



การศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนานในครึ่งบอนชั้นเดียว
และพอลิเอทธิลีนอิมีน



พงษ์นเรศ บุญถึง

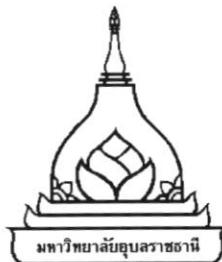
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี



THEORETICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN
SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE AND POLYETHYLENEIMINE

PHONGNARED BOONTUENG

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
MAJOR IN PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
UBON RATCHATHANI UNIVERSITY
ACADEMIC YEAR 2017
COPYRIGHT OF UBON RATCHATHANI UNIVERSITY



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

เรื่อง การศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อน้ำในระบบอนชั้นเดียวและพอลิเอทิลีนอิมีน

ผู้วิจัย นายพงษ์นรे�ศ บุญถึง

คณะกรรมการสอบ

ดร.ทีปานิส ชาชีโຍ

ประธานกรรมการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุสรณ์ นิยมพันธ์

กรรมการ

ดร.สิทธิพงษ์ โภมิล

กรรมการ

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ดร.สิทธิพงษ์ โภมิล)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชริดา บุกหุต)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.อริยาภรณ์ พงษ์รัตน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

ลิขสิทธิ์นี้เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ปีการศึกษา 2560

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจากความอนุเคราะห์จาก ดร. สิทธิพงษ์ โภมิล อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้คำปรึกษาทั้งการเรียนและการใช้ชีวิต ตลอดจนการมอบโอกาสต่างๆ ซึ่งทำให้ผู้วิจัยได้มีโอกาสในการเรียนรู้ในสิ่งใหม่ๆ เพื่อที่จะนำไปพัฒนาตนเองอยู่เสมอ และขอขอบพระคุณ นายวุฒิศักดิ์ ประชามอญ ที่เคยให้คำปรึกษาในความคิดแนวใหม่ๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านวิชาการหรือว่าด้านการใช้ชีวิต

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่มอบโอกาสและสถานที่ในการทำวิจัย ตลอดจนให้ที่พักพิงแก่ผู้วิจัยก่อให้เกิดความสะดวกในการทำวิจัยจนทำให้การทำวิจัยผ่านพ้นและสำเร็จลุล่วงไปได้ดี

ขอขอบคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย (Science Achievement Scholarship of Thailand: SAST) ที่ให้การสนับสนุนในด้านการศึกษาในการเรียนและงานวิจัย รวมไปถึงงบประมาณต่างๆ ที่ใช้ในการประกอบการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งครอบครัว พี่น้อง เพื่อนๆ ตลอดจนผู้มีพระคุณที่มีส่วนเกี่ยวข้องทุกท่านที่ไม่กล่าวถึง ณ ที่นี่ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและการให้กำลังใจที่ดียิ่งจากทุกท่าน จึงขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

พงษ์นรศ บุญถึง^{พูนทรัตน์}
ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

เรื่อง	: การศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียว และพอลิเอทิลีนอิมีน
ผู้จัด	: พงษ์นเรศ บุญถึง
ชื่อปริญญา	: วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	: พลิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา	: ดร.สิทธิพงษ์ โภมิล
คำสำคัญ	: ท่อนาโนคาร์บอน, พอลิเอทิลีนอิมีน, สารกึ่งตัวนำชนิดเอน

วัสดุพอลิเมอร์ชนิดเอมีนถูกใช้อย่างแพร่หลายในการเจือลับผนังห้องนอนในครัวบ่อนชั้นเดียวเพื่อที่สร้างเป็นสารกึ่งตัวนำในรูปแบบใหม่ แต่อย่างไรก็ตามความเข้าใจในเชิงโครงสร้างของพอลิเอทธิลีนเอมีนที่พันรอบห้องนอนที่ใช้ในการออกแบบเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนยังไม่มีความชัดเจนมากนัก เพื่อที่จะเข้าใจถึงลักษณะของโครงสร้างของพอลิเมอร์บนผนังของห้องนอนในครัวบอนโดยการทดสอบ โครงสร้างพอลิเมอร์ชนิดเชิงเส้นและชนิดกึ่งที่ถูกค้นพบในการทดสอบในการม้วนตัวบนผนังห้องนอนในครัวบอนโดยใช้โปรแกรมที่มีพื้นฐานบนทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่นซึ่งปรับปรุงโดยเพิ่มความถูกต้องในด้านของแรงวัตถุเครื่องสำอาง สำหรับตัวกล่าวถูกพิจารณาบนเงื่อนไขของขอบเขตแบบเพอริโอดิก ในผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างห้องทึบสองที่ถูกพิจารณาเป็นการดูดซับแบบไม่ผันกลับเมื่อถูกเจือลับบนผนังห้องนอน แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มของความยาวของโครงสร้างชนิดเชิงเส้นที่พันรอบห้องนอนนั้นไม่ส่งต่อคุณสมบัติเดิมของห้องนอนในครัวบอน ตรงกันข้ามกับโครงสร้างชนิดกึ่งซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นลักษณะโครงสร้างทางพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดสถานะผู้ให้ในแบบโครงสร้างพลังงานเนื่องจากการจัดเรียงตัวซึ่งทำให้เกิดเป็นกลุ่มพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้าง *bader charge analysis* ถูกพิสูจน์ได้ว่ามีอิเล็กตรอนถูกถ่ายโอนจากพอลิเอทธิลีนเอมีนไปยังห้องนอนในครัวบอน จากเหตุผลดังกล่าวทำให้พอลิเอทธิลีนเอมีนชนิดกึ่งที่ถูกเจือลับบนห้องนอนส่งผลทำให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนได้

ABSTRACT

TITLE : THEORETICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE AND POLYETHYLENEIMINE
AUTHER : PHONGNARED BOONTUENG
DEGREE : MASTER OF PHILOSOPHY
MAJOR : PHYSICS
ADVISOR : SITTI PONG KOMIN, Ph.D.
KEYWORDS : SINGLE-WALLED CARBON NANOTUNES, POLYETHYLENEIMINE,
N-TYPE SEMICONDUCTOR

Imine polymeric materials have been widely used to dope on a single-walled carbon nanotube (SWCNT) for producing a novel semiconductor. However, understanding of structural polymerization of polyethyleneimine (PEI) warped on carbon nanotubes to design an n-type semiconductor has been poor. To approach the characteristic polymers on CNT sidewalls, this study investigated linear and branched polymers based on experimental structures warped on carbon nanotubes via the density functional theory (DFT) corrected by the van der Waals (vdW) interaction using to carry out the periodic boundary condition (PBC). It was found that both considered structures were irreversible adsorptions as when doped on SWCNT. However, an increasing of linear polymers' lengths wrapped on the wall still did not affect pristine SWCNT properties. In contrast to branched polymer, it revealed a structural polymerization of polyethyleneimine (PEI) cause for occur the donor state (DS) in the electronic band structure because the hydrogen bond network (HBN) rearrangement. The *bader charge analysis* was used to proof that electrons charge transferred from PEI to the nanotube. As results, branched PEI doped SWCNT could be the promised one affected to be n-type semiconductor.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ขอบเขตการวิจัย	2
1.5 นิยามศัพท์เฉพาะ	3
บทที่ 2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 หลักการทฤษฎี	4
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 การเตรียมพอลิເಥลีนอิมีน	20
3.2 การเตรียมท่อนาโนคาร์บอน	21
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
4.1 ผลการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน	23
4.2 ผลการเตรียมพอลิເಥลีนอิมีน	24
4.3 ผลของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนและพอลิເಥลีนอิมีน	25
บทที่ 5 สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผล	33
5.2 อภิปรายผล	34
5.3 ข้อเสนอแนะ	34
เอกสารอ้างอิง	35
ภาคผนวก	
ก ผลการคำนวณเพิ่มเติม	40
ข ไฟล์อินพุต	45
ประวัติผู้ทำวิจัย	50

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ความยาวของสาย จำนวนอะตอม/โมเดลและพลังงานดูดซับในแต่ละโมเดล	30
4.2 การถ่ายโอนประจุระหว่างโมเลกุล	32

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 หน่วยย่อของพอลิเอทิลีนอิมีน	1
2.1 การม้วนแผ่นกราฟินโดยเวกเตอร์ C_h เพื่อทำให้เกิดเป็นท่อนanoแบบ (n, m) โดยกำหนดให้ T เป็นแกนของท่อนano และ a_1 และ a_2 เป็นหน่วยเวกเตอร์ของแผ่น	5
2.2 โครงสร้างของ จาก PEI ในสถานะต่างๆ เมื่อ ก) สถานะปราศจากน้ำ ข) กระบวนการแทรกตัวของน้ำ และ E/H_2O ค) 1:0.5 ง) 1:1.5 และ จ) 1:2.5 (ภาพจากการวิจัยของ Tomoko Hashida)	6
2.3 การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า โดยการเจือเอนติโมน (Sb) ลงบนซิลิโคน (Si) โดยที่แอนติโมนมีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว	7
2.4 การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า โดยการเจือไบรอน (B) ลงบน ซิลิโคน (Si) โดยที่ไบรอนมีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า 1 ตัว	8
2.5 การเปรียบเทียบทองฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในศักย์คูลอมบ์ (เส้นประสีน้ำเงิน) และ ศักย์ไฟฟ์ (เส้นทึบสีแดง) กับระยะ r โดยพบว่าเมื่อระยะมากกว่า r_c ฟังก์ชันคลื่นสองมีขนาดเท่ากัน	15
2.6 คำนวณทดสอบค่าพลังงานและเวลาต่อ Cut-off โดยคำนวณทดสอบบน ท่อนanoการบอนขนาด (8, 0)	17
3.1 รูปแบบการหมุนของเอทิลีนไดอะมีน	21
3.2 โปรแกรมคำนวณขนาดของท่อนanoการบอนและผลของโปรแกรมซึ่งแสดง ขนาดที่สนใจในการนำไปประยุกต์	21
4.1 พลังงานสัมพัทธ์ต่อมุมการหมุนของหมู่อิมีน และภาพถูกแทรกแสดงคือรูปแบบของ การหมุนโดยที่มุมการหมุนพันธะ (Rotate angle) เท่ากับ 60° 180° และ 300° แสดงการหมุนพันธะเรียกว่า gauche trans และ gauche ตามลำดับ	23
4.2 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนในรูปแบบ (ก) ttt และ (ข) tgt และ (ค) กิ่ง	24
4.3 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในท่อด้าน (ก) บน (ข) ตัดขวางของของท่อนanoการบอน (ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง RGD และ $sign(\lambda_2)\rho$ (ง) แบบโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ของท่อนanoการบอน (จ) HOMO และ (ช) LUMO	25
4.4 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนชนิด ttt บนผนังท่อนanoการบอน	27
4.5 NCI PLOT ของโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนชนิด ttt บนผนังท่อนanoการบอน	27
4.6 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนชนิด tgt บนผนังท่อนanoการบอน	28
4.7 NCI PLOT ของโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนชนิด tgt บนผนังท่อนanoการบอน	28
4.8 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนชนิดกิ่ง (branched PEI) บนผนังท่อนanoการบอน	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

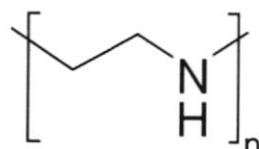
ภาพที่		หน้า
4.9	NCI surface (ซ้าย กลาง) และ NCI PLOT (ขวา) ของโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอะมีนชนิดกิงบันผนังท่อนาโนคาร์บอน เมื่อพื้นผิวสีน้ำเงินแสดงถึงพันธะไฮโดรเจนสีฟ้าพันธะ H-Π สีเขียวแสดงถึงแรงวัลเดอร์วาลและสีแดงแสดงถึง Steric repulsion	29
4.10	แบบโครงสร้างพลังงานอะลีกตรอน เมื่อเส้นประสีแดงแสดงถึงระดับเพอร์ಮิ	31
4.11	โครงสร้าง Branched PEI และ DOS	31

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งสร้างพันธะโคแอลเอนต์เป็นลักษณะไออกบริด sp^2 เรียงตัวกันเป็นระนาบและม้วนตัวกลາຍเป็นห่อ ในการจำลองสร้างท่อนาโนคาร์บอน 'ไครอලเกตเตอร์ (C_h) เป็นเกลเตอร์ที่ลากตามระนาบของแผ่นกราฟีนโดยมีดัชนี (g, m) ซึ่งจะก่อให้เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน 3 ชนิด คือ ท่อนาโนคาร์บอนชนิดอาร์มแชร์ (Armchair) มีขนาดไครอโลลิตี้ (Chirality) เป็น (n, n) ท่อนาโนคาร์บอนชนิดซิกแซก (Zigzag) มีไครอโลลิตี้ เป็น $(n, 0)$ และท่อนาโนคาร์บอนชนิดไครออล (Chiral) มีไครอโลลิตี้ เป็น (n, m) ที่ $n \neq m$ และ $m \neq 0$ คุณสมบัติที่เด่นชัดคือคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยขึ้นอยู่กับไครอโลลิตี้ โดยเมื่อขนาดของ $n-m$ หารด้วย 3 ลงตัวจะแสดงลักษณะเป็นตัวนำ แต่ถ้าหารไม่ลงตัวจะแสดงลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำ [1] ยกเว้นขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อน้อยกว่า 6 อังสตรอม ท่อนาโนคาร์บอนจะแสดงคุณสมบัติเป็นตัวนำหักหมด [2] ในส่วนของช่องว่างพลังงาน (Gap energy) มีค่าลดลงเมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของห่อเพิ่มขึ้นอีกด้วย [2, 3] อีกทั้งท่อนาโนคาร์บอนยังเป็นวัสดุหนึ่งมิติ (1-Dimension) ตามแกนของท่อนาโนคาร์บอนจึงเป็นที่สนใจมาประยุกต์เป็นอุปกรณ์ต่างๆ เช่น เทอร์โมอิเล็กทริกที่ต้องการการนำไฟฟ้าสูงแต่นำความร้อนต่ำ [4] วัสดุตรวจจับแก๊สต่างๆ ที่ต้องการความไวหรือความสามารถในการเกิดอันตราย (Sensitivity) สูง รวมทั้งการนำมาประยุกต์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็นเพื่อไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ โดยปกติแล้วท่อนาโนคาร์บอนจะแสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor) แต่เมื่อยูนิสภาวะแวดล้อมที่ไปจะเกิดออกซิไดซ์กับออกซิเจนทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของห่อนั้นแสดงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี เนื่องจากสูญเสียอิเล็กตรอนไปให้ออกซิเจน [5, 6]

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจกระบวนการสร้างท่อนาโนคาร์บอนเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนที่เสียริในสภาวะอากาศปกติ หลายงานวิจัยเปิดเผยว่าการเจือสารหรืออะตอมลงบนห่อนาโนคาร์บอนซึ่งจะก่อตัวกันแบบพันธะโคแอลเอนต์ (Chemical absorptions) สามารถเปลี่ยนคุณสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนได แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวทำให้เกิดความบกพร่อง (Defect) ในโครงสร้างของห่อซึ่งทำให้คุณสมบัติเชิงกลเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้สารไม่บริสุทธิ์ (Impurity) ที่ถูกเจือลงไปก่อให้คุณสมบัติของกระบวนการเจิงกลับของอิเล็กตรอน (Backscattering) ซึ่งเป็นผลทำให้คุณสมบัติสภาพคล่องของอิเล็กตรอน (Mobility electronics) ลดลง [3] ในงานวิจัยนี้จึงสนใจสารที่ไม่ก่อตัวกับของผนังห่อนาโนคาร์บอนหรือก่อตัวกันแบบกายภาพ (Physical absorption) โดยยังคงคุณสมบัติเดิมของห่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 1.1 หน่วยย่อยของพอลิเอทิลีนอิมีน

พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่คงตัวในสภาพแวดล้อมทั่วไปหรือไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างซึ่งคุณสมบัติต่างๆ จะขึ้นอยู่กับหมู่ย่อยภายในสายโซ่ พอลิเอทธิลีนอิมีน (Polyethyleneimine) เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่อิมีน (Imine) ต่อกับหมู่เอทิล (Ethyl) มีลักษณะเป็นสายยาว โดยลักษณะโครงสร้างจะขึ้นอยู่กับน้ำ เมื่อพอลิเมอร์อยู่ในสภาพที่มีน้ำโครงสร้างจะเรียงตัวกันแบบเส้นตรง (Linear) เนื่องจากน้ำที่อยู่ระหว่างสายโซ่มีผลก่อให้เกิดการหดตัวของโครงสร้าง แต่เมื่อตากลมในหมู่อิมีน จึงทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างเป็นลักษณะเป็นเกลียวสองเส้นม้วนรวมกัน ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะเสียรูปในภายใต้เงื่อนไขข้างต้น [7-10] ในการทดลองท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือแล้วถูกนำมาทดสอบเป็น Field-Effect Transistors เป็นผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนนี้ประพฤติตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนได้อาย่างชัดเจน [11-13] และยังพบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่างกัน [14] จึงเป็นวัสดุที่สนใจนำมาประยุกต์เพื่อสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำที่เสถียรในสภาพแวดล้อมทั่วไปเพื่อนำประยุกต์ใช้งานเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอน [4] เป็นต้น นอกจากนี้การทดลองพบว่าพอลิเมอร์ที่มีหมู่อิมีน (Amine) เป็นองค์ประกอบจะสามารถลดความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีได้ [5] เนื่องจากหลักฐานที่ได้ในส่วนของการทดลองยังไม่มีการแสดงถึงรายละเอียดรูปแบบการก่อตัวของพอลิเอทธิลีนอิมีนที่ชัดเจนที่ก่อให้เกิดเป็นสภาพสารกึ่งตัวนำชนิดเอน จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอันตรกิริยาระหว่างพอลิเอทธิลีนอิมีนและผังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียว โดยการศึกษาเงื่อนไขของรูปแบบการก่อตัวที่ก่อให้เกิดสภาพที่ทำให้คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนแสดงเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอน โดยศึกษาภายใต้สภาพสุญญากาศและไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันของผังของท่อในแต่ละด้าน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 คำนวนหาผลของอันตรกิริยาระหว่างผังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวและพอลิเอทธิลีนอิมีน โดยโครงสร้างของพอลิเอทธิลีนอิมีนถูกออกแบบโดยโครงสร้างชนิดเชิงเส้นในรูปแบบ t_{tt} และ t_{gt} โดยพิจารณาถึงผลของความยาวของสายโซ่และโครงสร้างชนิดกึ่ง

