations. It is caused by the delay in the relaxation of the magnetic moment through either the rotation within the particle or the rotation of the particle itself. Heating in the hyperthermia treatment from magnetic particles was made when they are exposed to an AC magnetic field with magnetic field reversal times shorter than the magnetic relaxation times of the particles. Relaxation time depends on many factors such as size, frequency and particle anisotropy. Therefore, the control over the magnetic properties by the fine engineering of the morphology of nanocrystals could become a key factor for the use of nanostructured magnetic particles with improved performance in hyperthermia application. However, anisotropy of magnetic susceptibility; AMS of the nanorods structures is greater than that of the spherical and octahedral magnetite nanoparticles which is in the anisotropy (P_j) range 1.02 – 1.19. This study presents the influence of the external AC/DC magnetic field in the morphology of these nanostructures. The results imply that the intensity of magnetic field and type of magnetic field directly impacts on the productive rate and anisotropy degree of the nanorods.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ โดยได้รับความอนุเคราะห์และการสนับสนุนอย่างดียิ่งจากรองศาสตราจารย์ ดร.ไตรภพ ผ่องสุวรรณ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ครุณี ผ่องสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ เสนอแนะแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในการเขียนวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์ที่ได้รับจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พงศกร จันทรัตน์ และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ได้สนับสนุนเครื่องมือ และให้คำแนะนำสำหรับทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กด้วยเครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ ดร.อนุกร ภูเรืองรัตน์ อาจารย์ประจำภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้คำแนะนำในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของอนุภาค

ขอขอบคุณนางสาวนุชรี ชมเชย นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้คำแนะนำในการสังเคราะห์อนุภาค

ขอขอบคุณอาจารย์และบุคลากรในภาควิชาฟิสิกส์ และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือ และสิ่งอำนวยความสะดวกอื่น ๆ ที่จำเป็นในงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนสนับสนุนนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา เป็นผู้ช่วยนักวิจัย (Research Assistant) ปีการศึกษา 2553

ขอขอบคุณเจ้าของเอกสาร บทความ ตำรา หนังสือทุกท่านที่ผู้วิจัยใช้ในการสืบค้นข้อมูลที่ไม่ได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้

คุณค่าและประโยชน์จากการค้นคว้าอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบบูชาแด่พระคุณบิดา มารดา และบูรพาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ทั้งหลายแก่ผู้วิจัย ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่าน

จิตติรัตน์ เจริญตา

สารบัญ

	หน้า
ปกใน	(1)
หน้าอนุมัติ	(2)
หนังสือรับรอง	(3)
บทคัดย่อ	(5)
Abstract	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(11)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	2
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.2.1 แมกนีไทต์	4
1.2.2 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน	5
1.2.3 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ในสถานะสารละลาย	7
1.2.4 กระบวนการเกิดความร้อนของอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน	10
1.2.5 สภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก	15
1.3 วัตถุประสงค์	17
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	
2.1 วัสดุอุปกรณ์	20
2.1.1 วัสดุและอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค	20
2.1.2 วัสดุอุปกรณ์สำหรับการศึกษาสมบัติของอนุภาค	21
2.1.3 อุปกรณ์อื่น ๆ ที่ใช้ร่วมในการวิจัย	22
2.2 วิธีดำเนินการวิจัย	22
2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาค	22
2.2.2 การเตรียมตัวอย่าง ประกอบด้วย	24

สารบัญ

	หน้า
2.2.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง	27
2.2.3.1 สีและสถานะของสาร	27
2.2.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะและขนาดของอนุภาค	27
2.2.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาค	28
2.2.3.4 การวิเคราะห์สมบัติอิทธิพลเชิงแม่เหล็ก	30
2.2.3.5 การวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก	31
2.2.3.6 การศึกษาสภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก	32
บทที่ 3 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล	
3.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง	34
3.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	34
3.1.2 ลักษณะโครงสร้าง	38
3.2 ผลการศึกษาด้านสมบัติความเป็นแม่เหล็ก	44
3.2.1 สมบัติอิทธิพลเชิงแม่เหล็ก	44
3.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กและสภาพแอนไอโซทรอปี	54
3.3 การประยุกต์ใช้ด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย	56
บทที่ 4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	
4.1 สรุปผล	63
4.2 ข้อเสนอแนะ	64
บรรณานุกรม	65
ภาคผนวก	71
ภาคผนวก ก ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	72
ภาคผนวก ข การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	81
ประวัติผู้เขียน	87

รายการตาราง

		หน้า
ตาราง 3 1	การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3	36
ตาราง 3 2	การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5	38
ตาราง 3 3	d-spacing ของอนุภาค MNP 1 , MNP 2 และ MNP 3	41
ตาราง 3 4	lattice parameter (a) calculated for the experimental data	42
ตาราง 3 5	สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น	49
ตาราง 3 6	ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (k) และค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ต่างๆ ของอนุภาคตัวอย่างแม่เหล็กระดับนาโนตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5	55
ตาราง 3 7	ค่า anisotropy constant ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโนของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5	57
ตาราง 3 8	ผลการวิเคราะห์ค่า Néel relaxation time ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5	59
ตาราง 3 9	ผลการวิเคราะห์ค่า Brownian relaxation time ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP5	60
ตาราง 3 10	ผลการวิเคราะห์ค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิผลของอนุภาคของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5	61

รายการภาพประกอบ

		หน้า
ภาพประกอบ 1 1	โครงสร้างผลึกแมกนีไทต์	5
ภาพประกอบ 1 2	ทิศทางการสปีนของอิเล็กตรอนในโมเลกุลแมกนีไทต์	5
ภาพประกอบ 1 3	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กจากภายนอกกับค่าการตอบสนองต่อแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กที่แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก	6
ภาพประกอบ 1 4	กระบวนการเกิดเป็นอนุภาค	8
ภาพประกอบ 1 5	แบบจำลองสภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรีบไวได้ทางแม่เหล็ก	15
ภาพประกอบ 2 1	ขั้นตอนการดำเนินการศึกษาวิจัยโดยสรุป	19
ภาพประกอบ 2 2	ชุดการสังเคราะห์อนุภาคและชุดควบสนามแม่เหล็ก	23
ภาพประกอบ 2 3	ขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม	24
ภาพประกอบ 2 4	สารละลายที่มีตะกอนอนุภาคและผงตะกอนภายหลังการอบ	25
ภาพประกอบ 2 5	การเตรียมตัวอย่างและแบบสำหรับใส่ตัวอย่างเพื่อใช้ในการวัดสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM และเพื่อวัดค่าแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรีบไวได้ทางแม่เหล็ก	26
ภาพประกอบ 2 6	ชุดเห็ยวนำอำนาจแม่เหล็ก Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO Power supply รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO	26
ภาพประกอบ 2 7	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	27
ภาพประกอบ 2 8	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	29
ภาพประกอบ 2 9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL ตั้งอยู่ที่ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	29
ภาพประกอบ 2 10	เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	30
ภาพประกอบ 2 11	เครื่องวัดสภาพรีบไวได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge	31
ภาพประกอบ 3 1	สีและลักษณะของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5	34

รายการภาพประกอบ

	หน้า
ภาพประกอบ 3 2 (A) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 (B) การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1	35
ภาพประกอบ 3 3 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง (A) อนุภาคตัวอย่าง MNP 2 ควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 100 mT (B) อนุภาคตัวอย่าง MNP 3 ควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 200 mT	36
ภาพประกอบ 3 4 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง (A) อนุภาค MNP 4 (B) , (C) อนุภาค MNP 5	37
ภาพประกอบ 3 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 และ MNP 5	39
ภาพประกอบ 3 6 การสะท้อนของลำอิเล็กตรอนที่มุม θ ในระนาบผลึกที่ขนานกัน และมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d	40
ภาพประกอบ 3 7 SAED Pattern ของอนุภาคตัวอย่าง (A) อนุภาค MNP 1 (B) อนุภาค MNP 2 (C) อนุภาค MNP 3	43
ภาพประกอบ 3 8 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์อนุภาคตัวอย่าง MNP 1– MNP 5 ที่อุณหภูมิห้อง	44
ภาพประกอบ 3 9 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาค ตัวอย่าง MNP 1	45
ภาพประกอบ 3 10 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 ภายหลังทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)	46
ภาพประกอบ 3 11 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 2 ภายหลังทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)	46
ภาพประกอบ 3 12 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 3 ภายหลังทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)	47

รายการภาพประกอบ

		หน้า
ภาพประกอบ 3 13	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 4 ภายหลังทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)	47
ภาพประกอบ 3 14	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 5 ภายหลังทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)	48
ภาพประกอบ 3 15	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง คือ MNP 1, MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 ภายหลังการ ปรับแก้ความชัน	50
ภาพประกอบ 3 16	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ให้ขนาน และตั้งฉากกับแกนของอนุภาค	51
ภาพประกอบ 3 17	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาค (a) อนุภาค MNP 2 (b) อนุภาค MNP 3	52
ภาพประกอบ 3 18	วงฮิสเทอริซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาค (a) อนุภาค MNP 4 (b) อนุภาค MNP 5	53
ภาพประกอบ 3 19	กราฟ Flinn-type plot ของตัวอย่างอนุภาคนาโนแม่เหล็ก	56

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

Name	Symbol	SI Unit	CGS Unit
Magnetic nanoparticles	MNP	-	-
Magnetite	Fe ₃ O ₄	-	-
Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	-	-
Super Paramagnetic	SP	-	-
Stable Single Domain	SSD	-	-
Multi Domain	MD	-	-
Magnetic flux density, magnetic induction	B	tesla (T)	gauss (G)
Magnetic field strength, magnetizing force	H	A/m	oersted (Oe) gilbert/cm ²
Magnetic moment	m	A.m ² /kg	emu, erg/G
Magnetization	M	A/m	oersted , gilbert/cm ²
Permeability	μ	Henry/m, Wb/A.m	Gauss/oersted
Susceptibility (volume)	k	-	-
Susceptibility (mass)	χ	m ³ /kg	cm ³ /g
Retentivity	Mr	A.m ² /kg	emu, erg/G
Saturation Magnetization	Ms	A.m ² /kg	emu, erg/G

บทที่ 1

บทนำ

โรคมะเร็งเป็นสาเหตุอันดับต้น ๆ ที่ทำให้คนไทยเสียชีวิตมากที่สุดในปัจจุบัน โรคมะเร็งสามารถเกิดได้จากหลายสาเหตุ เช่น การสัมผัสสารก่อมะเร็ง มลภาวะทางอากาศ การได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากแสงแดดเป็นเวลานาน ๆ การได้รับสารหนู การสูบบุหรี่ ผลจากการรับประทานอาหารซึ่งในปัจจุบัน โรคมะเร็งมักเกิดจากสาเหตุนี้มากขึ้น และความเครียดก็ยังเป็นสาเหตุสำคัญมากอีกประการหนึ่งด้วย โดยความเครียดจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระในร่างกายเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ทำให้ภูมิคุ้มกันภายในร่างกายลดลงจนเป็นสาเหตุทำให้เกิดการเจริญเติบโตที่ผิดปกติของเซลล์กลายเป็นเนื้องอกชนิดร้ายที่เกิดขึ้นใหม่จากเนื้อเยื่อปกติของร่างกาย เซลล์มะเร็งจะมีการแบ่งตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดเป็นก้อน หรือเป็นแผลมะเร็งขนาดใหญ่ ด้วยเหตุนี้วิธีที่ใช้ในการรักษาโรคมะเร็งจะใช้วิธีการทำลายเซลล์มะเร็ง ซึ่งจะมีผลต่อเซลล์ปกติที่อยู่ใกล้เคียงจะถูกทำลายไปด้วย ดังนั้นจึงมีการคิดหาวิธีการทำลายเซลล์มะเร็งได้อย่างเฉพาะเจาะจงโดยทำลายเซลล์ปกติใกล้เคียงน้อยที่สุด ในปัจจุบันวิธีการบำบัดรักษาโรคมะเร็งนั้นมีหลากหลายรูปแบบ เช่น การผ่าตัด การฉายรังสี เคมีบำบัด การบำบัดด้วยฮอร์โมน เป็นต้น วิธีการรักษาที่แตกต่างกันเหล่านี้อาจจะถูกใช้เพียงวิธีเดียว หรือใช้ร่วมกันหลายวิธีทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประเภท ระยะของมะเร็ง รวมไปถึงความแข็งแรงของผู้ป่วย แต่ก็ยังไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอจึงยังมีหลายสถาบันพยายามคิดค้นวิธีการรักษาแบบใหม่ ๆ เช่น การรักษาด้วยวิธีไฮเปอร์เทอร์เมีย (Hyperthermia) ก็เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับการสนใจอย่างแพร่หลายอยู่ในปัจจุบัน

การบำบัดรักษาด้วยวิธีไฮเปอร์เทอร์เมียนี้เป็นการบำบัดมะเร็งด้วยความร้อน โดยทำให้เซลล์มะเร็งมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากปกติเป็น 41 – 46 องศาเซลเซียส (Li, Z. *et al.*, 2010) เนื่องจากเซลล์ของมนุษย์จะมีชีวิตอยู่ได้เมื่ออยู่ในสภาวะอุณหภูมิไม่เกิน 42 องศาเซลเซียส การบำบัดมะเร็งด้วยความร้อนจะแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การให้ความร้อนทั่วร่างกาย และการให้ความร้อนเฉพาะที่ซึ่งในปัจจุบันวิธีการให้ความร้อนเฉพาะที่สามารถทำได้เฉพาะโรคมะเร็งที่อยู่ภายนอกใกล้กับผิวหนังไม่สามารถทำได้กับเซลล์มะเร็งที่อยู่ลึกภายในร่างกาย จึงมีการคิดค้นวิธีที่จะให้ความร้อนกับเซลล์มะเร็งในตำแหน่งที่ลึกลงไปด้วยการใช้อุณหภูมิแม่เหล็กกระตุ้นนาโน ซึ่งจะสามารถควบคุมทิศทาง และกำหนดตำแหน่งการเคลื่อนที่ของอนุภาคได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กจากภายนอกเป็นตัวควบคุม จากนั้นจะให้สนามแม่เหล็กสลับแก่อุณหภูมิแม่เหล็กทำให้อนุภาคแม่เหล็กเกิด

การสั้น เกิดการสูญเสียเนื่องจากฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loss) จึงเกิดความร้อน และทำให้อุณหภูมิบริเวณเซลล์มะเร็งสูงขึ้น

งานวิจัยนี้จึงมุ่งไปที่การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการศึกษาผลจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนต่อสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค และเป็นประโยชน์ในการคำนวณความเหมาะสมของอนุภาคแม่เหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นต่อการประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในปัจจุบันวัสดุแม่เหล็กที่มีโครงสร้างระดับนาโนได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติที่ดี และมีศักยภาพในการนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก (Superparamagnetic behavior) ของอนุภาคจะมีประโยชน์สำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ เช่น การนำส่งยา (Dorniani, D. *et al.*, 2012; Pankhurst, Q. A. *et al.*, 2003) การวินิจฉัยโรค (Yigit, M. V. *et al.*, 2012) การนำมาใช้เพิ่มความคมชัดของเทคนิค MRI (Huang, J. *et al.*, 2012) และการบำบัดมะเร็งด้วยความร้อน (Hyperthermia) (Armijo, L. M. *et al.*, 2012; Jordan, A. *et al.*, 1999) เป็นต้น นอกจากนี้อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนจะมีขนาดเล็กมาก สะดวกในการนำส่งไปยังตำแหน่งต่าง ๆ ในร่างกาย โดยอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนที่เป็นสารแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ (อนุภาคแม่เหล็กชนิดเหล็กออกไซด์) ซึ่งมีความเป็นแม่เหล็กสูงจึงมีความเป็นไปได้ที่จะเกิด Hysteresis loss แล้วให้ความร้อนสูงกว่าอนุภาคชนิดอื่น ๆ ในบรรดาอนุภาคเฟอร์ไรต์ทั้งหมดอนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) มีความน่าสนใจเพราะเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษ และเข้ากันได้กับโมเลกุลทางชีวภาพเนื่องจากมีส่วนประกอบของไอออนเหล็ก

ปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้สำหรับการบำบัดด้วยความร้อนคือทำให้ความร้อนเฉพาะตำแหน่งของเซลล์มะเร็งโดยไม่ทำอันตรายกับเซลล์ปกติข้างเคียง และความแม่นยำในการควบคุมอุณหภูมิ ดังนั้นการนำอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนมาประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียสามารถนำมาแก้ไขปัญหานี้ได้ เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนสามารถที่จะควบคุมทิศทาง กำหนดตำแหน่งที่จะเคลื่อนที่ไปได้ และยังสามารถปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคให้จับได้เฉพาะเซลล์ที่เป็นเซลล์มะเร็งเท่านั้น เมื่ออนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเหล่านี้ถูกเหนี่ยวนำในสนามแม่เหล็กสลับจะทำให้มีความร้อนเกิดขึ้น และสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ด้วยกระบวนการสูญเสียเนื่องจากฮิสเทอรีซิส หรือ Hysteresis Loss แต่ข้อจำกัดสำหรับการเกิด Hysteresis Loss ของ

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนก็จะตอบสนองได้ดีเฉพาะเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กสถิตที่มีความเข้มและความถี่สูงมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม และความถี่สูงมากจึงจะสามารถทำให้อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเหล่านี้เกิดความร้อน และมีอุณหภูมิสูงขึ้นได้

1.2 การตรวจเอกสาร

ธรรมชาติร่างกายของมนุษย์จะใช้ความร้อนในการต่อสู้กับโรค เช่น โรคจากไวรัส หรือ แบคทีเรีย ด้วยการทำให้ร่างกายมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าปกติที่เรียกว่า อากาศไข้ ซึ่งเป็นสภาวะที่ร่างกายต่อสู้กับการติดเชื้อ โดยการทำให้ร่างกายมีสภาวะแวดล้อมที่ไม่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของไวรัส หรือแบคทีเรีย กระบวนการที่ทำให้ร่างกายมีอุณหภูมิสูงขึ้นผิดปกติรูปแบบหนึ่งจะเรียกว่า “ไฮเปอร์เทอร์เมีย (Hyperthermia)” ซึ่งงานวิจัยวิธีการรักษาโรคมะเร็งด้วยวิธีการนี้กำลังได้รับความสนใจอยู่ในปัจจุบัน ในสภาวะปกติร่างกายของมนุษย์จะมีอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส แต่เซลล์ของร่างกายจะสามารถอยู่รอดได้ในอุณหภูมิสูงถึง 42 องศาเซลเซียส ดังนั้นถ้าให้ความร้อนกับเซลล์มะเร็งสูงกว่าอุณหภูมิที่เซลล์สามารถอยู่รอดได้เซลล์มะเร็งก็จะถูกทำลาย ซึ่งกระบวนการทำลายเซลล์มะเร็งนั้นเกิดจากความร้อนที่ให้เข้าไปในร่างกายไปทำลายโครงสร้างโปรตีนของเซลล์ (Jordan, A. *et al.*, 1999) และกระบวนการเกิดความร้อนของอนุภาคแม่เหล็กจะเกิดจากสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กสามารถดูดกลืนพลังงานแม่เหล็กเพื่อเปลี่ยนให้เป็นพลังงานความร้อนได้ (del Pino, P. and B. Pelaz, 2012) ซึ่งสมบัตินี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการเพิ่มอุณหภูมิให้กับเนื้อเยื่อมะเร็ง (Tumor tissue) ทำให้เซลล์มะเร็งเกิดการสลายตัว นอกจากนี้ยังมีการพัฒนากระบวนการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนให้มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการหุ้มด้วยกรดโอเลอิก (Oleic acid) (Tomitaka, A. *et al.*, 2011) เพื่อให้อนุภาคมีสมบัติที่ดีขึ้นเหมาะสมกับการนำมาใช้ในด้านชีวการแพทย์ (Biomedicine) หรือพัฒนากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแมกนีไทต์ระดับนาโนแล้วทำการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคให้เคลือบด้วยสารอาร์จินิน-ไกลซีน-กรดแอสพาทิก (Arginine-glycine-aspartic acid; RGD) เปปไทด์ (Pinna, N. *et al.*, 2005) ทำให้ประสิทธิภาพการเปรียบเทียบความแตกต่าง (Contrast) ระหว่างเซลล์ปกติกับเซลล์มะเร็งด้วยเครื่อง Magnetic resonance imaging (MRI) ชัดเจนขึ้น เพื่อใช้ในการค้นหาตำแหน่งของเซลล์มะเร็ง นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงและพัฒนาพื้นผิวของอนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโนให้สามารถนำส่งยาไปยังเซลล์เป้าหมายได้ (Mahmoudi, M. *et al.*, 2011)

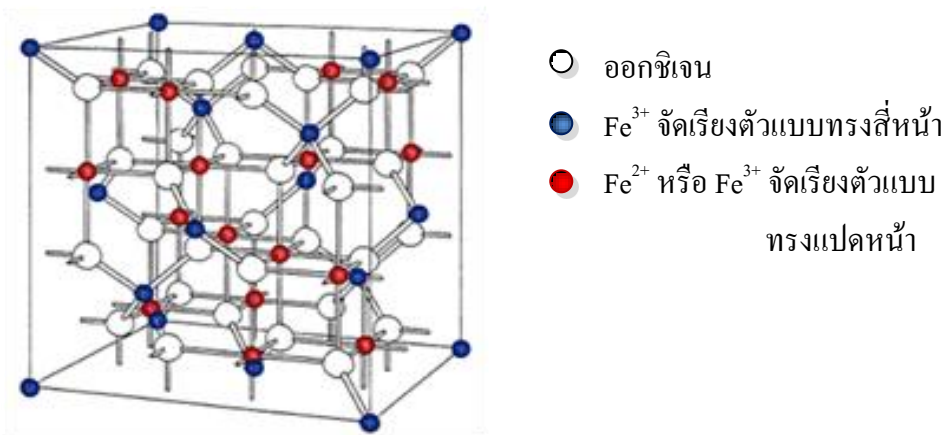
อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนที่นำมาประยุกต์ใช้ในด้านชีวการแพทย์ส่วนใหญ่จะมีสมบัติแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Superparamagnetic) (Sun, Y. *et al.*, 2005) เนื่องจากอนุภาค

แม่เหล็กชนิดนี้มีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่เสถียร ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง และมีขนาดประมาณ 8 ถึง 24 นาโนเมตร (Li, Z. *et al.*, 2010) อนุภาคระดับนาโนที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กมีหลายชนิด เช่น แมกนีไทต์ โคบอลต์ และนิกเกิล โดยอนุภาคโคบอลต์เป็นอนุภาคที่มีความเป็นแม่เหล็กสูงแต่ อนุภาคโคบอลต์สามารถออกซิไดซ์กับออกซิเจนในอากาศได้ และเกิดเป็นโคบอลต์ออกไซด์ซึ่งไม่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (Hatch, G. P. and R. E. Stelter, 2001) อนุภาคโคบอลต์จึงไม่เหมาะกับงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียซึ่งจำเป็นต้องสัมผัสกับออกซิเจน แต่อนุภาคแมกนีไทต์ซึ่งมีค่าความเป็นแม่เหล็กที่ต่ำกว่าอนุภาคโคบอลต์มีความเหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียมากกว่าเนื่องจากอนุภาคแมกนีไทต์จะอยู่ในรูปออกไซด์ของเหล็ก แม้ว่าอนุภาคจะถูกออกซิไดซ์กับออกซิเจนเกิดเป็นอนุภาคแมกฮีไมต์ (Maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ก็ยังมีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก อนุภาคแมกนีไทต์เกิดจากการรวมตัวกันของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) กับเฟอร์ริก (Fe^{3+}) สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีการตกตะกอนร่วม (Co – precipitation) วิธีการแตกสลายโดยใช้อุณหภูมิสูง (Thermal decomposition) กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (Lu, A. H. *et al.*, 2007) เป็นต้น

1.2.1 แมกนีไทต์ (magnetite)

แมกนีไทต์เป็นแร่ชนิดหนึ่งที่ถูกค้นพบครั้งแรกในช่วงก่อนศตวรรษที่ 4 ในประเทศจีน แมกนีไทต์สามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ นอกจากนี้แมกนีไทต์ยังสามารถเกิดขึ้นได้ในสิ่งมีชีวิต เช่น ผีเสื้อ ปลวก แบคทีเรียบางชนิด (*Aquaspirillum magnetotacticum*) และนกพิราบ (Liong, S., 2005) แมกนีไทต์ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น Fe_3O_4 จะมีโครงสร้างผลึกได้ 2 แบบ คือแบบ Spinel และ Inverse spinel (ปรีดา พิมพ์ขาวจำ, 2539) โดยโครงสร้างผลึกแบบ Spinel มีสูตรโมเลกุลเป็น AB_2O_4 ประกอบด้วย A 1 อะตอม ซึ่งเป็นอะตอมของโลหะมีการจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) และ B 2 อะตอม ซึ่งเป็นอะตอมของโลหะมีการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า (Octahedral) ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบ Inverse Spinel มีการจัดเรียงตัวที่ต่างกันเล็กน้อย คือ อะตอม A และ B อย่างละ 1 อะตอม จัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า และอะตอม B อีก 1 อะตอม จัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า ดังภาพประกอบ 1-1 เมื่อแมกนีไทต์ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของ Fe^{2+} 1 อะตอม และ Fe^{3+} 2 อะตอม นั้น จะมี Fe^{2+} เป็นอะตอม A จัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้าเพียงอย่างเดียว ในขณะที่ Fe^{3+} เป็นอะตอม B มีการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า 1 อะตอม และอีก 1 อะตอม จัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า การจัดเรียงตัวแบบนี้ของอะตอมจะทำให้อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนย้ายได้

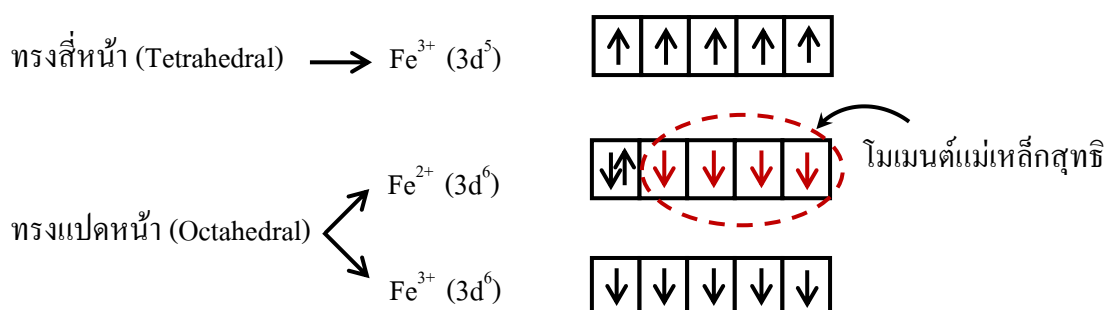
จึงเกิดสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแมกนีไทต์ (Cornell, R. M. and U. Schwertmann, 2004; Dunlop, D. J. and Ö. Özdemir, 1997; Liong, S., 2005)



ภาพประกอบ 1-1 โครงสร้างผลึกแมกนีไทต์ (Natelson, D. *et al.*, 2013)

1.2.2 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน (Magnetic Nanoparticles)

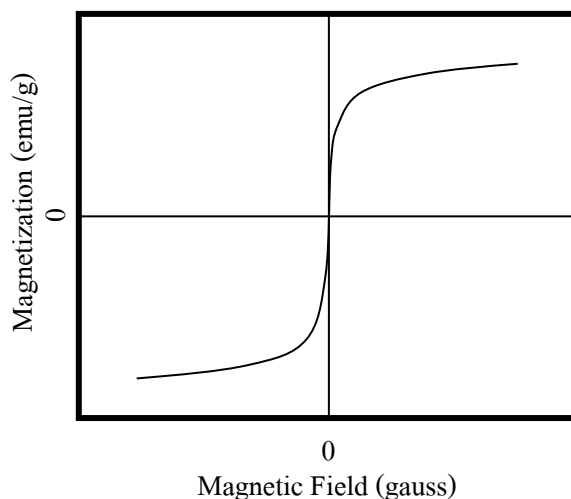
สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะตอม และลักษณะการจัดเรียงตัวของธาตุในอะตอมที่ประกอบขึ้นเป็นวัสดุนั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักกลศาสตร์ควอนตัมกล่าวคือสปินภายนอก (โมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอน) และสปินภายในที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนเป็นผลให้สารมีสภาพความเป็นแม่เหล็กการสปินของอิเล็กตรอนจะมีเพียงขึ้นและลงเท่านั้น จึงเป็นผลให้อิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นแม่เหล็กขั้วคู่ (Magnetic dipole moment) ขนาดเล็ก



