

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทที่ 2 นี้จะกล่าวถึง นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube, CNT) กระบวนการดูดซับ (Adsorption process) เคมีคำนวณ (Computational chemistry) โครงสร้างโมเลกุลและพลังงานโมเลกุล (Molecular structure and molecular energy) พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ พลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ค่าผลต่างพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Chemical index) ความหนาแน่นของสถานะ (Density of state) และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related works)

#### นาโนเทคโนโลยี

นาโนเทคโนโลยี คือ เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการจัดการ การสร้างหรือการวิเคราะห์ วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ในระดับนาโนเมตร (ประมาณ 1-100 นาโนเมตร) รวมถึงการออกแบบหรือการประดิษฐ์เครื่องมือเพื่อใช้สร้างหรือวิเคราะห์วัสดุในระดับที่เล็กมาก ๆ เช่นการจัดอะตอมและโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีคุณสมบัติพิเศษขึ้นไม่ว่าทางด้านฟิสิกส์ เคมี หรือชีวภาพ และสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ได้

ความเป็นมาของการศึกษาด้านนาโนเทคโนโลยีเริ่มต้นจากการแสดงปาฐกถาของ ริชาร์ด ฟายน์แมน (Richard Feynman) ในปี พ.ศ.2502 เรื่อง “There’s plenty of room at the bottom” ซึ่งเป็นการบรรยายที่อธิบายเกี่ยวกับขีดความสามารถของเทคโนโลยีระดับนาโน ซึ่งภายหลังวิทยาศาสตร์ระดับนาโนได้รับความสนใจมากขึ้น

ในปี พ.ศ.2503 ลีโอ เอสซากิ (Leo Esaki) นักฟิสิกส์ชาวญี่ปุ่นได้ค้นพบปรากฏการณ์ทันเนลลิงของอิเล็กตรอน (Electron tunneling) ผ่าน โลหะได้ในบริเวณที่เป็นจุดเชื่อมต่อของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นการข้ามผ่านขีดจำกัดของทฤษฎีทางฟิสิกส์ดั้งเดิม จากงานวิจัยของ ลีโอ เอสซากิ (Leo Esaki) จึงอธิบายได้ว่าปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระดับนาโน จะนำไปตามหลักกลศาสตร์ควอนตัมไม่ใช่ตามหลักฟิสิกส์แบบดั้งเดิม และจากการค้นพบนี้ นำไปสู่การประดิษฐ์ทันเนลลิงไดโอด

คำว่า “นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)” ถูกใช้ครั้งแรกในปี พ.ศ. 2517 โดย โนริโอะ ทานิกูชิ (Norio Taniguchi) ซึ่งใช้คำว่านาโนเทคโนโลยีในการบรรยาย เรื่อง แนวคิดพื้นฐานของนาโนเทคโนโลยี (On the basic concept of nanotechnology) ซึ่งนาโนเทคโนโลยีคือกระบวนการต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในวัตถุที่มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร

ในปี พ.ศ.2524 เกร็ด บินนิง (Gerd Binnig) และ เฮนริช โรห์เรอ (Heinrich Rohere) ได้ประดิษฐ์เครื่องสแกนิงทันเนลลิง ไมโครสโคปซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำให้นักวิทยาศาสตร์สามารถศึกษารายละเอียดของวัสดุที่ระดับนาโนได้

ในปี พ.ศ.2528 ฮาโรลด์ โครโต (Harold Kroto) ริชาร์ด สมอลลี (Richard Smalley) และ โรเบิร์ต เคิร์ล (Robert Curl) ค้นพบโครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนแบบใหม่ เรียกว่า บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์เร็น (Buckminsterfullerene) หรือบัคกี้บอล เป็นโครงสร้างระดับนาโนของคาร์บอนที่สร้างจากคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมเชื่อมต่อกันและมีรูปร่างที่สมมาตรคล้ายลูกฟุตบอล โดยเป็นโครงสร้างที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 1 นาโนเมตร

ในปี พ.ศ.2534 ซุมิโอะ อิจิมา (Sumio Iijima) ได้ค้นพบโครงสร้างแบบใหม่ของคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กในระดับนาโน หรือท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งเป็นท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-2 นาโนเมตร และท่อนาโนคาร์บอนสามารถแสดงพฤติกรรมได้เหมือนกับโลหะหรือสารกึ่งตัวนำแต่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง สามารถถ่ายโอนความร้อนได้ดีกว่าเพชรเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงมากที่สุด (ธีระพงษ์ พวงมะลิ, 2555)