1.2.2 คำนวนหาคุณสมบัติของโครงสร้างอิเล็กตรอนนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนก่อนและหลังเกิดอันตรกิริยาของพอลิเอทธิลีนอิมีน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 เข้าใจถึงโครงสร้างของพอลิเอทธิลีนอิมีนที่เกิดบนท่อนาโนคาร์บอน
- 1.3.2 เข้าใจการเกิดอันตรกิริยาระหว่างผังท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทธิลีนอิมีน
- 1.3.3 ทราบถึงเงื่อนไขการเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอน

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ท่อนาโนคาร์บอนชนิด Zigzag โดยมีโครงสร้างที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กที่สุดที่แสดงคุณสมบัติสมบัติทางไฟฟ้าในรูปแบบสารกึ่งตัวนำ โดยสามารถสร้างจากเว็บไซต์ turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html ซึ่งจะแสดงในรูปแบบโคออร์ดิเนต

1.4.2 อันตรกิริยาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทิลีนอิมีนในโครงสร้างแบบ ttt และ tgt จะพิจารณาในด้านของความยาวของสายโซ่พอลิเอทิลีนอิมีนตั้งแต่ 1 ถึง 6 หน่วยย่อย และโครงสร้างแบบกิ่ง (Branched PEI)

1.5 นิยามศัพท์เฉพาะ

คำศัพท์	คำนิยาม/ความหมาย
scf	Self-consistent field
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DOS	Density of state
PDOS	Projected density of state
NCI	Non-covalent interaction
RGD	Reduced gradient density
vdW force	van der Waals force

บทที่ 2

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนซึ่งเป็นวัสดุหลักในการศึกษาครั้งนี้ หลังจากนั้นกล่าวถึงคุณสมบัติและโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนเพื่อหาโครงสร้างหลักของพอลิเมอร์ หลังจากนั้นจะได้กล่าวถึงคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ ในงานวิจัยนี้ศึกษาโดยใช้โปรแกรม Quantum ESPRESSO บนทฤษฎีฟังก์ชันอ络ความหนาแน่นซึ่งจะได้กล่าวถึงความเป็นมาและทฤษฎีเบื้องต้น และในตอนท้ายจะได้กล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้

2.1 หลักการทฤษฎี

2.1.1 ท่อนาโนคาร์บอน

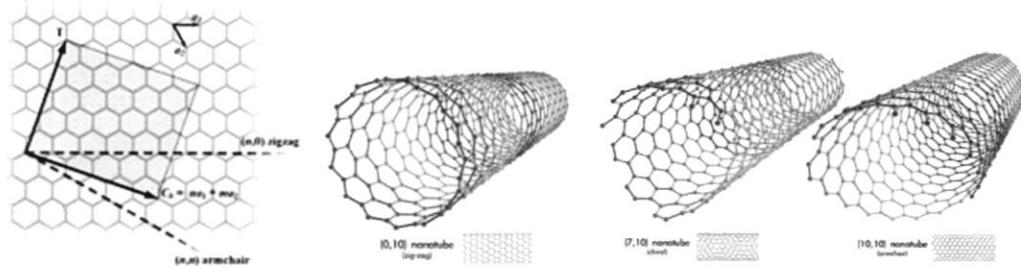
ท่อนาโนแบบเป็น 2 ประเภท คือท่อผนังนาโนผนังเดียว (Single-walled nanotube: SWNT) และท่อนาโนผนังหลายชั้น (Multiple-walled nanotube: MWNT) โดยที่ท่อนาโนถูกเรียกตามชื่อของสารประกอบในแต่ละโครงสร้างนั้นๆ ได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนไนไตรด์ (Carbon nitride nanotube: CNNT) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube: CNT) ท่อนาโนซิลิคอนคาร์บิด (Silicon carbide nanotube: SiCNT) และท่อนาโนซิลิคอน (Silicon nanotube: SiNT) เป็นต้น

ท่อนาโนคาร์บอนถูกค้นพบครั้งแรกปี ค.ศ.1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อว่า สมิโอะ อิจิมะ (Sumio Iijima) ได้นิยามท่อนาโนคาร์บอนเกิดจากการม้วนตัวของแผ่น graffin เป็นทรงกระบอก โดยเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมโยงอะตอมcarbon กับอะตอมcarbon ข้างเคียง 3 อะตอม ทำให้เกิดโครงสร้างเชิงระนาบ (Planar structure) โดยเกิดจากอิรบิลัพสมชนิด sp^2 (sp^2 hybridization) ทำให้แผ่น graffin เกิดเป็นโครงสร้างวงแหวนหกเหลี่ยม (Hexagonal ring) ของอะตอมcarbon ที่ซึ่งเชื่อมต่อกันเป็นตัวข่าย การม้วนแผ่น graffin ทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบต่างๆ ตามเวกเตอร์ (k, m) โดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเป็นตัวกำหนดความโค้งของท่อ (Curvature) การม้วนตัวของแผ่น graffin เกิดเป็นท่อนาโนสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ดังนั้นจึงมีข้อกำหนดรูปแบบการม้วนของท่อโดยกำหนดการม้วนตามเวกเตอร์ C_h (เมื่อ $C_h = na_1 + ma_2$ โดย a_1 และ a_2 เป็นหน่วยเวกเตอร์ของแผ่น graffin) ดังแสดงไว้ในภาพที่ 2.1 การม้วนกำหนดได้ 3 แบบ คือ

(1) ท่อนาโนแบบอาร์มแชร์ (Armchair) หรือแบบ (k, k) ตัวอย่างได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนแบบอาร์มแชร์ ($10, 10$)

(2) ท่อนาโนแบบซิกแซก (Zigzag) หรือแบบ ($k, 0$) ตัวอย่างได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนแบบซิกแซก ($0, 10$) หรือ ($10, 0$)

(3) ท่อนาโนแบบไครัล (Chiral) หรือแบบ (k, m) ตัวอย่างได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอนแบบไครัล ($7, 10$) ท่อนาโนแบบไครัลจึงมีแบบโครงสร้างที่หลากหลาย



ภาพที่ 2.1 การม้วนแผ่นกราฟีนโดยเวกเตอร์ C_h เพื่อทำให้เกิดเป็นท่อนาโนแบบ (n, m) โดยกำหนดให้ T เป็นแกนของท่อนาโน และ a_1 และ a_2 เป็นหน่วยเวกเตอร์ของ แผ่นกราฟีน

จากภาพที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าปลายท่อนาโนคาร์บอนแบบ-armchair มีลักษณะคล้ายที่นั่ง ชนิดวงแหวน ดังนั้นจึงเรียกท่อลักษณะเช่นนี้ว่า-armchair ส่วนท่อนาโนคาร์บอนแบบ-zig-zag ที่ขอบปลายท่อ มีลักษณะแบบ-zig-zag และหากดูมุมมองผ่านห่อแต่ละห่อพบว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิด-armchair และแบบ-zig-zag มีการวางแผนของตอมของคาร์บอนเป็นแนวเส้นตรง โดยแนวของห่อซิกแซก ระยะห่างเท่ากัน ส่วนแนวของห่อแบบ-armchair มีระยะห่างไม่เท่ากัน สำหรับท่อนาโนคาร์บอนแบบ ไครัล มีการจัดเรียงอะตอมของคาร์บอนเป็นเกลียว โดยมีลักษณะเกลียวแตกต่างกันขึ้นอยู่กับขนาด หน่วยเวกเตอร์

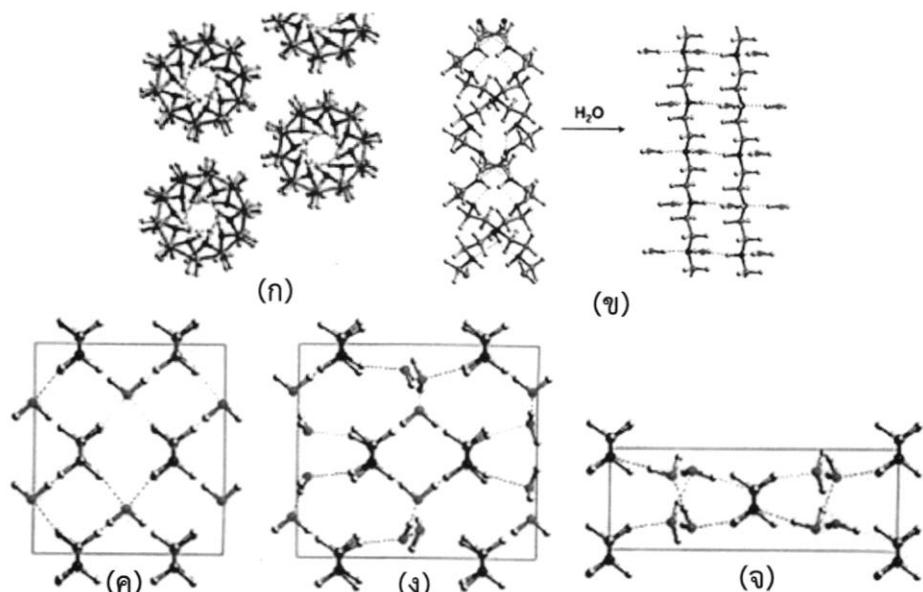
คุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนจะโดยขึ้นอยู่กับขนาดไครอลลิต (n, m) ซึ่งสามารถ ประมวลได้โดยง่ายโดยขนาดของ $n-m$ หากด้วย 3 ลงตัวหรือมีเศษเป็น 0 จะแสดงพฤติกรรมเป็นตัวนำ (Metallic material) แต่ถ้าหากไม่ลงตัวลงตัวหรือมีเศษเป็น 1 หรือ 2 จะแสดงลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำ [1] (Semiconducting material) อย่างไรก็ตามขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนน้อยกว่า 6 อั้งstrom ท่อนาโนคาร์บอนนั้นจะแสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าเป็นตัวนำทั้งหมด [2] และเมื่อขนาดของ เส้นผ่าศูนย์กลางของห่อเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้ช่องว่างพลังงาน (Gap energy) มีค่าลดลงอีกด้วย [2, 3]

2.1.2 พอลิเอทธิลีนอิมีน

พอลิเอทธิลีนอิมีนเป็นพอลิเมอร์ประกอบไปด้วย 2 หมู่อยู่คือ หมู่เอทธิล (Ethyl) และหมู่ อิมีน (imine) ถูกสร้างเป็นโครงสร้างด้วยพันธะโควาเลนต์ เรียกว่าเป็นเส้นและกิ่ง โดยแบ่งออก เป็นได้ 3 ชนิดคือ พอลิเอทธิลีนอิมีนชิงเส้น (Linear PEI) พอลิเอทธิลีนอิมีนชนิดกิ่ง (Branched PEI) และ พอลิเอทธิลีนอิมีนชนิดเชื่อมโยง (Cross-linked PEI) โดยชนิดเชิงเส้นจะมีคุณสมบัติในการเกิดอันตรกิริยา กับสารชนิดอื่นได้จำกัดกว่าชนิดอื่นและยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายอีกด้วย นอกจากนี้พอลิเอทธิลีนอิมีน มี คุณสมบัติที่เด่นชัดในแง่นำไปประยุกต์มาใช้งาน เช่น สามารถเป็นผู้ให้อิเล็กตรอนแก่กลุ่มอื่น [4] ลดการเกิดออกซิไดซ์กับออกซิเจนในอากาศ [11] และยังสามารถเพิ่มความสามารถของวัสดุในการ ตรวจจับสารเพื่อสร้างเป็นวัสดุตรวจวัดแก๊ส [14] อีกด้วย

พอลิเอทธิลีนอิมีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างขึ้นอยู่กับปริมาณของน้ำที่อยู่ในบริเวณนั้นๆ ใน งานวิจัยของ Hashida et al. ในปี ค.ศ. 2002 [7] ได้ศึกษาโครงสร้างทางกายภาพบ่งชี้ว่าในสภาพที่ โครงสร้างปราศจากน้ำ (Anhydride) พอลิเอทธิลีนอิมีนจะแสดงโครงสร้างในรูปแบบเป็นเกลียวคู่ขนาด 5/1 (5 หน่วยอยู่ต่อ 1 เกลียวรอบ) ดังภาพที่ 2.2 (ก) ซึ่งเกิดจากอะตอมภายในโครงสร้างแรงดึงดูดระหว่าง

เกลี่ยวนอกขึ้นนั้นคือพันธะไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาถึงการเพิ่มจำนวนโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้างพบว่า โครงสร้างนั้นเปลี่ยนแปลงไปโดยโมเลกุลของน้ำจะเข้ามาแทรกตัวที่ตำแหน่งในไฮโดรเจนเพื่อสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันและระหว่างสายพอลิเมอร์ทำให้เกิดการเรียงตัวกันใหม่ของพอลิเมอร์ โครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นไปอย่างเป็นระเบียบหรือเป็นโครงสร้างผลึก โดยพบว่าอัตราส่วนของเอทิลีนอะมีนต่อน้ำ (IE/H₂O) จะมีโครงสร้างดังต่อไปนี้ 1:0.5 เรียกว่า hemihydrate ดังโครงสร้างดังภาพที่ 2.2 (ข) 1:1.5 เรียกว่า Sesquihydrate ดังโครงสร้างดังภาพที่ 2.2 (ค) และ 1:2 เรียกว่า Dihydrate ดังโครงสร้างดังภาพที่ 2.2 (ง)



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ จาก PEI ในสถานะต่างๆ เมื่อ ก) สถานะปราศจากน้ำ ข) กระบวนการแทรกตัวของน้ำ และ EI/H₂O ค) 1:0.5 ง) 1:1.5 และ จ) 1:2.5 [7]

herlem and Lakard ในปี ค.ศ. 2004 [15] ได้ศึกษาคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของ พอลิเอทิลีนอะมีนชนิดเชิงเส้นในเชิงคำนวนพบว่าพอลิเอทิลีนอะมีนมีช่องว่างพลังงานเพียง 0.4 eV ซึ่ง ต่างจากโมเลกุลหน่อยอย่างของพอลิเอทิลีนอะมีนนั้นคือ เอทิลีนไดอะมีน (Ethylenediamine) ที่มี ช่องว่างพลังงานถึง 6 eV

อย่างที่ทราบกันแล้วว่าพอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างขึ้นอยู่กับน้ำที่มาแทรกตัว ในพอลิเมอร์ ดังนั้nm เมื่อพอลิเมอร์อยู่ในสภาพที่มีน้ำโครงสร้างจะเรียงตัวกับแบบเส้นตรง (Linear) เนื่องจากน้ำก่อพันธะไฮโดรเจนบริเวณอะตอมในไฮดروเจนในหมู่อะมีน อีกด้านหนึ่งในสภาพปราศจากน้ำสายพอลิเมอร์จะถูกดึงดูดเข้าหากันด้วยพันธะไฮโดรเจนกล้ายเป็นลักษณะเป็นเกลียวสองเส้นม้วน รวมกัน ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรภายใต้เงื่อนไขข้างต้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยของ Kobayashi et al. ในช่วงปี ค.ศ. 2008 ถึง 2010 [8–10] พบว่าโครงสร้างหน่อยย่อym มีลักษณะเป็นไดทั้งโดยแบ่งออกเป็น 3 ชนิด นั้นคือ

(1) trans-trans-trans (ttt) หรือ (ttt)_x เช่น เมื่อ x=3 จะมีลักษณะของการต่อโครงสร้างกันแบบ tttttttttt

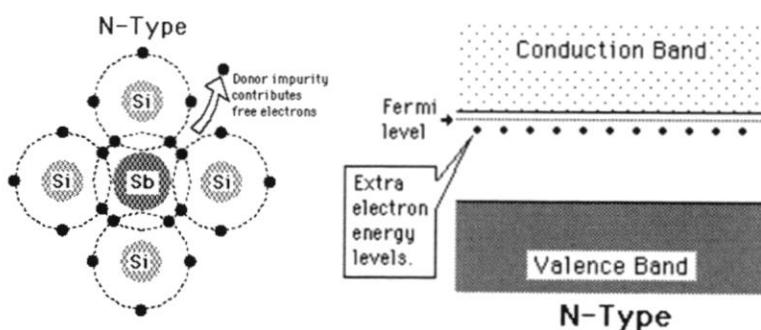
(2) trans-gauche-trans (tgt) หรือ $(tgt)_x$ เช่น เมื่อ $x=3$ จะมีลักษณะของการต่อโครงสร้างกันแบบ tgttgttgt

(3) gauche-gauche-gauche (ggg) หรือ $(ggg)_x$ เช่น เมื่อ $x=3$ จะมีลักษณะของการต่อโครงสร้างกันแบบ ggggggggg

2.1.3 การเจือสารบนวัสดุ

2.1.3.1 การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า

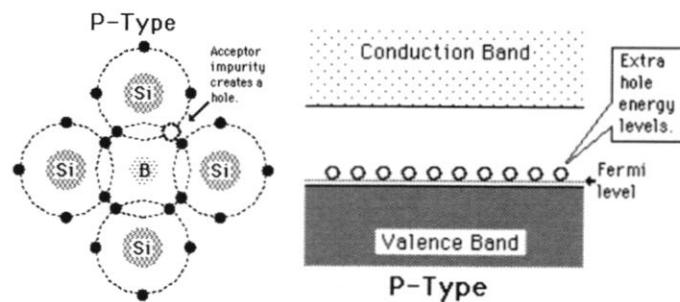
คือ การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าลงไปในสารกึ่งนำเช่น การเติมฟอสฟอรัส (Phosphorous) ซึ่งมีจำนวนว่าเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 ลงในสารกึ่งตัวนำซิลิคอน (Silicon) มีจำนวนว่าเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ซึ่งเรียกอะตอมที่ใส่เข้าไปนี้ว่าอะตอมของสารเจือปน (Impurity) อะตอมของฟอสฟอรัสที่ใส่เข้าไปสามารถไปเข้าไปสร้างพันธะได้ 4 พันธะจะทำให้เหลืออิเล็กตรอน 1 ตัว ซึ่งอิเล็กตรอนตัวนี้นั้นเป็นอิเล็กตรอนเกือบอิสระ โดยระดับพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนี้ จะอยู่ที่ขอบล่างของแถบการนำ (Conduction band) ถ้าหากอิเล็กตรอนตัวนี้ได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อยจะสามารถขึ้นไปอยู่แถบการนำได้ การที่อะตอมของสารฟอสฟอรัสสามารถให้อิเล็กตรอนแก่สารกึ่งตัวนำได้นั้นเรียกว่า อะตอมผู้ให้ (Donor atom) และเรียกระดับพลังงานที่อะตอมครอบคลุมว่า ระดับโดเนอร์ (Donor) เราเรียกสารกึ่งตัวนำที่ถูกเติมด้วยอะตอมผู้ให้ไว้ สารกึ่งตัวนำชนิดเดอน (N-type semiconductor) โดยที่อะตอมผู้ให้นั้นมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า