ภาพประกอบ 1-2 ทิศทางการสปินของอิเล็กตรอนในโมเลกุลแมกนีไทต์ (Liong, S., 2005)

สารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กนั้นเกิดจากการที่อะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนที่มีสปินขึ้น และลงไม่เท่ากันทำให้ค่าโมเมนต์เชิงมุมหรือ โมเมนต์แม่เหล็กมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้เฉพาะในกรณีที่มีอะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่หรือ Unpaired Electron ในชั้นพลังงานย่อย (ยงยุทธ เหล่าศิริถาวร และคณะ, 2552)

แมกนีไทต์จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางแม่เหล็กในกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) คือมีทิศทางการสปินของอิเล็กตรอนในโครงสร้างอะตอมแบบทรงแปดหน้า และทรงสี่หน้าตรงข้ามกัน (ภาพประกอบ 1-2) ในส่วนของ Fe^{3+} จะมีการสปินของอิเล็กตรอนทั้งในทรงสี่หน้า และในทรงแปดหน้าอย่างละครึ่งในส่วนของ Fe^{2+} จะมีการสปินของอิเล็กตรอนในทรงแปดหน้าเพียงอย่างเดียวทำให้ค่าของโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิไม่เท่ากับศูนย์แมกนีไทต์จึงมีสมบัติทางแม่เหล็กโดยบริเวณที่มีโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมหันไปในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่า โดเมนแม่เหล็ก (Magnetic domain) ซึ่งสารที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กจะมีโดเมนแม่เหล็กหลายโดเมนรวมอยู่ด้วยกัน โดยมีกำแพงโดเมน (Domain wall) คั่นระหว่างแต่ละโดเมน ดังนั้นเมื่ออนุภาคเฟอร์โรแมกเนติกมีขนาดเล็กมากพอก็จะทำให้กำแพงโดเมนมีค่าพลังงานไม่มั่นคง ส่งผลให้ทั้งอนุภาคเสมือนเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (Single magnetic domain)



ภาพประกอบ 1-3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กจากภายนอกกับค่าการตอบสนองต่อแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กที่แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก (Dunlop, D. J. and Ö. Özdemir, 1997)

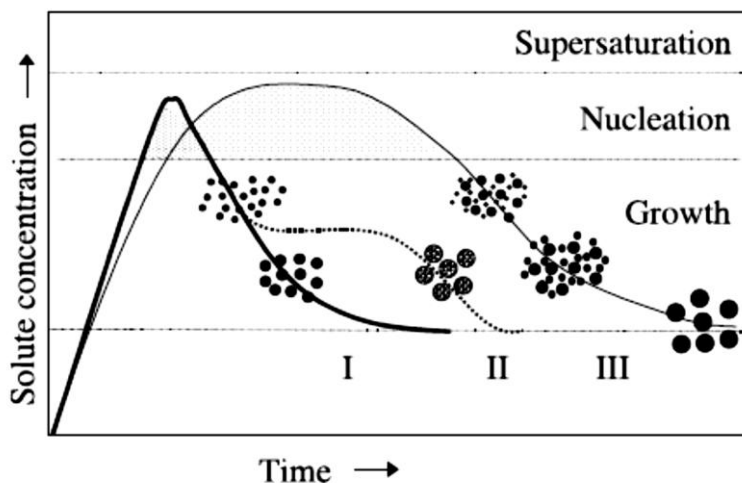
และเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงจนถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่งจะทำให้โดเมนแม่เหล็กเดี่ยวมีความไม่เสถียรเกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่เรียกว่าพฤติกรรมแม่เหล็กพาราแมกเนติก (Superparamagnetic)

behavior) คือเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอกกระทำโมเมนต์แม่เหล็กภายในของอนุภาคจะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มทำให้วัสดุไม่มีสภาพความเป็นแม่เหล็กตกค้าง และเมื่อมีสนามแม่เหล็กจากภายนอกกระทำโมเมนต์แม่เหล็กภายในของแต่ละอนุภาคจะมีการหมุน และจัดเรียงตัวใหม่ตามทิศของสนามแม่เหล็กจากภายนอก (Dunlop, D. J. and Ö. Özdemir, 1997; Liang, S., 2005) การจัดวางตัวของโมเมนต์แม่เหล็กจะขึ้นอยู่กับความแรงของสนามแม่เหล็กจากภายนอก และเมื่อนำสนามแม่เหล็กจากภายนอกออกโมเมนต์แม่เหล็กจะกลับมาจัดเรียงตัวแบบสุ่มได้อีกครั้ง เมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความแรงของสนามแม่เหล็กจากภายนอกกับค่าแมกเนไทเซชัน (Magnetization, M) จะมีลักษณะดังภาพประกอบ 1-3 วัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็กพาราอิมจะต่างจากวัสดุพาราแมกเนติก (Paramagnetic) คือวัสดุในกลุ่มนี้จะมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic Susceptibility) สูง และสามารถหาค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว (Saturation Magnetization; Ms) ได้

1.2.3 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ในสภาวะสารละลาย

กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ในสภาวะสารละลายนั้นจะมีกระบวนการสำคัญที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดอนุภาค 3 แบบ ดังแสดงในภาพประกอบ 1-4 แบบที่หนึ่งแสดงในเส้นโค้งที่ I คืออนุภาคมีการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) เกิดเป็นนิวเคลียสขนาดใกล้เคียงกัน และเกิดการเพิ่มขนาด (Growth) ที่สม่ำเสมอด้วยกระบวนการแพร่ แบบที่สองแสดงในเส้นโค้งที่ II อนุภาคจะมีการเกิดนิวเคลียสผลึกเช่นเดียวกับแบบที่หนึ่ง แต่อนุภาคจะมีการเพิ่มขนาดด้วยกระบวนการรวมตัวกันของอนุภาคเริ่มต้น และแบบที่สามแสดงในเส้นโค้งที่ III อนุภาคจะมีการเกิดนิวเคลียสผลึกเป็นนิวเคลียสที่มีขนาดแตกต่างกัน และเกิดการเพิ่มขนาดด้วยกระบวนการรวมตัวของอนุภาคเริ่มต้นที่มีขนาดแตกต่างกันทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดไม่สม่ำเสมอ (Polydisperse) (Tartaj, P. *et al.*, 2003)

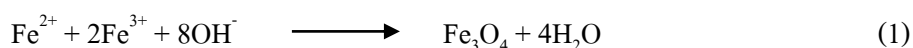
โดยกระบวนการเกิดของอนุภาคจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากเกินไประดับวิกฤตค่าหนึ่งของสารละลายอิ่มตัว (Supersaturation) กระบวนการเกิดอนุภาคทั้ง 3 กระบวนการดังกล่าวมาแล้วข้างต้น ได้ถูกนำมาใช้เพื่อการสังเคราะห์อนุภาคโลหะออกไซด์ในสภาวะสารละลาย เช่น กระบวนการตกตะกอนร่วม กระบวนการแตกสลายโดยใช้อุณหภูมิสูง และกระบวนการไมโครอิมัลชัน เป็นต้น



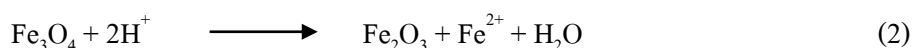
ภาพประกอบ 1-4 กระบวนการเกิดเป็นอนุภาค (Tartaj, P. *et al.*, 2003)

1. กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

กระบวนการตกตะกอนร่วมเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนการเตรียมอนุภาคที่สะดวก และประหยัดค่าใช้จ่าย ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์อนุภาคด้วยกระบวนการนี้ เช่น อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่เกิดจากการผสมระหว่างสารประกอบเกลือเฟอร์รัส (Fe^{2+}) และเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ที่มีอัตราส่วนทางเคมีเป็น 1 : 2 ในตัวกลางที่เป็นของเหลวซึ่งมีสมการเคมีของการเกิดอนุภาคดังแสดงในสมการที่ 1 (Gupta, A. K. and M. Gupta, 2005; Hosono, T. *et al.*, 2009; Sahoo, Y. *et al.*, 2005; Wu, S. *et al.*, 2011; นุชรีย์ ชมเชย และคณะ, 2552)



ตามกระบวนการทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) ของปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดอนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) โดย pH ที่เหมาะสมของสารละลายควรอยู่ในช่วง 8 – 14 ภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (Jolivet, J.-P. *et al.*, 2004) อย่างไรก็ตามอนุภาคแมกนีไทต์สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายในสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจนจะเกิดเป็นอนุภาคแมกนีไทต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ได้ (Kim, D. K. *et al.*, 2003) ดังแสดงในสมการที่ 2



ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถเตรียมอนุภาคนาโนได้ในปริมาณมาก โดยใช้เวลาน้อยแต่มีข้อจำกัดคือควบคุมการกระจายขนาดของอนุภาคได้ยาก เนื่องจากต้องอาศัยเพียงปัจจัย

ทางจลศาสตร์ (Kinetics) เท่านั้นที่จะใช้ในการควบคุมการขยายตัวของผลึก ในกระบวนการตกตะกอนร่วมมีกระบวนการเกิดอนุภาคที่เกี่ยวข้อง 2 กระบวนการ ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการเกิดนิวเคลียสผลึกเมื่อสารละลายถึงสภาวะอิ่มตัวจากนั้นนิวเคลียสจะค่อย ๆ ขยายออกอย่างช้า ๆ โดยกระบวนการแพร่ของตัวถูกละลายไปยังบริเวณพื้นผิวของผลึก ขนาดและรูปร่างของอนุภาคสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความเป็นกรด-เบสของสารละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ธรรมชาติของเกลือ (เปอร์คลอเรต คลอไรด์ ซัลเฟต หรือ ไนเตรต) และอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่าง Fe^{2+}/Fe^{3+} (Mohapatra, M. and S. Anand, 2010) เป็นต้น

2. กระบวนการแตกสลายตัวที่อุณหภูมิสูง (High-temperature decomposition)

กระบวนการนี้จะใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะอินทรีย์ (Organometallic) ทำปฏิกิริยากับสารประกอบโลหะประเภทอะซิติลอะซิโตน (Acetylacetonate) (ตัวอย่างเช่น Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) (Lu, A. H. *et al.*, 2007; Mohapatra, M. and S. Anand, 2010) จากนั้นจะเติมสารลดแรงตึงผิว เช่น กรดโอเลอิก เฮกเซนไอโซพรีน เป็นต้น สารตั้งต้นเหล่านี้จะถูกนำมาทำให้อุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้ Organometallic แตกตัว ซึ่งจะใช้อุณหภูมิประมาณ 200 – 340 °C ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้จะใช้อุณหภูมิสูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (Lu, A. H. *et al.*, 2007) ขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของอนุภาคขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น เวลา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ทำปฏิกิริยา ธรรมชาติของตัวทำละลาย สารตั้งต้นเกลือ และความแข็งแรงของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับพื้นผิวของอนุภาค เป็นต้น

อนุภาคที่เตรียมด้วยวิธีนี้จะมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เนื่องจากเป็นอนุภาคถูกเคลือบด้วยกรดโอเลอิกซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แต่ขนาดอนุภาคที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีการกระจายขนาดของอนุภาค (Size distribution) ที่แคบกว่ากระบวนการตกตะกอนร่วม

3. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

กระบวนการไมโครอิมัลชันเป็นกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคที่ใช้ตัวทำปฏิกิริยาคลายคลึงกับกระบวนการตกตะกอนร่วม แต่จะใช้สารตั้งต้นในปริมาณที่มากกว่ากระบวนการตกตะกอนร่วม และกระบวนการนี้จะสังเคราะห์ในสารละลายที่เป็นของเหลว 2 ชนิด ที่ไม่ผสมกัน เช่น น้ำและน้ำมัน จากนั้นจะเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เพื่อทำให้เกิดไมเซลล์ (Micelle)

ขนาดประมาณ 1 – 50 นาโนเมตร ระหว่างตัวกลางทั้งสองชนิด (Lu, A. H. *et al.*, 2007; Tartaj, P. *et al.*, 2005) เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวมีทั้งส่วนที่แสดงความชอบน้ำ (Hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวจะมีการจัดเรียงตัวเป็น โครงสร้างได้ 3 แบบ คือ แบบทรงกลม (Sphere) แบบทรงกระบอก (Cylinder) หรือ แบบสองชั้น (Bilayer) ดังนั้นเมื่อสารตั้งต้นทั้งสองชนิดทำปฏิกิริยากันภายในไมเซลล์ขนาดเล็กก็จะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กตามไปด้วย (Mohapatra, M. and S. Anand, 2010) สำหรับการควบคุมปริมาณของน้ำมันจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายซึ่งสารบางชนิดสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาครวมถึงขนาดของอนุภาคด้วย กระบวนการนี้สามารถทำได้ง่ายแต่ขนาดอนุภาคที่ได้จะควบคุมได้ยาก

โดยทั่วไปอนุภาคเหล็กออกไซด์บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ขึ้นเมื่อทิ้งไว้จะมีแนวโน้มจับตัวกันเป็นก้อนรวมกลุ่มเป็นตะกอนขนาดใหญ่ (Aggregation) ความเสถียรของอนุภาคในสภาวะสมดุลเกิดขึ้นได้เนื่องจากแรงดึงดูด (Attractive) และแรงที่ผลักกัน (Repulsive) ระหว่างอนุภาค สำหรับอนุภาคแม่เหล็กจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคประกอบด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแบบอ่อน ๆ แรงผลักรังจันจากประจุไฟฟ้า (Electrostatic repulsive) เป็นแรงที่เกิดจากประจุล้อมรอบอนุภาคซึ่งอาจจะเกิดจากการเติมเกลือลงไปในการแขวนลอยนั้น แรงแม่เหล็กคู่ควบ (Magnetic dipolar) เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างสองอนุภาคซึ่งแรงกระทำนี้จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดอันตรกิริยาที่ไม่ขึ้นกับทิศทางระหว่างอนุภาค และแรงผลักรังจันของหมู่เกาะ (Steric repulsion) ซึ่งเกิดจากโมเลกุลที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของอนุภาค ดังนั้นการทำให้อนุภาคเกิดการเสถียร และสามารถกระจายในน้ำได้จะใช้การเพิ่มแรงผลักรังจันของหมู่เกาะโดยการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ เช่น เด็กซ์ทราน หรือ พอลิไวนิล การเคลือบด้วยวัสดุอินทรีย์ เช่น ซิลิกา หรือ ทอง การเคลือบด้วยวัสดุอินทรีย์ เช่น หมู่คาร์บอกซิล หมู่ฟอสเฟต และเคลือบด้วยโมเลกุลทางชีววิทยา เช่น ลิโมนโซม หรือ เปปไทด์ เป็นต้น (Lu, A. H. *et al.*, 2007; Tomitaka, A. *et al.*, 2011)

1.2.4 กระบวนการเกิดความร้อนของอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน (Heating processes)

การเกิดความร้อนของอนุภาคเหล็กออกไซด์เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กสลับ (Alternating magnetic field) จะเกิดจากการสูญเสียสภาพแม่เหล็กซึ่งเป็นผลมาจากการกลับทิศของอนุภาค โดยอนุภาคเหล็กออกไซด์ซึ่งเกิดจากการก่อตัวของโมเลกุลแม่เหล็กขนาดเล็กมากทำให้ความสูงของกำแพงพลังงาน หรือ Energy barrier มีค่าน้อยกว่าพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อม เป็นผลให้ทิศทางของสปินแม่เหล็กมีความผันผวนในลักษณะเดียวกับลักษณะของแม่เหล็กพาราจะ

เรียกสภาพนี้ว่า สภาพแม่เหล็กพาราแมกเนติก (Superparamagnetic effect) ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้นสามารถจะประมาณค่า Energy barrier และพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมได้ดังสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$E_{\text{barrier}} \cong KV \quad (1)$$

$$E_{\text{thermal}} = k_b T \quad (2)$$

เมื่อ	E_{barrier}	คือความสูงของกำแพงพลังงาน หรือ Energy barrier
	K	คือ anisotropy constant
	V	คือปริมาตรของอนุภาค
	E_{thermal}	คือพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อม
	k_b	คือค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์
	T	คืออุณหภูมิ (K)

เมื่อสปีนแม่เหล็กมีการกลับทิศจะทำให้เกิดการหน่วงของค่าเวลาผ่อนคลาย หรือ Relaxation time (Fannin, P. C., 1991; Fannin, P. C. and S. W. Charles, 1989) ซึ่งประกอบด้วยเวลาผ่อนคลายนี้ล หรือ Néel relaxation time เกิดขึ้นเนื่องจากผลกระทบของพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมทำให้ทิศสปีนแม่เหล็กมีความผันผวน คือ

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp(KV/k_b T)}{\sqrt{KV/k_b T}} \quad , \quad KV/k_b T > 2 \quad (3)$$

หรือ

$$\tau_N = \tau_0 \exp \frac{KV}{k_b T} \quad , \quad KV/k_b T \ll 1 \quad (4)$$

เมื่อ	τ_N	คือ Néel relaxation time
	τ_0	คือมีค่าประมาณ 10^{-9} วินาที

และเวลาผ่อนคลายแบบบราวเนียน หรือ Brownian relaxation time เกิดขึ้น เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคทำให้อนุภาคเกิดการหมุน Brownian relaxation time ที่เกิดขึ้นจะไม่ขึ้นกับพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กแต่จะขึ้นกับพารามิเตอร์ต่าง ๆ เช่น ความหนืด (Viscosity; η) และปริมาตรที่เคลื่อนที่ของอนุภาค (Hydrodynamic volume; V_H) เช่น เมื่ออนุภาคแม่เหล็กที่มีการปรับปรุงพื้นผิวให้ติดกับแอนติบอดี-แอนติเจน (Antibody-antigen) หรือประกอบด้วย DNA ซึ่งค่านี้จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า Brownian relaxation time (Mamiya, H. and B. Jeyadevan, 2011) นั่นคือ

$$\tau_B = \frac{3V_H\eta(0.8+0.2k)}{k_B T} \quad (5)$$

เมื่อ τ_B คือ Brownian relaxation time
 k คือค่า shape factor ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามรูปร่างของอนุภาค

ดังนั้นเมื่อต้องการคำนวณค่า Relaxation time ของอนุภาคจะคำนวณได้จากค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิผลของอนุภาค (Effective relaxation time; τ_{eff}) นั่นคือ

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (6)$$

ถ้านำค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิผลของอนุภาคมาพิจารณาพบว่าเมื่อ $\tau_N \gg \tau_B$ จะได้ว่าค่า $\tau_{eff} \cong \tau_B$ ในทางตรงกันข้ามถ้า $\tau_N \ll \tau_B$ จะได้ว่าค่า $\tau_{eff} \cong \tau_N$ และจุดวิกฤตจะเกิดเมื่อค่า $\tau_B = \tau_N$

จากกฎข้อที่ 1 ของเทอร์โมไดนามิกส์พลังงานภายในของระบบที่มีค่าเท่ากับความร้อนที่เพิ่มให้กับระบบลดด้วยงานที่กระทำโดยระบบนั้นคือ

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (7)$$

เมื่อ U คือพลังงานภายในระบบ
 Q คือความร้อนที่เพิ่มขึ้น
 W คืองานที่กระทำโดยระบบของแม่เหล็ก

ในกรณีที่ระบบมีผนังแบบ adiabatic คือผนังระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงาน และมวลสารกับสิ่งแวดล้อมจะมีค่า $\delta Q = 0$ และงานที่กระทำโดยระบบของแม่เหล็กคือ $\delta W = H \cdot dB$ (Hergt, R. *et al.*, 2008; Krishnan, K. M., 2010; Laurent, S. *et al.*, 2011; Rosensweig, R. E., 2002) ดังนั้น

$$dU = H \cdot dB \quad (8)$$

เมื่อ H คือความเข้มสนามแม่เหล็ก (A/m)
 B คือสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ (T)

จาก
$$B = \mu_0(H + M) \quad (9)$$

เมื่อ M คือ สภาพแม่เหล็ก (A/m)
 μ_0 คือ ค่าสภาพให้ซึมผ่านได้เชิงแม่เหล็กของสุญญากาศ (Permeability of free space)
 มีค่าเท่ากับ $4\pi \times 10^{-7}$ (T.m/A)

ดังนั้นเมื่อนำสมการที่ 9 ไปแทนในสมการที่ 8 แล้วทำการ Cyclic integral จะได้

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH \quad (10)$$

เมื่อให้สนามแม่เหล็กสลับกับอนุภาคเหล็กออกไซด์จะทำให้สปินแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์เกิดการกลับทิศเนื่องจากสนาม (Reversal time) มีค่าน้อยกว่าค่าเวลาผ่อนคลายของอนุภาค ΔU จะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของงานที่กระทำโดยระบบของแม่เหล็กเป็นพลังงานภายในทำให้สนามแม่เหล็ก (H) มีเฟสนำแมกนีไทเซชัน (M) และสามารถเขียนค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (χ) ในรูปของจำนวนเชิงซ้อนได้เป็น

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (11)$$

เมื่อ
$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{1+(\omega\tau)^2} \quad (12)$$

และ
$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (13)$$

เมื่อสนามแม่เหล็กที่ใส่คือ

$$H(t) = H_0 \cos \omega t = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}] \quad (14)$$

จะได้สภาพแม่เหล็กเป็น

$$M(t) = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}] = H_0 (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (15)$$

ดังนั้นเมื่อนำสมการที่ 14 และ 15 ไปแทนในสมการที่ 10 จะได้

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega t \, dt \quad (16)$$

สำหรับอนุภาคแม่เหล็กพาราแมกเนติกที่มีการกระจายขนาดอย่างสม่ำเสมอจะให้ค่าความสูญเสียความร้อนจำเพาะ (Specific loss power ; SLP) ดังสมการ

$$P = f \Delta U = \pi \mu_0 \chi'' f H_0^2 \quad (17)$$

ซึ่งเป็นผลจากส่วนจินตภาพ (Imaginary part) ของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (χ'') อย่างไรก็ตามกรณีที่อนุภาคแม่เหล็กพาราแมกเนติกที่มีการกระจายขนาดอย่างไม่สม่ำเสมอสามารถเขียนการกระจายตัวแบบ Lognormal ได้เป็น

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left(\frac{-\left(\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (18)$$

เมื่อ R คือรัศมีของอนุภาค (m)
 R_0 คือค่ามัธยฐานของรัศมีของอนุภาค (m)
 σ คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ $\ln R$

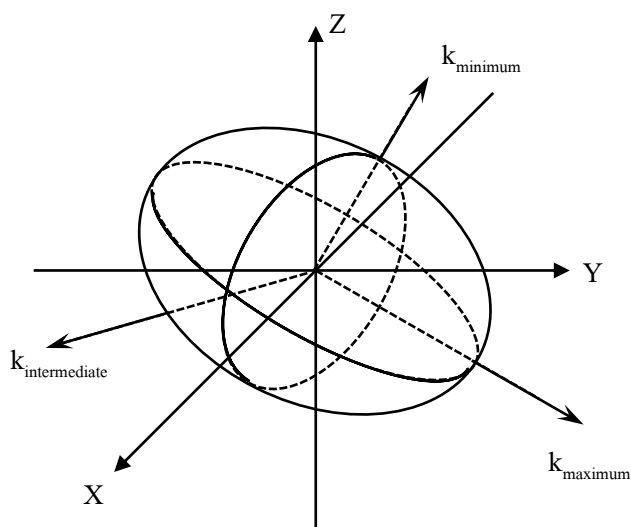
ดังนั้นจะได้ปริมาณอัตราการปล่อยความร้อนจากอนุภาคแม่เหล็กพาราแมกเนติกที่มี การกระจายขนาดอย่างไม่สม่ำเสมอคือ

$$\bar{P} = \int_0^\infty P g(R) dR \quad (19)$$

จากการพิจารณาค่าความสูญเสียความร้อนจำเพาะ (Specific loss power; SLP) ของอนุภาคแม่เหล็กพาราแมกเนติกจะขึ้นกับขนาด ความถี่ และการกระจายขนาดของอนุภาค ถ้า อนุภาคมีการกระจายขนาดของอนุภาคแคบจะให้ค่าความสูญเสียความร้อนจำเพาะสูงกว่าอนุภาคที่ มีการกระจายขนาดของอนุภาคกว้าง

1.2.5 สภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Anisotropy of Magnetic Susceptibility; AMS)

การไม่เท่ากันในแต่ละทิศทางของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะขึ้นอยู่กับหลาย สาเหตุ เช่น ธรรมชาติของ โครงสร้างผลึกแม่เหล็ก (Magnetocrystalline) ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งของสาร แม่เหล็ก เกิดจากสภาพเบี่ยงเบนไปจากทรงกลมของรูปร่างอนุภาค (Shape anisotropy) หรือเกิดจาก การวางตัวของอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจจะมีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปใน ลักษณะของทรงกลมรี (Ellipsoid) โดยขนาด และทิศทางที่ต่างกันของสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กนี้ สามารถที่จะอธิบายได้โดยการใช้แบบจำลองรูปทรงกลมรีดังภาพประกอบ 1-5



ภาพประกอบ 1-5 แบบจำลองสภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

แบบจำลองนี้จะประกอบด้วยค่าสภาพรับไว้ได้ใน 3 ทิศทาง คือค่าสภาพรับไว้ได้ที่มีค่ามากที่สุด (k_{\max}) ค่าสภาพรับไว้ได้ที่มีค่าปานกลาง (k_{ml}) และค่าสภาพรับไว้ได้ที่มีค่าน้อยที่สุด (k_{\min}) ซึ่งจะเป็นค่า k_1 , k_2 และ k_3 ตามลำดับ

ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะขึ้นอยู่กับแมกนีไทเซชันเหนี่ยวนำ (Induced magnetization) ขนาด และทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย Second-order tensor แสดงดังสมการที่ 20 (Winkler, A. *et al.*, 1997)

$$\vec{j} = \underline{\underline{k}} \vec{H} = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (20)$$

เมื่อ \vec{j} คือแมกนีไทเซชันเหนี่ยวนำ (Induced magnetization)
 \vec{H} คือสนามแม่เหล็กภายนอก (External magnetic field)
 $\underline{\underline{k}}$ คือเทนเซอร์ของสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility tensor)

สำหรับค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการพิจารณาความเป็น AMS ของอนุภาค โดยทั่วไปจะประกอบด้วยพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ Foliation (F), Lineation (L), Anisotropy Degree (P), Shape factor (T), Eccentricity of the ellipsoid (E) และ Corrected anisotropy Degree (P) ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้ (Jelinek, V., 1981; Tarling, D. and F. Hrouda, 1993; Winkler, A. *et al.*, 1997)

$$F = \frac{k_2}{k_3} \quad (21)$$

$$L = \frac{k_1}{k_2} \quad (22)$$

$$P = \frac{k_1}{k_3} \quad (23)$$

$$T = \frac{(2\eta_2 - \eta_1 - \eta_3)}{\eta_1 - \eta_3} \quad (24)$$

หรือ
$$T = \frac{(\ln F - \ln L)}{(\ln F + \ln L)} \quad (25)$$

$$E = \frac{F}{L} \quad (26)$$

$$P_j = \exp\sqrt{\{2[(\eta_1 - \eta_m)^2 + (\eta_2 - \eta_m)^2 + (\eta_3 - \eta_m)^2]\}} \quad (27)$$

เมื่อ $\eta_1 = \ln k_1 \quad ; \quad \eta_2 = \ln k_2 \quad ; \quad \eta_3 = \ln k_3$

$$\eta_m = \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3}$$

ถ้า $T > 0$ หรือ $E > 1$ แสดงว่าสภาพ AMS จะมีลักษณะเป็นทรงรีแบบแบนขั้ว (Oblate shape or plate-like ellipsoid)

$T < 0$ หรือ $E < 1$ แสดงว่าสภาพ AMS จะมีลักษณะเป็นทรงรีแบบยาวรี (Prolate shape or rod-like ellipsoid) (Jelinek, V., 1981; Tarling, D. and F. Hrouda, 1993)