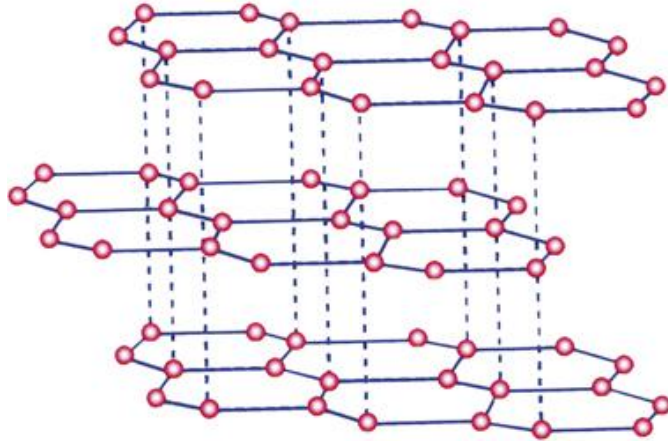
## 1. โครงสร้างของคาร์บอน (Carbon structures)

โครงสร้างของคาร์บอนแบ่งออกเป็น 4 อัญรูป คือ แกรไฟต์ (Graphite) เพชร (Diamond) บัคกี้บอล (Buckyball) และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)

### 1.1 แกรไฟต์ (Graphite)

วรรณพงษ์ เจริญโพธิ์ (มปป) ได้กล่าวไว้ว่า แกรไฟต์ (Graphite) เป็นอัญรูปหนึ่งของธาตุคาร์บอน ชื่อสามัญเรียกว่า พลัมเบโก (Plumbago) หรือแร่ดินสอดำ มีลักษณะเป็นของแข็ง มีรูปผลึกเป็นแผ่นบาง ๆ ทึบแสง อ่อนนุ่ม สีเทาเข้มถึงดำ เนื้ออ่อนเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี มักใช้ทำไส้ดินสอดำ เบ้าหลอมโลหะ น้ำมันหล่อลื่นบางชนิด ไส้ถ่านไฟฉาย ไส้ไฟอาร์ก ใช้เป็นตัวลดความเร็ว ช่วยควบคุมจำนวนอนุภาคนิวตรอนในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ถูกนำมาใช้เมื่อ 4 พันปีก่อนคริสตกาล ในงานทาสีตกแต่งเครื่องเซรามิกในทางตะวันออกเฉียงใต้ของยุโรป ได้มีการค้นพบแหล่งสะสมตัวของแร่แกรไฟต์ขนาดใหญ่ที่รัฐคัมเบรีย ประเทศอังกฤษ แร่ที่พบมีลักษณะบริสุทธิ์ ไม่แข็ง แตกหักง่าย

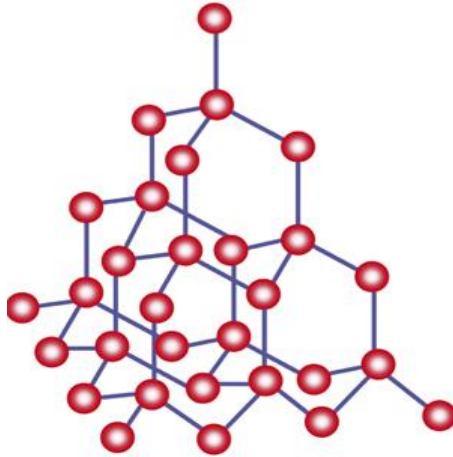
และมีรูปแบบการสะสมตัวอัดแน่นกันแกรไฟต์จัดเป็นฉนวนกันความร้อนที่ดี ความหนาแน่น 2.27 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โครงสร้างของแกรไฟต์ แสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างแกรไฟต์  
ที่มา : วรณพงษ์ เตรียมโพธิ์ (มปป)