ภาพที่ 2.3 การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า โดยการเจือเอนติโนนี (Sb) ลงบนซิลิคอน (Si) โดยที่แอนติโนนีมีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว

2.1.3.2 การเติมสารเจือที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า

คือ เติมสารเจือ (Impurity) ที่มีค่าว่าเลนซ์อิเล็กตรอนต่ำกว่าสารกึ่งตัวนำ เช่น การเติมโบโรน (Boron) ที่มีว่าเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 ลงในซิลิคอน ดังนั้นในการจับกับอะตอมของซิลิคอนจึงขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ซึ่งตรงที่ขาดอิเล็กตรอนไปนี้จะเรียกว่า โอล (Hole) หรือช่องว่าง โอลนี้เป็นอนุภาคสมมติคล้ายช่องว่างหรือมีประจุบวกที่สามารถรับอิเล็กตรอนจาก อะตอมข้างเคียงได้ ระดับพลังงานของโอลนี้อยู่บนขอบของแถบว่าเลนซ์ (Valence band) ซึ่งสามารถรับอิเล็กตรอนที่กระโดดมาจากการแลกเปลี่ยน อะตอมของโบโรนเรียกว่าอะตอมผู้รับ (Acceptor atom) และเรียกระดับพลังงานของโอลอยู่ที่เหนือเหนือนอกว่าเลนซ์ว่าระดับอะตอมผู้รับ ถ้าเราเติมสารเจือแบบอะตอมผู้รับจะเรียกว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ซึ่งอะตอมผู้รับตามปกตินี้ประจุไฟฟ้าเป็นบวก



ภาพที่ 2.4 การเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า โดยการเจือไบرون (B) ลงบน ซิลิโคน (Si) โดยที่ไบรอนมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่า 1 ตัว

2.1.4 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory)

2.1.4.1 ที่มาและการเปลี่ยนแปลงของทฤษฎี

ในปี ค.ศ. 1927 Hartree ได้เสนอฟังก์ชันที่มีชื่อว่า ฟังก์ชัน Hartree โดยเป็นการประมาณค่าฟังก์ชันคลื่นและพลังงานสำหรับอะตอม และต่อมาลูกศิษย์ของ Hartree นั้นคือ Fock และ Slater ได้เพิ่มเติมทฤษฎีเดิมโดยพิจารณาทฤษฎีของเพาลีและฟังก์ชันหลายอะตอมสำหรับพิจารณาออร์บิทัลสำหรับอิเล็กตรอนในระเบียบวิธีฟังก์ชัน Self-Consistent Field theory: SCF อย่างไรก็ตาม ทฤษฎีของ Hartree-Fock มีความคลาดเคลื่อนสูงจึงไม่ค่อยได้รับความนิยม

ในปีเดียวกัน Thomas and Fermi ได้นำเสนอแนวคิดการเปลี่ยนการประมาณค่าในเทอมฟังก์ชันความหนาแน่น ในการคำนวนหาพลังงานจะพิจารณาจากเทอมของพลังงานจริง พลังงานจากการเกิดอันตรกิริยะระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน และพลังงานจากการเกิดอันตรกิริยะระหว่าง อิเล็กตรอนและอิเล็กตรอน และในปี ค.ศ. 1928 Dirac ได้พัฒนาทฤษฎีโดยการเสนอเพิ่มเทอมของ พลังงาน exchange เนื่องจากผลของทฤษฎีอิเล็กตรอนแก๊ส

ในปี ค.ศ. 1964 Thomas Fermi นำเสนอแนวคิดการลดตัวแปรจากแบบเดิม $3N$ เมื่อ N คือจำนวนอิเล็กตรอนเหลือเพียง 3 ตัวแปร เพื่อที่จะคำนวนสถานะพื้นโดยขึ้นอยู่กับเพียงความหนาแน่นอิเล็กตรอนเท่านั้น อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถแก้สมการเพื่อหาคำตอบได้ ในปีเดียวกัน hohenberg and Kohn สามารถแก้สมการดังกล่าวได้ และในปี ค.ศ. 1965 โดย Kohn and Sham เสนอแนวคิดเพื่อพัฒนาจากแนวคิดของ hohenberg and Kohn ในการแก้ปัญหาของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก โดยพิจารณาอิเล็กตรอนในระบบ effective potential ซึ่งจะมีผลของศักย์ภายนอกและอันตรกิริยาศักย์คูลومบ์เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย เพื่อที่จะพิจารณาหาพลังงาน exchange-correlation ในวิธีการประมาณค่าเทอมนี้ได้แก่ Local Density Approximation ซึ่งเป็นใช้ทฤษฎีบันพื้นฐานแก๊สอิเล็กตรอน (พารามิเตอร์บางส่วนได้จากโมเดล Thomas Fermi) แต่อย่างไรก็ตาม ส่วนในเทอมนี้ยังไม่ทราบหน้าตาที่แน่นชัด จนกระทั่งในทศวรรษที่ 1990 กระบวนการประมาณค่าถูกพัฒนาโครงสร้างอิเล็กตรอนให้มีความถูกต้องมากขึ้นทฤษฎีนี้จึงเป็นที่นิยมนับตั้งแต่นั้นมา

2.1.4.2 ภายในของทฤษฎี

ในทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่มีวิธีเนียนพิจารณาถึง effective independent-particle โดยสมการจะต้องเจือร์สำหรับอิเล็กตรอนสpinของอิเล็กตรอนได้ว่า

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r-R_n|} + \int \frac{d^3r'n(r')}{|r-r'|} + V_{XC}[n](r)]\psi_k(r) = \varepsilon_k \psi_k(r) \quad (2.1)$$

โดยที่สามเทอมแรกคล้ายคลึงกับสมการ Hartree-Fock นั้นคือ พลังงานจลน์ อันตรกิริยาระหว่าง นิวเคลียสและอิเล็กตรอน และพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกสร้างจากความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(r)$ ตามลำดับ และในเทอมที่สี่คือผลของอิเล็กตรอนหลายตัวโดยถูกร่วบรวมเข้าด้วยกันในศักย์ exchange-correlation ซึ่งทฤษฎีนี้ตัวแปรจะขึ้นอยู่กับเพียงความหนาแน่นอิเล็กตรอน สมการนี้จะมีความแตกต่าง กันกับสมการ Hartree-Fock ที่ขึ้นอยู่กับลักษณะของออร์บิทัลแต่ละอัน ผลเฉลยของสมการที่ (2.1) ความหนาแน่นจะต้องผ่านกระบวนการ self-consistent ซึ่งหาได้จาก

$$n(r) = \sum_{k=1}^N |\Psi_k(r)|^2 \quad (2.2)$$

เมื่อผลรวมมีค่ามากกว่าจำนวน N ออร์บิทัลใน $\Psi_k(r)$ ซึ่งมีอิเกนแอลูต่ำสุด ε_k ในสมการ (1) และ N คือจำนวนอิเล็กตรอนของระบบ

พลังงานรวมของระบบหลายอิเล็กตรอนหาได้จาก

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \int \frac{d^3rd^3r'n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n] - \int d^3r V_{XC}[n](r)n(r) \quad (2.3)$$

เมื่อพารามิเตอร์ ε_k คืออิเกนแอลูจากสมการที่ (2.1) และ E_{XC} คือพลังงาน exchange-correlation จากศักย์ V_{XC} ที่ปรากฏในสมการที่ (2.1) คือผลของการแก้ปัญหาเชิงฟังก์ชันของค่าพลังงานซึ่งขึ้นอยู่ กับความหนาแน่นดังนี้

$$V_{XC}[n](r) = \frac{\delta}{\delta n(r)} E_{XC}[n] \quad (2.4)$$

แม้ฟังก์ชันคลื่นจะไม่มีความหมายในตัวมันแต่ถูกใช้ในการสร้างความหนาแน่น อิเล็กตรอน ซึ่งยังขัดแย้งกับ Hartree-Fock เมื่อออร์บิทัลสปินของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวมีคำจำกัดความว่า พากมันคือส่วนประกอบของฟังก์ชันคลื่นของหลายอิเล็กตรอน

สมการที่ (2.1) และ (2.2) สามารถแก้ได้โดยการวนลูปของ self-consistency ซึ่งเริ่มจากการสมมติเลือกความหนาแน่นแรก $n(r)$ และนำไปสร้างบนสมการชุดเดิมจนในสมการที่ (2.1) และหาผลเฉลยความหนาแน่นอิเล็กตรอนในสมการที่ (2.2) กระทั่งความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ถูกสมมติขึ้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงจึงจะให้ผลของสถานะพื้นที่แท้จริง

จากข้างต้นอาจมีโลหะเนียนสำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนคือ

$$H = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

เมื่อ V_{ext} คือศักยภาพนอกซึ่งนั้นคือความสามารถถึงดูดโดยนิวเคลียสภายใน

ในการพิจารณาสถานะพื้นสามารถหาได้จากการตรวจสอบค่าพลังงานซึ่งขึ้นอยู่กับฟังก์ชันคลีน เพื่อหาความหนาแน่นการตรวจสอบหาได้จาก 2 ขั้นตอนคือ ลดส่วนที่เกี่ยวกับฟังก์ชันคลีนซึ่งเป็นองค์ประกอบของความหนาแน่นอิเล็กตรอนและลดส่วนที่เกี่ยวกับความหนาแน่นอิเล็กตรอน เนื่องจากฟังก์ชันดังกล่าวเป็นส่วนประกอบของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(r)$ ได้ดังนี้

$$E[n] = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

ฟังก์ชันคลีนมีความจะชัดเจนว่าเป็นสถานะพื้นของอาจมีโลหะเนียนของระบบหลายอิเล็กตรอนด้วยการลดส่วนที่เกี่ยวกับความหนาแน่นอิเล็กตรอนด้วยเงื่อนไข

$$\int d^3r \cdot n(r) = N \quad (2.7)$$

เมื่อ N คือจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด

ในการพิจารณาการแยกอาจมีโลหะเนียนสามารถแยกได้เป็น $H_0(V_{ext}(r) \equiv 0)$ สำหรับแก๊สอิเล็กตรอนแบบ homogeneous และศักยภาพนอกดังนี้

$$H = H_0 + V_{ext}(r) \quad (2.8)$$

นำอาจมีโลหะเนียนไปในสมการที่ (2.6) และกระจายตัวออกโดยที่เทอมความมีอิ่มค่าคงที่ สามารถเขียนในรูปแบบพลังงานซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาแน่น $n(r)$ ได้ว่า

$$E[n] = \min [\langle \Psi | H | \Psi \rangle] + \int d^3r V_{xc}(r) n(r) \quad (2.9)$$

กำหนดให้

$$F[n] = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

จะได้สมการใหม่ได้ว่า

$$E[n] = F[n] + \int d^3r V_{XC}(r) n(r) \quad (2.11)$$

จะพบว่าเราสามารถใช้ความสัมพันธ์นี้แก้ปัญหาสำหรับอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในศักย์ภายนอกได้ กล่าวโดยสรุปว่า

- (1) ความหนาแน่นสถานะพื้นที่ได้จากการลดฟังก์ชันในสมการที่ (2.6)
- (2) ในการแยกไฮมิลโทเนียนและคำนวณหาค่าคาดหวังจะได้ค่าพลังงาน $F[n]$

ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับศักย์ภายนอกและ $\int d^3r V_{XC}(r) n(r)$

อย่างไรก็ตามในการแก้ปัญหาระบบทลายอิเล็กตรอนไม่สามารถอธิบายถึงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนได้ แท้จริงแล้วการที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน (Interacting electron) และอันตรกิริยาที่ไม่เกิดด้วยกันเอง (Non-interacting electron) ในเทอมของค่าพลังงาน $E[n]$ เราไม่สามารถทราบได้แน่ชัด ยกเว้นเพียงแต่การที่ไม่เกิดอันตรกิริยาสามารถแก้ปัญหาได้เพียงระบบที่ไม่ซับซ้อนเท่านั้น ในระบบที่ไม่เกิดอันตรกิริยาจะมีการกระจายตัวแบบจลคลาสต์และจากศักย์ภายนอก สามารถเขียนพลังงานใหม่ได้ว่า

$$E[n] = T[n] + \int d^3r V_{XC}(r) n(r) \quad (2.12)$$

โดยที่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานจะขึ้นอยู่กับ $n(r)$ จะนำมาซึ่งสมการ

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + V_{XC}[r] = \lambda n(r) \quad (2.13)$$

เมื่อ λ คือ Lagrange parameter associate ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดที่ทำให้ความหนาแน่นถูกต้องในขณะที่รูปแบบของ $T[n]$ ไม่เราแน่ชัดแต่ความสามารถหาสถานะพื้น (พลังงานต่ำที่สุด) ได้จาก Slater determinant ประกอบกับ spin-orbital ซึ่งสามารถหาได้จากการขอติงเจอร์สำหรับอนุภาคนี้เดียว ดังนี้

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r)] \Psi_k(r) = \epsilon_k \Psi_k(r) \quad (2.14)$$

ประกอบความหนาแน่นสถานะพื้นที่ได้จาก

$$n(r) = \sum_{k=1}^N |\Psi_k(r)|^2 \quad (2.15)$$

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{1}{2} \int \frac{d^3 r d^3 r' n(r) n(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] - \int d^3 r V_{XC}[n](r) n(r) \quad (2.20)$$

โดยที่ V_{XC} หาได้จากสมการที่ (2.4) จากสมการที่ (2.15) (2.18) (2.19) และ (2.20) ในขั้นตอนนี้การแก้ปัญหาของทฤษฎีโดยคนแรกสามารถแก้ได้คือ Kohn and Sham [16]

2.1.4.3 Local density approximation: LDA

ในเทอมพลังงาน $E_{XC}[n]$ เป็นเพียงเทอมเดียวที่เกิดจากการประมาณค่า โดยทฤษฎีของ LDA นี้เป็นการประมาณค่าของพลังงานนี้ ถูกคิดค้นโดย Kohn และ Sham หาได้จาก

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \iiint d^3 r \varepsilon_{xc}[n(r)] \quad (2.21)$$

เมื่อ $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ คือพลังงาน exchange-correlation ต่ออิเล็กตรอนซึ่งมีพื้นฐานของการสมมติฐานจากอิเล็กตรอนห้องนิ่นบริสุทธิ์ ซึ่งสามารถเขียนในรูปแบบอย่างง่ายนั้นคือในโมเดลของแก๊สอิเล็กตรอนอิสระดังนี้

$$\varepsilon_{xc}[n(r)] \cong -\frac{2e^2}{2\pi} (2\pi^2 n(r))^{1/3} n(r) \quad (2.22)$$

LDA มีประสิทธิภาพในการอธิบายคุณสมบัติโครงสร้างอะตอม และการยึดหยุ่นรวมไปถึงการสั่นของโครงสร้าง แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีการผิดพลาดในการอธิบายปรากฏการณ์ด้านปฏิกิริยาเคมีทำให้เกิดผลคำนวณที่เกินค่าความจริง ค่าความถูกต้องของพลังงาน Binding energy และยังไม่สามารถใช้คำนวณวัสดุที่เป็นผลึกอีกด้วย

ความพยายามในการใช้คุณสมบัติของการไม่สมมูล (Inhomogeneity) ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนสำเร็จโดยการเพิ่มเกรดเดียนท์ในเทอมของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(r)$ เพื่อเพิ่มความถูกต้องของพลังงาน E_{XC} เช่น พลังงานไอโอนaise (Ionized energy) และพลังงานเชื่อมแน่น (Cohesive energy) ดังนั้นการพัฒนาทฤษฎี LDA กระทำได้โดยการเพิ่มตัวดำเนินการเกรดเดียนท์กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนซึ่งจริงๆเรียกว่า Generalized gradient approximation: GGA

2.1.4.4 The generalized gradient approximation: GGA

การคำนวณพิงก์ชั้นของ GGA เพื่อหาค่าพลังงาน $E_{XC}^{GGA}[n(r)]$ โดยขึ้นอยู่กับความหนาแน่นระบบและเกรดเดียนท์ของความหนาแน่นระบบ ซึ่งหาได้จาก

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \iiint d^3 r \varepsilon_{xc}[n(r)] f[n(r), \nabla n(r)] \quad (2.23)$$

เมื่อพังก์ชัน f คือพังก์ชันที่ถูกวิเคราะห์ปรับเทียบกับระบบ GGA มีความถูกต้องมากกว่า LDA แต่ในบางครั้ง LDA เหมาะสมกับวัสดุบางชนิดมากกว่า ทั้งนี้ GGA จะมีความถูกต้องในที่สุดในแง่คำนวนหาพลังงาน Binding energy

2.1.4.5 Plane Wave Basis Set

จากทฤษฎีของบล็อก ไอกenen พังก์ชันที่ได้จากการของ Kohn-Sham จากสมการที่ (19) สำหรับศักย์เพอริโอดิกคือผลจากคลื่นระนาบ $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ และพังก์ชัน $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ซึ่งแสดงถึงความเป็นเพอริโอดิกของผลึกและทิช สมการคลื่นในทฤษฎีของบล็อกจะได้ว่า