1.3 วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้อง และมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์อนุภาคเพื่อให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งทางกายภาพ และทางแม่เหล็กเพื่อนำมาคำนวณพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ การนำมาประยุกต์ใช้งานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย โดยงานวิจัยนี้จะมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาแบ่งเป็น 2 แนวทาง ได้แก่

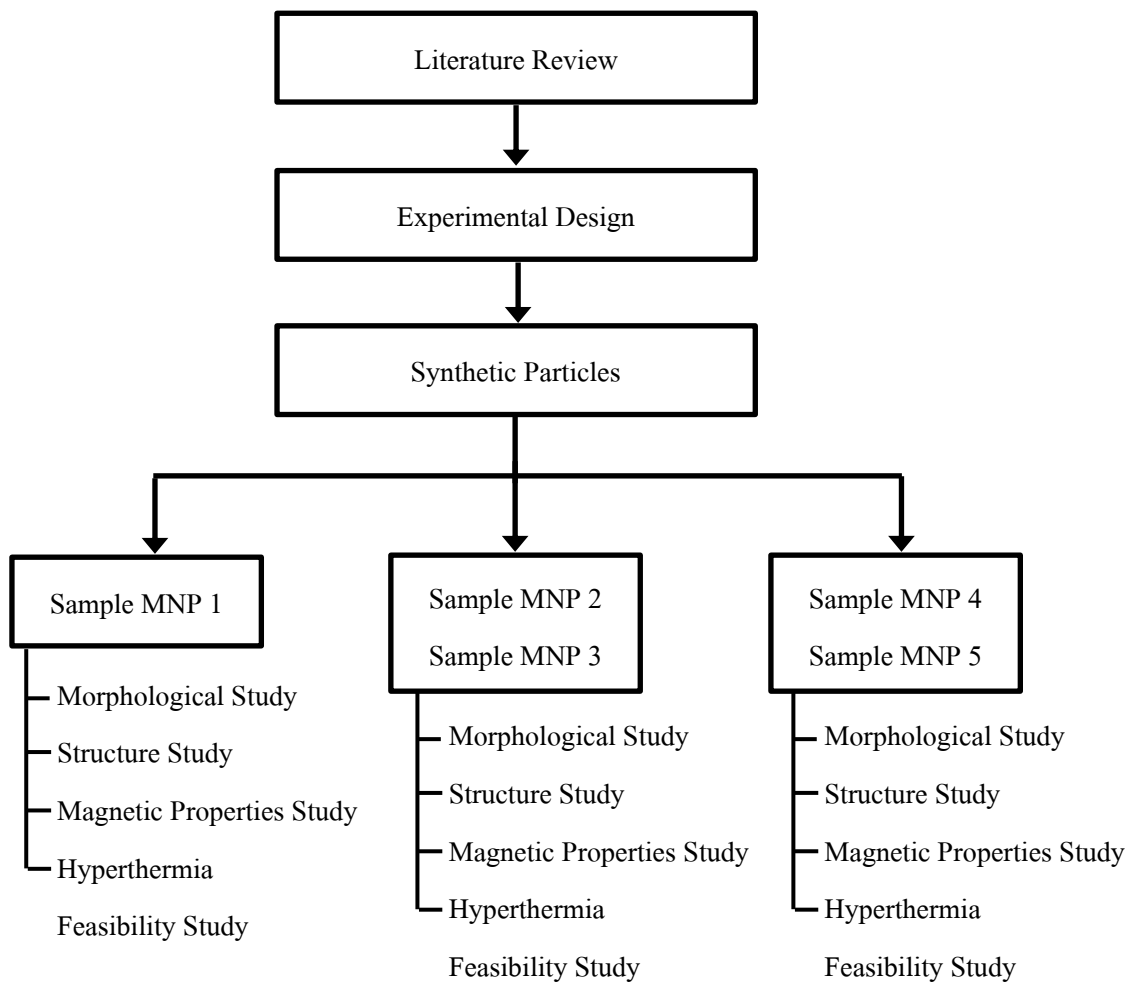
- 1) ศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนแมกนีไทต์ด้วยปฏิกิริยาตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องให้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นลักษณะที่เปลี่ยนแปลงจากอนุภาคทรงกลม

- 2) ศึกษาสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น เช่น สมบัติความเป็นแม่เหล็ก ขนาด และโครงสร้างของอนุภาค พร้อมกับคำนวณหาพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ การนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้จะแบ่งเป็นออกเป็นสองส่วนที่สำคัญ คือส่วนการสังเคราะห์อนุภาค และส่วนของการศึกษาสมบัติของอนุภาค โดยมีขั้นตอนการดำเนินการวิจัยดังนี้



ภาพประกอบ 2-1 ขั้นตอนการดำเนินการศึกษาวิจัยโดยสรุป

2.1 วัสดุอุปกรณ์

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

2.1.1 วัสดุและอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค

สารเคมี

- 1) เพอร์ริคคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Iron (III) chloride hexahydrate : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 % ยี่ห้อ Ridel-deHaën
- 2) เพอร์ริคคลอไรด์เตตระไฮเดรต (Iron (II) chloride tetrahydrate : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 % ยี่ห้อ BDH PROLABO
- 3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) ความบริสุทธิ์ 97 % ยี่ห้อ Lab-Scan

อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) เครื่องชั่งทศนิยม 3 และ 4 ตำแหน่ง รุ่น PL303 และ รุ่น AB204S ตามลำดับ ยี่ห้อ Mettler
- 2) น้ำกลั่น (Distilled Water)
- 3) ชุดจับ-ยึดอุปกรณ์ (Stand Clamp)
- 4) เครื่องกวนผสมสาร
- 5) เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (pH-Meter) รุ่น 713 ยี่ห้อ Metrohm
- 6) กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42
- 7) กระดาษกรองใยแก้ว Whatman GF-F
- 8) กรวยกรองบุคเนอร์ (Buchner funnel)
- 9) ถ้วยกรอง (Gooch crucible)
- 10) ชุดกรอง (Suction Pump)
- 11) ตู้อบความร้อน (Drying oven) รุ่น 200 ยี่ห้อ Memmert
- 12) ครกบดสารทำด้วยอะลูมินา
- 13) เครื่องจ่ายไฟกระแสตรง (DC power supply) ยี่ห้อ GW instek รุ่น GPR 1810HD ประเทศไต้หวัน

- 14) เครื่องจ่ายไฟ (Power supply) รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO
- 15) เครื่อง Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO
- 16) อุปกรณ์ที่จำเป็นอื่น ๆ เช่น ซ้อนตักสาร กระจายขั้วสาร ปีกเกอร์ ครอบดวง ครอบกัลลิยา ขวดวัดปริมาตร แท่งแก้วคน เป็นต้น

2.1.2 วัสดุอุปกรณ์สำหรับการศึกษาสมบัติของอนุภาค

ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง

- 1) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (Powder X-Ray Diffractometer : XRD) รุ่น D/Max-RA ยี่ห้อ Rigaku ประเทศญี่ปุ่น
- 2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy : TEM) รุ่น JEM 2010 ยี่ห้อ JEOL

ศึกษาด้านสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

- 1) ท่อน้ำพีวีซี ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร
- 2) ปูนปลาสเตอร์
- 3) หลอดดูดน้ำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร
- 4) ป้ายสติ๊กเกอร์
- 5) เทปใส
- 6) ชุดเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็ก ประกอบด้วยเครื่อง Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO Power supply รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO
- 7) เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก Spinning Specimen Magnetic Susceptibility Anisotropy รุ่น KLY-3 Kappabridge ยี่ห้อ AGICO ประเทศสาธารณรัฐเช็ก
- 8) เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) รุ่น GPR-1810HD ยี่ห้อ GW instek ประเทศไต้หวัน
- 9) เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) รุ่น 7400 ยี่ห้อ Lakeshore ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.1.3 อุปกรณ์อื่น ๆ ที่ใช้ร่วมในการวิจัย

- 1) เครื่องไมโครคอมพิวเตอร์
- 2) โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูลและแปลผลข้อมูลประกอบด้วย
 - 2.1) โปรแกรม Microsoft Excel 2010 และโปรแกรม gnuplot 4.4.2 สำหรับเขียนกราฟ และวิเคราะห์ข้อมูล
 - 2.2) โปรแกรม Susam สำหรับวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของตัวอย่าง
 - 2.3) โปรแกรม Anisoft 4.2 สำหรับวัดค่าและวิเคราะห์ข้อมูลแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของตัวอย่าง
 - 2.4) โปรแกรม ImageJ สำหรับใช้ในการวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM
 - 2.5) โปรแกรม RockMag Analyser version 1.0 ใช้สำหรับการวิเคราะห์ข้อมูลฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก

2.2 วิธีดำเนินการวิจัย

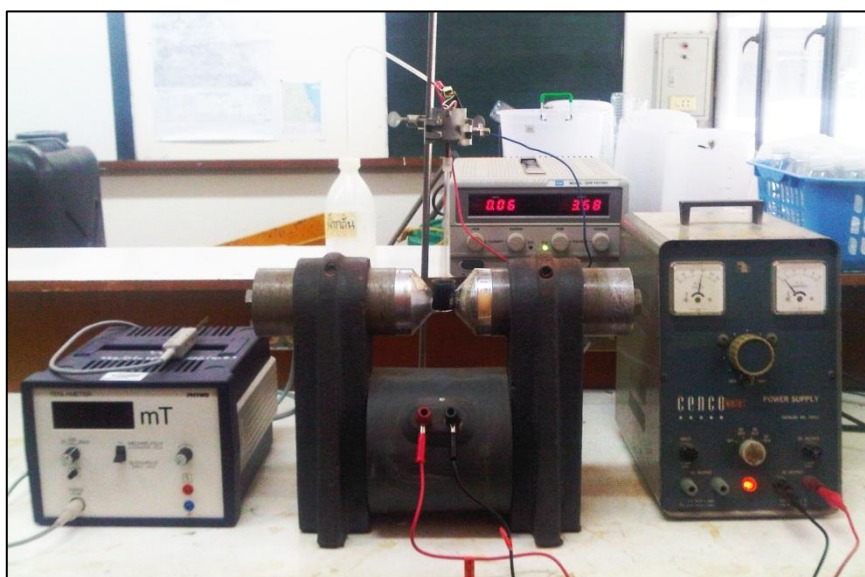
การดำเนินการวิจัยได้แบ่งออกเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาค

ในงานวิจัยนี้จะเลือกสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยการประยุกต์จากวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) ของสารละลาย Fe^{2+} กับ Fe^{3+} ด้วยอัตราส่วน $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 ซึ่งจะใช้เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) และเฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาร่วมกันในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรสารละลายเป็น 10 มิลลิลิตร ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2.5 โมลาร์ โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

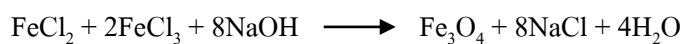
- 1) ผสมสารระหว่างสารละลายเฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) 0.0596 กรัม (0.3 มิลลิโมล) และเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.1622 กรัม (0.6 มิลลิโมล) ในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร วัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลาย

- 2) เตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ โดยชั่ง NaOH 0.1000 กรัม ปรับปริมาตรสารละลายเป็น 1 มิลลิลิตร โดยน้ำกลั่น
- 3) นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อที่ 1 วางในบริเวณควบคุมสนามแม่เหล็กด้วยเครื่อง Electromagnet ดังภาพประกอบ 2-2 ที่อุณหภูมิห้องแบ่งเป็น 5 ตัวอย่าง ดังนี้
 - ตัวอย่าง MNP 1 ไม่ให้สนามแม่เหล็ก
 - ตัวอย่าง MNP 2 ควบคุมสนามแม่เหล็กคงที่ความเข้ม 100 มิลลิเทสลา
 - ตัวอย่าง MNP 3 ควบคุมสนามแม่เหล็กคงที่ความเข้ม 200 มิลลิเทสลา
 - ตัวอย่าง MNP 4 ควบคุมสนามแม่เหล็กสลับความเข้ม 2.5 มิลลิเทสลา
 - ตัวอย่าง MNP 5 ควบคุมสนามแม่เหล็กสลับความเข้ม 4.5 มิลลิเทสลา
- 4) หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อที่ 3 ด้วยอัตราการหยด 1 มิลลิลิตรต่ออนาที คนสารละลายอย่างสม่ำเสมอด้วยมอเตอร์กวนผสมสารพร้อมวัดค่า pH ของสารละลาย
- 5) ตั้งสารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ประมาณ 30 นาที

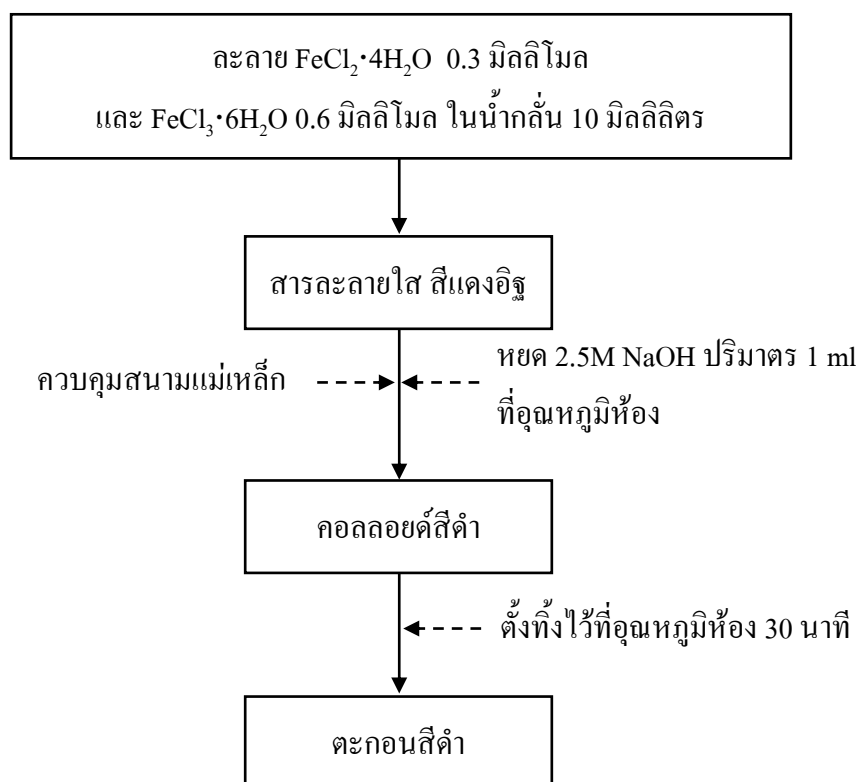


ภาพประกอบ 2-2 ชุดการตั้งเครื่องหอนุภาคและชุดควบคุมสนามแม่เหล็กประกอบด้วยเครื่อง Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO Power supply รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO

ขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วมสรุปได้ดังสมการ
ต่อไปนี



และสามารถสรุปวิธีการสังเคราะห์อนุภาคได้ดังภาพประกอบ 2-3



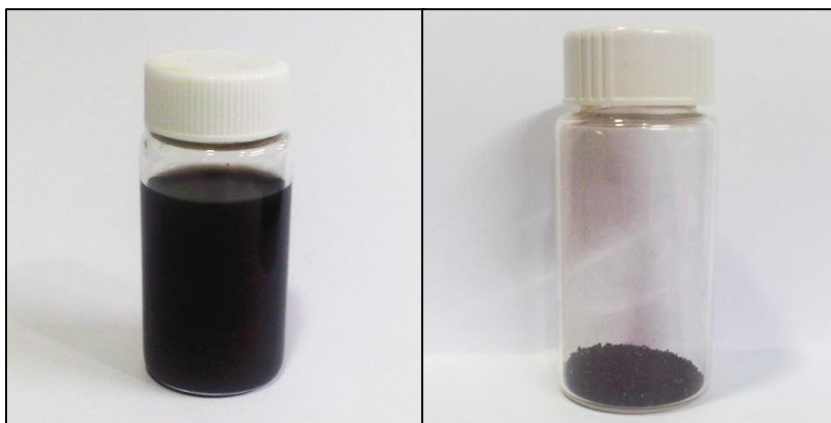
ภาพประกอบ 2-3 ขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม

2.2.2 การเตรียมตัวอย่าง ประกอบด้วย

การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง

- นำตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคซึ่งตัวอย่างที่ได้มานั้นจะมีลักษณะเป็นสารละลายที่มีตะกอนตกอยู่ด้านล่างกรองตะกอนที่ได้ด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน

2. นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักสารแห้ง
3. นำสารภายหลังจากอบมาบดให้ละเอียดเพื่อไม่ให้สารเกาะกันจะได้เป็นผงตะกอนดังภาพประกอบ 2-4 เพื่อใช้ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD และ TEM

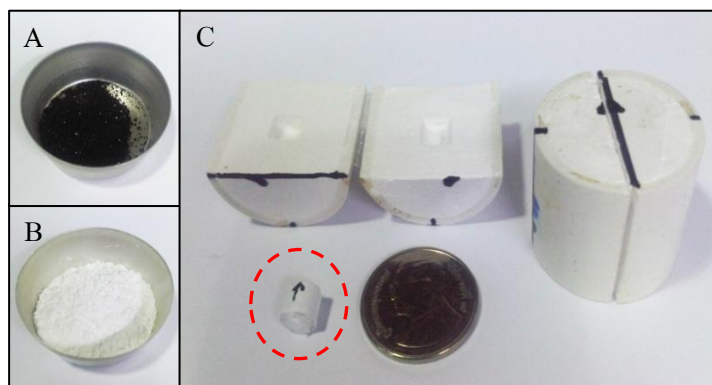


ภาพประกอบ 2-4 สารละลายที่มีตะกอนอนุภาคและผงตะกอนภายหลังจากอบ

การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาด้านสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

1. นำตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างซึ่งตัวอย่างที่ได้มานั้นจะมีลักษณะเป็นผงตะกอนตมมา 0.05 กรัม (ภาพประกอบ 2-5 A)
2. ตัดหลอดดูดน้ำซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร ยาว 0.47 เซนติเมตร
3. นำตัวอย่างที่ได้มาในข้อที่ 1 ผสมกับปูนปลาสเตอร์ (ภาพประกอบ 2-5 B) และน้ำในสัดส่วนที่พอเหมาะแล้วเทลงในหลอดดูดน้ำที่เตรียมไว้ให้เต็มนำไปวางบริเวณที่ควบคุมสนามแม่เหล็กคงที่ความเข้ม 200 มิลลิเทสลา เพื่อเหนี่ยวนำทิศทางแมกนีไทเซชันของอนุภาค (ภาพประกอบ 2-6) ในระหว่างรอให้ปูนปลาสเตอร์แข็งตัว
4. นำตัวอย่างที่แข็งตัวเรียบร้อยแล้วมาศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM
5. ท่อน้ำพีวีซีซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ยาว 2.3 เซนติเมตร ให้เท่ากับตัวอย่างมาตรฐาน ท่อน้ำพีวีซีตามด้านยาวของท่อเพื่อแบ่งท่อออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน

6. ตัดแผ่นฟอยล์เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมให้มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของท่อเล็กน้อยแล้วนำมาห่อขึ้นตัวอย่างให้แนบสนิทกับขึ้นตัวอย่างพอดี นำแผ่นฟอยล์ที่ห่อขึ้นตัวอย่างแล้วมาถักันระหว่างท่อพลาสติกทั้งสองส่วนให้ขึ้นตัวอย่างอยู่ระหว่างกลาง
7. ผสมปูนปลาสเตอร์ กับน้ำแล้วเทลงในท่อพลาสติกทั้งสองด้านจนเต็มแผ่นฟอยล์จะเป็นตัวแบ่งให้ปูนปลาสเตอร์ แยกเป็นสองด้านตั้งทิ้งไว้ให้ปูนปลาสเตอร์ แห้งนำแผ่นฟอยล์ออกจะได้แบบสำหรับใส่ตัวอย่างเพื่อวัดค่าแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (ภาพประกอบ 2-5 C)



ภาพประกอบ 2-5 การเตรียมตัวอย่างและแบบสำหรับใส่ตัวอย่างเพื่อใช้ในการวัดสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กด้วยเครื่อง VSM และเพื่อวัดค่าแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 2-6 ชุดเห็นยวนำอำนาจแม่เหล็ก Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO Power supply รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO

2.2.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง

2.2.3.1 สี และสถานะของสาร

สี และลักษณะของอนุภาคจะใช้การวิเคราะห์โดยการสังเกต

2.2.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะและขนาดของอนุภาค



ภาพประกอบ 2-7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่าง และขนาดของอนุภาคจะใช้วิธีการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy : TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีความแยกชัดของ lattice image ในระดับ 0.14 นาโนเมตร ความต่างศักย์ไฟฟ้าเร่งอิเล็กตรอนสูงที่สุดเท่ากับ 200 กิโลโวลต์ โดยงานวิจัยในครั้งนี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2-7) เพื่อให้ทราบผลทางสัณฐานวิทยา

ของแต่ละอนุภาค หลักการทำงานของเครื่อง TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อนำมาใช้ในระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้ผ่าน Condenser lens เพื่อรวมแสงให้ตกกระทบมายังตัวอย่างที่เป็นแผ่นบาง ๆ ถ้าอิเล็กตรอนจะผ่านตัวอย่างไปยัง Objective lens และ Intermediate lens ซึ่งทำหน้าที่ในการขยายภาพ จากนั้นภาพจะถูกขยายต่อโดย Projector lens และฉายภาพขยายลงบนฉากเรืองแสง (Screen) หรือแผ่นฟิล์ม เครื่อง TEM จะเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่างที่ต้องการศึกษา และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น

2.2.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของอนุภาค

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (Powder X-Ray Diffractometer : XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips ประเทศญี่ปุ่น และใช้เป้าทองแดง ($\text{Cu, K}\alpha_1$) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ให้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 1.5405 อังสตรอม ใช้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทด และเป้าทองแดงในการกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 50 กิโลโวลต์ ใช้กระแสเท่ากับ 300 มิลลิแอมแปร์ โดยทำการวัดมุม 2θ ในช่วง 15 – 80 องศา ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่างคือ θ เท่ากับ 0.02 องศา โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2-8) เพื่อให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray spectra) ของอนุภาค หลักการทำงานของเครื่อง XRD จะประกอบด้วยรังสีเอกซ์ที่ถูกสร้างขึ้นภายในหลอดสุญญากาศโดยให้กระแสไฟฟ้ากับเส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้น และก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้หว้งในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมา รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (Detector)



ภาพประกอบ 2-8 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ภาพประกอบ 2-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL) ตั้งอยู่ที่ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

การวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างผลึกของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy : TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่สามารถหมุนเอียงชิ้นงานเพื่อศึกษาแบบรูปการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนได้ในช่วงกว้างถึง 80 องศา ขนาดของลำอิเล็กตรอนสามารถปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 1.5 – 35 นาโนเมตร และปรับเปลี่ยนมุมสอบ (Convergent angle) ได้ในช่วง 1.5 – 20 mrad ติดตั้งพร้อม กับ Energy-dispersive X-ray microanalyser สำหรับวิเคราะห์ส่วนประกอบเคมีในระดับจุลภาค โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.) จังหวัดเชียงใหม่ (ภาพประกอบ 2-9) เพื่อให้เห็นถึง Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern ของอนุภาค

2.2.3.4 การวิเคราะห์สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 2-10 เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กโดยใช้เครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer : VSM) ที่อาศัยหลักการเหนี่ยวนำทางแม่เหล็กซึ่งสารตัวอย่างที่ถูกแมกนีโตซ์จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่านขดลวดด้วยวิธีการสั่นตัวอย่างในบริเวณใกล้ ๆ กับขดลวดตรวจวัดเพื่อทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้จะแสดง

ในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) กับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (Applied field) โดยงานวิจัยในครั้งนี้จะควบคุมค่าสนามแม่เหล็กภายนอกให้กับสารตัวอย่างสูงสุดที่ $H = \pm 8$ กิโลเกาส์ ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง และในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง VSM ที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (ภาพประกอบ 2-10)

2.2.3.5 การวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

การวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility) ของอนุภาคตัวอย่างด้วยเครื่อง Spinning Specimen Magnetic Susceptibility Anisotropy Meter รุ่น KLY-3S Kappabridge ผลิตโดยบริษัท AGICO INC ประเทศสาธารณรัฐเช็ก



ภาพประกอบ 2-11 เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge

มีความไวในระดับ 10^{-8} SI ความถูกต้อง $\pm 3\%$ ตัวเครื่องใช้ความถี่ 875 เฮิรตซ์ เครื่องมือจะประกอบด้วยตัวเครื่อง อุปกรณ์ตัวจ่ายพลังงานไฟฟ้าให้กับเครื่องวัด และส่วนที่เป็นภาชนะสำหรับวางตัวอย่างที่ใช้ในการวัด (Holder) เพื่อทำการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กอาศัยหลักการวัดด้วยระบบวงจรบริดจ์เชื่อมต่อกับเครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลโดยใช้โปรแกรม SUSAM โดยขึ้นตัวอย่างบรรจุใน Holder ที่ทำขึ้นให้มีขนาดพอดีกับอุปกรณ์สำหรับวัด ในงานวิจัย

นี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2-11)

2.2.3.6 การศึกษาสภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

การวัดค่าสภาพแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของอนุภาค (Anisotropy of magnetic susceptibility; AMS) จะใช้เครื่อง Spinning Specimen Magnetic Susceptibility Anisotropy Meter เช่นเดียวกับการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กใช้งาน โดยการเชื่อมต่อกับเครื่องคอมพิวเตอร์ และประมวลผลโดยใช้โปรแกรม SUSAM ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

- 1) ก่อนเริ่มทำการวัดให้เปิดเครื่องทิ้งไว้อย่างน้อย 30 นาที เพื่อให้เครื่องมือมีความเสถียรภาพ
- 2) เปิดโปรแกรม SUSAM และทำการปรับเทียบ Holder โดยการวัด 3 ครั้ง
- 3) ทำการวัดโดยเลือกการวัดแบบ 15 ทิศทาง จากนั้นใส่ตัวอย่างใน Holder โดยให้ทิศทางแมกนีไทเซชันของอนุภาคบนชั้นตัวอย่างชี้ไปตามทิศทางต่าง ๆ คือ ทิศทางในแนวแกน X แกน Y แกน Z จนครบทั้ง 15 ทิศทาง
- 4) จากนั้นเครื่องมือจะทำการประมวลผลค่าพารามิเตอร์แอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

บทที่ 3

ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

วัตถุประสงค์หลักของการทำวิจัยในครั้งนี้คือเพื่อพัฒนาสัณฐานภาพของอนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโน โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโนให้อนุภาคมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปจากอนุภาคทรงกลมเพื่อเพิ่มค่า Shape Anisotropy ของอนุภาคให้มีค่ามากยิ่งขึ้น แนวทางในการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์จะใช้วิธีการปรับปรุงวิธีสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) โดยปกติการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้นี้จะให้อนุภาคที่มีลักษณะกลม จึงทำให้อนุภาคมีค่า Shape Anisotropy ต่ำ ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแท่งซึ่งจะมีค่า Shape Anisotropy ที่สูงกว่าจากนั้นจะทำการวิเคราะห์อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อทดสอบสมบัติของอนุภาค โดยจะทำการศึกษาข้อมูลในหลาย ๆ ด้าน เช่น การวิเคราะห์ TEM, XRD, VSM และศึกษาค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจในสมบัติด้านต่าง ๆ ของอนุภาค เช่น ขนาด รูปร่าง องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาค

ผลการศึกษา และการอภิปรายผลการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ ซึ่งมีแนวทางในการสังเคราะห์ย่อย 3 แนวทาง ดังนี้

1. การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องโดยวิธีการปกติ (ตัวอย่าง MNP 1)
2. การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องโดยปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ในขณะที่อนุภาคตกตะกอนควบคุมความเข้มสนามแม่เหล็ก 100 มิลลิเทสลา (ตัวอย่าง MNP 2)
ควบคุมความเข้มสนามแม่เหล็ก 200 มิลลิเทสลา (ตัวอย่าง MNP 3)
3. การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องโดยปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กสลับในขณะที่อนุภาคตกตะกอนควบคุมความเข้มสนามแม่เหล็ก 2.5 มิลลิเทสลา (ตัวอย่าง MNP 4)
ควบคุมความเข้มสนามแม่เหล็ก 4.5 มิลลิเทสลา (ตัวอย่าง MNP 5)