### 1.2 เพชร (Diamond)

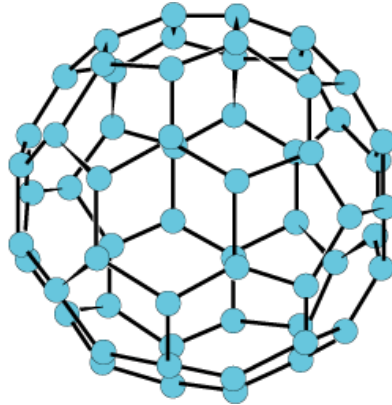
วรณพงษ์ เตรียมโพธิ์ (มปป) ได้กล่าวไว้ว่า โครงสร้างของเพชรเกิดจากพันธะทั้งสี่ของคาร์บอนจับกันด้วยพันธะโคเวเลนต์จึงทำให้โครงสร้างของเพชรมีความแข็งแรงมาก และรูปทรงของเพชรเป็นแบบ Tetrahedral คุณสมบัติของเพชรคือมีความแวววาว ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติที่มีความแข็งแรงมาก เป็นฉนวนไฟฟ้า จากการเปรียบเทียบโครงสร้างด้านบนจะพบว่า คุณสมบัติบางประการของแกรไฟต์และเพชรแตกต่างกันอย่างชัดเจน เช่น ค่าความแข็ง ความแวววาว ความทนทาน การนำไฟฟ้า ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างเพชร  
ที่มา : วรรณพงษ์ เตรียมโพธิ์ (มปป)

### 1.3 บัคกี้บอล (Bucky ball)

Burchell (1999) ได้กล่าวไว้ว่า โครงสร้างของบัคกี้บอลหรือบัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์ีน (Buckminsterfullerene) 1 โมเลกุลประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอม เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ และเกิดพันธะคู่วนไปตามแขนทั้งสาม เรียกว่าเรโซแนนซ์ (Resonance) ทำให้โครงสร้างมีความแข็งแรง รูปร่างโมเลกุลเหมือนกับลูกฟุตบอลประกอบด้วย วงห้าเหลี่ยม (Pentagons) 12 วง และวงหกเหลี่ยม 20 วง (Hexagons) เพนตากอน หรือรูปห้าเหลี่ยมแต่ละวงจะถูกห้อมล้อมด้วยเฮกซากอนหรือวงหกเหลี่ยมจำนวน 5 วง เป็นโครงสร้างที่เรียกว่า Truncated icosahedrons บัคกี้บอลมีความแข็งแรง ภายในเป็นช่องว่างสามารถบรรจุสารอื่น ๆ ไว้ภายในได้ สามารถทนต่อแรงดันสูงได้ มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) แต่ถ้ามีการเติมอะตอมของโลหะอัลคาไลน์จะทำให้กลุ่มโมเลกุลบัคกี้บอลมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (Superconductor) นอกจากนี้ยังมีการใช้บัคกี้บอลเป็นส่วนประกอบหลักในการพัฒนาเซลล์สุริยะแบบไดแอค (Dyads) รวมทั้งการใช้บัคกี้บอลเป็นตัวบรรจุอะตอมโลหะและโมเลกุลของก๊าซชนิดต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน เป็นต้น คุณสมบัติทางการแพทย์คือใช้เป็นส่วนผสมของยารักษาโรคเอดส์ ยารักษาโรคมะเร็ง ยาปฏิชีวนะ ยาช่วยยั้งการตายของเซลล์ สารต่อต้านอนุมูลอิสระ ตัวนำส่งยาและสารพันธุกรรมแบบนำวิถี แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 บัคกี้บอลหรือบัคมินิสเตอร์ฟูลเลอร์รีน  
ที่มา : Burchell (1999)