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.24)$$

และ

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.25)$$

สำหรับเวกเตอร์ \vec{T} เพียงพอกับความเป็นเพอริโอดิกแล้วทิช เป็นผลทำให้ $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ สามารถขยายในท่อนของเบซิสเซตของคลื่นระนาบได้อย่างง่ายดาย แท้จริงอนุกรมฟูเรียร์ของพังก์ชันเพอริโอดิกเป็นศูนย์ยกเว้นเพียงเวกเตอร์ในแลตทิชส่วนกลับ (\bar{G}) ในสมการที่ (2.24) ซึ่งเกี่ยวข้างกับอนุกรมฟูเรียร์ของตัวมันเองและพังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่นำไปสามารถเขียนในรูปรวมของพังก์ชันคลื่นดังนี้

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G u_{n\vec{k}}(\bar{G})e^{i(\vec{k}+\bar{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.26)$$

ในการคำนวนนั้นจะต้องมีการจำกัดจำนวนของ \bar{G} ซึ่งเป็นผลทำให้เปลี่ยนการคำนวนของโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบไม่จำกัดมาเป็นการคำนวนแบบจำกัดในเวกเตอร์ \vec{k} ในระบบปูน บรูลวน สถานะโครงสร้างอิเล็กตรอนถูกกำหนดโดยเงื่อนไขขอบเขตเพื่อประยุกต์เข้ากับวัสดุ ดังนั้น เวกเตอร์ \vec{k} ถูกจำกัดให้อยู่ในโซนบรูลวนลดthon (irreducible Brillouin zone) ซึ่งมีประสิทธิผลในอธิบายถึงคุณสมบัติของผลึกทั้งหมด กระบวนการที่ใช้ในการตั้งเวกเตอร์ \vec{k} ได้แก่ วิธี Monkhorst-Pack เวกเตอร์เหล่านี้ซึ่งจะถูกพิจารณาภายใต้เงื่อนไขที่มีพลังงานน้อยกว่าพลังงาน Cut-off (E_{cutoff}) ดังนี้

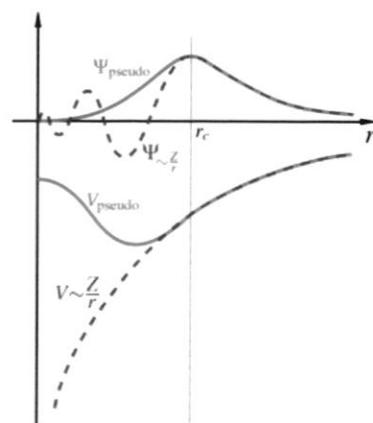
$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \bar{G}|^2 \leq E_{cutoff} \quad (2.27)$$

ในการทดสอบคลื่นระนาบเบซิสเซตจะทดสอบในการประมาณค่าในวิธีประมาณค่าศักย์เทียมซึ่งจะกล่าวถึงในตอนถัดไป

2.1.4.6 ศักย์เทียม (Pseudopotential)

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าอิเล็กตรอนวงในมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงซึ่งต่างจาก เวเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่าอิเล็กตรอนวงในซึ่งทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่แบบ หลวงๆ (เกิดอันตรกิริยาได้ยาก) ดังนั้นวิธีประมาณค่าศักย์เทียมทำหน้าที่แทนอิเล็กตรอนวงในซึ่งมี ความซับซ้อนโดยมีผลจากจากริบินยังคงเหมือนระบบอิเล็กตรอนวงในเช่นเดิม ในวิธีนี้จะทำการ ลักษณะแข็งอิเล็กตรอนวงในกับนิวเคลียสในขณะที่เวเลนซ์อิเล็กตรอนจะยังคงสามารถเคลื่อนที่ได้ อย่างสะดวกเช่นเดิม ดังนั้นศักย์คูลอมบ์จะถูกแทนด้วยศักย์เทียมสำหรับอิเล็กตรอนวงใน

เนื่องจากศักย์ภายในมีความแข็งแรงสูงจึงเป็นผลทำให้อิเล็กตรอนวงนอกมีการ กัดแกร่งไปมากอย่างมาก ดังนั้นศักย์เทียมที่ถูกสร้างขึ้นนี้แสดงถึงฟังก์ชันคลื่นเทียมเช่นกันดังคลื่นที่ค่า มากกว่ารัศมี Cut-off (r_c) ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 การเปรียบเทียบของฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในศักย์คูลอมบ์ (เส้นประสีน้ำเงิน)

และศักย์เทียม (เส้นทึบสีแดง) กับระยะ r โดยพบว่าเมื่อระยะมากกว่า r_c ฟังก์ชันคลื่น ทั้งสองมีขนาดเท่ากัน

2.1.4.7 Norm-conserving pseudopotential

จากภาพที่ 2.5 ฟังก์ชันคลื่นที่เกิดจากการประมาณการศักย์เทียมและศักย์คูลอมบ์มี ลักษณะเหมือนกัน ในรัศมีที่น้อยกว่ารัศมี Cut-off ฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมจะไม่เกิดโนดและ สัมพันธ์กับศักย์คูลอมบ์โดยเรียกเงื่อนไขภายใต้ลักษณะนี้ว่า Norm-conserving แต่ปัญหาในวิธีนี้คือ จำเป็นต้องอาศัยพลังงาน Cut-off ที่สูงซึ่งทำให้ต้องการใช้เครื่องคำนวณที่สูงตามเช่นกัน (CPU และ RAM)

2.1.4.8 Ultrasoft pseudopotential

ความพยายามทำให้ฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมให้มีความเรียบยิ่งขึ้นโดยการ พัฒนาวิธีศักย์เทียม Norm-conserving และสร้างอิเล็กตรอนที่สมบูรณ์ว่างใน ทำให้การคำนวณมีค่า แม่นยำ โดยในวิธีนี้ต้องการพลังงาน Cut-off ต่ำจึงทำให้หมายแก่การนำไปคำนวณทดสอบต่อไป

2.1.5 DFT-D

ปัญหาของการคำนวณของ DFT คือการคำนวณในรูปแบบโมเลกุลที่ไม่เกิดพันธะระหว่าง โมเลกุล ซึ่งแก้ไขโดยการเพิ่มฟังก์ชันการห่วง (Damping-correction) ผลของสัมประสิทธิ์ในแต่ละ

อนุภาคและผลของการผกผันของรัศมีอะตอมกำลังหก โดยเรียกว่า DFT-D โดยพลังงานจะถูกจัดในรูปแบบใหม่คือ

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.28)$$

เมื่อ $E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6ij} [\sum_{\bar{R}} |\vec{r}_{ij} + \bar{R}|^{-6} f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \bar{R}|)]$ (2.29)

$$f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \bar{R}|) = s_6 \cdot \{1 + \exp[-d \cdot (\frac{|\vec{r}_{ij} - \bar{R}|}{r_0} - 1)]\}^{-1} \quad (2.30)$$

โดยที่ s_6 คือพารามิเตอร์ Functional-dependent scaling
 d คือพารามิเตอร์ความสูงของฟังก์ชันหน่วง
 C_{6ij} คือสัมประสิทธิ์ของคู่อะตอมในโครงสร้าง
 r_0 คือผลกระทบของรัศมีวั้นเดอร์วัลล์ของคู่อะตอม

2.1.6 Quantum ESPRESSO [16] | ↴

เป็นโปรแกรมที่ถูกพัฒนาขึ้นโดยอาศัยทฤษฎีพื้นฐานของ DFT โดยเป็นโปรแกรมฟรีสามารถดาวน์โหลดได้จากเว็บไซต์ <http://www.quantum-espresso.org> โปรแกรมนี้สามารถคำนวณได้ดังต่อไปนี้.

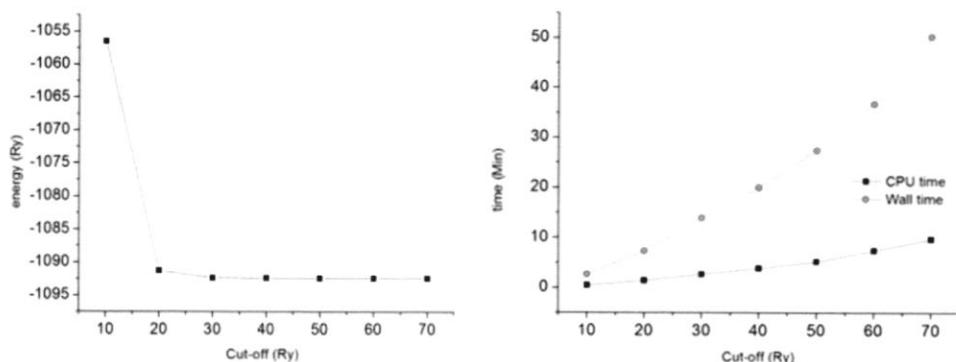
- (1) Ground-state calculations.
- (2) Structural Optimization.
- (3) Transition states and minimum energy paths.
- (4) Ab-initio molecular dynamics.
- (5) Response properties (DFPT).
- (6) Spectroscopic properties.
- (7) Quantum Transport.
- (8) Platforms.

จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากโปรแกรมหลักและโปรแกรมย่อยซึ่งโปรแกรมที่มีส่วนเกี่ยวข้องในงานวิจัย มีดังนี้

- (1) pw.x: ใช้เพื่อคำนวนโครงสร้างอะตอมและพลังงาน
- (2) bands.x: ใช้เพื่อพล็อตແບບโครงสร้างพลังงานอิเล็กตรอน
- (3) projwfc.x: ใช้เพื่อพล็อตความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละอะตอม
- (4) pp.x: ใช้เพื่อพล็อตออร์บิทัลอิเล็กตรอน

การคำนวณทดสอบเพื่อหาค่าพลังงาน Cut-off ที่เหมาะสมกับระบบที่เราสนใจ เป็นที่ทราบดีกันดีอยู่แล้วว่าค่าของ Cut-off ที่เหมาะสมนั้นแต่ละธาตุจะไม่เท่ากัน ดังนั้นในตอนนี้จึงได้คำนวณหาค่า

พลังงานที่เหมาะสมแก่ระบบ เพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมจึงได้สนใจเลือกใช้ท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นวัสดุที่เราสนใจในตอนแรกนั้นคือ ท่อนาโนคาร์บอนชนิดซิกแซกขนาด (8, 0) ประกอบไปด้วย 3 หน่วยหรือ 96 อะตอม โดยคำนวณไม่คิดอันตรกิริยาต่อห้องอื่นและสารอื่นๆ โดยคำนวณ scf จากผลการคำนวณดังแสดงดังภาพที่ 2.6 พบว่าเมื่อเพิ่มค่าพลังงาน Cut-off ค่าพลังงานรวมของระบบจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ตั้งแต่ 10-20 Ry และเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อพลังงาน Cut-off 30 Ry ขึ้นไป ซึ่งต่างจากเวลาที่ใช้ในการคำนวณโดยค่าพลังงาน Cut-off ยิ่งมากจะทำให้เวลาในการคำนวณทั้งหมด (Wall time) มาถูกขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพลังงาน Cut-off พบว่าค่าที่เหมาะสมที่สุดคือพลังงาน Cut-off เท่ากับ 30 Ry เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเพิ่มค่าพลังงานมากขึ้นก็ตาม ในบางงานวิจัยใช้พลังงาน Cut-off มากกว่า 30 Ry ซึ่งจากต่างจากวิจัยนี้ อย่างไรก็ตามทราบว่าค่าพลังงานรวมที่ได้จะมีค่าแตกต่างจากค่าพลังงานรวมที่ Cut-off 30 Ry เพียงเล็กน้อยจึงเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าพลังงาน Cut-off ที่ 30 Ry จึงเหมาะสมกับงานวิจัยนี้



ภาพที่ 2.6 คำนวณทดสอบค่าพลังงานและเวลาต่อ Cut-off โดยคำนวณทดสอบบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (8, 0)

2.1.7 Noncovalent interaction plot: NCI PLOT [18, 19]

เพื่อที่จะแสดงลักษณะของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโปรแกรม NCI PLOT ได้ถูกนำมาใช้เพื่อแสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าว โดยพื้นฐานการคำนวณของโปรแกรมจะพิจารณา Reduced density gradient: r_s ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวแปรเพียงตัวเดียวที่วนั้นคือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (ρ) นิยามได้ว่า

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.31)$$

ในขณะที่การแยกความแตกต่างระหว่างแรงผลัก (Steric interactions) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonds) และแรงวันเดอร์วัลส์ (vdW interactions) ได้ใช้ลักษณะทำกับความหนาแน่นจะได้ว่า

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.32)$$

และ $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ (2.33)

หลังจากนั้นนำค่า λ_2 ไปคูณกับผลลัพธ์ในสมการที่ (2.28) โดยเงื่อนไขจำแนกเป็นดังต่อไปนี้
ถ้าเงื่อนไขของ $s = 0.7$ และ $-0.02 < sign(\lambda_2)\rho < 0.02$ แสดงถึงการเกิดอันตรกิริยานิด
แรงวันเดอร์วัลส์

และถ้าเงื่อนไขของ $s = 0.5$ และ $-0.06 < sign(\lambda_2)\rho < 0.06$ แสดงถึงการเกิดอันตรกิริยา
ชนิดพันธะไฮโดรเจน

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Moonsub Shim et al. ในปี ค.ศ. 2001 [11] ทำวิจัยโดยทดสอบหมู่ฟังก์ชันพอลิเมอร์เพื่อนำ
ท่อนาโนคาร์บอนมาสร้างเป็น Field-Effect Transistors ที่เสถียรในอากาศชนิดเอน ในทดสอบลง
ใช้พอลิเอทธิลีนอิมีนในการทดสอบ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนหลังจากการเจือด้วยหมู่
ฟังก์ชันดังกล่าวเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าจากเดิมไป โดยแสดงคุณสมบัติทางวิเล็กตรอนนิกส์
ประพฤติตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอน เนื่องจากพอลิเอทธิลีนอิมีนไปแทนที่ออกซิเจนจึงเป็นผลทำให้
คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนนั้นเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเอทธิลีนอิมีนไม่เกิด
กระบวนการผันกลับจากการดูดซับอีกด้วย (DOI: 10.1021/ja0169670)

Kevin S. Mistry et al. ในปี ค.ศ. 2011 [12] ทำวิจัยโดยการทดสอบเจือสารประกอบเอมีนลง
บนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อศึกษาผลการกระทบของฟิล์มตัวนำโปร่งแสงชนิดเอนโดยใช้ท่อนาโนคาร์บอน⁺
เป็นสารตั้งต้นและสารประกอบชนิดเอมีนคือกรดไนตริก ไฮดรอกซิน เอทิลไดอะมีน เมทิลามีน และ
พอลิเอทธิลีนอิมีนลงบนท่อนาโนคาร์บอน พบร้าฟิล์มท่อนาโนคาร์บอนหลังเจือด้วยสารตั้งกล่าวประพฤติ
ตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนโดยเฉพาะอย่างยิ่งไฮดรอกซิน นอกจากนี้การเจือพอลิเอทธิลีนอิมีนลงทำให้เกิด⁺
สารกึ่งตัวนำที่เสถียรในธรรมชาติมากกว่าการเจือสารชนิดอื่น (DOI: 10.1021/nn200076r)

Vincent Lau Chun Fai et al. ในปี ค.ศ. 2011 [14] ทำวิจัยการศึกษาคุณสมบัติการรับรู้ของ
ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยพอลิเอทธิลีนอิมีนในน้ำมันออกซิไดซ์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อที่จะสร้างเป็น⁺
วัสดุตรวจจับกรดไขมัน ในขั้นตอนการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเป็นวัสดุตั้งต้นในการสร้างเป็นวัสดุตรวจ
ถูกเจือพอลิเอทธิลีนอิมีนพบว่ามีลักษณะบ่งชี้ของการเจือที่สมบูรณ์เกิดขึ้นคือเกิดการถ่ายโอนของประจุ
เกิดขึ้นระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทธิลีนอิมีนและยังพบอีกว่าเกิดพันธะ C-N ที่เป็นลักษณะเฉพาะ
ของพอลิเอทธิลีนอิมีน (DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.006)

Jing Kong and Hongjie Dai ในปี ค.ศ. 2001 [5] ทำวิจัยการศึกษาการดูดซับของโมเลกุลของ
อัลกิลามีนบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดตัวนำและสารกึ่งตัวนำโดยการวัดคุณสมบัติการขนส่งอิเล็กตรอน
จากการวิจัยพบว่า butylamine และ 3’-(aminopropyl) tri-ethoxysilane ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์
ลดคุณสมบัติการขนส่งอิเล็กตรอนเดิมของท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีและกลับเข้าสู่สภาวะ
เดิมหลังจาก 12 ชั่วโมงผ่านไป และยังพบอีกว่าสารประกอบอินทรีย์ชนิดอิมีนไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลง
ของคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนชนิดตัวนำ (DOI: 10.1021/jp0101312)

Yoshiyuki Nonoguchi et al. ในปี ค.ศ. 2013 [4] ได้นำงานวิจัยของ Moonsub Shim [11] มาศึกษาประยุกต์เพื่อใช้สร้างเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอน ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยพอลิเมอร์นี้แสดงคุณสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนได้ดีและเพิ่มค่าสภาพการนำอีกด้วยในการประยุกต์ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยพอลิเมอร์นี้แสดงคุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกได้ดี นอกจากนี้ท่อนาโนคาร์บอนยังคงคุณสมบัติเหล่านี้ในสภาพะปกติอีกด้วย (DOI: 10.1039/srep03344)