จากผลการทดลองได้แบ่งการรายงานผลออกเป็น 3 แนวทาง ดังนี้

1. การศึกษาสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งทางด้านสัณฐานวิทยาและทางด้านโครงสร้าง
2. การศึกษาสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นทางด้านแม่เหล็ก
3. การคำนวณสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อนำมาพิจารณาความเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย

3.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง

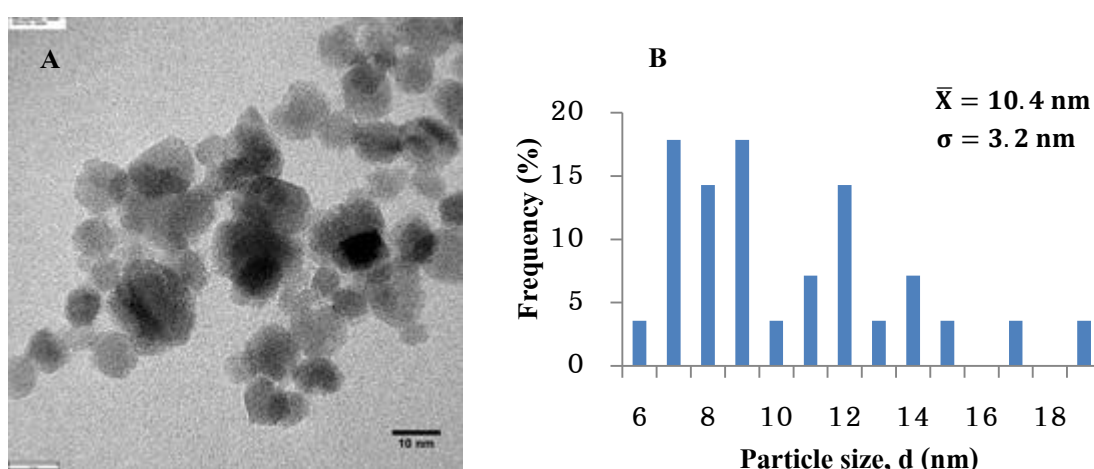
3.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

อนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องตัวอย่าง MNP 1, MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 ซึ่งทั้ง 5 ตัวอย่าง มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จากการสังเกตพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นทุกตัวอย่างจะมีลักษณะเป็นตะกอน สีตะกอนเป็นสีดำเข้ม ซึ่งเป็นสีของอนุภาคแมกนีไทต์ ดังแสดงในภาพประกอบ 3-1 จากผลการทดลองนี้ซึ่งเป็นการศึกษาขั้นต้นถึงผลของการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องโดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ และการให้สนามแม่เหล็กสลับบ่งชี้ได้ว่าการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ไม่ส่งผลต่อสี และสถานะของอนุภาคเนื่องจากอนุภาคตัวอย่างทุกตัวอย่างมีสี และสถานะของอนุภาคที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบ 3-1 สีและลักษณะของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5

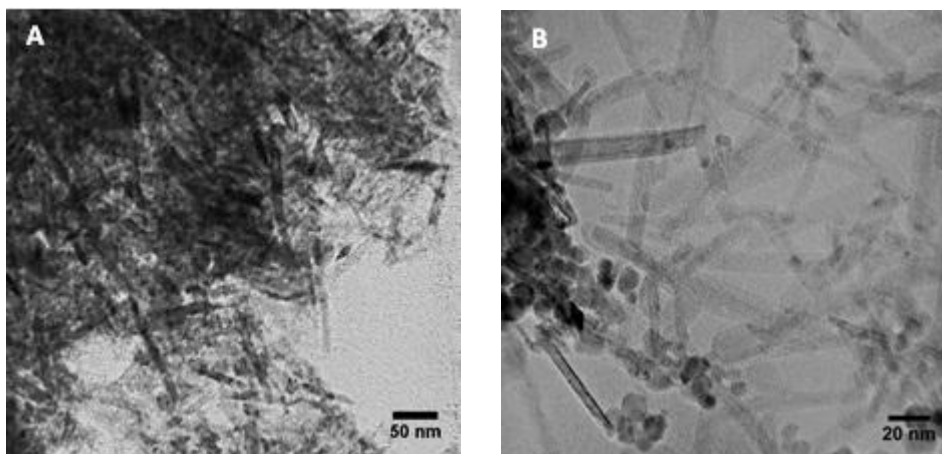
เนื่องจากอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการดังกล่าวมาแล้วข้างต้นจะมีขนาดเล็กมากจึงจำเป็นต้องนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เพื่อให้ทราบผลทางสัณฐานวิทยาของแต่ละอนุภาค จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM แสดงให้เห็นว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการนี้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 10.40 นาโนเมตร และมีการกระจายขนาดของอนุภาคเท่ากับ 3.2 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 3-2 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของนุชรีย์ และคณะ (2553) คืออนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10 – 15 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 3-2 (A) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องแบบปกติโดยไม่ให้สนามแม่เหล็กขณะสังเคราะห์ (B) การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1

เมื่อมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ในขณะที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งจะควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 100 มิลลิเทสลา (MNP 2) และ 200 มิลลิเทสลา (MNP 3) ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง TEM ของอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีรูปร่างที่แตกต่างกันออกไปมีทั้งอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่ง และอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมผสมอยู่รวมกันดังแสดงในภาพประกอบ 3-3 ซึ่งจะแตกต่างจากอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 ซึ่งมีเฉพาะอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเท่านั้น และจากการวัดขนาดอนุภาคจากภาพถ่าย TEM พบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 ที่มีลักษณะเป็นแท่งจะมีความยาวเฉลี่ย 123 นาโนเมตร และ 80 นาโนเมตร ตามลำดับมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 10 นาโนเมตร

และ 7 นาโนเมตร ตามลำดับ และอนุภาคที่มีพื้นฐานเป็นทรงกลมของทั้งสองตัวอย่างจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันโดยจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 10 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 3-1 ซึ่งจะสอดคล้องกับการศึกษาก่อนหน้านี้ของ Zhang ซึ่งจะใช้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคแบบตกตะกอนร่วมแบบย้อนกลับ (Reverse co-precipitation) ที่อุณหภูมิ 60 °C (Zhang, W. et al., 2011)

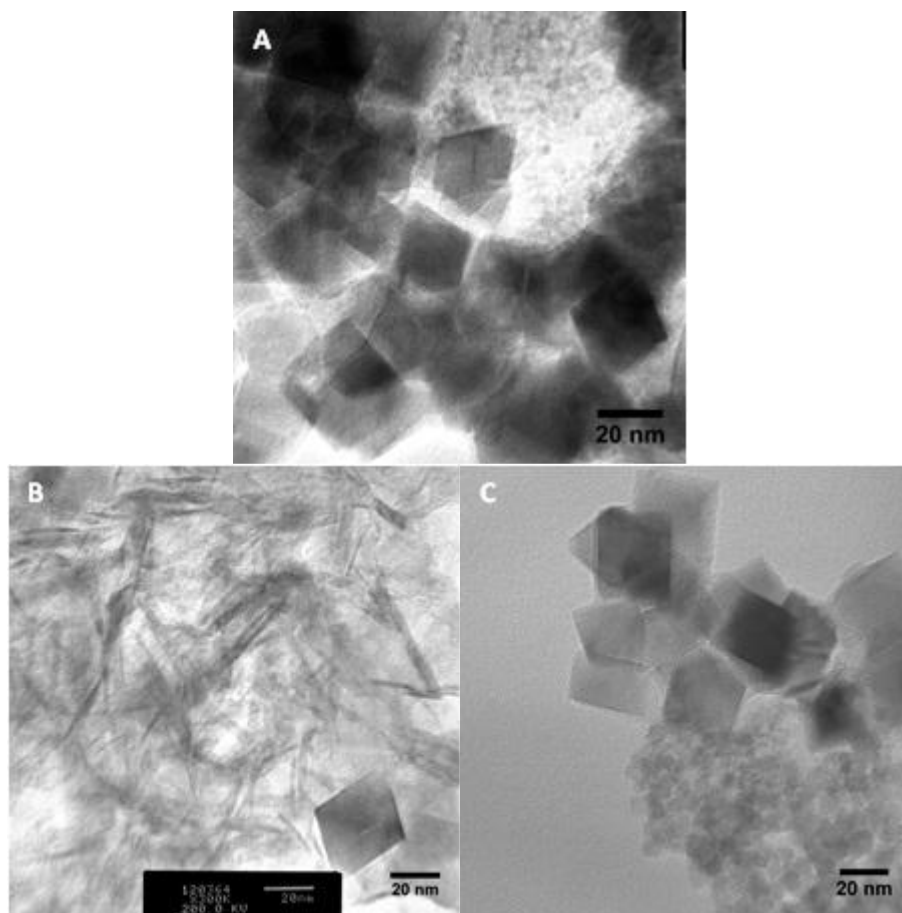


ภาพประกอบ 3-3 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้อง โดยให้สนามแม่เหล็กคงที่ขณะสังเคราะห์ (A) อนุภาคตัวอย่าง MNP 2 ควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 100 มิลลิเทสลา และ (B) อนุภาคตัวอย่าง MNP 3 ควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 200 มิลลิเทสลา

ตาราง 3-1 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3

Sample	Particle shape	Diameter (nm)		Length (nm)		Volume (m ³)	Volume average (m ³)
		\bar{X}	σ	\bar{X}	σ		
MNP 2	Sphere	10.01	1.40	-	-	5.244×10^{-25}	5.02×10^{-24}
	Rods	10.63	1.16	126.36	10.16	1.120×10^{-23}	
MNP 3	Sphere	10.66	1.53	-	-	6.343×10^{-25}	1.70×10^{-24}
	Rods	7.09	0.81	80.18	10.15	3.166×10^{-24}	

และเมื่อมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กสลับในขณะที่ทำการสังเคราะห์ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง TEM ของอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ซึ่งจะควบคุมความเข้มข้นแม่เหล็ก 2.5 มิลลิเทสลา (MNP 4) และ 4.5 มิลลิเทสลา (MNP 5) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีรูปร่างที่แตกต่างกันออกไปมีทั้งอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงแปดหน้าผสมอยู่รวมกันดังแสดงในภาพประกอบ 3-4 นอกจากนี้อนุภาคตัวอย่าง MNP 5 ยังพบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งผสมอยู่ และจากการวัดขนาดอนุภาคจากภาพถ่าย TEM พบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 9 นาโนเมตร และ 8 นาโนเมตร ตามลำดับ และที่มีลักษณะเป็นทรงแปดหน้าจะมีความยาวด้านเฉลี่ย 23 นาโนเมตร และ 30 นาโนเมตร ตามลำดับ และอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งซึ่งจะพบเฉพาะอนุภาคตัวอย่าง MNP 5 เท่านั้น จะมีความยาวเฉลี่ย 37 นาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 3 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 3-4 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคตัวอย่าง (A) อนุภาค MNP 4 และ (B) , (C) อนุภาค MNP 5

ตาราง 3-2 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคคำนวณจากภาพถ่าย TEM ของอนุภาค ตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5

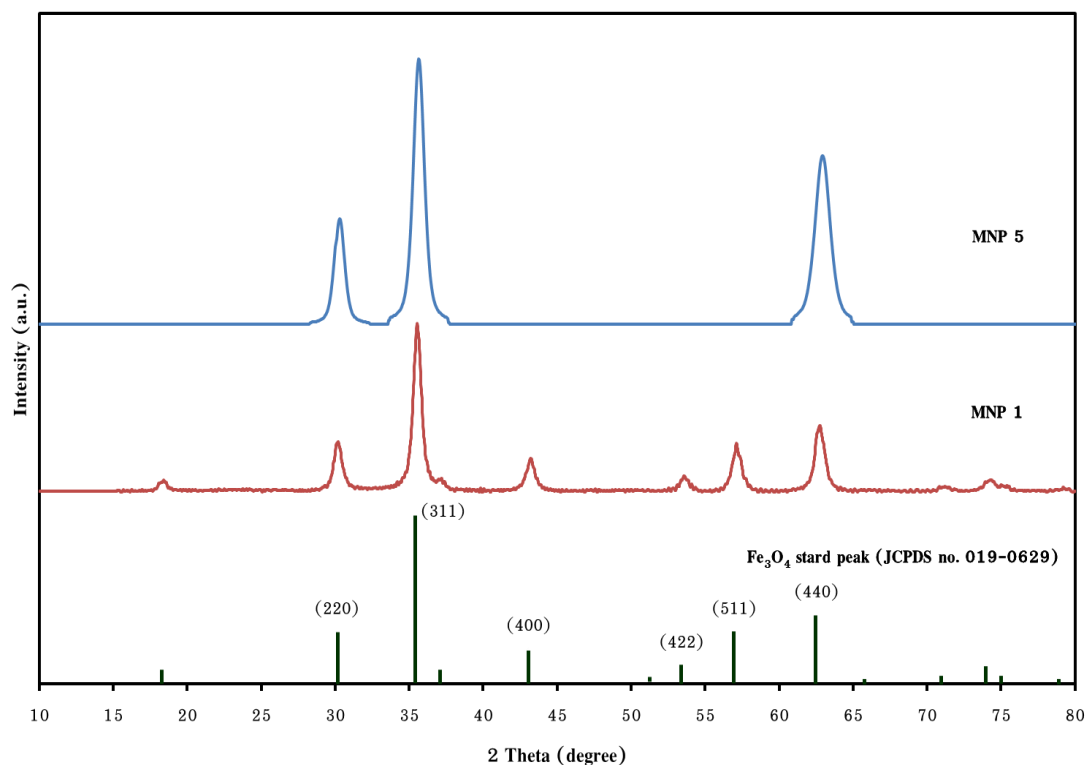
Sample	Particle Shape	Diameter (nm)		Length (nm) (or edge length of octahedron)		Volume (m ³)	Average volume (m ³)
		\bar{X}	σ	\bar{X}	σ		
MNP 4	Sphere	8.74	1.60	-	-	3.496×10^{-25}	5.76×10^{-25}
	Rods	-	-	-	-	-	
	Octahedral	-	-	23.00	2.47	7.167×10^{-25}	
MNP 5	Sphere	8.15	1.25	-	-	2.839×10^{-25}	9.50×10^{-25}
	Rods	3.26	0.80	36.56	6.59	3.054×10^{-25}	
	Octahedral	-	-	30.03	2.86	1.595×10^{-24}	

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง MNP 1, MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 ตัวอย่างนั้นมีอัตราการเติบโตของรูปร่างเรขาคณิตของผลึกที่แตกต่างกัน โดยอนุภาคมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการให้สนามแม่เหล็กทั้ง 2 รูปแบบคือให้สนามแม่เหล็กคงที่ในตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 และให้สนามแม่เหล็กสลับในตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 จะมีการเติบโตของรูปร่างผลึกที่แตกต่างออกไปมีทั้งลักษณะที่เป็นแท่ง และทรงแปดหน้าเมื่อเทียบกับอนุภาคที่สังเคราะห์โดยการไม่ใช้สนามแม่เหล็กในขณะที่ทำการสังเคราะห์ในตัวอย่าง MNP 1 ซึ่งจะมีเฉพาะรูปร่างผลึกที่เป็นทรงกลมเท่านั้น และจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่าในทุก ๆ ตัวอย่างจะมีอนุภาคที่มีรูปร่างผลึกเป็นทรงกลม และมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน

3.1.2 ลักษณะโครงสร้าง

อนุภาคเหล็กออกไซด์จะเป็นสารประกอบที่มีหลายสูตรโครงสร้างอาทิ Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, FeO เป็นต้น ดังนั้นเพื่อทดสอบลักษณะโครงสร้าง และสูตรโครงสร้างของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นจึงนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (Powder X-Ray Diffractometer; XRD) และด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron

Microscopy; TEM) พบว่าผลการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง XRD ดังแสดงในภาพประกอบ 3-5 แสดงให้เห็นอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 ตัวอย่าง (MNP 1 และ MNP 5) มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray spectra) ที่คล้ายคลึงกันโดยมียอด peaks ของอนุภาคตรงกับ (220), (311), (400), (422), (511) และ (440) ซึ่งจะสอดคล้องกับรูปแบบ XRD มาตรฐาน International Centre for Diffraction Data (ICDD) หมายเลข 019-0629 ของเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) ที่มีโครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์ และจากการศึกษายังพบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) จะมีโครงสร้างผลึกที่ใกล้เคียงกับอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) จะมีโครงสร้างผลึกที่ใกล้เคียงกับอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ ซึ่งจะมียอด peaks เพิ่มเติมที่ (213), (210), (113) ดังนั้นมีความเป็นไปได้ที่อนุภาคตัวอย่างจะมีอนุภาคแมกนีไทต์ผสมอยู่ด้วย เนื่องจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD มีขีดจำกัดที่ไม่สามารถวิเคราะห์แยกสารที่มีแบบฉบับ XRD เหมือนกันได้



ภาพประกอบ 3-5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนตัวอย่าง MNP 1 และ MNP 5

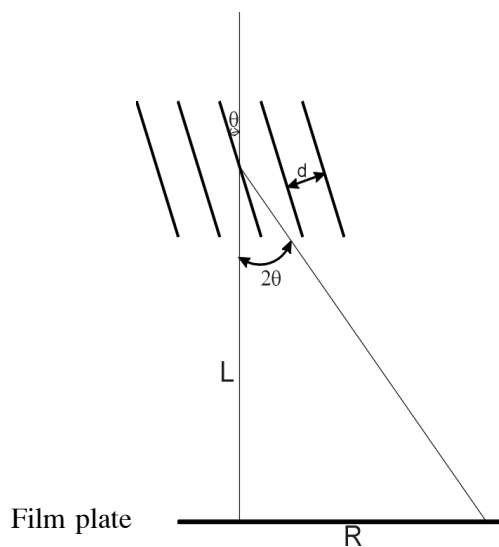
การคำนวณลักษณะของโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการคำนวณระนาบผลึก (hkl) โดยใช้รูปแบบ Selected area electron diffraction (SAED Pattern) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง

TEM ดังแสดงในภาพประกอบ 3-7 ในการวิเคราะห์ระนาบผลึก SAED Pattern ของอนุภาคจะใช้สมการตามกฎของแบรกก์ดังนี้

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ

- d คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing)
- θ คือมุมที่ลำอิเล็กตรอนกวาดตามแนวระนาบ
- λ คือความยาวคลื่นของลำอิเล็กตรอน
- n คือเลขจำนวนเต็มที่ยก ลำดับการเลี้ยวเบนผ่านอะตอมในแต่ละระนาบผลึก โดยทั่วไปแล้วมีค่าเท่ากับ 1



ภาพประกอบ 3-6 การสะท้อนของลำอิเล็กตรอนที่มุม θ ในระนาบผลึกที่ขนานกันและมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d

จากภาพประกอบ 3-6 ถ้ามุม θ เป็นมุมน้อยๆ $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \theta$ ดังนั้นจะได้

$$\sin \theta = \frac{R}{2L} \quad (2)$$

เมื่อ R คือรัศมีของวงกลมในรูปแบบการเลี้ยวเบน (SAED Pattern)

L คือ Camera length

เมื่อนำสมการที่ 2 แทนในสมการที่ 1 จะได้

$$d = \frac{\lambda L}{R} \quad (3)$$

ผลการคำนวณพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการให้ และไม่ให้สนามแม่เหล็กขณะสังเคราะห์ของตัวอย่าง MNP 1 , MNP 2 และ MNP 3 ดังแสดงในตาราง 3-3 สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 3 ซึ่งจะมีค่า λL จากเครื่อง TEM เท่ากับ 20.2530 มิลลิเมตรอังสตรอม

ตาราง 3-3 d-spacing ของอนุภาค MNP 1 , MNP 2 และ MNP 3

Sample	Ring	Radius (cm)	d-spacing	Magnetite (Fe ₃ O ₄) Reference code 00-019-0629	
				d-spacing	Plane (hkl)
MNP 1	1	0.678	2.98717	2.967	220
	2	0.793	2.55397	2.532	311
	3	0.97	2.08794	2.0993	400
	4	1.252	1.61765	1.615	511
	5	1.361	1.48810	1.4845	440
MNP 2	1	0.684	2.96096	2.967	220
	2	0.804	2.51903	2.532	311
	3	0.969	2.09009	2.0993	400
	4	1.259	1.60866	1.615	511
	5	1.379	1.46867	1.4845	440
MNP 3	1	0.682	2.96965	2.967	220
	2	0.803	2.52217	2.532	311
	3	0.973	2.08150	2.0993	400
	4	1.266	1.59976	1.615	511
	5	1.376	1.47188	1.4845	440

จากผลการคำนวณพบว่าอนุภาคตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 3 ตัวอย่าง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d-spacing) ตรงกับ d-spacing ของระนาบผลึกแมกนีไทต์ตามมาตรฐาน ICDD หมายเลข 019-0629 และสามารถคำนวณหาค่า Lattice parameter ได้ดังสมการที่ 4

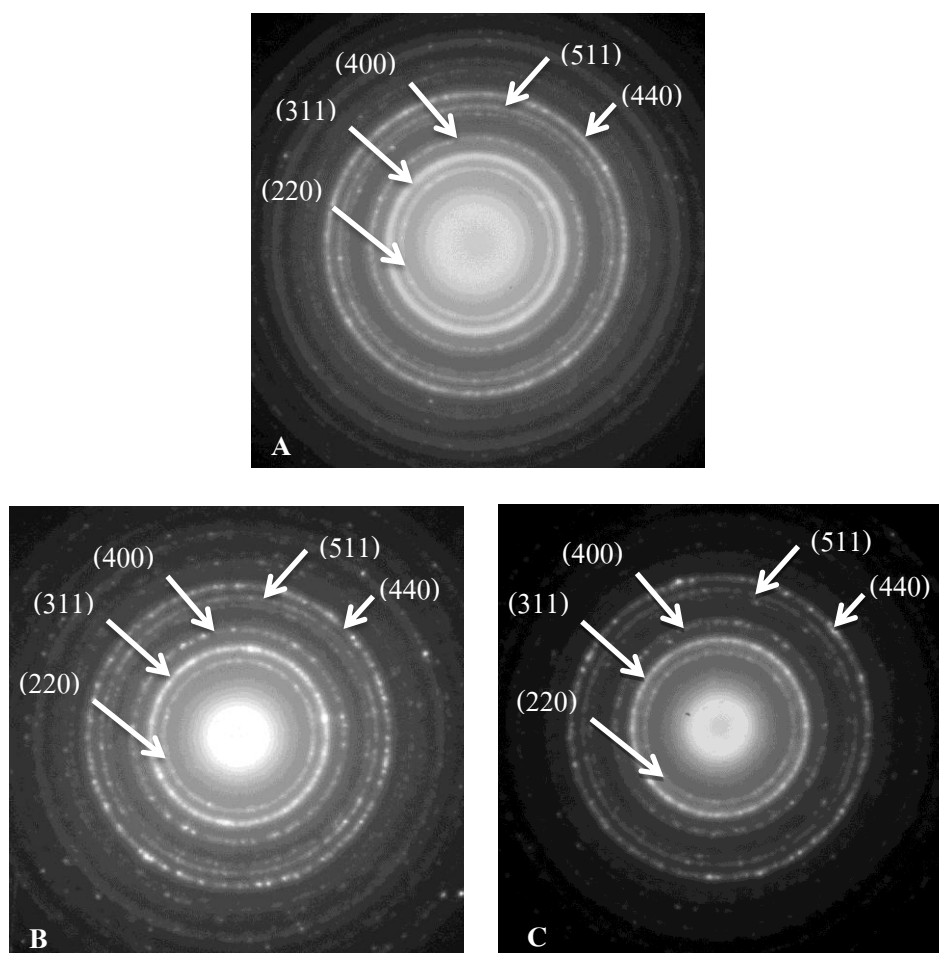
$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

การคำนวณหาค่า Lattice parameter จะเป็นการคำนวณเพื่อยืนยันผลการคำนวณระนาบผลึกตามกฎของแบรกก์ ซึ่งจะมีผลการคำนวณดังแสดงในตาราง 3-4 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับ Lattice parameter ของแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) มาตรฐาน ICDD หมายเลข 019-0629 ซึ่งมีค่า Lattice parameter $a = 8.3967$ อังสตรอม

ตาราง 3-4 lattice parameter (a) calculated for the experimental data

Sample	d-spacing	Plane (hkl)	a (Å)
MNP 1	2.98717	220	8.449
	2.55397	311	8.471
	2.08794	400	8.352
	1.61765	511	8.406
	1.48810	440	8.418
MNP 2	2.96096	220	8.375
	2.51903	311	8.355
	2.09009	400	8.360
	1.60866	511	8.359
	1.46867	440	8.308
MNP 3	2.96965	220	8.399
	2.52217	311	8.365
	2.08150	400	8.326
	1.59976	511	8.313
	1.47188	440	8.326

ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นคือ อนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) ที่มีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากไม่พบวงแหวน SAED Pattern ของเหล็กออกไซด์เฟสอื่นผสมอยู่ ทั้งนี้ จากผลการทดลองยังพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างเป็นแบบพหุผลึก (Polycrystalline) เนื่องจากขณะที่ใช้กำลังขยายของ TEM ที่ 200 kV ยังให้ผล SAED Pattern เป็นแบบวงแหวนดัง ภาพประกอบ 3-7 เนื่องจากอนุภาคที่มีโครงสร้างเป็นแบบโครงสร้างแบบผลึกเดี่ยว (Single Crystalline) เมื่อถ่ายด้วยกล้อง TEM ที่มีกำลังขยายสูง ๆ จะทำให้รูปแบบ SAED Pattern เป็นแบบ จุด

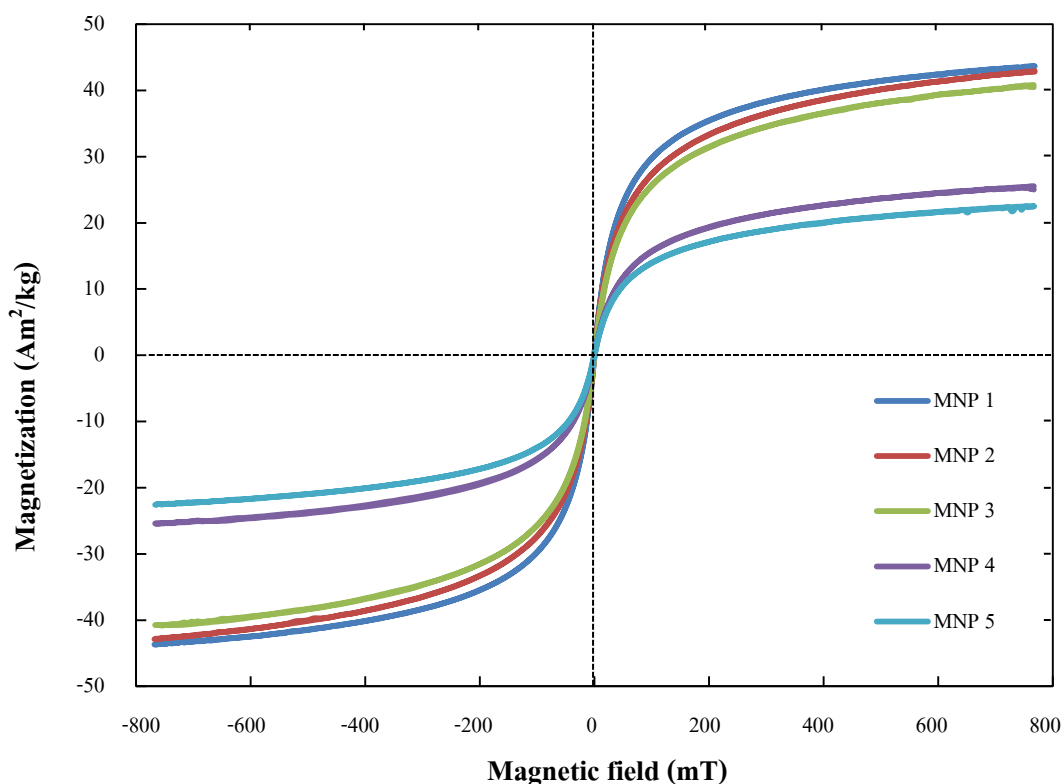


ภาพประกอบ 3-7 SAED Pattern ของอนุภาคตัวอย่าง (A) อนุภาค MNP 1 (B) อนุภาค MNP 2 และ (C) อนุภาค MNP 3