#### 1.4 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)

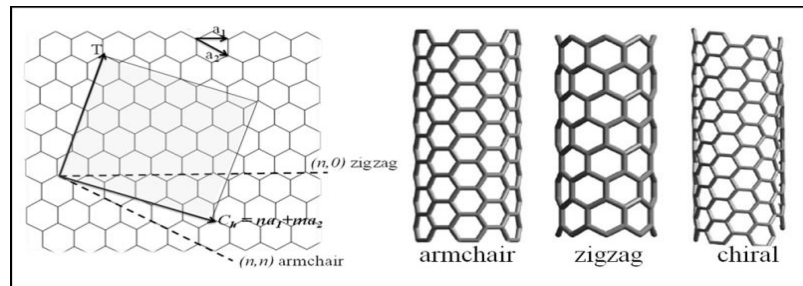
Dresselhaus, Dresselhaus, G & Eklund, 1995 ; Gogotsi, 2006) ได้กล่าวไว้ว่า ท่อนาโนคาร์บอน คือ วัสดุที่มีรูปทรงเป็นท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อ Sumio Iijima ค้นพบท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (Multi-wall carbon nanotube : MWCNT) ครั้งแรกเมื่อปี พ.ศ. 2538 (Iijima, 1991) และค้นพบท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single wall carbon nanotube : SWCNT) ในปี พ.ศ. 2536 (Iijima & Ichihashi, 1993) โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน มีโครงสร้างเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยวที่มีลักษณะเป็นแถวยาวของคาร์บอนเรียงตัวกันเป็นแนวขนาบซ้ายขวาของขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อคาร์บอน โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) จะโค้งตัวม้วนเป็นแกนจากด้านหนึ่งไปบรรจบอีกด้านหนึ่ง ซึ่งนักเคมีมีแนวความคิดว่าท่อนาโนคาร์บอนนี้มีลักษณะเป็น Monoelemental polymer โพลีเมอร์ที่ประกอบไปด้วยธาตุเพียงชนิดเดียว ซึ่งแตกต่างจากโพลีเมอร์ที่พบโดยทั่วไปที่จะพบอะตอมของธาตุอื่นด้วย ปัจจุบันพบว่า มีสมบัติที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ทำเส้นใยเสริมความแข็งแรงในวัสดุคอมโพสิตทำอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มกำลังไฟ เพิ่มอายุการใช้งานในแบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุ เป็นต้น

##### 1.4.1 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

###### 1) ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยว

ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยว (Single wall carbon nanotube : SWCNT) เป็นท่อที่เกิดจากการม้วนตัวของแผ่นกราฟีนให้เป็นท่อกว้าง โดยอะตอมของ

คาร์บอนยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์เกิดเป็นวงหกเหลี่ยม และท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยวยังแบ่งตามลักษณะการบิดหมุนของแผ่นแกรไฟต์ได้ต่างกัน 3 แบบ คือ โครงสร้างแบบ Zigzag เกิดจากการม้วนตัวตามแนวสมมาตรในแกนตั้ง โครงสร้างแบบ Armchair เกิดจากการม้วนตัวตามแนวสมมาตรในแกนนอน และ โครงสร้างแบบ Chiral เกิดจากการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ตามมุมอื่น ๆ

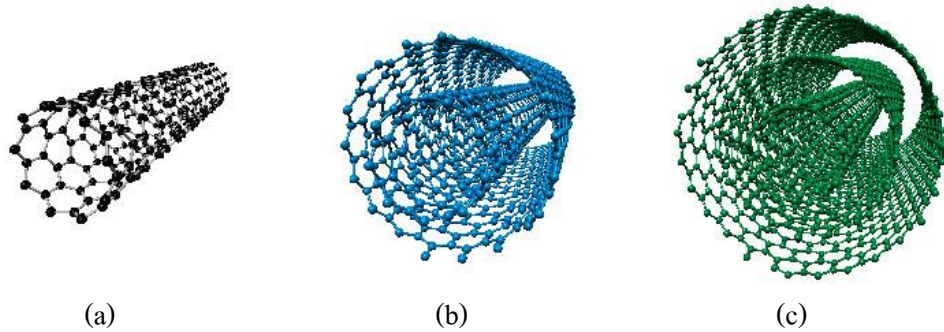


ภาพที่ 4 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว ชนิดต่าง ๆ

ที่มา : <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>

## 2) ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น

ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (Multi wall carbon nanotube : MWCNT) ประกอบไปด้วยวงแหวนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวซ้อนกันอยู่หลายชั้น โดยมีจุดศูนย์กลางของวงแหวนร่วมกัน ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นมีอยู่ 2 แบบ คือ 1) แบบจำลอง Russian Doll ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (8,0) อยู่ในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (10,0) และ 2) แบบจำลอง Parchment เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากการม้วนตัวของแผ่น กราฟีนรอบตัวเองคล้ายการมวนกระดาษระยะระหว่างชั้นของท่อนาโนคาร์บอน ใกล้เคียงกับระยะระหว่างแผ่นกราฟีนในแกรไฟต์ ประมาณ 3.4 Å