บทที่ 3 วิธีการวิจัย

ในงานวิจัยนี้การศึกษาเชิงทดลองโดยใช้โปรแกรม Quantum ESPRESSO [16] บนพื้นฐานทดลองฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเพื่อการคำนวนให้ได้ค่าที่แม่นยำ จึงได้ปรับเปลี่ยนค่าศักย์ที่พิจารณาผลของ vdW correction โดยวิธีการ DFT-D [20, 21] ในส่วนของศักย์เทียมใช้ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ชนิด ultrasoft [21] โดยที่ค่าพลังงาน Cut-off ใช้เท่ากับ 30 Ry สำหรับการคำนวนการปรับปรุงโครงสร้าง (relaxation) และการคำนวนหาพลังงานของฟังก์ชันคลื่น (scf) ที่สถานะพื้น ในการศึกษาทางโครงสร้างของโมเลกุลหรือวัสดุสามารถคำนวนได้จากพลังงานดูดซับ (binding energy) เพื่อทดสอบหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดดังสมการ

$$E_b = E_{Total} - E_{SWCNT} - E_{PEI} \quad (3.1)$$

เมื่อ E_{Total} , E_{SWCNT} และ E_{PEI} แสดงถึงพลังงานรวมของระบบ พลังงานรวมโมเลกุลอิสระของท่อนานิการบอน และพลังงานโมเลกุลอิสระของพอลิเอทธิลีนอิมีนตามลำดับ หลังจากนั้นในการคำนวนผลของการเกิดพันธะแบบกายภาพโดยใช้โปรแกรม NCI PLOT [18, 19] เพื่อแยกชนิดของพันธะในการเกิดอันตรกิริยา และคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยโปรแกรมย่อย pw.x ซึ่งใช้เครื่องมือวิเคราะห์ แบบพลังงานโดยโปรแกรมย่อย bands.x ความหนาแน่นสถานะของแต่ละออร์บิทัลในแต่ละอะตอมโดยโปรแกรมย่อย projwfc.x และคำนวนคุณสมบัติการถ่ายโอนประจุโดยอาศัยโปรแกรม bader charge analysis [22] ซึ่งใช้ pseudopotential ชนิด Projector augmented wave method (PAW) [23] และใช้ค่าพลังงาน Cut-off 55 Ry [22] ขนาดการถ่ายโอนประจุหาได้จาก

$$\Delta Q = Q_{after} - Q_{before} \quad (3.2)$$

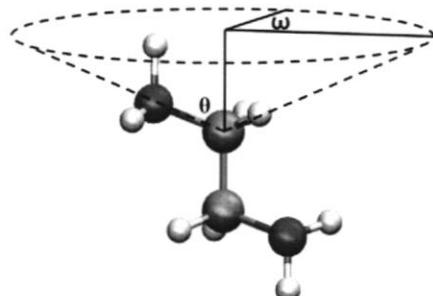
เมื่อ Q_{before} และ Q_{after} คือจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของท่อนานิการบอนก่อนและหลังจากการเจือพอลิเอทธิลีนอิมีน

ในการคำนวนใช้การคำนวนแบบขนาน (Parallel calculations) โดยโปรแกรม MPIRUN เพื่อช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพและความเร็วในการคำนวน โดยขั้นตอนลำดับวิธีการคำนวนแบ่งได้ดังต่อไปนี้

3.1 การเตรียมพอลิเอทธิลีนอิมีน

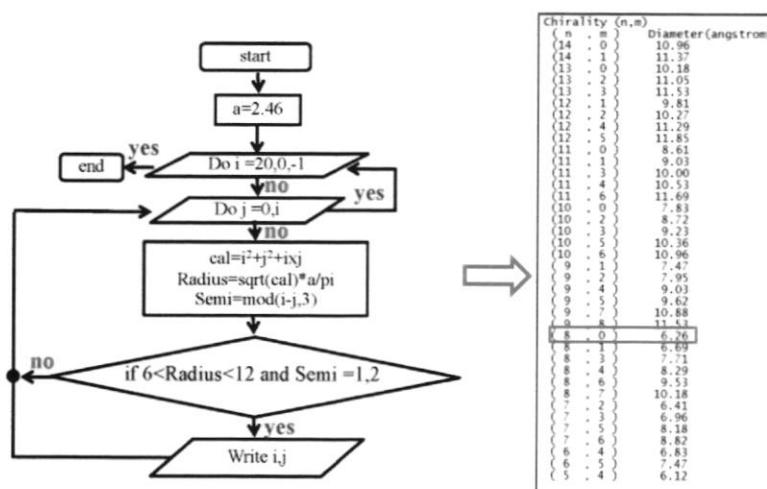
เอทิลีนไดอะมีน ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) เป็นโมเลกุลหน่วยย่อยที่เล็กที่สุดในการศึกษาโครงสร้างของพอลิเอทธิลีนอิมีน พบร่วมกับการหมุนของหมู่เอมีนทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ๆ เกิดขึ้นในการคำนวนจะยึดหมุนในแนวแกนตั้งไว้ที่มุม θ และหมุนหมู่เอมีนไปตามมุม ω ดังภาพที่ 3.1 โดยใช้โปรแกรมย่อย pw.x

คำนวณหาค่าพลังงานที่มุ่งต่างๆ โดยคำนวณเพียงแบบ scf และ relaxation บางช่วงเพื่อหมายเหตุที่เสถียรมากที่สุด



ภาพที่ 3.1 รูปแบบการหมุนของเอทิลีนไดอะมีน

3.2 การเตรียมท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 3.2 โปรแกรมคำนวณขนาดของท่อนาโนคาร์บอนและผลของโปรแกรมซึ่งแสดงขนาดที่สนใจการนำไปประยุกต์

ในการศึกษาเริ่มต้นได้นำโปรแกรมเพื่อคำนวณขนาดของท่อเพื่อนำมาคำนวณหาคุณสมบัติต่างๆ โดยเลือกເเอกสารขนาดท่อที่มีขนาดเล็กที่สุดและมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ในการคำนวณขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1, 2] และผลของขนาดได้ครออลิเต็ทหรือคู่อันดับ [1] พบว่าท่อนาโนคาร์บอนขนาด (5, 4) ซึ่งเป็นชนิดไดรโอลมีขนาดเล็กที่สุด อย่างไรก็ตามการสร้างหน่อยบ่อยขึ้นดังนี้มีความค่อนข้างใหญ่จึงไม่เหมาะสมในการนำมาคำนวณในงานวิจัยนี้ ดังนั้นจึงเลือกท่อนาโนคาร์บอนขนาด (8, 0) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 6.26 Å มาใช้สำหรับการคำนวณเนื่องจากมีโครงสร้างของเซลล์หน่อยที่ไม่ซับซ้อน

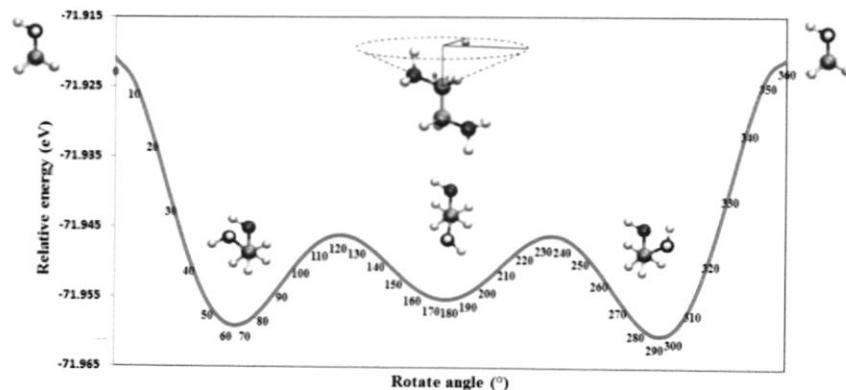
เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบ 1 มิติ ใช้ระบบโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal การกำหนดพารามิเตอร์ในด้าน a และ b จึงได้พิจารณาจากขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลาง (6.5 \AA) ระยะระหว่างผนังห้องกับพอลิเมอร์ (3 \AA) และระยะระหว่างพอลิเมอร์ถึงพอลิเมอร์ถัดไป (5 \AA) เป็นค่าเริ่มต้นในการกำหนดขอบเขตของมิติของท่อนาโนคาร์บอน เพื่อที่จะคำนวณหาด้าน c ตามแนวแกนของห่อจะใช้โปรแกรมย่ออย pw.x ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวและคำนวณแบบ relaxation เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ในตอนเริ่มต้น หลังจากนั้นคำนวณหาคุณสมบัติโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์โดยโปรแกรมย่ออย pw.x

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ผลการเตรียมพอลิเอทิลีนอิมีน

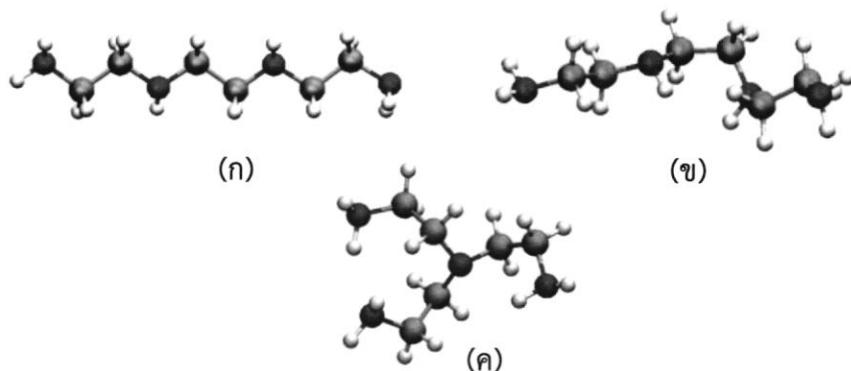
การคำนวณหาโครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของพอลิเอทิลีนอิมีนโดยประยุกต์เอทธิลีนไดเอเมิน (ethlylenediamine) มีรูปแบบโมเลกุลเป็น $NH_2CH_2CH_2NH_2$ เป็นโมเลกุลทดสอบโดยกำหนดให้หมู่อิมีนสามารถหมุนเพียงด้านเดียวดังภาพที่ 4.1 ใช้การคำนวณแบบ scf (calculation='scf') ซึ่งปราศจาก การปรับปรุงโครงสร้าง (relaxation) เพื่อหาค่าพลังงานที่มุ่งต่างๆ โดยการเพิ่มขึ้นทีละ 10° ผลการคำนวณแสดงค่าพลังงานสัมพันธ์ต่อมุ่งการหมุนของพันธะบัวลักษณะการหมุนพันธะแบบ gauche ที่ช่วงมุ่ง $60-70^\circ$ (เสถียรที่สุดที่มุ่ง 61.85°) ซึ่งมีค่าความแตกต่างพลังงานจากมุ่ง 60° เทียบกับ 0° เท่ากับ 0.038 eV และเทียบกับ 120° เท่ากับ 0.013 eV เช่นเดียวกับกับช่วงมุ่ง $290-300^\circ$ (เสถียรที่สุดที่มุ่ง 291.18°) ซึ่งมีค่าความแตกต่างพลังงานจากมุ่ง 240° เทียบกับ 300° เท่ากับ 0.013 eV และ เทียบกับ 360° เท่ากับ 0.039 eV โดยทั้งช่วงมุ่ง $60-70^\circ$ และ $290-300^\circ$ แสดงมุ่งการหมุนที่มีค่าพลังงานต่ำสุด (stable) นั้นหมายถึงหมู่เอเมินที่หมุนทำมุ่นนี้จะแสดงโครงสร้างที่เสถียรที่สุด และมุ่งประมาณ 180° (เสถียรที่สุดที่มุ่ง 175.11°) แสดงถึงลักษณะการหมุนพันธะแบบ trans โดยมีค่าพลังงานสูงกว่าการหมุนพันธะแบบ gauche และถึงว่ามุ่มนี้เป็นมุ่นที่มีสถานะกึ่งเสถียร (semi-stable) อย่างไรก็ตามในการคำนวณตอนนี้เป็นเพียงการหารูปแบบโมเลกุลเริ่มต้นโดยพิจารณาเพียงโมเลกุลเดียวซึ่งในธรรมชาติแล้วพอลิเมอร์จะมีขนาดความยาวของสายโซ่อีกมากโดยเกิดจากการต่อ กับของโมเลกุลเดียวข้างต้นซึ่งจะได้พิจารณาต่อไป



ภาพที่ 4.1 พลังงานสัมพันธ์ต่อมุ่งการหมุนของหมู่เอเมิน และภาพถูกแทรกแสดงคือรูปแบบของ การหมุนโดยที่มุ่งการหมุนพันธะ (Rotate angle) เท่ากับ 60° 180° และ 300° แสดงการหมุนพันธะเรียกว่า gauche trans และ gauche ตามลำดับ

ในการทดลองเมื่อทัวร์รษก่อน ได้อธิบายการเกิดโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนว่าต้องมีโมเลกุลอื่นที่เข้ามาเป็นปัจจัยเช่น น้ำ [7-10] หรือเอนทานอล [11, 12] จากการคำนวณในงานวิจัยช่วงเริ่มต้นสามารถ

อธิบายได้ถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างและพลังงาน และการศึกษาโครงสร้างเปรียบเทียบกับงานวิจัยเชิงทดลองก่อนหน้านี้พบว่า โครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นและพบได้จริงในการทดลองโดยพิจารณาในลักษณะการต่อกันของพันธะแบบเชิงเส้นโดยพิจารณาจำนวน 3 หน่วยย่อยเกิดได้เป็นในรูปแบบ (ttt)_x (trans-trans-trans) ดังภาพที่ 4.2 (ก) และรูปแบบ (tgt)_x (trans-gauche-trans) ดังภาพที่ 4.2 (ข) เมื่อดูชนี χ คือจำนวนหน่วยย่อยของพอลิเมอร์ และยังพบว่าโครงสร้างรูปแบบกิ่ง (Branched PEI) ก็พบในการทดลอง เช่นเดียวกัน [24] ดังนั้นโครงสร้างรูปแบบกิ่งจึงถูกสนใจในการคำนวณเช่นเดียวกันดังภาพที่ 4.2 (ค)

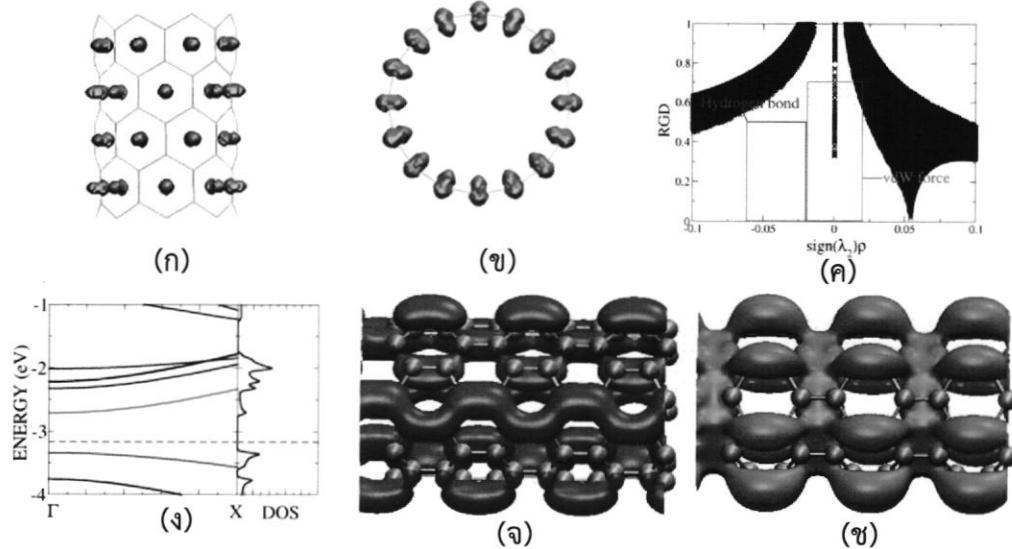


ภาพที่ 4.2 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนในรูปแบบ (ก) ttt และ (ข) tgt และ (ค) กิ่ง

4.2 ผลการเตรียมท่อนานิการ์บอน

การศึกษาท่อนานิการ์บอนชนิดซิกแซกมีขนาดโครงลูตี (8, 0) เป็นท่อที่มีความน่าสนใจในการทดสอบการคำนวณหากัดอันตรกิริยา กับพอลิเอทิลีนอิมีนได้ ดังนั้นเพื่อที่จะนำไปทดสอบกับพอลิเอทิลีนที่มีขนาดความยาวมากๆ จึงต้องมีความยาวของห่อเพียงพอ กับขนาดของพอลิเอทิลีน โดยหนึ่งหน่วยย่อย เชลล์ของห่อประกอบไปด้วยจำนวนคาร์บอนทั้งหมด 32 อะตอม ในงานวิจัยนี้ใช้ห่อขนาด 3 หน่วยย่อย (96 อะตอม) ซึ่งมีด้าน $a=b=22.5 \text{ \AA}$ และ $c/a=0.5686$ ($c=12.7989 \text{ \AA}$) เมื่อพิจารณาพันธะภายในโครงสร้างพบว่าพันธะของคาร์บอนในแนวตามยาวเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเท่ากับ 1.412 \AA ในอีกด้านหนึ่งมีพันธะตามยาว 1.427 \AA และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 6.36 \AA เมื่อเปรียบเทียบกับทฤษฎีเท่ากับ 6.30 \AA [1] มีความแตกต่างน้อยกว่าร้อยละ 1 นั้นแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างที่สนใจสอดคล้องกับทฤษฎีดังกล่าว

อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในท่อถูกแสดงให้เห็นว่าในโครงสร้างบริเวณแหวนเบนซิน ดังแสดงในภาพที่ 4.3 (ก-ข) เป็นอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในห่อ พบร่องรอยของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นชนิด steric ดังภาพที่ 4.3 (ค) และไม่พบอันตรกิริยานิดพันธะไฮโดรเจนหรือแรงรวนเดอร์วัลส์ ในขณะที่ผลการคำนวณหาคุณสมบัติทางโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์พบว่าเกิดช่องว่างพลังงานที่จุดแกรมมา (Γ) แคบที่สุดและเปิดกว้างมากขึ้น เมื่อพิจารณาค่าพลังงานเข้า-exit ใกล้ขอบโซนบรูตวน X (brillouin zone edge) ดังภาพที่ 4.3 (ง) เมื่อวัดความแตกต่างระหว่างแอบ瓦เลนซ์และແບตัวนำพบว่าช่องว่างพลังงานที่จุดใกล้กันที่สุดมีค่าประมาณ 0.63 eV ต่างจากงานวิจัยอื่นที่ 0.60 eV [26, 27] คิดเป็นร้อยละ 5 จากภาพที่ 4.3 (จ) แสดงถึง HOMO (-3.341 eV) มีลักษณะเป็นอوبิทัล π เนื่องจากสร้างพันธะกันของคาร์บอนทำให้เกิดเป็นลักษณะของ sp^2 hybridization โดย LUMO (-2.711 eV) ก็จะมีลักษณะดังภาพที่ 4.3 (ฉ)



ภาพที่ 4.3 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในห่อด้าน (ก) บน (ข) ตัดขวางของห่อนานาคาร์บอน (ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง RGD และ $sign(\lambda_2)\rho$ (ດ) ແບບໂຄງສර້າງອີເລັກທຮອນິກສ ຂອງห่อนานาຄົມ (ຈ) HOMO และ (ຈ) LUMO