3.2 ผลการศึกษาด้านสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

3.2.1 สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก

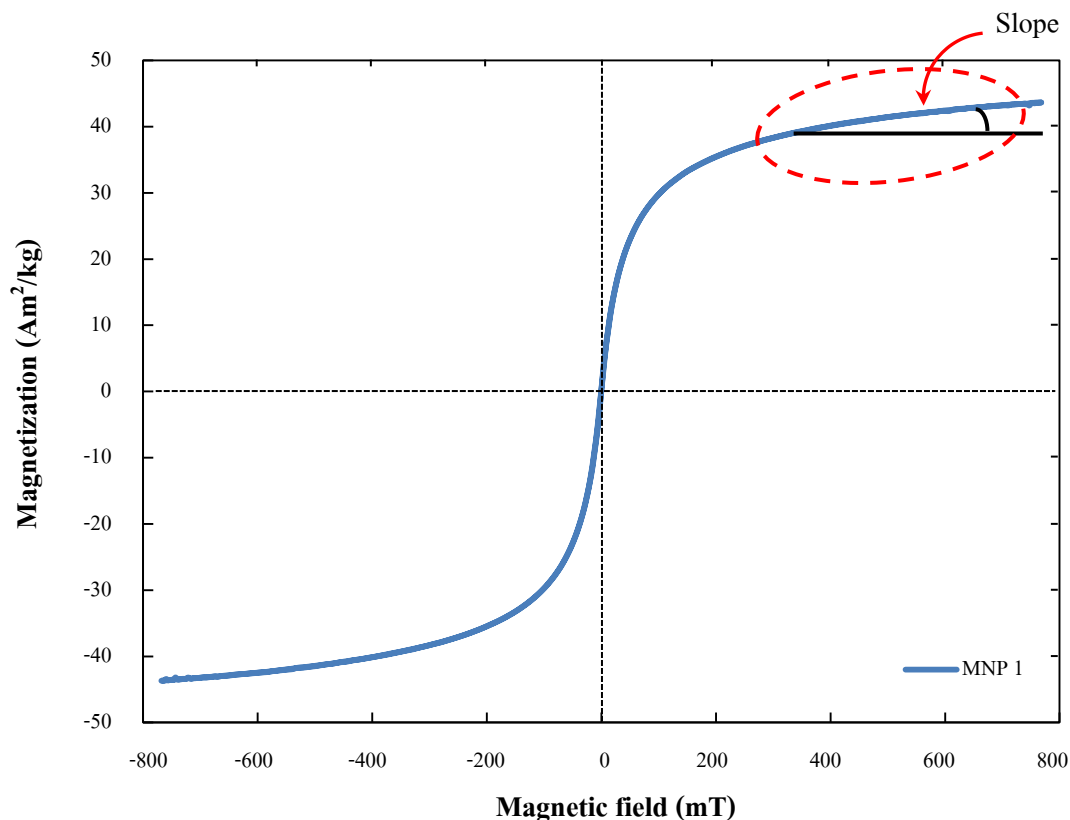
อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทั้ง 5 ตัวอย่าง สามารถดูดติดได้โดยแท่งแม่เหล็กบ่งชี้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเป็นสารแม่เหล็ก และสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจะตรวจสอบโดยการศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กด้วยเครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) (ภาพประกอบ 3-8) พบว่าที่อุณหภูมิห้องอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 5 ตัวอย่าง คือ MNP 1, MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก (Hysteresis loops) ของอนุภาคมีวงที่แคบแสดงพฤติกรรมเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเป็นเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน



ภาพประกอบ 3-8 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์อนุภาค MNP 1 – MNP 5 ที่อุณหภูมิห้อง

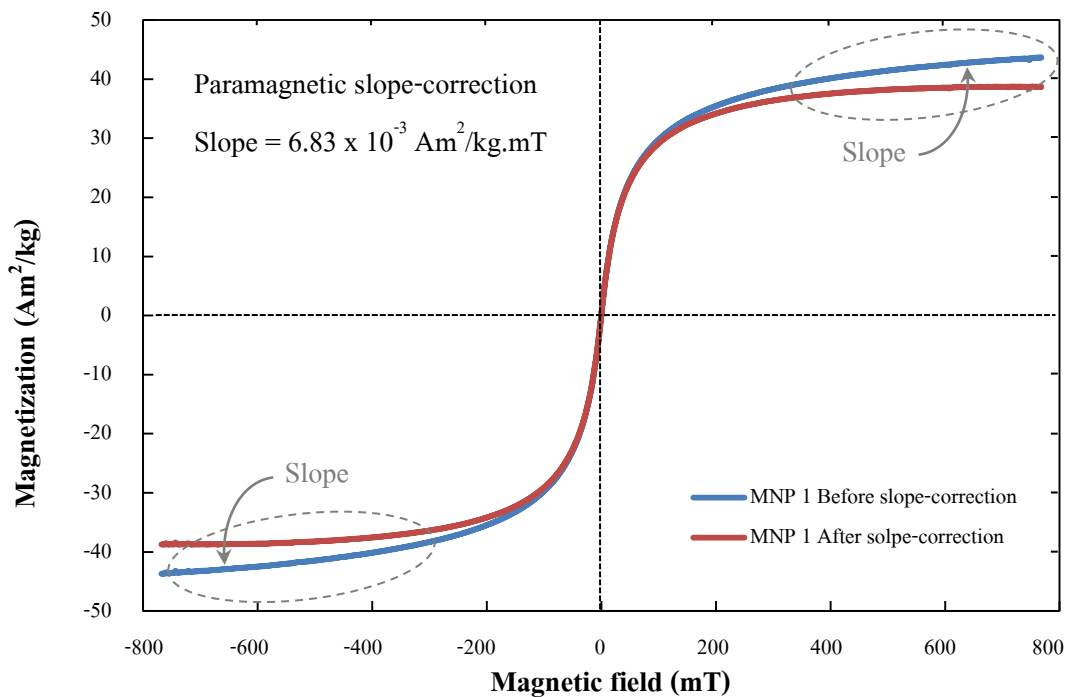
และเมื่อพิจารณาวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ (ภาพประกอบ 3-8) บริเวณที่ให้สนามแม่เหล็กสูงพบว่าวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคมี

ลักษณะคล้ายเส้นตรง (ภาพประกอบ 3-9) แสดงให้เห็นว่าอาจมีส่วนของวัสดุที่เป็นพาราแมกเนติก (paramagnetic) ผสมอยู่เล็กน้อยซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากปูนปลาสเตอร์ ที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคเพื่อวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง VSM

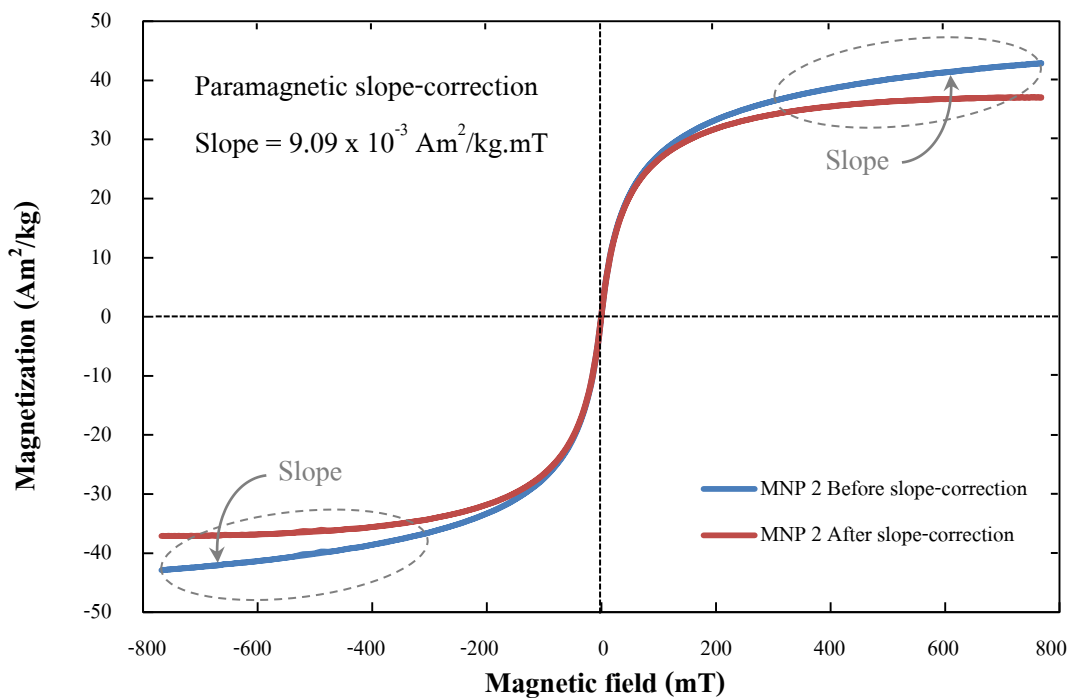


ภาพประกอบ 3-9 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1

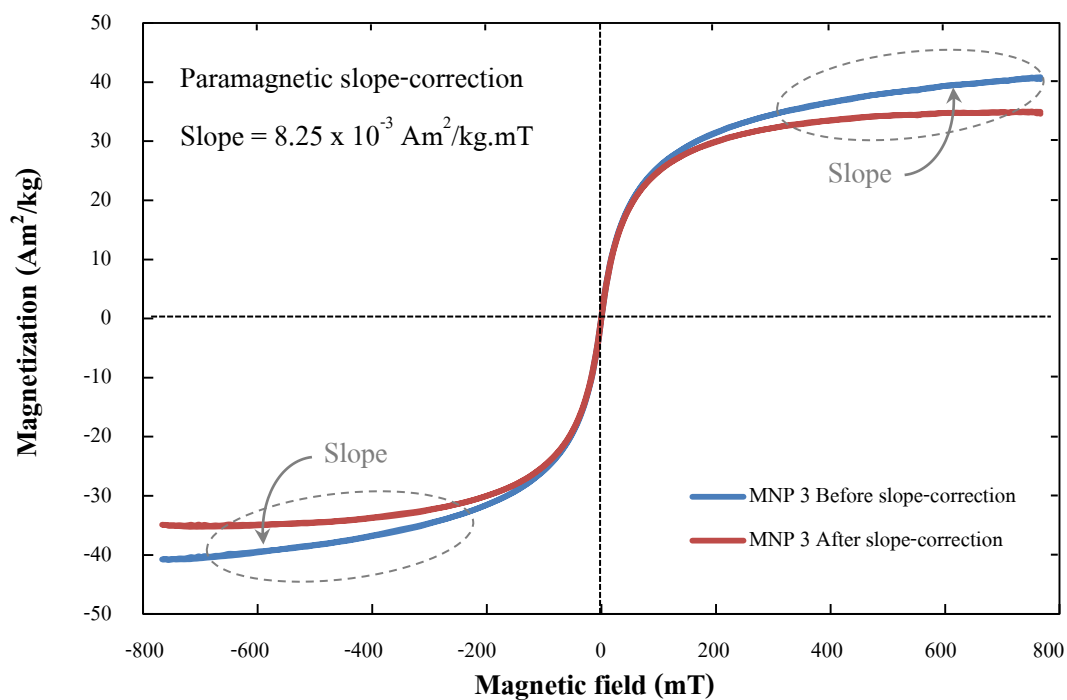
ดังนั้นจึงทำการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction) อันเนื่องมาจากวัสดุที่เป็นพาราแมกเนติกในแต่ละอนุภาค โดยการคำนวณความชันของกราฟในช่วงที่เป็นผลมาจากวัสดุพาราแมกเนติกแล้วนำมาลบออกจากกราฟวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กจะได้ผลการปรับแก้ความชันของกราฟดังแสดงในภาพประกอบ 3-10 ถึงภาพประกอบ 3-14 พบว่าการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction) อันเนื่องมาจากวัสดุที่เป็นพาราแมกเนติกมีผลให้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ของวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย



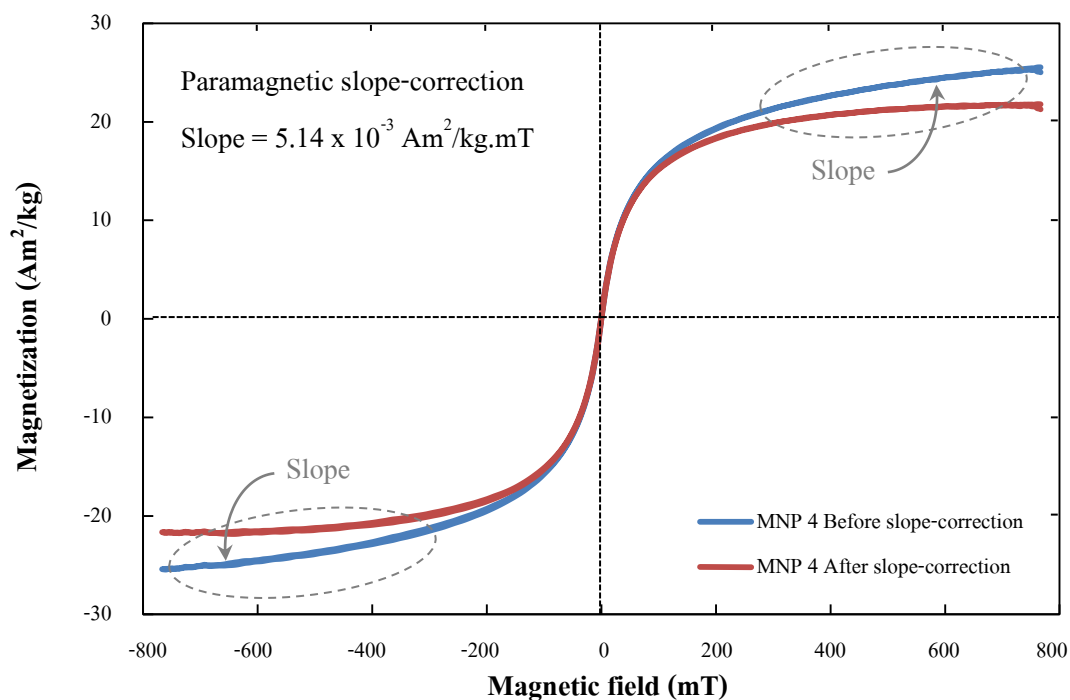
ภาพประกอบ 3-10 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 ภายหลังจากการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)



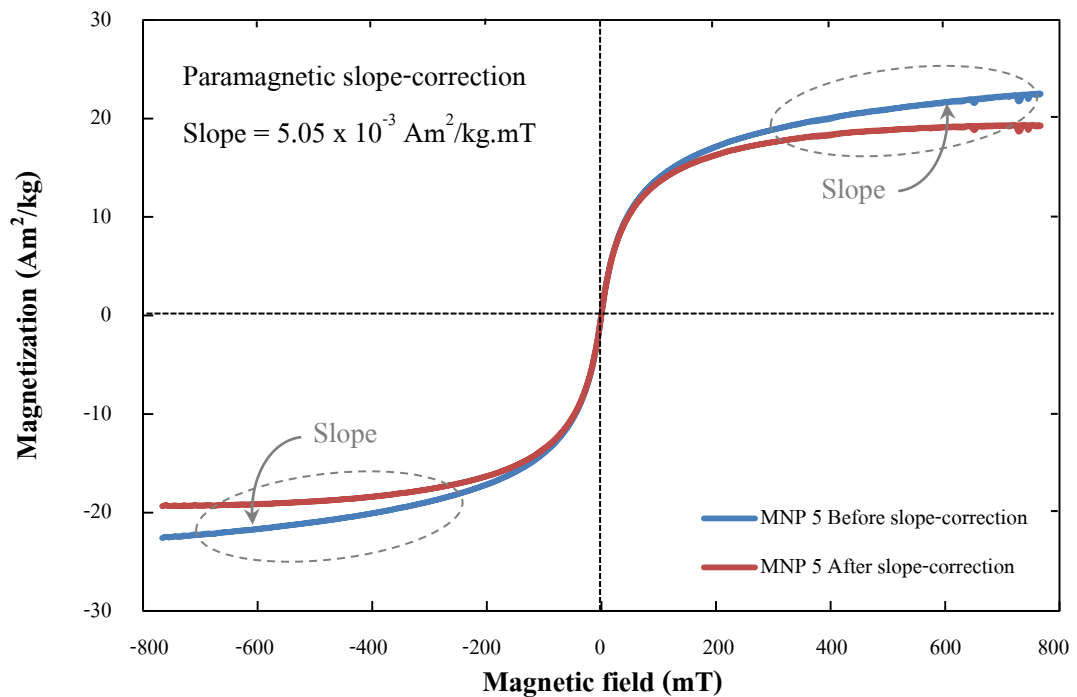
ภาพประกอบ 3-11 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 2 ภายหลังจากการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)



ภาพประกอบ 3-12 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 3 ภายหลังจากการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)



ภาพประกอบ 3-13 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 4 ภายหลังจากการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)



ภาพประกอบ 3-14 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 5 ภายหลังจากการปรับแก้ความชันของกราฟ (Slope-correction)

เมื่อนำกราฟที่ปรับแก้ความชันแล้วมาคำนวณหาอัตราส่วนระหว่างค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิมิตัว (Retentivity; Mr) ต่อค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว (Saturation Magnetization; Ms) ดังแสดงในตาราง 3-5 พบว่าค่าที่ได้ต่ำ และมีค่าใกล้เคียงกันดังนั้นอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นน่าจะมีลักษณะของโดเมนแม่เหล็กชนิดโดเมนแม่เหล็กพาราอิมิตัว (Super Paramagnetic; SP) เป็นส่วนใหญ่ และโดเมนแม่เหล็กชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร (Stable Single Domain; SSP) ผสมอยู่บ้างเล็กน้อย ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) ที่มีค่าต่ำ และพบว่าอนุภาค MNP 2 น่าจะมีสัดส่วนของโดเมนแม่เหล็กชนิด SSP ผสมอยู่ด้วยมากที่สุดเนื่องจากมีอัตราส่วนระหว่าง Mr/Ms มากที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0129 หรือกล่าวได้ว่าการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์จะทำให้มีสัดส่วนของโดเมนแม่เหล็กชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร (SSP) เพิ่มมากขึ้นซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ McNab และคณะ (1968) และ Dunlop (1973) พบว่า Critical size ของโดเมนแม่เหล็กชนิด SP มีขนาดต่ำกว่า 30 นาโนเมตร

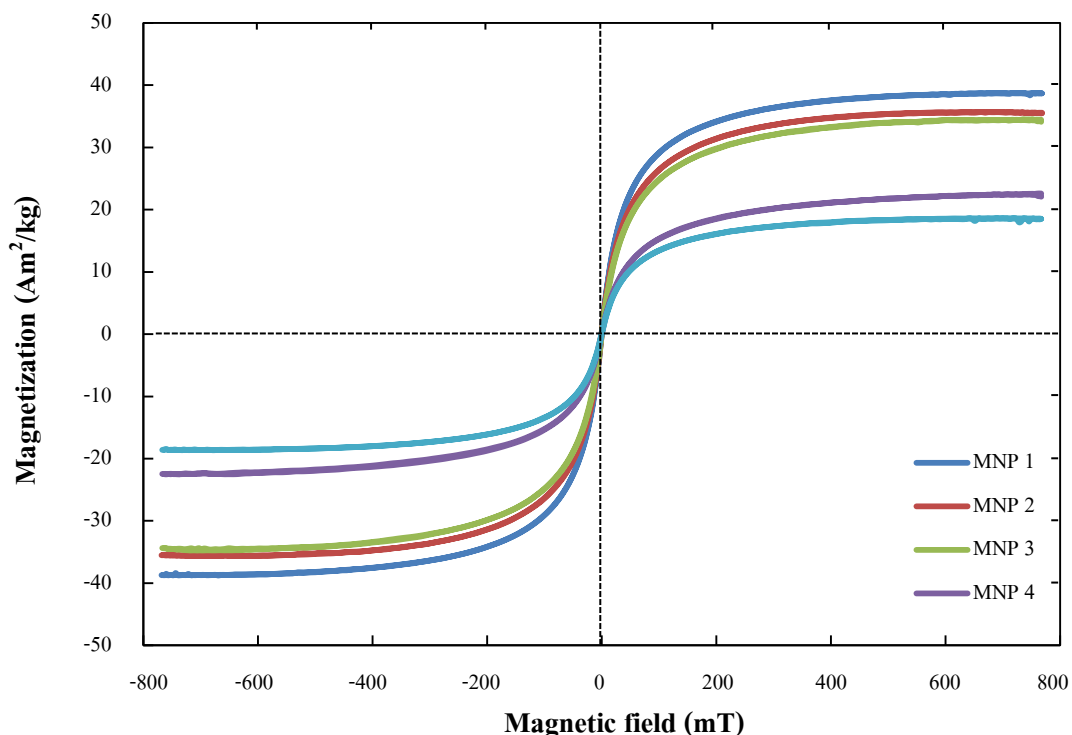
และจากการพิจารณาค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว (Ms) ของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นพบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้องแบบไม่ให้นานแม่เหล็กภายนอกขณะสังเคราะห์ มีค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวมากที่สุด 38.4 Am²/kg และ

อนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 ซึ่งให้สนามแม่เหล็กคงที่ขณะสังเคราะห์จะทำให้ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวลดลงเล็กน้อย แต่อนุภาค MNP 4 และ MNP 5 ซึ่งให้สนามแม่เหล็กสลับขณะสังเคราะห์จะทำให้ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวลดลงเหลือเพียง 21.5 และ 18.7 Am²/kg ตามลำดับซึ่งจะลดลงมากกว่าอนุภาคที่ให้สนามแม่เหล็กคงที่ขณะทำการสังเคราะห์

ตาราง 3-5 สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น

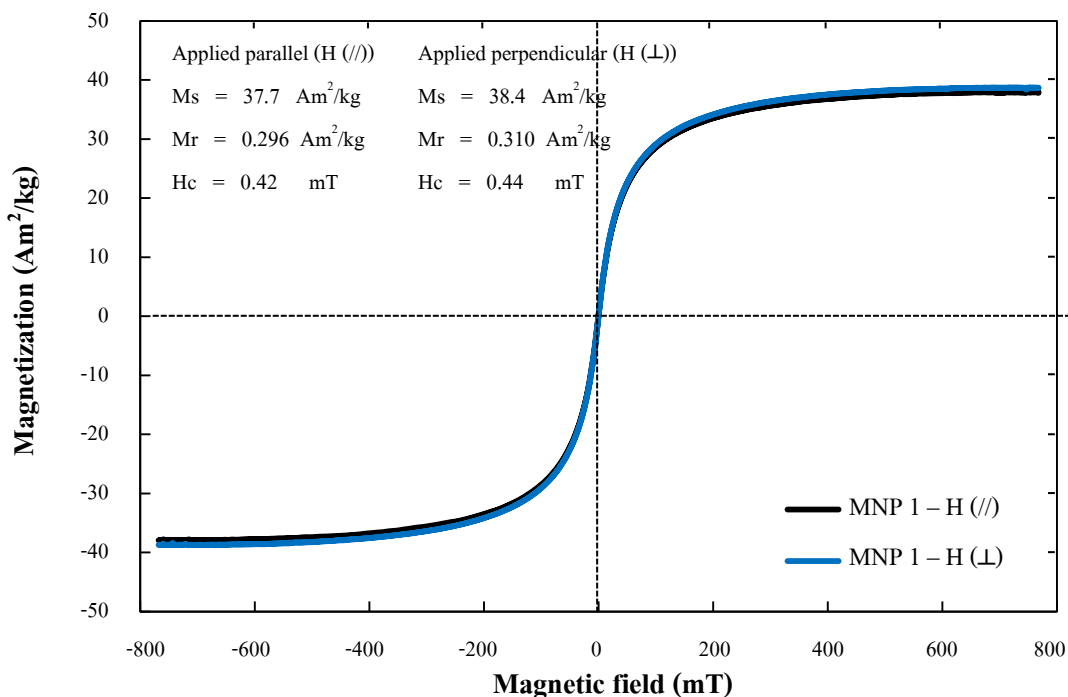
Sample	Hc (mT)	Ms (Am ² /kg)	Mr (Am ² /kg)	Mr/Ms
MNP 1	4.4	38.4	0.310	0.0081
MNP 2	5.8	35.9	0.463	0.0129
MNP 3	5.9	34.5	0.416	0.0121
MNP 4	5.4	21.5	0.231	0.0107
MNP 5	2.0	18.7	0.174	0.0093

และจากกราฟวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก (ภาพประกอบ 3-15) พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 , MNP 2 , MNP 3 , MNP 4 และ MNP 5 สามารถถูกแมกนีไทเซชันจนถึงอิ่มตัวหรือ saturation magnetization ได้ง่ายด้วยค่าสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำไม่เกิน 0.34 T แสดงถึงความเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โรแมกเนติกชนิดอ่อน (Soft magnetic) โดยค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวมีค่า 38.4 Am²/kg , 35.9 Am²/kg , 34.5 Am²/kg , 21.5 Am²/kg และ 18.7 Am²/kg สำหรับอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 , MNP 2 , MNP 3 , MNP 4 และ MNP 5 ตามลำดับ และพบว่าค่าสภาพแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1, MNP 2 และ MNP 3 มีค่าใกล้เคียงกัน และสูงกว่าเมื่อเทียบกับค่าสภาพแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1, MNP 2 และ MNP 3 มีปริมาณอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์สูงกว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 และเมื่อพิจารณาค่าสภาพลบด้านทางแม่เหล็ก (Coercivity; Hc) ของอนุภาคพบว่าการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กขณะทำการสังเคราะห์จะทำให้อนุภาคมีสภาพ ลบด้านทางแม่เหล็ก (Hc) ที่สูงขึ้นยกเว้นในอนุภาคตัวอย่าง MNP 5 ที่จะมีค่า Hc ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ 2.0 มิลลิเทสลา และอนุภาคตัวอย่าง MNP 3 จะมีค่า Hc สูงที่สุดเท่ากับ 5.9 มิลลิเทสลา



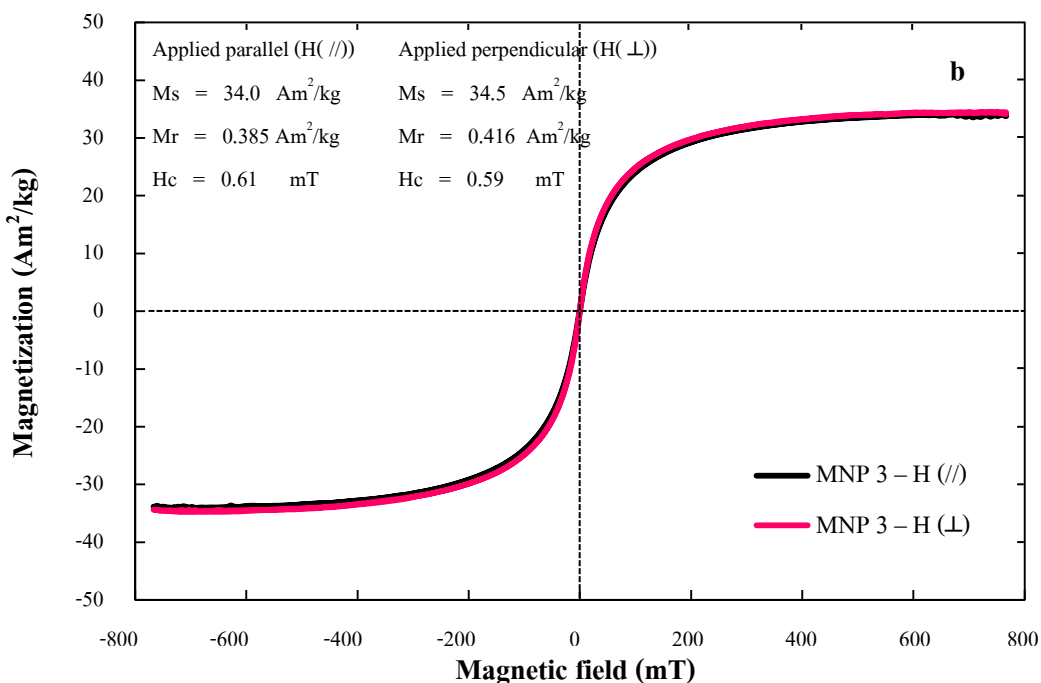
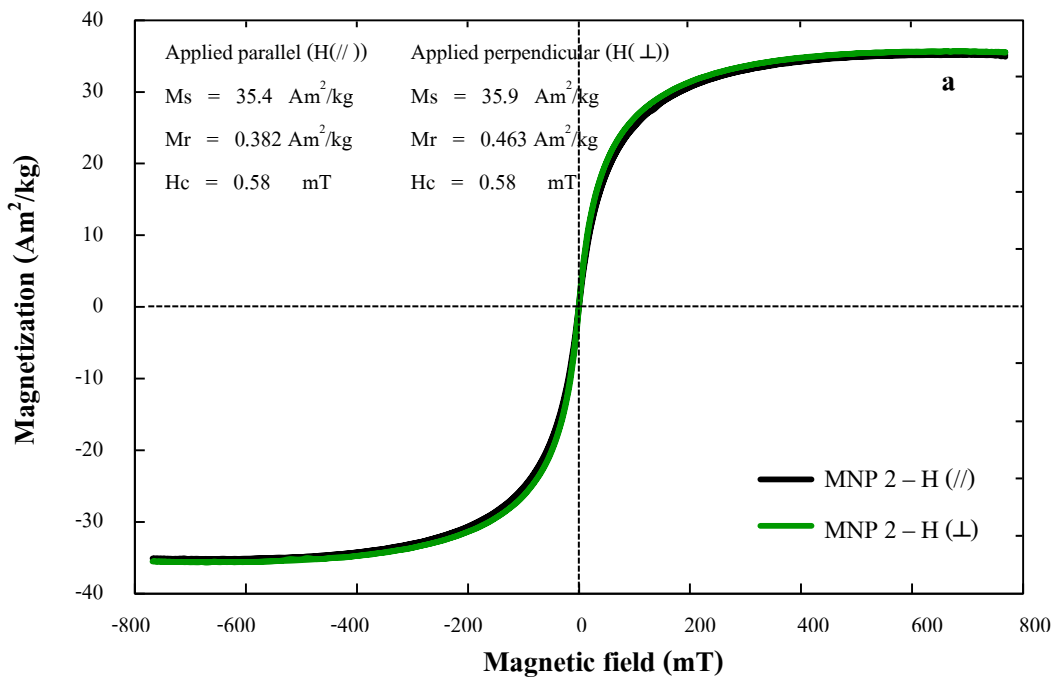
ภาพประกอบ 3-15 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง คือ MNP 1, MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 ภายหลังจากปรับแก้ความชัน