ภาพที่ 5 โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนแบบต่าง ๆ (a) ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว  
(b) ท่อนาโนคาร์บอนผนัง 2 ชั้น (c) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

ที่มา : <http://physicsworld.com>

#### 1.4.2 คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

1) คุณสมบัติทางกายภาพ ท่อนาโนคาร์บอนประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เป็นท่อที่สังเคราะห์ขึ้นมาจากเส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ในช่วงระหว่าง 0.7 - 2.0 นาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 10 -300 นาโนเมตร มีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 1.33– 1.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีพื้นที่ผิว 1,250 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม

2) คุณสมบัติเชิงกล เป็นโครงสร้างนาโนที่มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา และมีความยืดหยุ่นมาก ท่อนาโนคาร์บอนนี้เป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กเกินกว่า 60 เท่า ทนต่อแรงดึงได้มากกว่าเหล็กถึง 20 เท่า จึงได้มีการนำมาใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น อุปกรณ์กีฬา กอล์ฟ และเทนนิส เป็นต้น

3) คุณสมบัติเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเป็นได้ทั้งสารกึ่งตัวนำหรือเซมิคอนดักเตอร์ และเป็นตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวดหรือซูเปอร์คอนดักเตอร์ (ตัวนำที่ไม่มีแรงต้านไฟฟ้า) โดยขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนตามผนังของท่อ สัดส่วนองค์ประกอบ และวัสดุชนิดที่ผสมลงไป ในโครงสร้างท่อนาโน สามารถควบคุมการไหลที่ละกลุ่มของอิเล็กตรอน หรือควบคุมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ละตัวได้ จึงนำมาใช้งานในการผลิตเป็นทรานซิสเตอร์ที่มีความเร็วสูงและมีความต้านทานต่ำมาก

## โลหะทรานซิชัน

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะทรานซิชัน ได้แก่ สแกนเดียม ไทเทเนียม วานเดียม โครเมียม แมสกาไนส อิตเทียม เซอร์โคเนียม ไนโอเบียม โมลิบดีนัมและเทคนีเชียม ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 1. สแกนเดียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 164) ได้กล่าวไว้ว่า โลหะสแกนเดียมเป็นธาตุในหมู่ IIIB มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 ไอออนของสแกนเดียมแสดงสมบัติคล้ายธาตุเรฟริเซนเตดิว สารประกอบส่วนใหญ่ไม่มีสี สมบัติโดยทั่วไปคล้ายกับอะลูมิเนียม เช่น ทำปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำ ไม่ละลายน้ำ

สารอนุกรมเสรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า สแกนเดียมหรือ สแกนเดียม (Scandium) คือธาตุ ที่มีเลขอะตอม 21 และสัญลักษณ์คือ Sc สแกนเดียมอยู่ในตารางธาตุหมู่ 21 สแกนเดียมเป็นธาตุประเภททรานซิชัน (Transition element) มีลักษณะสีขาวเงินอ่อนนุ่ม

ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์ (มปป) ได้กล่าวไว้ว่า สแกนเดียมเป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 21 เป็นธาตุแรกของหมู่ IIIB ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะน้ำหนักอะตอม 44.956 amu จุดหลอมเหลว 1539 °C จุดเดือด 2727 °C ความหนาแน่น 2.99 g/cc ที่ 20 °C เลขออกซิเดชันเป็น +3 ค้นพบในปี ค.ศ. 1871 ได้คาดการณ์และให้สมบัติของธาตุใหม่ธาตุหนึ่งอยู่ใต้โบรอนในหมู่ III และเรียกธาตุนี้ว่า Akaboron ในปี ค.ศ. 1876 Lars Nilson นักเคมีเกษตรชาวสวีเดน ได้ค้นพบธาตุนี้ในขณะที่ทำการวิเคราะห์แร่ euxenite อย่างละเอียด และตั้งชื่อของธาตุนี้ตามอาณาเขตตอนใต้ของประเทศสแกนดิเนเวีย

สแกนเดียมจึงเป็นธาตุทรานซิชันในหมู่ IIIB มีเลขอะตอม 21 มีเลขออกซิเดชัน +3 มีสัญลักษณ์ Sc มีสมบัติคล้ายธาตุเรฟริเซนเตดิว เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำ ค้นพบในปี ค.ศ. 1876 ทางตอนใต้ของประเทศสแกนดิเนเวีย