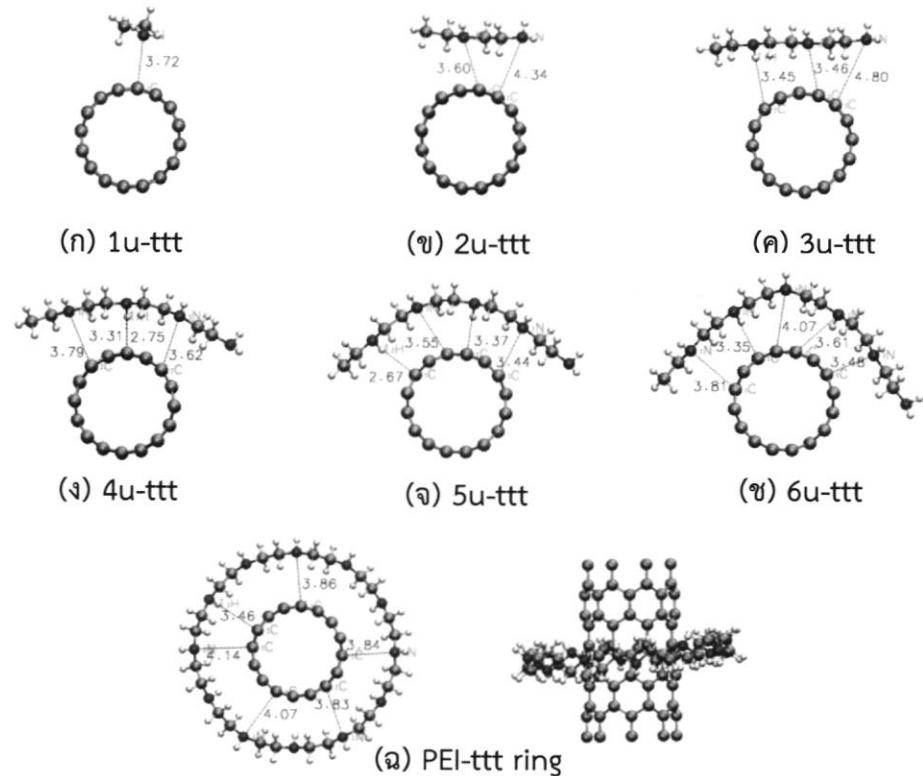
4.3 ผลของอันตรกิริยาระหว่างห่อนานาຄົມและພອລືເທີລືນອິມືນ

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าในโมเดล ttt มีค่าพลังงานดูดซับลดลงเมื่อขนาดความยาวของโมเดลเพิ่มขึ้นดังภาพที่ 4.4 (ก-ช) นั้นคือที่ความยาวของสายโซ่ที่ยาวสุดมีค่าพลังงานดูดซับต่ำที่สุด และมีพลังงานดูดซับต่ำที่สุดเมื่อพันครบรอบห่อนานาຄົມโดยการจำลองความยาวเท่ากับ 12 หน่วยຍ່ອຍຂອງພອລືເທີລືນອິມືນดังภาพที่ 4.4 (ฉบ) เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างห่อและພອລືເທີລືນອິມືນพบว่าไม่ว่าจะเป็นสายที่มีขนาดสั้นหรือยาวหรือแม้กระทั่งพันรอบห่อ กราฟที่เกิดขึ้นแสดงผลอยู่ในเงื่อนไขของ $r < 0.7$ และ $-0.02 < sign(\lambda_2)\rho < 0.02$ (a.u.) นั้นคือเป็นแรงวัลเดอร์วາล (vdW force) ดังภาพที่ 4.5 (ก-ฉบ) เช่นเดียวกันกับโมเดล tgt ค่าพลังงานดูดซับจะลดต่ำลงเมื่อขนาดความยาวเพิ่มขึ้นตามลำดับดังภาพที่ 4.6 (ก-ค) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นเงื่อนไขเดียวกับ ttt นั้นคือแรงวัลเดอร์วາลที่ให้เกิดเป็นໂຄງສර້າງ ดังกล่าว ขณะการที่พิจารณาที่ขนาดความยาวที่เท่ากันพบว่าที่ขนาด 3 หน่วยຍ່ອຍโมเดล tgt มีพลังงานดูดซับที่ต่ำกว่าโมเดล ttt อย่างไรก็ตามที่ขนาด 6 หน่วยຍ່ອຍกับ ttt มีค่าพลังงานดูดซับที่ต่ำกว่า tgt จากผลดังกล่าว บ่งชี้ว่าเมื่อขนาดของความยาวພອລືເທີມືນที่ขนาดความยาวมากๆ ໂຄງສර້າງชนิด ttt จะมีความເສດຖະກິດສູງที่ສຸດ จากความยาวของสายในกรณีเป็นสายเชิงສັນສາມາຄຫາໄດ້จากการສ້າງความສັນພັນຮັດສົມກາ

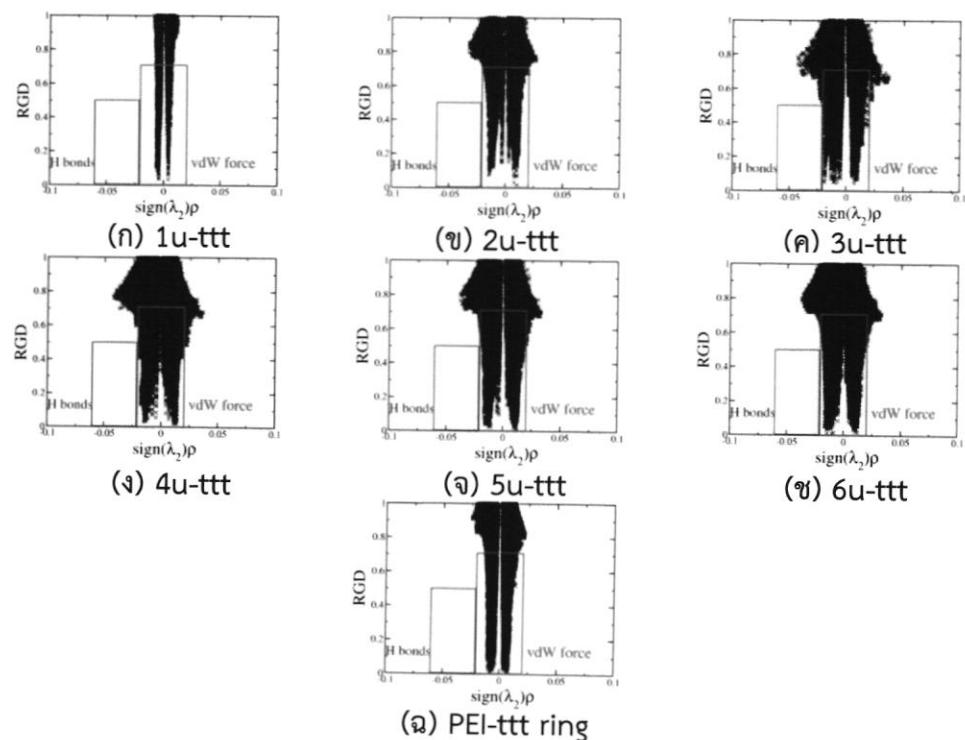
$$length(\text{\AA}) = 4.5 + (t - 2) \cdot 3.72 + g \cdot 2.88 + 3.41 \quad (4.1)$$

เมื่อ t และ g คือจำนวนหน่วยຍ່ອຍໃນແຕ່ລະໂມເດລ ຈາກໂຄງສර້າງໃນໂມເດລທີ່ຜ່ານມາຈະພວກເປົາຢ່າງທັງ 2 ຂ້າງລ້ວນມີສ່ວນນ້ອຍໃນການເປີດອັນຕຽບໂຄງສර້າງໂດຍສັງເກດພວກເປົາທີ່ປາຍສາຍໄມ່ວ່າຈະເປັນໜຸ່ມເອົມຫຼື ໜຸ່ມເອົກຈະມີກັບຜະໜີອາກາກພັນແລະມີຮະຍະທີ່ໄກລກວ່າອະຕອນອື່ນໆ ທີ່ອູ້ງລາງສາຍ

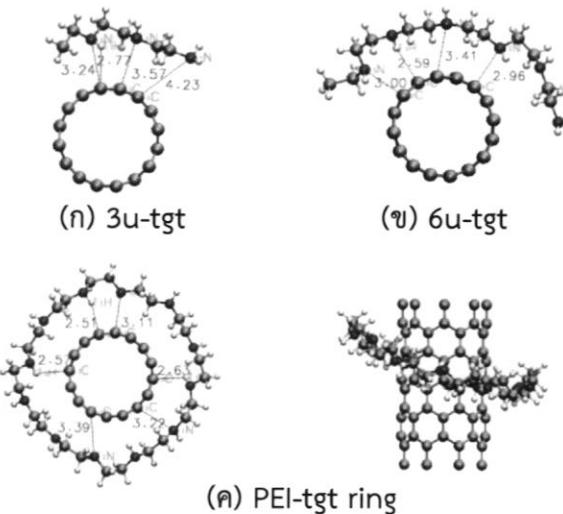
ในการศึกษาการดูดซับลงบนท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างแบบกิ่ง (Branched PEI) พบร่วมสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบนั้นคือแบบ hairy (อะตอมไม่ต่อเจนตรงกลางออกห่างจากผนังท่อ) และแบบคิว่า (อะตอมในโตรเจนตรงกลางเข้าใกล้ผนังท่อ) จากผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบ hairy อะตอมในโตรเจนตรงกลางห่างจากผนังท่อประมาณ 4.15 \AA และอะตอมในโตรเจนในส่วนของปลายสายชี้ออกจากผนังห้องจึงส่งผลทำให้ระยะของในโตรเจนออกห่างจากห้องอยู่ที่ 4.8 (g) ในขณะที่แบบคิว่าอะตอมในโตรเจนตรงกลางเข้าใกล้ผนังที่ระยะ 3.87 \AA และอะตอมในโตรเจนในส่วนของปลายสายถูกบังคับให้ครอบคลุมกับท่อนาโนคาร์บอนดังภาพที่ 4.8 (x) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลโดยในโครงสร้างแบบ hairy แรงที่เกิดเป็นแรงวัลเดอร์วัลดังภาพที่ 4.9 (g) สิ่งที่น่าสนใจในโมเดลคือลักษณะเฉพาะของโมเลกุลดูดซับ พบร่วมเกิดแรงดึงดูดระหว่างปลายสายที่ต่ำแห่งลูกศรดังภาพที่ 4.9 (x) โดยถูกแสดงด้วย NCI surface ด้วยสีน้ำเงิน ซึ่งกราฟดังกล่าวแสดงผลอยู่ในเงื่อนไขของ $r < 0.5$ และ $-0.06 < sign(\lambda_2) \rho < -0.02$ นั้นคือมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันด้วยระยะห่างเท่ากับ 2.15 \AA และในโครงสร้างแบบคิว่าพบว่าอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล มีความใกล้เคียงกับโครงสร้างแบบ hairy โดย NCI surface แสดงถึงตำแหน่งระหว่างอะตอมไฮโดรเจนในหมู่เอมีนและผนังของห้องแสดงเป็นสีฟ้าดังภาพที่ 4.9 (c) นั้นคือเกิดเป็นแรงไฮโดรเจนแบบอ่อนหรือเรียกว่าอิกตัวหยาดที่ $H-\pi$ ซึ่งจะเกิดจากอะตอมไฮโดรเจนเกิดแรงดึงดูดเหนี่ยวกับพันธะไฟฟ์อยู่ในผนังของห้อง และส่วนอื่นจะเกิดเป็นเพียงแรงวัลเดอร์วัลเท่านั้น เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างโมเลกุลที่ถูกดูดซับพบว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างปลายสายชี้เข้าหากันกับโมเลกุลดูดซับแบบ hairy (พันธะไฮโดรเจน) แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากผลทางโครงสร้างทำให้ปลายหั้งสองของชนิดคิว่าออกห่างจากกันทำให้เกิดเป็นเพียงพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนที่ต่ำแห่งลูกศรดังภาพที่ 4.9 (g) ด้วยระยะห่างกัน 2.33 \AA จากผลดังกล่าวทำให้โครงสร้างแบบคิว่าเกิดอันตรกิริยาได้มากกว่าโครงสร้างแบบ hairy ซึ่งส่งผลทำให้พลังงานดูดซับลดลงนั่นเอง



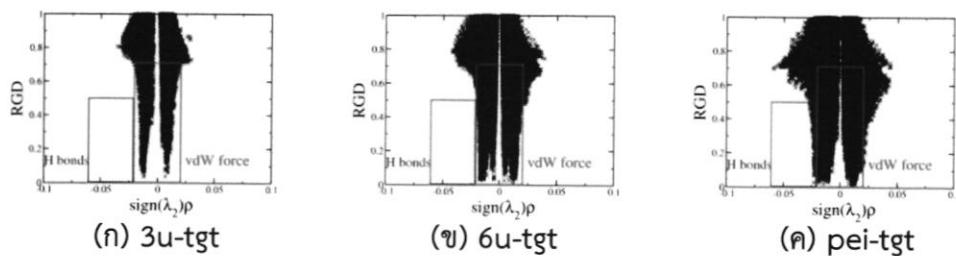
ภาพที่ 4.4 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอีมีนชนิด ttt บันผังท่อนานในการบอน



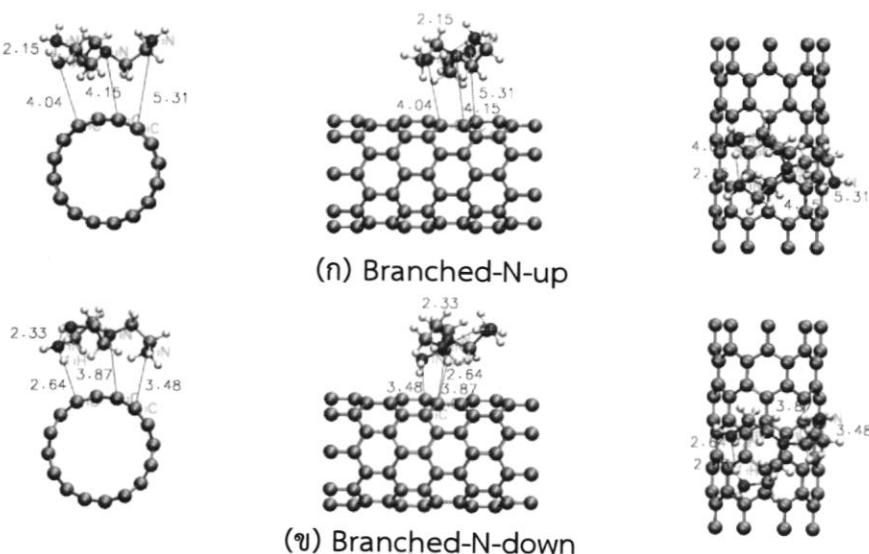
ภาพที่ 4.5 NCI PLOT ของโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอีมีนชนิด ttt บันผังท่อนานในการบอน



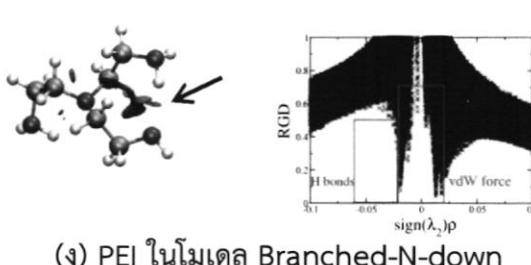
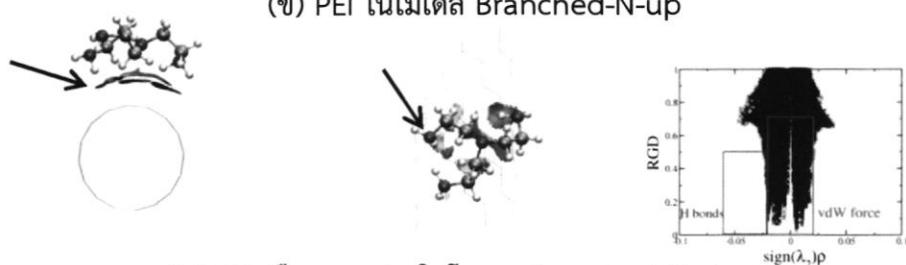
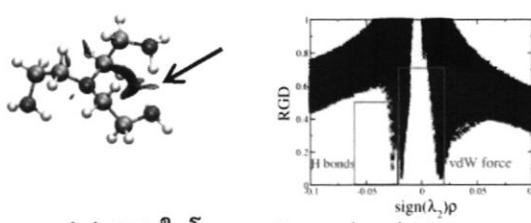
ภาพที่ 4.6 โครงสร้างของพอลิเอธิลีนอิมีนชนิด tgt บนผนังท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 4.7 NCI PLOT ของโครงสร้างของพอลิเอธิลีนอิมีนชนิด tgt บนผนังท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างของพอลิเอธิลีนอิมีนชนิดกิ่ง (Branched PEI) บนผนังท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 4.9 NCI surface (ซ้าย-กลาง) และ NCI PLOT (ขวา) ของโครงสร้างของ พอลิเอทิลีนอิมีนชนิดกิงบันผนังท่อนาโนคาร์บอน เมื่อพื้นผิวสีน้ำเงินแสดงถึงพันธะ ไฮโดรเจน สีฟ้าพันธะ H-Π สีเขียวแสดงถึงแรงวัลเดอร์วาลและสีแดงแสดงถึง Steric repulsion