เมื่อพิจารณาวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ทุกตัวอย่างโดยการให้สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำอนุภาคในสองแนวแกนคือให้สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำในทิศขนานและตั้งฉากกับแกนของอนุภาคดังภาพประกอบ 3-16 แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 ซึ่งจะมีทั้งให้สนามแม่เหล็กขนาน และให้สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับแกนของอนุภาค พบว่ามีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) เท่ากับ 4.2 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.55 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ขนานกับทิศของอนุภาค และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) เท่ากับ 4.4 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.57 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ตั้งฉากกับทิศของอนุภาคซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) ของอนุภาคตัวอย่างมีค่าน้อยมากบ่งชี้ได้ว่าอนุภาคเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โรแมกเนติกชนิดอ่อน และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กในแต่ละแนวแกนที่แตกต่างกันเล็กน้อย

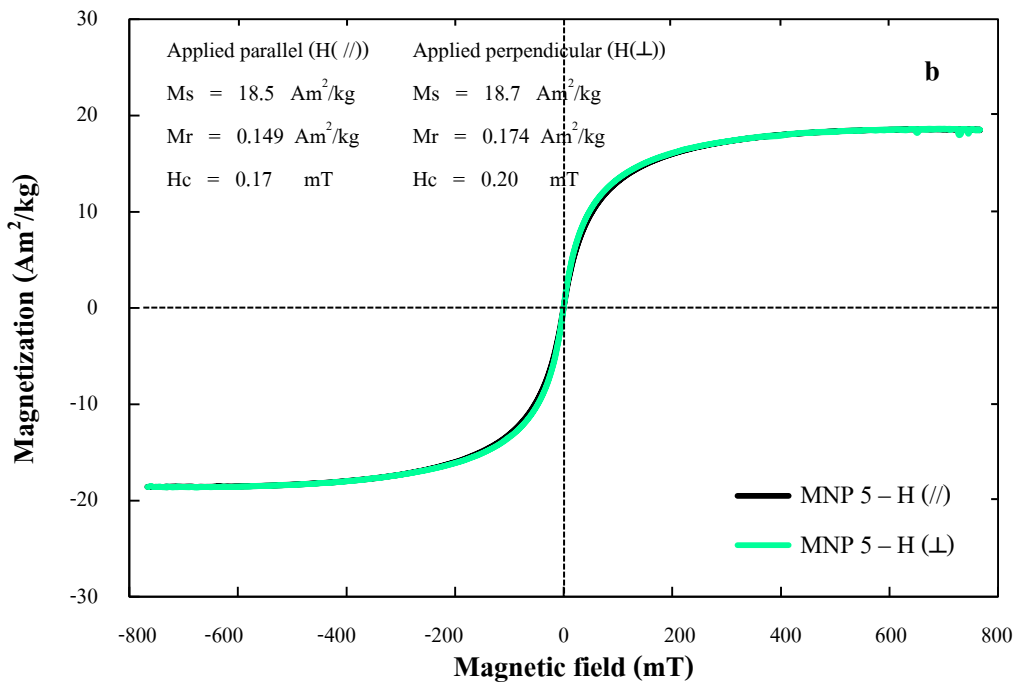
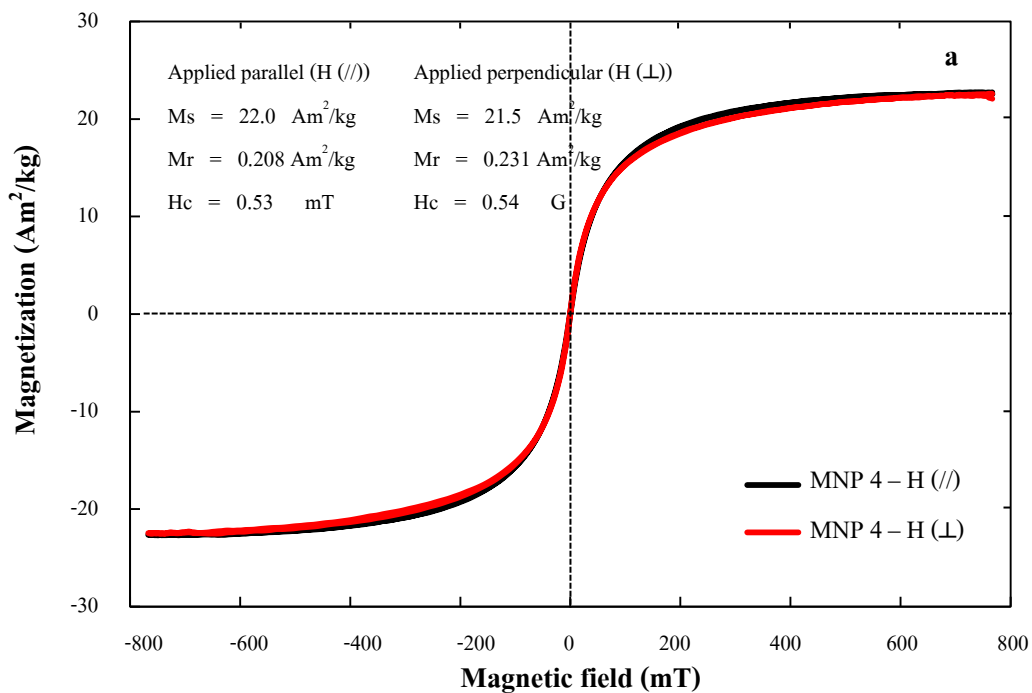


ภาพประกอบ 3-16 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 1 ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ให้ขนาน และตั้งฉากกับแกนของอนุภาค

ภาพประกอบ 3-17a แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ ตัวอย่าง MNP 2 ซึ่งจะให้สนามแม่เหล็กขนาน และตั้งฉากกับทิศของอนุภาคพบว่ามีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) เท่ากัน และมีค่าเท่ากับ 5.8 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.76 % ของสนามแม่เหล็กขนานที่ให้กับอนุภาค และจากภาพประกอบ 3-17b แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 3 ซึ่งจะให้สนามแม่เหล็กขนาน และตั้งฉากกับทิศทางของอนุภาคพบว่ามีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) เท่ากับ 6.1 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.80 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ขนานกับทิศของอนุภาค และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) เท่ากับ 5.9 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.77 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ตั้งฉากกับทิศของอนุภาคซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 มีค่าน้อยมากบ่งชี้ได้ว่าอนุภาคเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โรแมกเนติกชนิดอ่อน และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กในแต่ละแนวแกนของทั้งสองอนุภาคที่แตกต่างกันเล็กน้อย



ภาพประกอบ 3-17 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาค (a) อนุภาค MNP 2 (b) อนุภาค MNP 3 ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ให้นานและตั้งฉากกับแกนของอนุภาค



ภาพประกอบ 3-18 วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาค (a) อนุภาค MNP 4 (b) อนุภาค MNP 5 ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ให้นานและตั้งฉากกับแกนของอนุภาค

ภาพประกอบ 3-18a แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 4 ที่อุณหภูมิห้องซึ่งให้สนามแม่เหล็กขนาน และตั้งฉากกับแกนของอนุภาค พบว่าค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) มีค่าเท่ากับ 5.4 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.70 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ตั้งฉากกับทิศของอนุภาค และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) เท่ากับ 5.3 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.69 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ขนานกับทิศของอนุภาค และจากภาพประกอบ 3-18b แสดงให้เห็นวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่าง MNP 5 ที่อุณหภูมิห้องซึ่งให้สนามแม่เหล็กขนาน และตั้งฉากกับแกนของอนุภาค พบว่าค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) มีค่าเท่ากับ 2.0 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.26 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ตั้งฉากกับทิศของอนุภาค และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) เท่ากับ 1.7 มิลลิเทสลา คิดเป็น 0.22 % ของสนามแม่เหล็กที่ให้ขนานกับทิศของอนุภาค ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 มีค่าน้อยมากบ่งชี้ได้ว่าอนุภาคเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โรแมกเนติกชนิดอ่อน และมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กในแต่ละแนวแกนของทั้งสองอนุภาคที่แตกต่างกันเล็กน้อย

3.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กและสภาพแอนไอโซทรอปี (AMS)

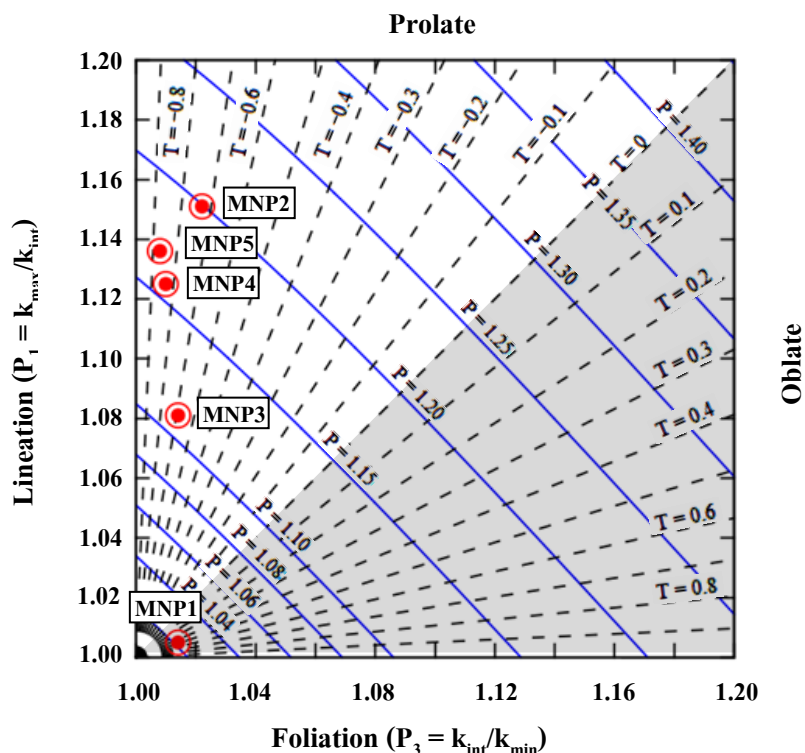
ตัวอย่างอนุภาคแม่เหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นในแต่ละวิธีจะนำมาวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic Susceptibility; k) และสภาพความเป็นแอนไอโซทรอปีของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กหรือที่เรียกว่า Anisotropy of Magnetic Susceptibility; AMS โดยใช้เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก Spinning Specimen Magnetic Susceptibility Anisotropy Meter ได้ผลดังแสดงในตาราง 3-6 พบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 มีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (k) สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 53,400 μ SI และทุกตัวอย่างจะมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (k) สูงกว่า 26,000 μ SI ยืนยันได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก และอาจจัดอยู่ในกลุ่มพาราแมกเนติกหรือเฟอร์โรแมกเนติกเพราะอนุภาคทั้ง 2 กลุ่มนี้มีค่า k มากกว่าศูนย์จึงจำเป็นต้องอาศัยข้อมูลจากการทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคดังกล่าวประกอบ 3-15 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นเป็นอนุภาคในกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติกที่มีโดเมนแม่เหล็กไม่เสถียร (Super Paramagnetic; SP) เนื่องจากอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นมีค่า k ที่สูงแต่เมื่อพิจารณาจากสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคพบว่ามีค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้าง (Relaxation time; τ) น้อยกว่าวัสดุประเภทเฟอร์โรแมกเนติกทั่วไปมาก

ตาราง 3-6 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (k) และค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของอนุภาคตัวอย่างแม่เหล็กระดับนาโนตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5

Sample	ค่า k (μSI)	Lineation (L)	Foliation (F)	Anisotropy degree (P)	Corrected anisotropy (P_j)	Shape factor (T)	Eccentricity of the ellipsoid ($E = F/L$)
MNP 1	53400	1.005	1.014	1.019	1.020	0.441	1.009
MNP 2	46600	1.151	1.022	1.176	1.192	-0.733	0.888
MNP 3	42600	1.081	1.014	1.096	1.104	-0.696	0.938
MNP 4	28200	1.125	1.010	1.136	1.153	-0.848	0.898
MNP 5	26200	1.136	1.008	1.145	1.164	-0.877	0.887

เมื่อพิจารณาในส่วนของวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กจะส่งผลต่อค่าแอนไอโซทรอปีของอนุภาคหรือไม่พบว่าแอนไอโซทรอปีของอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กไม่ว่าจะเป็นสนามแม่เหล็กคงที่หรือสนามแม่เหล็กสลับในขณะที่ทำการสังเคราะห์จะมีผลต่อค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ชนิด Corrected anisotropy (P_j) ของอนุภาคโดยอนุภาคที่ทำการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ด้วยการให้สนามแม่เหล็กคงที่อนุภาคตัวอย่าง MNP 2 จะมีค่า Corrected anisotropy มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 1.192 หรือ 19.2 % และมีค่า 1.104, 1.153 และ 1.164 สำหรับตัวอย่าง MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 ตามลำดับซึ่งบ่งชี้ได้ว่าวิธีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์มีผลต่อค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ชนิด Corrected anisotropy และทุกตัวอย่างมีค่า $P_j > 1.10$ หรือมากกว่า 10 % โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบปกติตัวอย่าง MNP 1 จะมีค่า P_j เพียง 1.020 หรือ 2 %

เมื่อนำมาพิจารณาค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ชนิด Eccentricity of the ellipsoid (E) พบว่าอนุภาคตัวอย่างที่ทำการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ในตัวอย่าง MNP 2, MNP 3, MNP 4 และ MNP 5 มีค่า Eccentricity of the ellipsoid เท่ากับ 0.888, 0.938, 0.898 และ 0.887 ตามลำดับซึ่งมีค่า $E < 1$ แสดงว่ามีลักษณะ AMS เป็นทรงยาวรีเล็กน้อย (Prolate) และสำหรับอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 มีค่า E เท่ากับ 1.009 ซึ่งค่า $E > 1$ แสดงว่ามีลักษณะ AMS เป็นทรงแบนรีเล็กน้อย (Oblate) ดังแสดงในภาพประกอบ 3-19



ภาพประกอบ 3-19 กราฟ Flinn-type plot ของตัวอย่างอนุภาคนาโนแม่เหล็ก

จากผลการศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก ขนาดผลึก (crystallite size) โครงสร้างผลึก และค่าสภาพไวได้ทางแม่เหล็กของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นบ่งชี้ได้ว่าการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กขณะทำการสังเคราะห์จะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กทั้งทางกายภาพ และสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคแต่ไม่ส่งผลกระทบถึงสูตรโครงสร้างของอนุภาค

3.3 การประยุกต์ใช้ด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย

การนำอนุภาคเหล็กออกไซด์มาประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียจะเป็นการใช้ประโยชน์จากสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กในเรื่องการเกิดความร้อนของอนุภาคเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กสลับ (Alternating magnetic field) ซึ่งเกิดจากการสูญเสียสภาพแม่เหล็กเป็นผลมาจากการกลับทิศของอนุภาคนั้นสามารถคำนวณค่า anisotropy constant ได้จากสมการที่ 5 (Martin-Hernandez, F. and M. M. García-Hernández, 2010) ซึ่งจะสรุปได้ดังตาราง 3-7 โดยกำหนดให้อนุภาคอยู่ในสภาพแวดล้อมที่อุณหภูมิห้อง 300 เคลวิน

$$K = \frac{M_s H_c}{2} \quad (5)$$

เมื่อ K คือ anisotropy constant
 M_s คือค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Am^2/kg)
 H_c คือค่า Coercive (mT)

ตาราง 3-7 ค่า anisotropy constant ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโนของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5

Sample	M_s (Am^2/kg)	B_c (mT)	ρ (kg/m^3)	K (J/m^3)
MNP 1	38.4	0.44	5200	43929.6
MNP 2	35.9	0.58	5200	54137.2
MNP 3	34.5	0.59	5200	52923.0
MNP 4	21.5	0.64	5200	35776.0
MNP 5	18.7	0.2	5200	9724.0

Note : saturation magnetization (M_s), Coercive force (B_c), density of magnetite (ρ), anisotropy constant (K)

จากผลการคำนวณค่า anisotropy constant ของแต่ละอนุภาคพบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 ให้ค่า anisotropy constant สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 54137.2 จูลต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการศึกษาสภาพความเป็นแอนไอโซทรอปี่ของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กหรือที่เรียกว่า AMS ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 ที่มีค่า AMS ชนิด P_j สูงสุด และผลจากการวิเคราะห์ TEM ยังพบว่าอนุภาคตัวอย่างนี้จะให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งมีความยาวมากที่สุดแต่ในตัวอย่างอื่น ๆ ไม่สอดคล้องกันเนื่องจากในอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 พบว่าค่า AMS ชนิด P_j ของอนุภาคตัวอย่างมีค่าเปลี่ยนแปลงจากทรงกลมเพียง 2 % แต่จากผลการคำนวณค่า anisotropy constant มีค่า 43929.6 จูลต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากอนุภาคตัวอย่าง MNP 4 และ MNP 5 ซึ่งมีค่า anisotropy constant 35776.0 และ 9724.0 จูลต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ และมีค่า Corrected anisotropy (P_j) 15 % และ 16 % ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อนำมาพิจารณาในทุก ๆ ตัวอย่างพบว่าค่า anisotropy constant ของอนุภาคจะมีค่าอยู่ในช่วง 9,700 – 54,000 จูลต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งอยู่ในช่วงค่า anisotropy constant ของแมกนีไทต์ และแมกนีไทต์ (Rosensweig, R. E., 2002) นอกเหนือจากนี้

ยังสามารถนำผลการคำนวณค่า anisotropy constant ของแต่ละอนุภาคมาคำนวณหาค่า Néel relaxation time เปรียบเทียบระหว่างอนุภาคที่ได้รับการปรับปรุงค่าแอนไอโซทรอปี และอนุภาคทรงกลมปกติได้ (Fannin, P. C., 1991; Fannin, P. C. and S. W. Charles, 1989; Gonzales-Weimuller, M. *et al.*, 2009; Hergt, R. *et al.*, 2006; Rudolf, H. *et al.*, 2010; Venkatasubramaniam, S. K. *et al.*, 2005) ดังสมการต่อไปนี้

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp(KV/k_bT)}{\sqrt{KV/k_bT}} \quad (6)$$

หรือ (Mamiya, H. and B. Jeyadevan, 2011)

$$[\tau_N(H_{ac})]^{-1} = f_0 \cdot (1 - h^2) \left\{ \begin{array}{l} (1 + h) \exp \left[\left(\frac{-KV}{k_bT} \right) (1 + h)^2 \right] \\ + (1 - h) \exp \left[\left(\frac{-KV}{k_bT} \right) (1 - h)^2 \right] \end{array} \right\} \quad (7)$$

และ
$$h = \frac{\mu H}{(2KV)} \quad (8)$$

เมื่อ τ_N คือค่าเวลาผ่อนคลายเน็ล หรือ Néel relaxation time

τ_0 คือมีค่าประมาณ 10^{-9} วินาที

K คือ anisotropy constant (J/m^3)

V คือปริมาตรของอนุภาค (m^3)

k_b คือค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์ (J/K หรือ $m^2 \cdot kg / (s^2 \cdot K)$)

T คืออุณหภูมิ (K)

โดยผลการคำนวณ Néel relaxation time ของอนุภาคจะแสดงดังตาราง 3-8 พบว่าอนุภาคที่ได้รับการปรับปรุงแอนไอโซทรอปีของสภาพรีบไว้ได้ทางแม่เหล็กโดยใช้สนามแม่เหล็กคงที่คืออนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 จะแสดงค่า Néel relaxation time ที่สูงมาก และค่า Néel relaxation time สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับรูปร่างและขนาดของอนุภาคโดยอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 ที่มีลักษณะเป็นแท่งจะแสดงค่า Néel relaxation time สูงที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.67×10^{51} วินาที ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการศึกษา AMS ชนิด P_j ของอนุภาคตัวอย่างนี้ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากทรงกลมถึง 19 %

เมื่อนำค่า Néel relaxation time; τ_N ของแต่ละอนุภาคมาพิจารณาพบว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมในทุก ๆ ตัวอย่างจะมีค่า τ_N ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง $10^{-9} - 10^{-7}$ วินาที ดังแสดงในตาราง 3-8 และอนุภาคตัวอย่าง MNP 3 ที่มีลักษณะเป็นแท่งจะมีค่า τ_N ที่เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้งานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียมากที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.45×10^7 วินาที เนื่องจากอนุภาคที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้งานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียจะต้องมีค่า $(2\pi f)^{-1}$ ประมาณ $1 \mu s$ (Mamiya, H. and B. Jeyadevan, 2011)

ตาราง 3-8 ผลการวิเคราะห์ค่า Néel relaxation time ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5

Sample	Particle Shape	Volume ; V (m ³)	anisotropy K (J/m ³)	τ_0 (s)	Néel relaxation time; τ_N (s)
MNP 1	Sphere	5.817×10^{-25}	43929.6	10^{-9}	1.42×10^{-7}
MNP 2	Sphere	5.244×10^{-25}	54137.2	10^{-9}	2.62×10^{-7}
	Rods	1.120×10^{-23}			2.67×10^{51}
	Average	2.13×10^{-23}			4.37×10^{17}
MNP 3	Sphere	6.343×10^{-25}	52923.0	10^{-9}	8.09×10^{-7}
	Rods	3.166×10^{-24}			1.45×10^7
	Average	8.27×10^{-24}			0.263
MNP 4	Sphere	3.496×10^{-25}	35776.0	10^{-9}	9.64×10^{-9}
	Octahedral	7.167×10^{-25}			1.45×10^{-7}
	Average	5.76×10^{-25}			4.97×10^{-8}
MNP 5	Sphere	2.839×10^{-25}	9724.0	10^{-9}	2.10×10^{-9}
	Rods	3.054×10^{-25}			2.13×10^{-9}
	Octahedral	1.595×10^{-24}			1.75×10^{-8}
	Average	6.78×10^{-25}			5.23×10^{-9}

และสามารถคำนวณหาค่า Brownian relaxation time ได้จากสมการที่ 9

$$\tau_B = \frac{(3\eta V_H(0.8+0.2k))}{k_B T} \quad (9)$$

เมื่อ	τ_B	คือค่า Brownian relaxation time (s)
	k	คือค่า shape factor ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามรูปร่างของอนุภาค
	η	คือค่าความหนืดของตัวกลาง (Pa.s)
	V_H	คือค่า hydrodynamic volume

และ
$$V_H = \left(1 + \frac{\delta}{R}\right)^3 V_M, V_M = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (10)$$

เมื่อ	V_H	คือ hydrodynamic volume of the particle
	δ	คือความหนาของพื้นผิวที่ห่อหุ้มอนุภาค
	R	คือรัศมีของอนุภาค

ผลการคำนวณค่า Brownian relaxation time (τ_B) จะแสดงดังตาราง 3-9 พบว่าอนุภาคที่มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมจะมีค่า Brownian relaxation time น้อยที่สุด

ตาราง 3-9 ผลการวิเคราะห์ค่า Brownian relaxation time ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP5

Sample	Particle Shape	R (m)	V_H (m ³)	η (mPa.s)	k	τ_B (s)
MNP 1	Sphere	5.20×10^{-9}	5.89×10^{-25}	1	1.00	4.13×10^{-7}
MNP 2	Sphere	5.00×10^{-9}	5.24×10^{-25}	1	1.00	3.68×10^{-7}
	Rods	6.32×10^{-8}	1.06×10^{-21}	1	1.40	7.41×10^{-4}
MNP 3	Sphere	5.33×10^{-9}	6.34×10^{-25}	1	1.00	4.45×10^{-7}
	Rods	4.01×10^{-8}	2.70×10^{-22}	1	1.40	1.89×10^{-4}
MNP 4	Sphere	4.37×10^{-9}	3.50×10^{-25}	1	1.00	2.45×10^{-7}
	Octahedral	1.15×10^{-8}	6.37×10^{-24}	1	1.18	4.47×10^{-6}
MNP 5	Sphere	4.08×10^{-9}	2.84×10^{-25}	1	1.00	1.99×10^{-7}
	Rods	1.83×10^{-8}	2.56×10^{-23}	1	1.40	1.79×10^{-5}
	Octahedral	1.50×10^{-8}	1.42×10^{-23}	1	1.18	9.94×10^{-6}

Note : Shape factor (k) (Mamiya, H. and B. Jeyadevan, 2011; Qi, W. H. *et al.*, 2005)

และพบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของอนุภาคค่า Brownian relaxation time จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปเนื่องมาจากค่า Shape factor ที่แตกต่างกันของแต่ละอนุภาคอนุภาค โดยอนุภาค MNP 2 ที่มีลักษณะเป็นแท่งจะมีค่า τ_B สูงที่สุดเท่ากับ 7.41×10^{-4} วินาที และมีค่าน้อยในอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมในทุก ๆ ตัวอย่างซึ่งจะมีค่าอยู่ในช่วง 2×10^{-7} วินาที ถึง 4.5×10^{-7} วินาที

ดังนั้น Relaxation time ของอนุภาคจะสามารถคำนวณได้จากค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิภาพผลของอนุภาค (Effective relaxation time, τ_{eff}) นั่นคือ

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (11)$$

ตาราง 3-10 ผลการวิเคราะห์ค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิภาพผลของอนุภาค (Effective relaxation time)

ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 – MNP 5

Sample	Particle Shape	Nèel relaxation time τ_N (s)	Brownian relaxation time τ_B (s)	Effective relaxation time τ_{eff} (s)
MNP 1	Sphere	1.42×10^{-7}	4.13×10^{-7}	1.06×10^{-7}
MNP 2	Sphere	2.62×10^{-7}	3.68×10^{-7}	1.53×10^{-7}
	Rods	2.67×10^{51}	7.41×10^{-4}	7.41×10^{-4}
MNP 3	Sphere	8.09×10^{-7}	4.45×10^{-7}	2.87×10^{-7}
	Rods	1.45×10^7	1.89×10^{-4}	1.89×10^{-4}
MNP 4	Sphere	9.64×10^{-9}	2.45×10^{-7}	9.23×10^{-9}
	Octahedral	1.45×10^{-7}	4.47×10^{-6}	1.41×10^{-7}
MNP 5	Sphere	2.10×10^{-9}	1.99×10^{-7}	2.08×10^{-9}
	Rods	2.13×10^{-9}	1.79×10^{-5}	2.13×10^{-9}
	Octahedral	1.75×10^{-8}	9.94×10^{-6}	1.74×10^{-8}