### 2. ไทเทเนียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 166) ได้กล่าวไว้ว่า โลหะไทเทเนียม มีเลขออกซิเดชัน เป็น +2, +3 และ +4 สมบัติโดยทั่วไปคล้ายหมู่ IVA มีความเป็นโคเวเลนต์สูง บางสารอยู่ในรูปโมเลกุลเดี่ยว เช่น  $TiCl_4$  บางสารอยู่ในรูปโมเลกุลขนาดใหญ่แบบโครงร่างตาข่าย เช่น  $TiO_2$  ไทเทเนียมมีลักษณะขาววาวคล้ายเงิน จุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง แข็งเหนียว ดึงเป็นเส้นได้ ใช้ประโยชน์ในการทำเป็นชิ้นส่วนเครื่องบินไอพ่น สามารถทำปฏิกิริยารุนแรงกับอโลหะได้สารประกอบโคเวเลนต์



สารอนุกรมเสรี (2559) ได้กล่าวไว้ว่าไทเทเนียม (Titanium) เป็นธาตุเคมี มีสัญลักษณ์เป็น Ti มีเลขอะตอมเท่ากับ 22 มีความหนาแน่นต่ำ แข็ง ทนการกัดกร่อน เป็นโลหะทรานซิชันสีเงินเป็นโลหะที่แข็งแรงแต่มีความหนาแน่นต่ำสามารถทำให้เป็นแผ่นบาง ๆ ได้ มีจุดหลอมเหลวมากกว่า  $1,650\text{ }^{\circ}\text{C}$  จึงมักนำไปใช้เป็นโลหะทนไฟ ไทเทเนียม เป็นพาราแมกเนติกมีสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนต่ำ

### 3. วานเดียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 167) ได้กล่าวไว้ว่า วานเดียมเป็นธาตุทรานซิชัน ที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า มีสมบัติคล้ายกันกับไทเทเนียม ในธรรมชาติมักพบปนอยู่กับโลหะอื่น สินแร่ที่สำคัญ ได้แก่ พาโตรไนต์ วานดีไนต์ และคาร์โนไนต์

สารอนุกรมเสรี (2555) ได้กล่าวไว้ว่าวานเดียม (Vanadium) เป็นธาตุกลุ่มโลหะทรานซิชัน ที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 23 ในตารางธาตุ และมีสัญลักษณ์ธาตุเป็น V วานเดียม เป็นธาตุที่หายาก อ่อนนิ่ม ดึงเป็นแผ่นได้ ในธรรมชาติจะพบในรูปของสารประกอบของแร่ วานเดียมมีประโยชน์ในการทำโลหะผสม (Alloys)

### 4. โครเมียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 169) ได้กล่าวไว้ว่า โครเมียมเป็นโลหะทรานซิชัน ที่มีจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูงมาก มีสมบัติทางเคมีคล้ายวานเดียมพบในปริมาณมากกว่า วานเดียมแต่ทำให้บริสุทธิ์ยาก ถ้าไม่บริสุทธิ์จะแข็งแต่เปราะ ใช้ประโยชน์ในการเคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันการผุกร่อนและเพื่อความสวยงามสามารถถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนเกิดเป็น  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ซึ่งออกไซด์นี้เมื่อต่อการเกิดปฏิกิริยาที่กรดทนต่างได้ดี

สารอนุกรมเสรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่าโครเมียม (Chromium) เป็นธาตุในตารางธาตุซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น Cr มีหมายเลขอะตอมเป็น 24 ชื่อโครเมียมมีรากศัพท์ดั้งเดิมมาจากภาษากรีก คำว่า Chrome หมายถึง สีมืดคุณสมบัติคือจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูงใช้เคลือบผิวโลหะ เพื่อป้องกันการผุกร่อน และเพื่อความสวยงามนำไฟฟ้าได้ดีสามารถตีแผ่เป็นแผ่นได้ มีความมันวาว

### 5. แมงกานีส

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 172) ได้กล่าวไว้ว่า แมงกานีสมีสมบัติคล้ายเหล็ก มีความแข็งมากกว่าและเปราะกว่าทนความร้อนได้ดีกว่าเหล็กจุดหลอมเหลว  $1244\text{ }^{\circ}\text{C}$  ละลายได้ในกรดเจือจางที่ไม่เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น HCl ปกติแมงกานีสไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยากับ