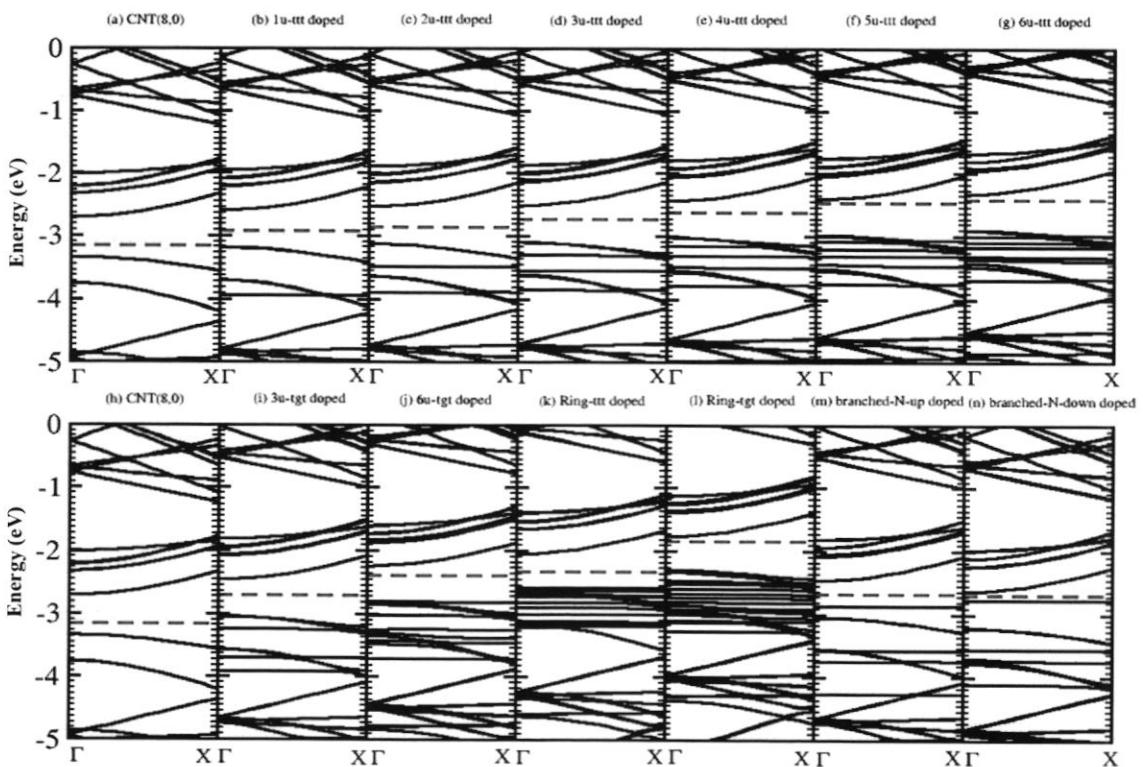
นอกจากนี้ในการศึกษาการวางแผนตัวของพอลิเอทิลีนอิมีนบนผนังท่อนาโนคาร์บอนนั้นเปรียบเทียบกับ อันตรกิริยาระหว่างพอลิเอทิลีนอิมีนขนาด 1n ด้วยกันเอง ซึ่งมีพลังงานคุดชักเท่ากับ -0.1921 eV เป็นค่า พลังงานคุดชักที่ต่ำกว่าการคำนวณระหว่างท่อและพอลิเอทิลีนอิมีนขนาด 1n ในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็น ว่าพอลิเอทิลีนอิมีนขนาด 1n ขอบที่จะสร้างพันธะระหว่างกันมากกว่าการสร้างแรงดึงดูดระหว่างท่อ อย่างไรก็ตามในเงื่อนไขดังกล่าวการเกิดอันตรกิริยาระหว่างผนังของท่อพอลิเอทิลีนอิมีนโอกาสเกิดขึ้นได้ มากเนื่องขนาดของผนังของท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของพอลิเอทิลีนอิมีนดังนั้นจึงมีโอกาส สูงในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทิลีนอิมีน และในการทดลองหากค่าพลังงาน

ดูดซับระหว่างน้ำและท่อนาโนคาร์บอนหล่ายั่นพบว่าเกิดระบบห่อนาโนคาร์บอนที่มีน้ำประกอบจะมี พลังงานดูดซับในช่วง -0.22 ถึง -0.31 eV [27] ซึ่งอยู่ในช่วงการแรงดูดซับแบบอ่อน (Physisorption) ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัยนี้ นั้นคืออันตรกิริยาระหว่างพอลิเอทธิลีนอิมีนกับผนังห่อนาโนคาร์บอนเป็นการดูดซับ ด้วยแรงแบบอ่อนเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.1 ความยาวของสาย จำนวนอะตอม/โมเดลและพลังงานดูดซับในแต่ละโมเดล

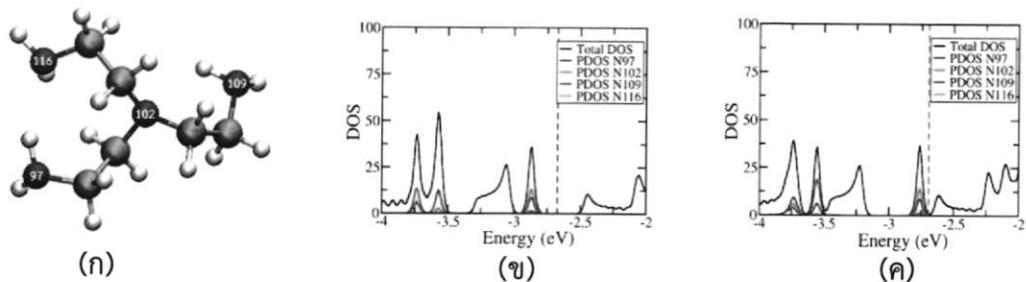
โมเดล	ความยาวของสาย (Å)	จำนวนอะตอม/โมเดล	E_b (eV)
1u-ttt	4.20	10 /1u	-0.1668
2u-ttt	7.91	18 /2u	-0.3057
3u-ttt	11.62	26 /3u	-0.4020
4u-ttt	15.33	34 /4u	-0.5579
5u-ttt	19.02	42 /6u	-0.8305
6u-ttt	22.76	50 /6u	-0.9491
3u-tgt	10.81	26 /3u	-0.4528
6u-tgt	21.13	50 /6u	-0.8803
PEI-ttt ring	44.43	96 /12u	-1.6906
PEI-tgt ring	42.20	96 /12u	-1.2160
Branched-N-up	8.03, 8.09	28 /3u	-0.3244
Branched-N-down	7.96, 7.89	28 /3u	-0.4161

คุณสมบัติของโครงสร้างอิเล็กตรอนนิกส์ของห่อนาโนคาร์บอนหลังจากการเจือด้วยพอลิเอทธิลีนอิมีน พบรากการเจือด้วยโมเดล ttt ขนาด 1 หน่วยย่อพบรากการเจือด้วยพอลิเอทธิลีนอิมีน พบว่าเกิดสถานะเกิดใหม่เกิดขึ้นที่ระดับพลังงานต่ำกว่า แอบ瓦เลนซ์ (Valence band) จึงเป็นผลทำให้ระดับเฟอร์มิสูงขึ้นดังภาพที่ 4.10 (b) และเมื่อเพิ่มความ ยาวของสายมากขึ้นพบว่าจำนวนของสถานะที่เกิดขึ้นมีจำนวนมากขึ้นตามจำนวนของไนโตรเจนในสาย จาก ผลดังกล่าวทำให้ระดับเฟอร์มิมีค่าสูงขึ้นตามลำดับ โดยโมเดลขนาด 4 5 และ 6 หน่วยย่อจะพบว่า ระดับเฟอร์มิดังกล่าวนั้นสูงขึ้นจนเห็นได้ชัดภาพที่ 4.10 (e-g) โดยที่โมเดลขนาด 5 และ 6 หน่วยย่อจะมี ระดับเฟอร์มิใกล้กับสถานะແບตัวนำมากที่สุด เช่นเดียวกันกับโมเดล tgt ที่ขนาด 3 และ 6 หน่วยย่อจะ มีพลังงานสูงขึ้นตามลำดับตามขนาดของความยาวของสาย อย่างไรก็ตามโมเดลวงแหวนซึ่งแสดงถึงการพัน รอบของสายรอบห่อนาโนคาร์บอนพบว่าการพันรอบของโมเดล ttt ไม่ส่งผลต่อกุณสมบัติเดิมของห่อ เช่นเดียวกันกับโมเดล tgt ที่ยังคงแสดงเป็นสารก่อตัวนำบริสุทธิ์ ในขณะที่โครงสร้างของพอลิเอทธิลีนอิมีน ชนิดกึ่งในรูปแบบหมายพบรากการเจือดังกล่าวเกิดเป็นสถานะแบลกปลอม (Impurity state) อยู่เหนือและ วะเลนซ์และยังพบว่าระดับเฟอร์มิแสดงระหว่างสถานะแบลกปลอมและແບตัวนำ นั้นคือการเจือด้วย โมเดลนี้นักจากจะไม่ส่งผลทำต่อกุณสมบัติเดิม ยังลดช่องว่างพลังงานเหลือเพียง 0.41 eV อีกด้วย และ โมเดลชนิดกึ่งในรูปแบบค่าว่าจากโครงสร้างดังกล่าวทำให้เกิดสถานะใหม่ขึ้นอยู่ใต้ແບตัวนำและระดับ เฟอร์มิมีค่าพลังงานสูงขึ้นโดยอยู่ระหว่างແບตัวนำและແບตัวนำใหม่ซึ่งจะได้เคราะห์ในตอนถัดไป



ภาพที่ 4.10 แบบโครงสร้างพลังงานอิเล็กตรอน เมื่อเส้นประสีแดงแสดงถึงระดับเฟอร์มิ

จากการคำนวณความหนาแน่นสถานะของโมเดลชนิดกิงเป็นที่น่าสนใจซึ่งแตกต่างจากชนิดเชิงเส้น จากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าเกิดสถานะแบลกปلومในรูปแบบหงายซึ่งเกิดจากอัลบิทลพี (ρ -orbital) ของอะตอมในโตรเจนดังภาพที่ 4.11 (x) พบร่วมกับเกิดจากเพียงอะตอมในโตรเจนเพียง 2 ตัว นั้นคืออะตอมที่อยู่ตรงกลาง (N102) ระหว่างสายและอะตอมในโตรเจนในสายที่เกิดพันธะไฮโดรเจน กับอีกปลายสาย (N97) ดังภาพที่ 4.11 (ก) ในอีกด้านหนึ่งโครงสร้างแบบคว้ามีลักษณะคล้ายกันพบว่า ความหนาแน่นสถานะที่เกิดขึ้นเกิดจากอะตอมปลายสายที่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างปลายสายและ อะตอมตรงกลางสายเข่นเดียวกันกับโครงสร้างแบบหงายจากผลดังกล่าวทำให้ท่อนานองการ์บอน ประพฤติตัวเป็นสถานะผู้ให้ (Donor state) เนื่องจากปรากฏอยู่ได้แบบการนำไฟฟ้า



ภาพที่ 4.11 (ก) โครงสร้าง Branched PEI และ DOS ของโครงสร้าง Branched PEI ชนิด (x) หงาย และ (ก) คว้า ที่ถูกจัดบนผนังท่อนานองการ์บอนอันเดียว

การวิเคราะห์โครงสร้างแบบกิงโดย *bader charge analysis* แสดงให้เห็นว่าเกิดการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่างกัน จากตารางที่ 4.2 พบว่าโมเดลแบบ hairyball ที่มีการบอนไดรับอิเล็กตรอนน้อยมาก เช่นเดียวกับการเสียประจุของโมเลกุลดูดซับ ในอีกด้านหนึ่งโมเดลแบบค่าวัพบ์ว่าเกิดจากถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นเป็นจำนวน 0.1(1)e ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดเป็นสถานะผู้ให้ดังกล่าวก่อนหน้านี้ โดยทั่วไปแล้ว การถ่ายโอนประจุจะกระทำการห่วงโมเลกุลนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้เงื่อนไขคือการถ่ายโอนประจุผ่านพันธะระหว่างโมเลกุลในรูปแบบของพันธะไฮโดรเจน [29, 30] หรือพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อนซึ่งอยู่ในรูปแบบ H-Π [31] ดังนั้นพิจารณาทางโครงสร้างพบว่าไฮโดรเจนที่ตำแหน่งปลายของสายพอลิเมอร์ (N116) ซึ่งมีระยะห่างจากอะตอมคาร์บอนภายในห่อที่ใกล้ที่สุดเท่ากับ 2.64 Å ดังภาพที่ 4.8 (x) เกิดเป็นพันธะ H-Π กับห่อซึ่งถูกแสดงผลจากเงื่อนไขของ NCI surface ด้วยสีฟ้า ดังภาพที่ 4.9 (x) ทำให้อิเล็กตรอนสามารถส่งผ่านจากเงื่อนไขดังกล่าวไปยังผัง ทั้งนี้เงื่อนไขของการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าวจำเป็นต้องมีการเกิดแรงดึงดูดระหว่างสายด้วยพันธะไฮโดรเจน (ในไฮโดรเจนตำแหน่ง N116 และไฮโดรเจนที่ติดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง N97 ด้วยระยะห่าง 2.33 Å) เพื่อเกิดการสนับสนุนการส่งอิเล็กตรอนภายในสายและส่งผ่านพันธะ H-Π ไปยังผังห่อนานาโนคาร์บอนนั้นเอง

ตารางที่ 4.2 การถ่ายโอนประจุโมเลกุลของพอลิเอทธิลีอิมีนและห่อนานาโนคาร์บอน

โมเดล	PEI (e)	SWCNT(e)
Branched-N-up	-0.0(2)	0.0(2)
Branched-N-down	-0.0(1)	0.1(1)

$$(Q_{\text{SWCNT}} = 384.0(3)\text{e} \text{ และ } Q_{\text{PEI}} = 61.9(9)\text{e})$$

บทที่ 5

สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

การศึกษาเชิงทดลองของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทธิลีนอิมีน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างพอลิเอทธิลีนอิมีนที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนโดยพิจารณารูปแบบการเกิดพันธะแบบกายภาพ โครงสร้างที่นำมาศึกษาเป็นโครงสร้างที่มีรูปแบบเชิงเส้นสามารถแบ่งย่อยได้เป็นรูปแบบ ttt และ tgt รวมถึงโครงสร้างแบบกึ่ง จากนั้นทำการศึกษาผลของความยาวสายพอลิเอทธิลีนอิมีนที่มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยาการดูดซับกับผนังของท่อนาโนคาร์บอน โดยการทดสอบของความยาวต่อการดูดซับและโครงสร้างชนิดกึ่ง โดยใช้โปรแกรมที่มีทฤษฎีพื้นฐานจาก DFT-D ในการศึกษาแบ่งออกเป็น 3 ตอนดังนี้

- ตอนที่ 1 การเตรียมพอลิเอทธิลีนอิมีน
- ตอนที่ 2 การเตรียมท่อนาโนคาร์บอน
- ตอนที่ 3 ผลของอันตรกิริยาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทธิลีนอิมีน

5.1 สรุปผล

ตอนที่ 1 การศึกษาโครงสร้างพอลิเอทธิลีนอิมีนเริ่มต้นทำการศึกษาโดยใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ ทดสอบการหักเหของสายพอลิเอทธิลีนอิมีนที่มีความยาว 60-70° และ 290-300° เป็นมุมที่เสถียรที่สุดและมุมประมาณ 180° เป็นมุมกึ่งเสถียร จากผลดังกล่าวพบว่าพอลิเอทธิลีนอิมีนสามารถถูกตัวกันเป็นพอลิเมอร์ได้ 2 ชนิด คือชนิดเชิงเส้นได้แก่ โครงสร้างแบบ ttt และ tgt และชนิดกึ่งซึ่งเป็นโครงสร้างที่สอดคล้องกับการทดลอง

ตอนที่ 2 การศึกษาโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนชนิดซิกแซกขนาด (8, 0) ถูกสร้างขึ้นและคำนวณโดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างพบร่วมมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์โดยมีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 0.63 eV ซึ่งผลคำนวณสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้

ตอนที่ 3 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเอทธิลีนอิมีนชนิดเชิงเส้นในรูปแบบ ttt และ tgt พบร่วมมีความเสถียรมากขึ้นตามความยาวของสายโพลิเมอร์ โดยเฉพาะในรูปแบบ ttt มีโครงสร้างมีความเสถียรมากกว่าแบบ tgt เมื่อเกิดการม้วนตัวครอบในแนวเส้นรอบวงของท่อ ในอีกด้านหนึ่งโครงสร้างชนิดกึ่งจะมีความเสถียรมากกว่าชนิดเชิงเส้นเมื่อเปรียบเทียบความยาวสายไฟที่เท่ากันเนื่องจากผลของกึ่งจากสายย่อยที่แตกออกจากสายหลักนั้นจะเพิ่มพื้นผิวสัมผัสในการเกิดอันตรกิริยากับผนังท่อนาโนคาร์บอน

คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนจากผลของการเจือด้วยพอลิเมอร์ในรูปแบบโครงสร้างแบบเชิงเส้นพบว่าโครงสร้างทั้งสองแบบไม่ส่งผลต่อคุณสมบัติเดิมของท่อนาโนคาร์บอนซึ่งยังคงความเป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ในขณะเดียวกันการเจือด้วยโครงสร้างชนิดกึ่งพบร่วมแบบหยาดเกิดสถานะแปรไปломเกิดขึ้นที่ตำแหน่งกึ่งกลางของช่องว่างพลังงาน โดยผลดังกล่าวไม่ส่งผลต่อคุณสมบัติเดิมของท่อนาโนคาร์บอนซึ่งเดียวกับโครงสร้างแบบเชิงเส้น ในขณะที่โครงสร้างชนิดกึ่งแบบ

คว่าให้ผลตรงกันข้ามกับโครงสร้างที่พิจารณามาก่อนหน้านี้ โดยโครงสร้างดังกล่าวทำให้คุณสมบัติเดิมของห่อนานิการ์บอนเกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอนโดยแสดงจากการเกิดเป็นสถานะผู้ให้ในแบบโครงสร้างพลังงาน และการศึกษาผลของการถ่ายโอนประจุโดยใช้ *bader charge analysis* แสดงผลการถ่ายโอนประจุผ่านอะตอมไฮโดรเจนในหมู่เอเมนที่ตำแหน่งปลายสายพอลิเมอร์ด้วยพันธะ H-Π กับผนังห่อนานิการ์บอน อย่างไรก็ตามผลของการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องเกิดการสนับสนุนจากอิทธิพลของแรงระหว่างโมเลกุลระหว่างสายด้วยเช่นกัน

5.2 อภิปรายผล

5.2.1 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนสามารถเกิดได้หลายแบบแต่อย่างไรก็ตามผลการคำนวณสนใจเพียงโครงสร้างที่สามารถพดได้ในธรรมชาติและการทดลองก่อนหน้านี้

5.2.2 ความยาวของห่อนานิการ์บอนที่ใช้พิจารณาถูกออกแบบเพื่อร่องรับการดูดซับโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ ซึ่งเพียงพอสำหรับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างผนังและโมเลกุลดูดซับ