ผลการคำนวณค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิภาพผลดังแสดงในตาราง 3-10 พบว่าอนุภาคที่ได้รับการปรับปรุงรูปร่างทั้งจากสนามแม่เหล็กคงที่ และสนามแม่เหล็กสลับจะให้ค่าเวลาผ่อนคลายประสิทธิภาพผลของอนุภาค หรือ Relaxation time (τ_{eff}) ของอนุภาคเพิ่มสูงขึ้น และจะมีค่ามากที่สุดใอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่งและมีค่า τ_{eff} เท่ากับ 7.41×10^{-4}

วินาที และ 1.89×10^{-4} วินาที ตามลำดับในส่วนของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมของทุก ๆ ตัวอย่างจะให้ค่า τ_{eff} ที่ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 10^{-9} ถึง 10^{-7} วินาที

โดยทั่วไปกระบวนการเกิดความร้อนของอนุภาคนาโนแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการสูญเสียสภาพแม่เหล็กที่เป็นผลมาจากการกลับทิศของอนุภาคเมื่อให้สนามแม่เหล็กสลับแก่อนุภาคเหล็กออกไซด์จะทำให้สปินแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์เกิดการกลับทิศเนื่องจากสนาม (Reversal time) เมื่อค่า Reversal time มีค่าน้อยกว่าค่า Relaxation time ของอนุภาคจะทำให้อนุภาคแม่เหล็กเกิดความร้อนขึ้น เมื่อค่า Relaxation time ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นจะทำให้อนุภาคสามารถเกิดความร้อนได้ในสนามแม่เหล็กที่มีความถี่ต่ำลง และจากผลการคำนวณพบว่าอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 มีค่า Relaxation time สูงกว่าค่า Relaxation time ของอนุภาคตัวอย่าง MNP 1 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมปกติบ่งชี้ได้ว่าวิธีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ขณะอนุภาคตกตะกอนในอนุภาคตัวอย่าง MNP 2 และ MNP 3 มีผลทำให้อนุภาคสามารถเกิดความร้อนได้ในสนามแม่เหล็กที่มีความถี่ต่ำลง

บทที่ 4

สรุปและอภิปรายผล

4.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กด้วยปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิห้อง และการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์เพื่อสังเคราะห์อนุภาคที่เปลี่ยนแปลงจากอนุภาคทรงกลมพร้อมทั้งศึกษาสมบัติด้านต่าง ๆ ของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบปกติจะให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ และสนามแม่เหล็กสลับขณะทำการสังเคราะห์จะให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่ง และทรงแปดหน้าตามลำดับ และพบว่าอนุภาคทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ที่มีโดเมนแม่เหล็กชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติก และมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กที่สูง

ผลจากการศึกษาสภาพแอนไอโซทรอปี (AMS) ของอนุภาคพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบปกติมีผลทำให้ค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ชนิด Corrected anisotropy มีค่าเท่ากับ 2 % และการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ และสนามแม่เหล็กสลับขณะทำการสังเคราะห์มีผลทำให้ค่าแอนไอโซทรอปีพารามิเตอร์ชนิด Corrected anisotropy สูงกว่า 10 % และ สูงกว่า 14 % ตามลำดับ โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบปกติจะมีลักษณะสภาพแอนไอโซทรอปีเป็นทรงกลมแบบรี (Oblate) และการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ทั้งจากการให้สนามแม่เหล็กคงที่ และสนามแม่เหล็กสลับขณะทำการสังเคราะห์จะมีลักษณะสภาพแอนไอโซทรอปีเป็นทรงกลมยาวรี (Prolate)

และผลจากการนำพารามิเตอร์ต่าง ๆ มาคำนวณค่า Relaxation time ของอนุภาคพบว่า การปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ขณะทำการสังเคราะห์จะทำให้ค่า Néel relaxation time ของอนุภาคเพิ่มสูงขึ้น และการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีมีผลทำให้ค่า Brownian relaxation time เพิ่มสูงขึ้น และผลจากการคำนวณค่า Effective relaxation time พบว่าอนุภาคที่ได้รับการปรับวิธีการสังเคราะห์โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ในขณะที่ทำการสังเคราะห์จะทำให้ค่า Effective relaxation time เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นผลการคำนวณพบว่าอนุภาค

ตัวอย่างที่ได้รับการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ในขณะที่ทำการสังเคราะห์มีสมบัติที่ดีขึ้นใกล้เคียงอนุภาคที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านนี้มากขึ้น

4.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษาครั้งนี้ยังเป็นเพียงการศึกษาเบื้องต้นถึงผลกระทบของสนามแม่เหล็กในการปรับปรุงอนุภาคให้มีค่าสภาพแอนไอโซทรอปี (AMS) และสมบัติทางแม่เหล็กอื่น ๆ ให้เหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านไฮเปอร์เทอร์เมียซึ่งพบว่าสนามแม่เหล็กทั้งสนามแม่เหล็กคงที่ และสนามแม่เหล็กสลับมีผลต่อขนาด รูปร่าง และสภาพสภาพแอนไอโซทรอปี (AMS) ดังนั้นจึงควรศึกษาผลกระทบจากสนามแม่เหล็กที่ความเข้มต่าง ๆ ในช่วงที่กว้างขึ้นจะทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสนามแม่เหล็กกับการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพแอนไอโซทรอปี (AMS) เพื่อนำมาวิเคราะห์ความสัมพันธ์ในโอกาสต่อไป

บรรณานุกรม

- นุชรีย์ ชมเชย. 2553. การพัฒนาและศึกษาลักษณะสมบัติเฉพาะของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- นุชรีย์ ชมเชย, ไตรภพ ฟ่องสุวรรณ และดรุณี ฟ่องสุวรรณ. 2552. ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์. ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์
- ปรีดา พิมพ์ขาวขำ. 2539. เซรามิกส์. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
- ขงยุทธ เหล่าศิริถาวร, จุฑารพ เรืองยศ, อาจารย์ ทองอ่อน และอัจฉรา ปัญญา. 2552. การจำลองสถานการณ์มอนติคาร์โลผลของอันตรกิริยาไดโพลต่อสมบัติและเสถียรภาพทางแม่เหล็กในโครงสร้างระดับนาโน. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- Apostolova, I. and J.M. Wesselinowa. 2009. Possible Low-Nanoparticles for Use in Magnetic Hyperthermia Treatments. *Solid State Communications*. 149 (25–26): 986-990.
- Armijo, L.M., Y.I. Brandt, D. Mathew, S. Yadav, S. Maestas, A.C. Rivera, N.C. Cook, N.J. Withers, G.A. Smolyakov, N.L. Adolphi, T.C. Monson, D.L. Huber, H.D.C. Smyth and M. Osiński. 2012. Iron Oxide Nanocrystals for Magnetic Hyperthermia Applications. *Nanomaterials*. 2 (2): 134-146.
- Balivada, S., R.S. Rachakatla, H. Wang, T.N. Samarakoon, R.K. Dani, M. Pyle, F.O. Kroh, B. Walker, X. Leaym, O.B. Koper, M. Tamura, V. Chikan, S.H. Bossmann and D.L. Troyer. 2010. A/C Magnetic Hyperthermia of Melanoma Mediated by Iron(0)/Iron Oxide Core/Shell Magnetic Nanoparticles: A Mouse Study. *BMC Cancer*. 10: 119.
- Cornell, R.M. and U. Schwertmann. 2004. Crystal Structure. in *The Iron Oxides*. Secondary, eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 365-407.
- Del Pino, P. and B. Pelaz. 2012. Chapter 13 - Hyperthermia Using Inorganic Nanoparticles. in *Frontiers of Nanoscience*. Secondary M. d. I. F. Jesus and V. Grazu, eds. Elsevier. 309-335.
- Dhar, P., R. Dhar and R. Dhar. 2012. Analytical Study on Optimal Distribution of Heating Power in Hyperthermia. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 39 (3): 419-423.

- Dorniani, D., M.Z. Hussein, A.U. Kura, S. Fakurazi, A.H. Shaari and Z. Ahmad. 2012. Preparation of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Coated with Gallic Acid for Drug Delivery. *Int J Nanomedicine*. 7: 5745-5756.
- Dunlop, D.J. 1973. Superparamagnetic and Single-Domain Threshold Sizes in Magnetite. *Journal of Geophysical Research*. 78 (11): 1780-1793.
- Dunlop, D.J. and Ö. Özdemir. 1997. *Rock Magnetism*. Cambridge University. New York.
- Fannin, P.C. 1991. Measurement of the Neel Relaxation of Magnetic Particles in the Frequency Range 1 kHz to 160 MHz. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 24 (1): 76.
- Fannin, P.C. and S.W. Charles. 1989. Study of a Ferrofluid Exhibiting Both Brownian and Neel Relaxation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 22 (1): 187-191.
- Foner, S. 1959. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*. 30 (7): 548-557.
- Gonzales-Weimuller, M., M. Zeisberger and K.M. Krishnan. 2009. Size-Dependant Heating Rates of Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (13): 1947-1950.
- Gupta, A.K. and M. Gupta. 2005. Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Biomaterials*. 26 (18): 3995-4021.
- Gupta, P.K., J. Singh and K.N. Rai. 2011. A Numerical Study on Heat Transfer in Tissues During Hyperthermia. *Mathematical and Computer Modelling*.
- Hatch, G.P. and R.E. Stelter. 2001. Magnetic Design Considerations for Devices and Particles Used for Biological High-Gradient Magnetic Separation (Hgms) Systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 225 (1-2): 262-276.
- Hergt, R., S. Dutz and M. Roder. 2008. Effects of Size Distribution on Hysteresis Losses of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia. *J Phys Condens Matter*. 20 (38): 385214.
- Hergt, R., S. Dutz, R. Müller and M. Zeisberger. 2006. Magnetic Particle Hyperthermia: Nanoparticle Magnetism and Materials Development for Cancer Therapy. *Journal of Physics Condensed Matter*. 18 (38): S2919-S2934.
- Hosono, T., H. Takahashi, A. Fujita, R.J. Joseyphus, K. Tohji and B. Jeyadevan. 2009. Synthesis of Magnetite Nanoparticles for Ac Magnetic Heating. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (19): 3019-3023.

- Huang, J., X. Zhong, L. Wang, L. Yang and H. Mao. 2012. Improving the Magnetic Resonance Imaging Contrast and Detection Methods with Engineered Magnetic Nanoparticles. *Theranostics*. 2 (1): 86-102.
- Jelinek, V. 1981. Characterization of the Magnetic Fabric of Rocks. *Tectonophysics*. 79 (3–4): T63-T67.
- Jolivet, J.-P., C. Chaneac and E. Tronc. 2004. Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks. *Chemical Communications*. 0 (5): 481-483.
- Jordan, A., R. Scholz, P. Wust, H. Fähling and F. Roland. 1999. Magnetic Fluid Hyperthermia (Mfh): Cancer Treatment with Ac Magnetic Field Induced Excitation of Biocompatible Superparamagnetic Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 201 (1–3): 413-419.
- Kim, D.K., M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed. 2003. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 15 (8): 1617-1627.
- Krahne, R., G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka and L. Manna. 2011. Physical Properties of Elongated Inorganic Nanoparticles. *Physics Reports*. 501 (3–5): 75-221.
- Krishnan, K.M. 2010. Biomedical Nanomagnetism: A Spin through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. *IEEE Trans Magn*. 46 (7): 2523-2558.
- Landi, G.T. 2013. Simple Models for the Heating Curve in Magnetic Hyperthermia Experiments. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 326: 14-21.
- Laurent, S., S. Dutz, U.O. Häfeli and M. Mahmoudi. 2011. Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 166 (1–2): 8-23.
- Li, Z., M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka and M. Doi. 2010. Magnetite Nanoparticles with High Heating Efficiencies for Application in the Hyperthermia of Cancer. *Materials Science and Engineering: C*. 30 (7): 990-996.
- Liong, S. 2005. A Multifunctional Approach to Development, Fabrication, and Characterization of Fe₃O₄ Composites. PH.D., Georgia Institute of Technology.
- Lu, A.H., E.L. Salabas and F. Schuth. 2007. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew Chem Int Ed Engl*. 46 (8): 1222-1244.

- Mahmoudi, M., S. Sant, B. Wang, S. Laurent and T. Sen. 2011. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (Spions): Development, Surface Modification and Applications in Chemotherapy. *Adv Drug Deliv Rev.* 63 (1-2): 24-46.
- Mamiya, H. and B. Jeyadevan. 2011. Hyperthermic Effects of Dissipative Structures of Magnetic Nanoparticles in Large Alternating Magnetic Fields. *Sci Rep.* 1 157.
- Martin-Hernandez, F. and M.M. García-Hernández. 2010. Magnetic Properties and Anisotropy Constant of Goethite Single Crystals at Saturating High Fields. *Geophysical Journal International.* 181 (2): 756-761.
- McNab, T.K., R.A. Fox and A.J.F. Boyle. 1968. Some Magnetic Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Microcrystals. *Journal of Applied Physics.* 39 (12): 5703-5711.
- Mohapatra, M. and S. Anand. 2010. Synthesis and Applications of Nano-Structured Iron Oxides/Hydroxides. *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2(8): 127-146.
- Murase, K., H. Takata, Y. Takeuchi and S. Saito. 2012. Control of the Temperature Rise in Magnetic Hyperthermia with Use of an External Static Magnetic Field. *Physica Medica.*
- Natelson, D., J. Wei, J. Herzog, P. Wheeler, W. Hardy, K. Evans, A. Dodd, J. Tussel, J. Li, R. Chen and H. Ji. 2013. Strongly Correlated Nanostructures. Available Source: <http://www.ruf.rice.edu/~natelson/research.html>.
- Pankhurst, Q.A., J. Connolly, S.K. Jones and J. Dobson. 2003. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 36 R167-R181.
- Pinna, N., S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti and M. Niederberger. 2005. Magnetite Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Characterization, and Solubility†. *Chemistry of Materials.* 17 (11): 3044-3049.
- Qi, W.H., M.P. Wang and Q.H. Liu. 2005. Shape Factor of Nonspherical Nanoparticles. *Journal of Materials Science.* 40 (9-10): 2737-2739.
- Rosensweig, R.E. 2002. Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 252 (0): 370-374.
- Rudolf, H., D. Silvio and Z. Matthias. 2010. Validity Limits of the Néel Relaxation Model of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia. *Nanotechnology.* 21 (1): 015706.

- Sahoo, Y., A. Goodarzi, M.T. Swihart, T.Y. Ohulchansky, N. Kaur, E.P. Furlani and P.N. Prasad. 2005. Aqueous Ferrofluid of Magnetite Nanoparticles: Fluorescence Labeling and Magnetophoretic Control. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (9): 3879-3885.
- Sohn, H. and R.H. Victora. 2010. Optimization of Magnetic Anisotropy and Applied Fields for Hyperthermia Applications. *Journal of Applied Physics*. 107 (9): 09B312-313.
- Sun, Y., L. Duan, Z. Guo, Y. Duan, M. Ma, L. Xu, Y. Zhang and N. Gu. 2005. An Improved Way to Prepare Superparamagnetic Magnetite-Silica Core-Shell Nanoparticles for Possible Biological Application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 285 (1-2): 65-70.
- Suto, M., Y. Hirota, H. Mamiya, A. Fujita, R. Kasuya, K. Tohji and B. Jeyadevan. 2009. Heat Dissipation Mechanism of Magnetite Nanoparticles in Magnetic Fluid Hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (10): 1493-1496.
- Tarling, D. and F. Hrouda. 1993. *Magnetic Anisotropy of Rocks*. London.
- Tartaj, P., M.d.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C.J. Serna. 2003. The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 36 (13): R182-R197.
- Tartaj, P., M.P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer and C.J. Serna. 2005. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biotechnology Applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 290–291, Part 1 (0): 28-34.
- Tomitaka, A., T. Koshi, S. Hatsugai, T. Yamada and Y. Takemura. 2011. Magnetic Characterization of Surface-Coated Magnetic Nanoparticles for Biomedical Application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323 (10): 1398-1403.
- Venkatasubramaniam, S.K., H. Bumsoo, E.H. Bruce, W.S. Thomas and C.B. John. 2005. In Vitro Characterization of Movement, Heating and Visualization of Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. *Nanotechnology*. 16 (8): 1221.
- Winkler, A., L. Alfonsi, F. Florindo, L. Sagnotti and F. Speranza. 1997. The Magnetic Anisotropy of Rocks: Principles, Techniques and Geodynamic Applications in the Italian Peninsula. *Annali Di Geofisica*. XL (3): 729-740.

- Wu, S., A. Sun, F. Zhai, J. Wang, W. Xu, Q. Zhang and A.A. Volinsky. 2011. Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Synthesis from Tailings by Ultrasonic Chemical Co-Precipitation. *Materials Letters*. 65 (12): 1882-1884.
- Yigit, M.V., A. Moore and Z. Medarova. 2012. Magnetic Nanoparticles for Cancer Diagnosis and Therapy. *Pharm Res*. 29 (5): 1180-1188.
- Zhang, W., S. Jia, Q. Wu, J. Ran, S. Wu and Y. Liu. 2011. Convenient Synthesis of Anisotropic Fe₃O₄ Nanorods by Reverse Co-Precipitation Method with Magnetic Field-Assisted. *Mater Lett*. 65 (12): 3-3.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

1.1.1 สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นปริมาณที่บอกให้ทราบว่าวัสดุนั้นจะสามารถทำให้เป็นแม่เหล็กได้หรือไม่ ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กต่อปริมาตร (Volume magnetic susceptibility; k) คือค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเทียบต่อปริมาตรของตัวอย่างซึ่งค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กต่อปริมาตรสามารถนิยามได้ดังสมการที่ 1

$$M = kH \quad (1)$$

เมื่อ M คือ ความเข้มของแมกนีไทเซชันต่อปริมาตร (Volume magnetization) (A/m)

H คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กที่ให้ (Applied magnetic field) (A/m)

k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของสารไม่มีหน่วยในระบบ SI

2. สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กต่อมวล (Mass magnetic susceptibility; χ) คือค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเทียบต่อมวลของตัวอย่างซึ่งค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กต่อมวลสามารถนิยามได้ดังสมการที่ 2

$$J = \chi H \quad (2)$$

เมื่อ $H = \frac{\bar{B}}{\mu} \quad (3)$

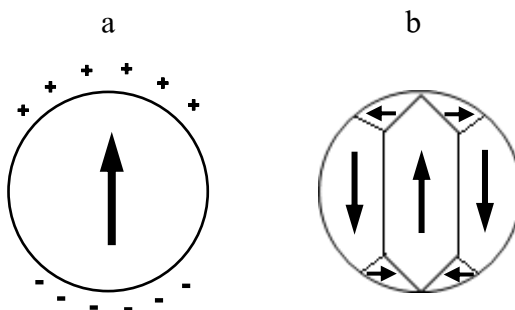
จะได้
$$J = \chi \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (4)$$

เมื่อ	J	คือ ความเข้มของแมกนีไทเซชันต่อมวล (Mass magnetization) (Am^2/kg)
	B	คือ สนามแม่เหล็กที่ให้ (Applied magnetic field) (Wb/m^2)
	μ	คือ สภาพให้ซึมได้ทางแม่เหล็ก (magnetic permeability)
	χ	คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของสาร (m^3/kg)

1.1.2 โดเมนแม่เหล็กและผนังโดเมน (Domain and Domain wall)

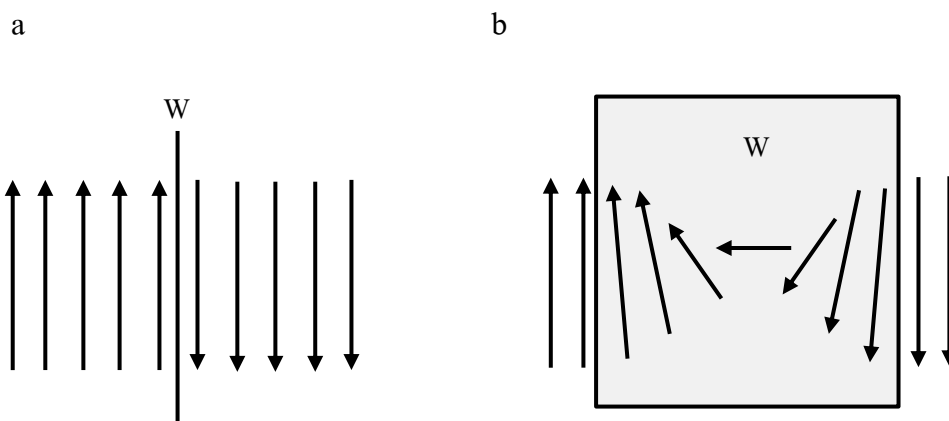
อนุภาคแม่เหล็กซึ่งในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยอนุภาคเหล็กออกไซด์ เช่น แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) แมกนีไมต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) และฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) โดยอนุภาคเหล่านี้ประกอบด้วยหน่วยแม่เหล็กเล็ก ๆ เรียกว่า ไดโพลแม่เหล็ก (Magnetic dipole) และอาจจับตัวเป็นกลุ่มก้อน แต่ละก้อนแต่ละกลุ่มนั้นเรียกว่า โดเมนแม่เหล็ก (Magnetic domain)

จากการศึกษาวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก ซึ่งเป็นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีไทเซชันเนื่องจากการเหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก พบว่าโดเมนแม่เหล็กมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะเส้นกราฟ และเป็นส่วนสำคัญในการควบคุมสมบัติแม่เหล็กต่าง ๆ ตามธรรมชาติของอนุภาคนั้น หลักการของโดเมนแม่เหล็กสามารถอธิบายได้จากการเกิดขึ้นเองของแทกนีไทเซชันในอนุภาค โดยแต่ละอนุภาคอาจจะมีการแบ่งแยกขอบเขตของไดโพลแม่เหล็กภายในอนุภาคออกเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยวหรือเป็นโดเมนแม่เหล็กจำนวนมาก



ภาพประกอบ 1 โดเมนแม่เหล็กและผนังโดเมนในวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก a) ทิศทางของแมกนีไทเซชันตกค้างรวมในวัสดุ b) ทิศทางแมกนีไทเซชันตกค้างในแต่ละโดเมน ซึ่งมีผนังโดเมนกั้นอยู่ (Butler, 1992)

ซึ่งโดเมนแม่เหล็กที่พบอาจมีองค์ประกอบของไดโพลแม่เหล็กที่มีการวางตัวในทิศเดียว หรืออาจจะมีการวางตัวในทิศทางแบบสุ่ม (ภาพประกอบ 1) โดยผลรวมของแมกนีไทเซชันของโดเมนจะเท่ากับศูนย์เนื่องจากการหักล้างกันหมดทางเวกเตอร์ของค่าแมกนีไทเซชันที่เกิดขึ้น ความหนาของผนังโดเมน (ภาพประกอบ 2) จะขึ้นอยู่กับจำนวนไดโพลแม่เหล็กในอะตอมที่มีการสร้างอำนาจชักจูงของโมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละโดเมนที่อยู่ติดกันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการหมุนของอนุภาคแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 2 แบบผนังโดเมนแม่เหล็ก a) การกลับทิศของแมกนีไทเซชันตกค้างในโดเมนแม่เหล็กของอะตอมที่อยู่ติดกัน b) การกลับทิศภายในผนังโดเมน (Tauxe, 2005)

โดยทั่วไปสมบัติต่าง ๆ ทางแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนรวมทั้งการเกิดวงฮิสเทอรีซิส และแมกนีไทเซชันตกค้างในวัสดุใด ๆ จะขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับโดยตรงกับโดเมนแม่เหล็กของวัสดุจึงสามารถนำมาจำแนกประเภทของโดเมนแม่เหล็กออกเป็นลักษณะต่าง ๆ ดังนี้

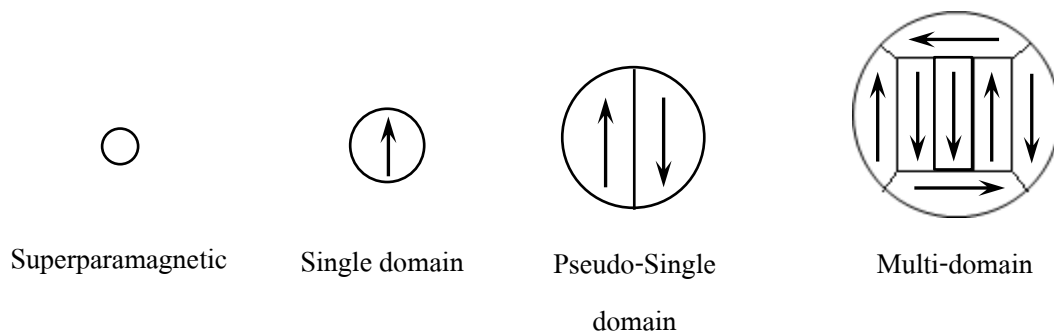
1) ซูเปอร์พาราแมกเนติกโดเมน (Super-paramagnetic; SPM) เกิดจากการก่อตัวของโมเลกุลแม่เหล็กเพียง 1 โมเลกุล เกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กซึ่งมีค่าแมกนีไทเซชันตกค้างที่ไม่เสถียร มีพฤติกรรมวางตัวในสนามแม่เหล็กคล้ายกับวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก แต่มีค่า Relaxation time (เวลาที่ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างลดลง $1/e$ จากค่าเดิม) น้อยกว่าวัสดุที่เป็นเฟอร์โรแมกเนติกมาก รวมทั้งมีค่าแมกนีไทเซชัน และมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงกว่าวัสดุพาราแมกเนติก เมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจนถึงระดับหนึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงจากซูเปอร์พาราแมกเนติกไปเป็นโดเมนเดี่ยว

2) โดเมนเดี่ยว (Single domain; SD) ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคแม่เหล็กจาก SPM ให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และมีการเกิดขั้วไดโพลขึ้นในโดเมน โดยไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะมีเพียงทิศทางเดียว และมีค่าแมกนีไทเซชันตกค้างเริ่มมีความเสถียรมากขึ้น

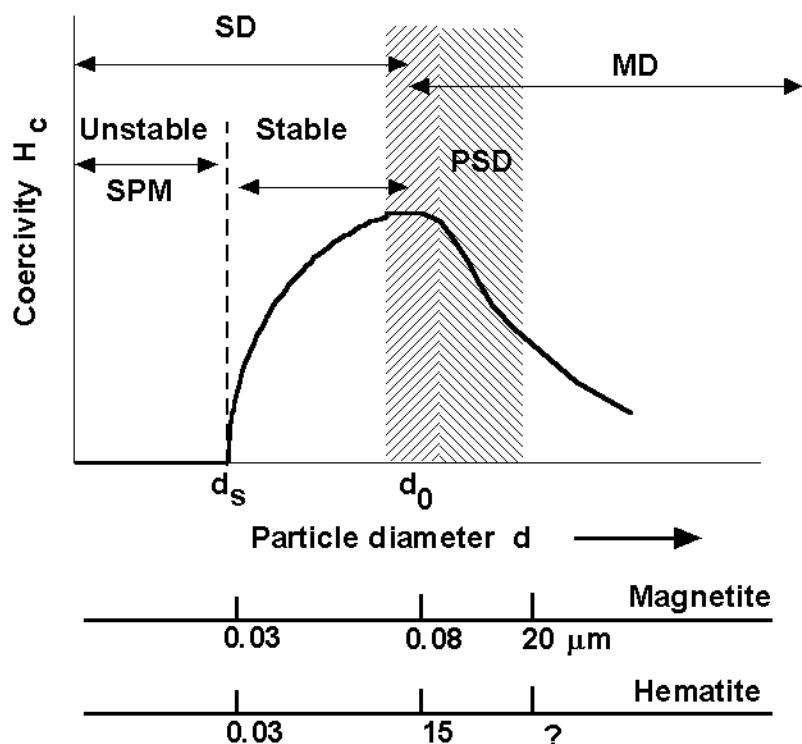
3) โดเมนเทียม (Pseudo-single domain; PSD) เกิดจากการโตขึ้นของอนุภาคในกลุ่ม SD เป็นคู่โดเมนเทียมที่มีทิศทางของโมเมนต์ไดโพลแม่เหล็กที่ตรงข้ามกันโดยผนังโดเมนเป็นตัวกั้นระหว่างไดโพลทั้งสองโดยอนุภาคประเภทนี้จะมีค่าความเป็นแม่เหล็กที่มีค่าน้อยมากเนื่องจากเกิดการหักล้างกันของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กที่มีทิศทางตรงข้ามกัน