ธาตุต่าง ๆ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงปฏิกิริยาจะรุนแรงมากขึ้นจนสามารถลุกไหม้ได้ แมงกานีส เป็นโลหะหนักที่พบว่ามีมากเป็นอันดับสองรองจากเหล็กมักอยู่ในรูปออกไซด์

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า แมงกานีส (Manganese) เป็นธาตุในตารางธาตุซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น Mn มีหมายเลขอะตอมเป็น 25 ร่างกายจะขาดไม่ได้จะพบมากที่สุด ในโครงกระดูก ตับ ตับอ่อน หัวใจและต่อมพิทูอิทารี มีคุณสมบัติเป็นด่าง แมงกานีส ส่วนใหญ่จะสูญเสียไประหว่างกระบวนการปรุงอาหาร และส่วนเกินจะออกผ่านทางน้ำดีแล้วจะออกทางอุจจาระ

## 6. อิตเทรียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 164) ได้กล่าวไว้ว่า อิตเทรียม เป็นธาตุในหมู่ IIIB มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 สมบัติคล้ายธาตุสแกนเดียมแต่เกิดปฏิกิริยาได้รุนแรงกว่าสแกนเดียม

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่าอิตเทรียม (Yttrium) คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 39 และสัญลักษณ์คือ Y อิตเทรียมอยู่ในตารางธาตุหมู่ IIIB อิตเทรียมเป็นโลหะประเภททรานซิชันมีสีขาวเงิน พบเล็กน้อยในแร่บนพื้นโลกสารประกอบของมันใช้ทำสีแดงในทีวีสี

## 7. เซอร์โคเนียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 166) ได้กล่าวไว้ว่าเซอร์โคเนียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +2, +3 และ +4 สมบัติโดยทั่วไปคล้ายหมู่ IVA มีความเป็นโคเวเลนต์สูง เซอร์โคเนียมเมื่อทำให้เกิดความร้อนสูงๆ จะทนต่อกรด-เบส และมีสมบัติเชิงกลที่ดีมากจึงนิยมใช้ทำเป็นวัสดุทนไฟ ใช้ในอุตสาหกรรมเบ้าทนไฟ

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่าเซอร์โคเนียม (Zirconium) คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 40 และสัญลักษณ์คือ Zr เป็นโลหะทรานซิชันมีสีขาวเทาคล้ายไทเทเนียม สามารถสกัดได้จากแร่เซอร์คอนมันทนต่อการกัดกร่อนมากเซอร์โคเนียมในรูปของออกไซด์ค้นพบโดย N.H. Klaproth ในปี ค.ศ. 1789 ขณะที่ทำการศึกษาแร่ Zircon ซึ่งเป็นซิลิเกตของเซอร์โคเนียม, (ZrSiO<sub>5</sub>) ในรูปของพลอย (Gemstone) จากซีลอน พลอย zircon มีชื่อมาจากภาษาอาหรับ Zargum หมายถึง สีทองคำ และ Klaproth ตั้งชื่อธาตุนี้ว่า Zirconium ประโยชน์ของเซอร์โคเนียมใช้ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับนิวตรอนและทำโลหะผสมที่ทนต่อการกัดกร่อนเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ลอไรด์ใช้เป็นยาระงับกลิ่นกายเพทาย หรือเซอร์โคเนียมซิลิเกต ใช้เป็นเครื่องประดับ

### 8. ไนโอเบียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 167) ได้กล่าวไว้ว่า ไนโอเบียมเป็นธาตุทรานซิชัน ที่มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 เท่านั้น มีสมบัติคล้ายกันกับไทเทเนียม ทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก นำไฟฟ้าได้สูงมากเมื่ออุณหภูมิต่ำ ๆ จนสามารถเป็นตัวนำยิ่งยวดได้ (Superconductor)

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า ไนโอเบียม (Niobium) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 41 และสัญลักษณ์คือ Nb ไนโอเบียมเป็นโลหะทรานซิชัน มีสีเทาหายาก อ่อนนุ่ม ดีเป็นแผ่นได้ พบในแร่ไนโอไบต์ ใช้ทำโลหะผสม โดยเฉพาะการเชื่อมข้อต่อ