5.2.3 การถ่ายโอนประจุที่เกิดจากโครงสร้างชนิดกึ่งในรูปคร่าวนั้นเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ประจุภายในสายพอลิเมอร์และเกิดการถ่ายโอนประจุผ่านอะตอมไฮโดรเจนที่เกิดแรงดึงดูดระหว่างผนังและระหว่างปลายสายซึ่งกระบวนการต่างๆจะเกิดขึ้นได้ต้องเกิดจากโครงสร้างที่เหมาะสมและในการออกแบบโครงสร้างและการวางแผนตัวบันผนังห่อนานิการ์บอนในตอนเริ่มแรก

5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 ในการออกแบบโครงสร้างต่างๆ จำเป็นต้องจัดวางโครงสร้างโมเลกุลเริ่มแรกที่มีความจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาหรือเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ซึ่งจะช่วยในการคำนวณที่รวดเร็วและถูกต้องยิ่งขึ้น

5.3.2 ในการคำนวณแบบขนาดนการเพิ่มจำนวนของการประมวลผล (Number of processes) ที่เหมาะสมต่อขนาดกับโครงสร้างจะช่วยการคำนวณได้ผลลัพธ์รวดเร็วยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

ເອກສາຮອ້າງອີງ

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito. “Physics of carbon nanotubes”, **Carbon N.** Y. 33(7): 883–891; February, 1995.
- [2] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli and W. a. Goddard. “Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes”, **J. Phys. Chem. Lett.** 1(19): 2946–2950; September, 2010.
- [3] J. C. Charlier, X. Blase and S. Roche. “Electronic and transport properties of nanotubes”, **Rev. Mod. Phys.** 79(2): 677–732; May, 2007.
- [4] Y. Nonoguchi et al. “Systematic conversion of single walled carbon nanotubes into n-type thermoelectric materials by molecular dopants”, **Sci Rep.** 3: 3344-3351; November, 2013.
- [5] J. Kong and H. Dai. “Full and Modulated Chemical Gating of Individual Carbon Nanotubes by Organic Amine Compounds”, **J. Phys. Chem. B.** 105(15): 2890–2893; February, 2001.
- [6] C. W. Zhou, J. Kong and H. J. Dai. “Electrical measurements of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes of various diameters”, **Appl. Phys. Lett.** 76(12): 1597–1599; January, 2000.
- [7] T. Hashida et al. “Structural Investigation on Water-Induced Phase Transitions of Poly (ethylene imine). 1. Time-Resolved Infrared Spectral Measurements in the Hydration Process”, **Macromolecules.** 35: 4330–4336; December, 2002.
- [8] M. Kobayashi, M. Takahashi and H. Sato. “Conformational Analysis for Hydrated Ethylene Imine Oligomer Models by Quantum Chemical Calculations,” **Polym. J.** 41(10): 880–887; August, 2009.
- [9] M. Kobayashi. “Structure Analysis for Hydrate Models of Ethyleneimine Oligomer by Quantum Chemical Calculation”, **Pharmacol. Pharm.** 1(2): 60–68; August, 2010.
- [10] M. Kobayashi and H. Sato. “Conformational Analysis of Ethylene Oxide and Ethylene Imine Oligomers by Quantum Chemical Calculation”, **Polym. J.** 40(4): 343–349; March, 2008.
- [11] M. Shim et al. “Polymer Functionalization for Air-Stable n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors”, **J. Am. Chem. Soc.** 8(6): 11512–11513; August, 2001.
- [12] K. S. Mistry et al. “n-Type Transparent Conducting Films of Small Molecule and Polymer Amine Doped Single-Walled Carbon Nanotubes”, **ACS Nano.** 5(5): 3714–3723; March, 2011.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [13] A. Star et al. “Nanoelectronic carbon dioxide sensors”, *Adv. Mater.* 16(22): 2049–2052; November, 2004.
- [14] V. Lau et al. “Talanta Sensing properties of polyethylenimine coated carbon nanotubes in oxidized oil”, *Talanta.* 85(1): 463–468; April, 2011.
- [15] G. Herlem and B. Lakard. “Ab initio study of the electronic and structural properties of the crystalline polyethyleneimine polymer”, *J. Chem. Phys.* 120(19): 9376–9382; September, 2004.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.* 140(4A): A1133-A1138; June, 1965.
- [17] P. Giannozzi et al. “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys. Condens. Matter.* 21(39): 395502-395521; September, 2009.
- [18] E. R. Johnson et al. “NCI: revealing non-covalent interactions,” *J. Am. Chem. Soc.* 132(18): 6498–6506; February, 2010.
- [19] J. Contreras-Garcia et al. “NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions”, *J. Chem. Theory Comput.* 7(3): 625–632; January, 2011.
- [20] Stefan Grimme. “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *J. Comp. Chem.* 27(15): 1787–1799; September, 2006.
- [21] V. Barone et al. “Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases”, *J. Comput. Chem.* 30(6): 934–939; July, 2009.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77(18): 3865–3868; May, 1996.
- [23] W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman. “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”, *J. Phys. Condens. Matter.* 21: 84204; January, 2009.
- [24] G. Kresse and D. Joubert. “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B.* 59(3): 11–19; July, 1999.
- [25] M. Thomas and A. M. Klibanov. “Conjugation to gold nanoparticles enhances polyethylenimine’s transfer of plasmid DNA into mammalian cells.”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 100(16): 9138–9143; June, 2003.
- [26] C. D. Spataru et al. “Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 92(7): 77402- 77406; February, 2003.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [27] W. S. Su, T. C. Leung and C. T. Chan. “Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study”, *Phys. Rev. B.* 76(23): 235413-235421; December, 2007.
- [28] T. Kokabu, S. Inoue and Y. Matsumura. “Estimation of adsorption energy for water molecules on a multi-walled carbon nanotube thin film by measuring electric resistance”, *AIP Adv.* 6(11): 115212-115219; November, 2016.
- [29] M. Montejo et al. “Intermolecular charge transfer and hydrogen bonding in solid furan”, *J. Am. Chem. Soc.* 126(46): 15087–15095; May, 2004.
- [30] N. Oligomers et al. “The Role of Charge Transfer in the Hydrogen Bond Cooperative Effect of cis-N-Methylformamide Oligomers”, *J Phys Chem A.* 109: 6303–6308; May, 2005.
- [31] S. I. Morita et al. “Origin of the attraction in aliphatic C-H/π interactions: Infrared spectroscopic and theoretical characterization of gas-phase clusters of aromatics with methane”, *J. Phys. Chem. A.* 110(36): 10583–10590; July, 2006.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ผลการคำนวณเพิ่มเติม

ผลลัพธ์การคำนวณค่าคงที่ของโมเดลต่างๆ ของพอลิเอทธิลีนบนผนังห้องน้ำในโครงสร้างแบบโมเดลต่างๆ

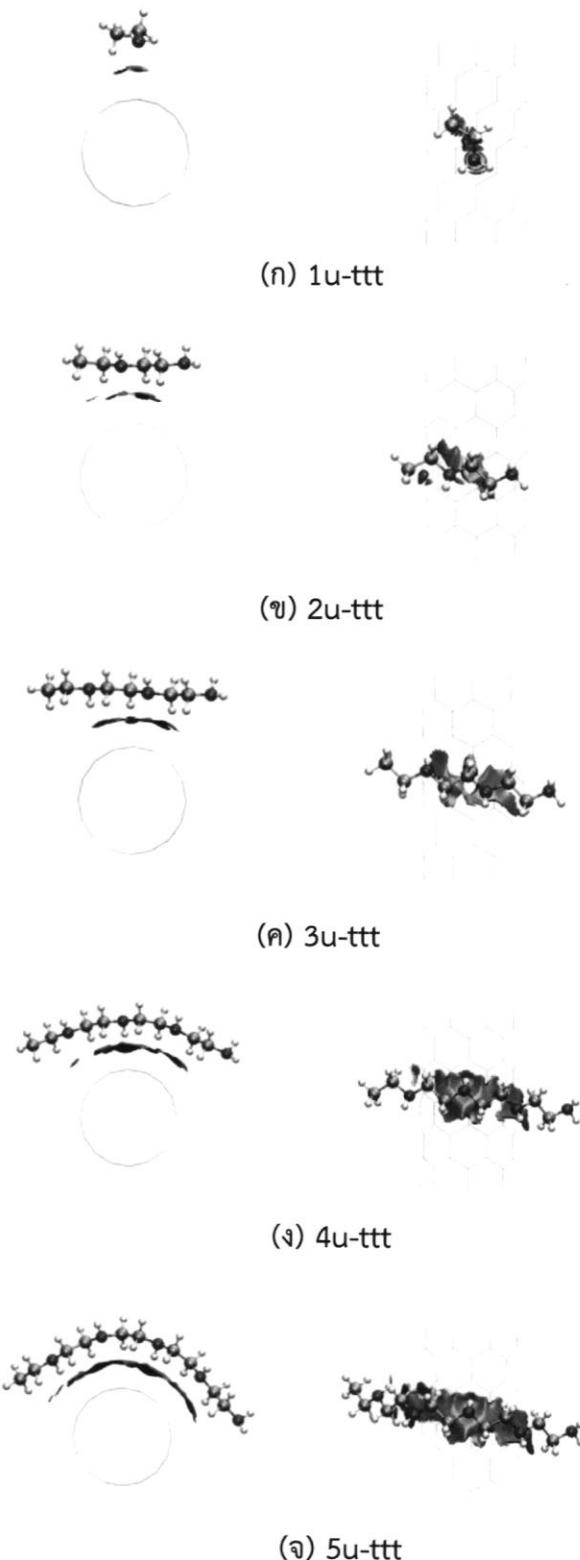
โมเดล	E_{Total} (Ry)	E_{SWCNT} (Ry)	E_{PEI} (Ry)	E_b (eV)
1u-ttt	-1143.7668	-1092.3873	-50.9422	-0.1668
2u-ttt	-1192.3297	-1092.3873	-99.4949	-0.3057
3u-ttt	-1240.8880	-1092.3873	-148.0461	-0.4020
4u-ttt	-1289.4487	-1092.3873	-196.5953	-0.5579
5u-ttt	-1338.0093	-1092.3873	-245.1359	-0.8305
6u-ttt	-1386.5650	-1092.3873	-293.6829	-0.9491
3u-tgt	-1240.8982	-1092.3873	-148.0526	-0.4528
6u-tgt	-1386.5768	-1092.3873	-293.6997	-0.8803
PEI-ttt ring	-1675.4930	-1092.3873	-582.5564	-1.6906
PEI-tgt ring	-1675.5202	-1092.3873	-582.6183	-1.2160
Branched-N-up	-1261.9101	-1092.3873	-169.0739	-0.3244
Branched-N-down	-1261.9169	-1092.3873	-169.0739	-0.4161
1u-1u (H bond)	-101.8985	-50.9422	-50.9422	-0.1921

ผลลัพธ์การคำนวณค่าคงที่ของโมเดลต่างๆ ของพอลิเอทธิลีนบนผนังห้องน้ำในโครงสร้างแบบโมเดลต่างๆ

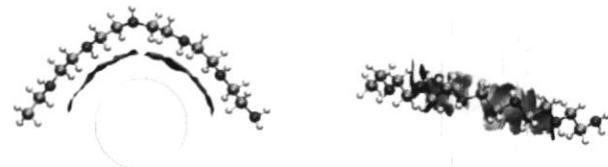
โมเดล	Q_{after}	Q_{before}	ΔQ
1u-ttt	384.0353	384.0301	0.0052
2u-ttt	384.0043	384.0301	-0.0258
3u-ttt	384.0066	384.0301	-0.0235
4u-ttt	384.0415	384.0301	0.0114
5u-ttt	384.0372	384.0301	0.0071
6u-ttt	384.0506	384.0301	0.0205
3u-tgt	384.0415	384.0301	0.0114
6u-tgt	384.0506	384.0301	0.0205
Pei-ttt ring	384.0291	384.0301	-0.0010
Pei-tgt ring	383.9751	384.0301	-0.0550
Branched-N-up	384.0487	384.0301	0.0186
Branched-N-down	384.1383	384.0301	0.1082

ถ่ายโอนประจุของพอลิเอทธิลีนอิมีนก่อนและหลังการดูดซับโนเลกุล

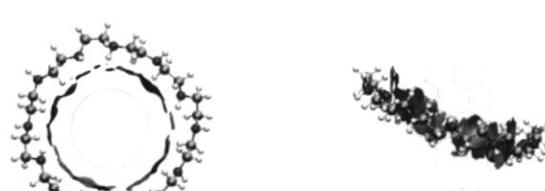
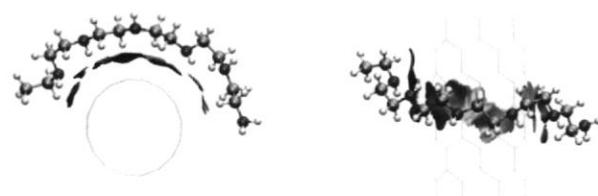
โนเดล	Q_{after}	Q_{before}	ΔQ
1u-ttt	19.9942	19.9989	-0.0047
2u-ttt	38.0024	37.9975	0.0049
3u-ttt	56.0001	55.9972	0.0029
4u-ttt	74.0046	73.9969	0.0077
5u-ttt	91.9984	91.9992	-0.0008
6u-ttt	109.9924	110.0015	-0.0091
3u-tgt	55.9953	56.0014	-0.0061
6u-tgt	109.9616	110.0072	-0.0456
PEI-ttt ring	216.0132	215.9966	0.0166
PEI-tgt ring	216.0403	216.0018	0.0385
Branched-N-up	61.9826	61.9993	-0.0167
Branched-N-down	61.9886	61.9993	-0.0107



ภาพโครงสร้างของ NCI surface ของโนเมเลกุลพอลิเอทิลีนเอมีนในชนิดเชิงเส้นรูปแบบ ttt



(ต่อ) ภาพโครงสร้างของ NCI surface ของโมเลกุลพอลิเอทิลีนเอมีนในชนิดเชิงเส้นรูปแบบ ttt



ภาพโครงสร้างของ NCI surface ของโมเลกุลพอลิเอทิลีนเอมีนในชนิดเชิงเส้นรูปแบบ tgt

ภาคผนวก ข
ไฟล์อินพุต

ตัวอย่างการใช้คำสั่งและไฟล์อินพุต

1) ไฟล์คำนวน scf: mpirun -np 8 pw.x < input > output

```
&control
  calculation = 'scf', restart_mode = 'from_scratch', prefix = 'zigzag',
  pseudo_dir = './pseudo/', outdir = './tmp', wf_collect = .true.,
/
&system
  ibrav =6,                                ! Tetragonal system
  celldm(1) = 42.533081285444,             ! a =22.5 Å
  celldm(3) = 0.568643767                  ! c/a
  nat =106                                 ! number of atoms in the unit cell
  ntyp = 3                                  ! different types of atoms
  ecutwfc = 30                             ! kinetic energy cut-off for wavefunctions (Ry)
  ecutrho = 240                            ! kinetic energy cut-off for charge density (Ry)
  occupations = 'smearing'                 ! gaussian smearing
  degauss = 0.001                           ! broadening of levels (Ry)
  london     = .true.                      ! DFT-D
  london_s6  = 0.75
  london_rcut = 200.00
/
&electrons
/
&ions
/
&cell
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.0107 C.pbe-rrkjus.UPF           ! PBE pseudopotential for C
H 1.0079 H.pbe-rrkjus.UPF
N 14.0067 N.pbe-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
C      3.260108578  0.001620623 -4.993272693
C      3.259810044  0.001669681 -6.413553133
.
.
K_POINTS {gamma}
```

2) ไฟล์คำนวน band: mpirun -np 8 pw.x < input > output

```

0.00000000 0.00000000 0.10000000 1
0.00000000 0.00000000 0.15000001 1
0.00000000 0.00000000 0.20000000 1
0.00000000 0.00000000 0.25000000 1
0.00000000 0.00000000 0.30000001 1
0.00000000 0.00000000 0.34999999 1
0.00000000 0.00000000 0.40000001 1
0.00000000 0.00000000 0.45000002 1
0.00000000 0.00000000 0.50000000 1

```

3) ไฟล์คำนวณ pdos: mpirun -np 8 projwfc.x < input > output

```

&PROJWFC
prefix="zigzag"
outdir="./"
ngauss=-99
degauss=0.001
Emin=-25.0
Emax=5.0
DeltaE=0.01
filpdos="pdos"
/

```

4) ถ่ายโอนประจุ

4.1) ขั้นตอนที่ 1: mpirun -np 8 pp.x < input > output

```

&inputpp
outdir='./tmp/',
prefix = 'PAW',
filplot = 'Bader-charge-1.dat',
plot_num= 17
/

```

4.2) ขั้นตอนที่ 2: mpirun -np 8 pp.x < input > output

```

&inputpp
/
&plot
  nfile = 1
  filepp(1) = 'Bader-charge-1.dat'

```

```

weight(1) = 1.0
iflag = 3
output_format = 6
fileout = 'Bader-charge-4.cube'
e1(1) =1.0, e1(2)=0.0, e1(3) = 0.0,
e2(1) =0.0, e2(2)=1.0, e2(3) = 0.0,
e3(1) =0.0, e3(2)=0.0, e3(3) = 0.568643767,
x0(1) =0.0, x0(2)=0.0, x0(3) = 0.0,
nx=640, ny=640, nz=384,
/

```

ตัวอย่างโปรแกรมย่อที่ใช้ในการคิดเลือกท่อนาโนคาร์บอน

```

program findcarbnanotube
real pi,a,checker,semi_checker
pi=3.14159265359
a=2.46
open(unit=1,file="SWCNTs.dat",status="unknown")
write(1,*)"Chirality (n,m)"
write(1,*)" ( n , m )  Diameter(angstrom)"
do i=20,0,-1
do j=0,i
cal=i**2+j**2+i*j
checker=sqrt(cal)*a/pi
semi_checker=mod(i-j,3)
if(checker.ge.6.and.checker.lt.12.and.semi_checker.ne.0) then
write(1,25)i,j,checker
25 format(2x,"(,I2,2x,",,I2,1x,)",5x,f5.2)
endif
enddo
enddo
close(1)
end

```

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ นายพงษ์นรศ บุญถึง
ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2553-2556 มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์