4) มัลติโดเมน (Multi-domain; MD) เกิดจากการโตขึ้นของอนุภาคคู่ PSD แล้วมีการจับรวมตัวกันเป็นหลาย ๆ โดเมนซึ่งมีการวางตัวของไดโพลที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบปะปนกัน และมีผนังโดเมนเป็นตัวกั้นระหว่างไดโพลทั้งหมดค่าความเป็นแม่เหล็กจะขึ้นกับค่าลัพท์ของไดโพลทั้งระบบ

โดยทั่วไปอนุภาคแม่เหล็กก่อตัวจากสารแม่เหล็ก 1 โมเลกุล หรือ 1 ไดโพล และขยายเป็นหลาย ๆ โมเลกุล หรือหลาย ๆ ไดโพล จนเข้าสู่สภาวะ SPD คือมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงแต่ไม่มีค่าแมกนีไทเซชันตกค้างจนเมื่อขนาดอนุภาคมีโดเมนที่โตขึ้นจนเข้าสู่ย่านโดเมนเดี่ยว โดเมนเทียม และมัลติโดเมน ตามลำดับ



ภาพประกอบ 3 ขนาดของโดเมนประเภทต่าง ๆ และลูกศรแสดงลักษณะของโมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละโดเมน



ภาพประกอบ 4 การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพลบด้านทางแม่เหล็ก (H_c) ที่ขึ้นกับขนาดของอนุภาค (Krahne, R. *et al.*, 2011)

1.2 หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็ก

1.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การศึกษาโครงสร้างเพื่อการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบนั้น ๆ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือเทคนิค XRD โดยอาศัยปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากวัตถุใด ๆ (X-ray diffraction) ในการศึกษาโดยเทคนิค XRD นี้ใช้กฎของแบรกก์ซึ่งกล่าวว่า “รังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกจากระนาบที่ขนานกันนั้นมีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ตามความสัมพันธ์ดังสมการ

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

- เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างระนาบ
 θ คือมุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
 λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้

เนื่องจากอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบดังนั้นการเกิดปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยอะตอมในผลึกเป็นลักษณะเดียวกันกับการสะท้อนของแสงบนกระจกเงาระนาบ ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาคเกิดจากการให้กระแสไฟฟ้ากับหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ขั้วแคโทดเพื่อให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขั้วแคโทดวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนดเพื่อให้เกิดเป็นรังสีเอกซ์แผ่ออกมา นำรังสีเอกซ์ฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา รังสีส่วนใหญ่ผ่านผลึกโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง มีเฉพาะบางส่วนที่จะสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทาง มุมของรังสีที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาด รูปร่าง และสมมาตรของหน่วยเซลล์ (Unit cell)

นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดกราฟการเลี้ยวเบนหรือ full width at half maximum (FWHM) ดังสมการ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

- เมื่อ D คือขนาดของผลึก
 θ คือมุมเลี้ยวเบน
 λ คือความยาวของรังสีเอกซ์
 β คือ full width at half maximum (FWHM)
 k คือค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของผลึกอยู่ในช่วง $0.89 \leq k \leq 0.94$

และจากการหาระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d_{hkl} ได้จากสมการของแบรกก์คือ

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

สามารถให้นำมาคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter) ได้โดยถ้าอนุภาคอยู่ในกลุ่มที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ จะใช้สมการสำหรับระบบลูกบาศก์ ($a = b = c$) ดังสมการ

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (8)$$

เมื่อ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบ

a คือค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter)

hkl คือชุดระนาบ hkl ที่จัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกัน

1.2.2 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่างและโครงสร้างของอนุภาคตัวอย่าง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดนี้จะประกอบด้วย ปืนอิเล็กตรอนทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน Condenser lens ทำหน้าที่รวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยใช้สนามแม่เหล็ก ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนสามารถปรับได้โดยการใส่กระแสไฟฟ้าถ้าให้กระแสมากขึ้น ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนจะสั้นลงจะทำให้สามารถแสดงรายละเอียดของภาพได้ดีขึ้น และในส่วนของกาเกิดภาพจะประกอบด้วยเลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้าทั้งหมด 3 ชนิด คือเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เลนส์กลาง (Intermediate lens) และเลนส์ฉาย (Projector lens) ในส่วนนี้จะเริ่มจากการรับลำอิเล็กตรอนที่ผ่านมาจากอนุภาคตัวอย่างไปยังเลนส์ใกล้วัตถุซึ่งจะอยู่ในตำแหน่งใต้ช่องใส่ตัวอย่างและ Condenser lens เลนส์ใกล้วัตถุจะทำหน้าที่ขยายภาพ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านไปยังเลนส์กลางเพื่อขยายภาพเพิ่มขึ้น และผ่านไปยังเลนส์ฉายที่ทำหน้าที่นำภาพที่ขยายไปปรากฏบนจอซึ่งสามารถมองได้จากช่องมองภาพ และสามารถบันทึกภาพโดยใช้ชัตเตอร์ปิดหรือเปิดลำอิเล็กตรอนให้ลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบบนแผ่นรับภาพเรืองแสงหรือแผ่นฟิล์ม

ในขณะที่ฉายลำอิเล็กตรอนลงบนอนุภาคตัวอย่างนั้นจะมีลำอิเล็กตรอนบางส่วนเลี้ยวเบนจากบริเวณที่เลือกไว้ซึ่งจะสามารถนำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคตัวอย่าง และระยะห่างระหว่างระนาบได้เช่นเดียวกับเทคนิค XRD โดยการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือกไว้ (Selected area electron diffraction; SAED) จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน 2 ลักษณะ คือแบบจุดเดี่ยว ๆ หลายจุดเรียงกันเป็นเส้นตรงที่ห่างกันอย่างสม่ำเสมอซึ่งแสดงโครงสร้างภายในที่เป็นแบบผลึกเดี่ยว และแบบจุดเรียงต่อกันเป็น

วงกลม (Ring pattern) ซึ่งแสดงโครงสร้างภายในเป็นแบบพหุผลึก (Polycrystal) ถ้าลักษณะของ Ring pattern มีลักษณะเป็นเส้นคมชัดประกอบด้วยจุดเล็ก ๆ เรียงกันเป็นวง (Shape discrete ring) แสดงให้เห็นว่าผลึกมีขนาดค่อนข้างใหญ่ และถ้าเป็นวงเส้นที่ไม่ชัดเจนกว้างและไม่คมชัด (Broad continuous ring) แสดงว่าผลึกนั้นมีขนาดเล็ก โดยความกว้างของวงเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดของผลึกและสามารถคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึกได้จากสมการที่ 9

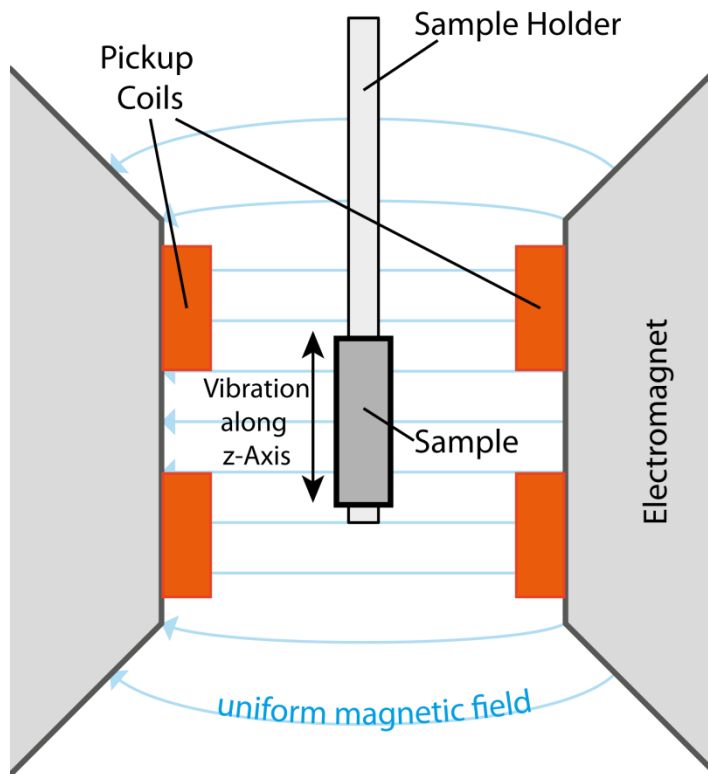
$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (9)$$

เมื่อ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบ
 λ คือความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้
 L คือความยาวกล้อง
 R คือระยะจากจุดศูนย์กลางถึงจุดเลี้ยวเบน

โดยค่าระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d ที่คำนวณได้จากสมการสามารถนำมาเปรียบเทียบกับค่า d จากฐานข้อมูลอ้างอิง JCPDS เพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นตรงกับอนุภาคในกลุ่มใด

1.2.3 เทคนิค Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

การศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคตัวอย่างด้วยเทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการที่เมื่ออนุภาคสารตัวอย่างถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กซึ่งสนามแม่เหล็กควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnet) เมื่ออนุภาคตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กอนุภาคจะถูกแมกนีไทซ์อนุภาคตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน Pick-up coil ดังแสดงในภาพประกอบ 5 และความต่างศักย์ที่ได้จะสามารถนำมาคำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ดังนั้นเทคนิค VSM จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั้นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้สัญญาณที่ได้จากขดลวดซึ่งเป็นสัดส่วนกับแมกนีไทเซชันของวัสดุแม่เหล็กซึ่งอยู่ระหว่างขดลวดตรวจวัด และสนามแม่เหล็กจะถูกตรวจวัดโดยใช้เครื่องวัด และขยายสัญญาณแบบล็อก-อิน เมื่อสนามแม่เหล็กที่ผ่านตัวอย่างมีค่าต่างๆ กัน และเพื่อให้การประมวลผลและแสดงผลเกิดขึ้นแบบ real time ระบบเครื่องวัดจะถูกควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ โดยสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุจะถูกแสดงในรูปของกราฟฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 5 โครงสร้างหลักของ VSM (Vibrating Sample magnetometer)

ภาคผนวก ข

การเผยแพร่ผลงานและการตีพิมพ์

SIAM PHYSICS CONGRESS**SPC2012***Past, Present and Future of Physics*

The 7th Annual Conference of the Thai Physics Society, May 9-12, 2012, Phra nakhon Si Ayutthaya, Thailand.

Key Topics:**Fundamental Physics**

- Astronomy, Astrophysics and Cosmology
- Atomic Physics, Quantum Physics, Molecular and Chemical Physics
- Optics, Non-linear Optics, Laser Physics, Ultrafast Phenomena
- Statistical and Theoretical Physics
- High-energy and Particle Physics
- Ion and Plasma Physics
- Condensed Matter Physics
- Nuclear and Radiation Physics

Applied Physics, Engineering and Industrial Physics

- Accelerators and Synchrotron Radiations
- Biological Physics and Biomedical Engineering
- Environmental Physics, Atmospheric physics, Geophysics and Renewable Energy
- Instrumentation, Metrology and Standards
- Material Physics, Nanoscale Physics and Nanotechnology
- Magnetic and Semiconductor Devices
- Photonics and Optoelectronics
- Surface, Interface and thin Films

Physics Education

- Physics Teaching (curriculum development, structures and methods in classroom, teaching materials, teaching techniques, teacher training programmes and networks, diagnostic tools and assessments, popularization of physics)
- Information and Communication Technologies in Physics teaching (Virtual laboratories, e-learning resources, distance education)
- Active learning of Physics (Hands-on activities, designs of experiments, locally-produced Physics laboratory resources)

CALL FOR PAPERS

Two options for paper submission

1. ABSTRACT ONLY:

should not exceed 400 words (poster presentation)

2. FULL PAPER (CONFERENCE PROCEEDING):

should not exceed 4 pages (poster or oral presentation)

Important date	For Proceedings	For Thai Journal of Physics
Abstract Submission Deadline	29 February 2012	29 February 2012
Notification of Abstract Acceptance	9 March 2012	9 March 2012
Full Paper Submission Deadline (For Proceedings)	19 March 2012	
Notification of Full Paper Acceptance	19 April 2012	
Deadline for Early Registration	19 April 2012	19 April 2012
Full Paper Submission Deadline (For Thai Journal of Physics)		10 May 2012

***Special Session for Physics Education**

- Abstract Submission Deadline (English only)
- Full Paper Submission Deadline (For Proceedings, Thai or English is accepted)

29 February 2012
19 March 2012

Website: <http://www.spc2012.kmitl.ac.th>

Email : spc2012@kmitl.ac.th



The influence of external AC/DC magnetic field on the morphology and magnetic properties of magnetic nanorod

Thitirat Charoenta¹, Darunee Bhongsuwan², and Tripob Bhongsuwan^{3*}

¹*M.Sc. student in Physics, Department of Physics, Faculty of Science,
Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112*

²*Department of Material Science and Technology, Faculty of Science,
Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112*

³*Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112*

**Corresponding author. E-mail: tripob.b@psu.ac.th*

Abstract

The development of anisotropic magnetite (Fe_3O_4) nanorods was prepared in the presence of external AC/DC magnetic fields at room temperature by a co-precipitation method. This magnetic nanorod had the average diameter of 10 nm and 100 – 150 nm in length with superparamagnetic behavior. Especially, shape anisotropy can be employed to tune or modify several magnetic parameters mainly to characterizing the behavior of both ferro- and ferrimagnets. Therefore, the control over the magnetic properties by the fine engineering of the morphology of nanocrystals could become a key factor for the use of nanostructured magnetic particles with improved performance in biomedicine. However, saturation magnetization of the nanorod structures is greater than that of the spherical magnetite nanoparticles. This study presents the influence of the external AC/DC magnetic field in the morphology of these nanostructures. The results imply that the intensity of magnetic field directly impacts on the productive rate and anisotropy degree of the nanorods.

Keywords: Magnetic, Nanorod, Anisotropic, Co-precipitation, Iron oxide

Introduction

Magnetic nanoparticles (MNP) have attracted much attention due to their unique properties and potential applications. Magnetic induction heating behavior of magnetic particles provides a benefit for biomedicine applications such as, drug delivery, magnetic separation, magnetic resonance imaging (MRI), and hyperthermia. Several methods have been reported to synthesis of magnetic nanoparticles, including hydrothermal synthesis, microemulsion, co-precipitation, sol-gel syntheses etc [1-7]. Co-precipitation method is a simple, time saving and economical way for synthesizing magnetic nanoparticles. The magnetic nanoparticles have synthesis by co-precipitation method indicates that properties of the particles is likely unstable single domain (USD). In addition, novel properties of nanomaterial depend upon the structure and morphology. Thus, the development of a potential particles such as the small size, faster magnetic response and high anisotropic constant of magnetite nanostructure is the result of the development the structure and morphology. Especially, shape anisotropy can therefore be employed to tune or modify several magnetic parameters characterizing the behavior of mainly ferro- and ferrimagnets. Therefore, the control over the magnetic properties by the fine engineering of the morphology of nano-

crystals could become a key factor for the use of nanostructured magnetic particles with improved performance in biomedicine [8-11]. In this study, a simple approach to prepare magnetic nanorods using co-precipitation method at roomtemperature is reported. The magnetic nanorods with specific shape has been prepared under an external AC/DC magnetic field and characterized by transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometry (VSM), and spinning specimen magnetic susceptibility anisotropy meter.

Materials and Methods

Magnetic nanostructure was prepared for biomedical use by the applied co-precipitation method.

Materials

All reagents were used in the work of an analytic grade from commercial sources, and were used without further purification. Sodium hydroxide (NaOH) was purchased from Lab-Scan, iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was purchased from Ridel-de Haën and iron (II) chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) was purchased from BDH Prolabo.

Methods

In general, the magnetic nanostructure can be prepared easily by co-precipitation method. In a typical reaction, 0.162 g of ferric chloride (FeCl_3) and 0.060 g of ferrous chloride (FeCl_2) were mixed in 9 mL of water. After that, sodium hydroxide aqueous solution (2.5 M) volume of 1 mL was dropped in reaction and was stirred in conjunction with the presence of external AC/DC magnetic fields (0, 0.025 and 0.045 T / 0.1 and 0.2 T) at room temperature. During the experiment, the external AC/DC magnetic field (0, 0.025 and 0.045 T / 0.1 and 0.2 T) was applied on the solution at the room temperature for 30 min. The resulting black solid powders were dried in an oven at 80 °C for 3 h.

Results and Discussion

The particle sizes and morphology of magnetic nanoparticles derived by co-precipitation process under AC/DC magnetic fields (0, 0.025 and 0.045 T / 0.1 and 0.2 T) at room temperature have been examined. The TEM pictures are shown in Fig. 1. It is clear that the nanostructures synthesized without applied magnetic field appearing as nanoparticles (Fig. 1a) are different from one obtained under AC/DC magnetic fields (Fig. 1b), that look like nanorod structure. Sizes of the particles in Fig. 1a range from 5 to 20 nm different from particles without magnetic field, which appear as rod-like structures. Average diameter of the rod-like structures is 10 nm and 100 – 150 nm in length. Although the rod-like structures were significantly induced by the intensity of magnetic field and type of magnetic field, the diameters of nanostructures were unchanged (about 10 nm). The consequence was also consistent with the magnetic susceptibility of the MNPs shown in Fig. 2. From Fig.2, Flinn-type plot shows relation between the degree of lineation and foliation. It has been shown that the nanostructures derived by preparation process under AC/DC magnetic fields appeared as prolate shapes different from those produced without magnetic field that was slightly oblate. However, the degree of anisotropy (P_j) changed drastically when an external magnetic field was applied. In addition, the shape parameter (T) is negative values when external magnetic field was applied and positive values when without applied magnetic field.

The magnetic properties of magnetic nanostructures at different preparation condition are compared in Table 1. The magnetic nanostructures forms is magnetite or its oxidized form maghemite because the mass magnetic susceptibility (χ) of 26.20 – 53.40 (mSI) (usually ranging in magnetite and maghemite from $4 - 20 \times 10^{-4}$ [12])

Fig. 3 shows the room-temperature hysteresis properties of magnetic nanostructures examined on VSM at room temperature of different samples shown in Fig. 2a where synthesized under the AC/DC external magnetic field of 0.025 and 0.045 T / 0, 0.1 and 0.2 T have the saturation magnetization (M_s) of

23.3 emu/g and 18.7 emu/g / 38.4 emu/g, 35.9 emu/g and 34.5 emu/g respectively. It shows that saturation magnetization of the magnetic nanostructure synthesized by co-precipitation process under AC magnetic fields at room temperature is less than that one synthesized under DC magnetic field. However, all samples have superparamagnetic behavior because the size of the nanostructure was below the critical size of iron oxide single domain.

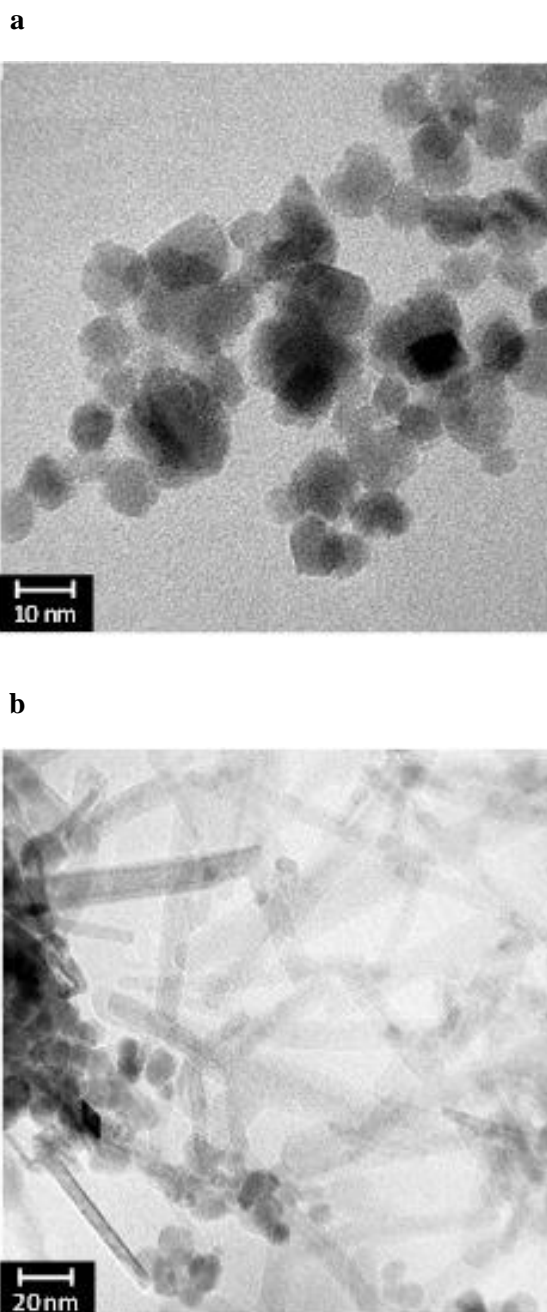


Fig. 1 TEM images of magnetic nanoparticles with different synthesized: (a) synthesized without magnetic field appeared; (b) synthesized under DC magnetic fields (0.2 T (MNP 4)) at room temperature

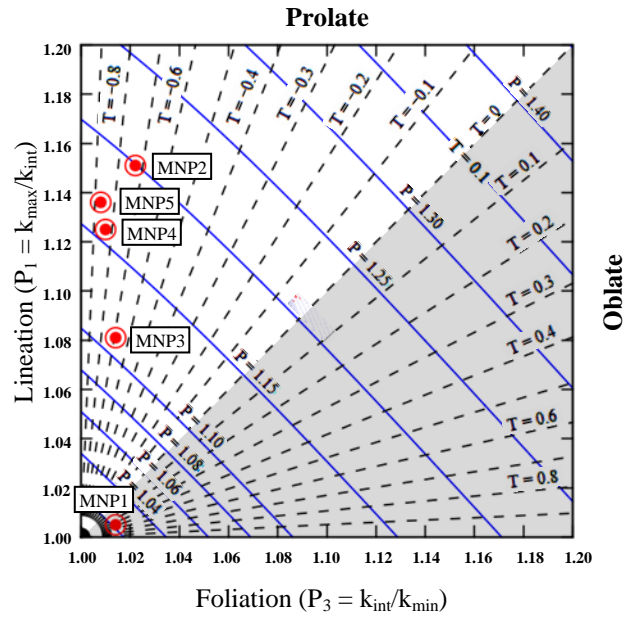


Fig 2. Flinn-type plot of the degree of lineation and foliation of nanostructures synthesized under the DC external magnetic field at 0 T (MNP 1), 0.1 T (MNP 2), 0.2 T (MNP 3) and AC external magnetic field at 0.025 T (MNP 4), 0.045 T (MNP 5).

Table 1: The magnetic properties of magnetic nanostructures measured at room temperature: (a) synthesized under the DC external magnetic field at 0 T (MNP 1), 0.1 T (MNP 2), 0.2 T (MNP 3) and AC external magnetic field at 0.025 T (MNP 4), 0.045 T (MNP 5).

Sample	χ (mSI)	M_s (emu/g)	M_{rs} (emu/g)	M_r/M_s
MNP 1	53.40	38.4	0.382	0.01
MNP 2	46.60	35.9	0.463	0.01
MNP 3	42.60	34.5	0.416	0.01
MNP 4	28.20	21.3	0.231	0.01
MNP 5	26.20	18.7	0.174	0.01

Note: χ = mass magnetic susceptibility; M_s = saturation magnetization; M_{rs} = remanent magnetization

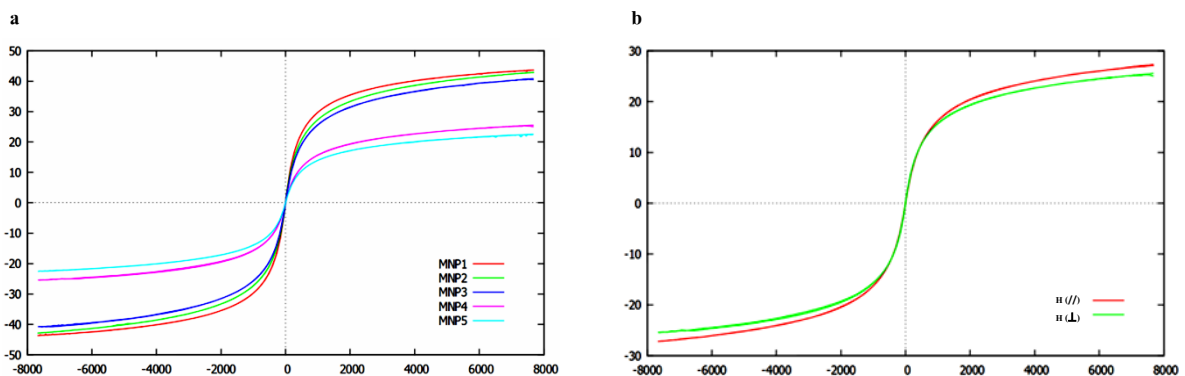


Fig. 3 Hysteresis loops of magnetic nanostructures measured at room temperature: (a) synthesized under the DC external magnetic field at 0 T (MNP 1), 0.1 T (MNP 2), 0.2 T (MNP 3) and AC external magnetic field at 0.025 T (MNP 4), 0.045 T (MNP 5). (b) Hysteresis loops of sample MNP4 where the magnetic field is applied parallel (H(//)) and perpendicular (H(⊥)).

Conclusions

In summary, the shape transformation of the magnetic nanostructure at various magnetic fields was investigated, based on TEM images and magnetic susceptibility of the MNPs. It was found that the nanostructure was changed by both the intensity and type of the applied magnetic field. The saturation magnetization of magnetite nanorods synthesized under DC magnetic induction was greater than that derived by the co-precipitation process under AC magnetic. All the products of our experiment at room temperature show the superparamagnetic behavior. The magnetic nanostructure prepared in the presence of external AC/DC magnetic field at room temperature by a co-precipitation method has high anisotropic degree and shape parameter is negative values. It is clear that the influence of external AC/DC magnetic field magnetic nanorods effect on the shape and magnetic properties of magnetic nanoparticle

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge the Graduate School and Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University to support research grant and all necessary facilities. The authors also would like to thank Assist. Prof. Dr. Pongsakorn Jantaratana and Department of Physics, Kasetsart University for supporting all necessary facilities for VSM experiment.

References

1. C. Kumar, and F. Mohammad, "Magnetic Nanomaterials for Hyperthermia-based Therapy and Controlled Drug Delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011), 789-808.
2. K. Krishnan, "Biomedical Nanomagnetism: A spin Through Possibilities in Imaging Diagnosis, and Therapy", *Advances in Magnetism* 46(2010), 7.
3. R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka, and L. Manna, "Physical properties of elongated inorganic nanoparticles", *Physics Reports* 501(2011), 75-221.
4. P. Tartaj, M. P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, and C.J. Serna, "Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290-291(2005), 28-34.
5. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics* 36(2003), R167-R181.
6. P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, and C. J. Serna, "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics* 36(2003), R182-R197.
7. A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application", *Angewandte Chemie* 46(2007), 1222-1244.
8. W. Zhang, S. Jia, Q. Wu, J. Ran, S. Wu, and Y. Liu, "Convenient synthesis of anisotropic Fe₃O₄ nanorods by reverse co-precipitation method with magnetic field-assisted", *Materials Letters* 65(2011), 1973-1975.
9. D.H. Tarling, and F. Hrouda, "The magnetic anisotropy of rocks", Chapman and Hall, London, 1993, 7-26.
10. L. Zhang, and Y. Zhang, "Fabrication and magnetic properties of Fe₃O₄ nanowire arrays in different diameters", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), L15-L20.
11. G. Hatch, R. Stelter, "Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225(2001), 262-276.
12. R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA(2003), 1-94.
13. R. Leonhardt, "Analyzing rock magnetic measurements: The RockMagAnalyzer 1.0 software", *Computers & Geosciences* 32 (2006), 1420-1431.
14. J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, "Iron oxide chemistry From molecular clusters to extended solid networks", *Chem Comm* 5(2004), 481-485.
15. Y. Sahoo, A. Goodarzi, "Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnrtophoretic control", *The Journal of Physical Chemistry B* 109(2005), 3879-3885.
16. N. Chomchoey, "Development and Characterization of Magnetic Nanoparticles-Clay Composite", Master of Science Thesis, Prince of Songkla University, 2553.
17. N. Chomchoey, T. Bhongsuwan, and D. Bhongsuwan, "Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles", *KKU Journal Graduate Studies*, 9 (2552) 48-56.
18. P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, and C. J. Serna, "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics* 36(2003), R182-R197.