### 9. โมลิบดีนัม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 167) ได้กล่าวไว้ว่า โมลิบดีนัมเป็นโลหะทรานซิชัน ที่มีจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูงมาก มีสมบัติคล้ายโครเมียมใช้ประโยชน์ในการทำชิ้นส่วนของเครื่องมือที่ได้รับอุณหภูมิสูงขณะใช้งาน เช่น หลอดเอกซเรย์ เต้าหลอมไฟฟ้า ใช้เป็นส่วนผสมในเหล็กทำให้เหล็กมีความแข็งแรงขึ้น

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า โมลิบดีนัม (Molybdenum) คือ ธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 42 และสัญลักษณ์คือ Mo โมลิบดีนัมเป็นโลหะทรานซิชัน มีสีขาวเงินมีเนื้อแข็งมากอยู่กลุ่มของธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุด การใช้ประโยชน์เมื่อผสมโมลิบดีนัมลงในเหล็ก จะทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น โมลิบดีนัมเป็นธาตุอาหารที่สำคัญของพืชและพบในเอ็นไซม์แซนทีนออกซิเดส (Xanthine oxidase) โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่น

### 10. เทคนีเชียม

ทบวงมหาวิทยาลัย (2540 : 173) ได้กล่าวไว้ว่า เทคนีเชียมเป็นธาตุที่สร้างขึ้นไม่พบในธรรมชาติ เป็นธาตุกัมมันตรังสี มีสมบัติแตกต่างจากแมงกานีส มักเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน +4 และ +7 สารประกอบสำคัญได้แก่  $Tc_2O_7$

สารระดมตรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า เทคนีเชียม (Technetium) คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 43 และสัญลักษณ์คือ Tc เทคนีเชียมเป็นโลหะทรานซิชันมีสีเทาเงิน Tc-99m เป็นไอโซโทป อายุสั้นใช้ตรวจวินิจฉัยทางการแพทย์ได้มากมาย ที่พบบนโลกเกิดจากผลพลอยได้ของปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิชชันของยูเรเนียม-235 และตามธรรมชาติพบในแร่ยูเรเนียม

## แก๊ส

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สพิษ 3 ชนิดบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน ได้แก่ แอมโมเนีย ฟอสฟีนและอาร์ซีน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 1. แอมโมเนีย

วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์ (2555) ได้กล่าวไว้ว่า แอมโมเนีย (Ammonia) สูตรโมเลกุล  $\text{NH}_3$  น้ำหนักโมเลกุล 17.03 ลักษณะทางกายภาพ ในบรรยากาศปกติจะมีสถานะเป็นแก๊ส ไม่มีสี มีกลิ่นฉุนคล้ายกลิ่นปัสสาวะ หากเก็บอยู่ในถังอัดความดันจะมีสถานะเป็นของเหลวแอมโมเนีย เป็นแก๊สที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท ที่พบได้บ่อยคือใช้เป็นสารทำความเย็น ในอุตสาหกรรมห้องเย็น และโรงงานทำน้ำแข็ง นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตปุ๋ย สารทำความสะอาด และยังเป็นสารตั้งต้นในการผลิตยาบ้า แอมโมเนียเป็นแก๊สที่ไม่มีสี แต่มีกลิ่นฉุนแสบ มีฤทธิ์ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจอย่างรุนแรง แก๊สมีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดีมาก ทำให้ออกฤทธิ์ได้อย่างรวดเร็วทันทีหลังการสูดดมเข้าไป กลไกการก่อโรค แอมโมเนียละลายน้ำได้ดีมากและเร็วมาก เมื่อสัมผัสกับน้ำที่หล่อเลี้ยงเยื่อส่วนต่างๆ ของร่างกาย เช่น เยื่อบุตา เยื่อบุจมูก เยื่อบุทางเดินหายใจ แอมโมเนียจะทำปฏิกิริยากับน้ำและได้สารที่มีฤทธิ์เป็นด่างคือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะกัดกร่อนทำลายเนื้อเยื่ออ่อนของร่างกายได้

สารระดมเสรี (2558) ได้กล่าวไว้ว่า แอมโมเนีย (Ammonia) เป็น สารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยมีสูตรเคมี ดังนี้  $\text{NH}_3$  ที่ STP แอมโมเนียเป็นแก๊สไม่มีสีและกัดกร่อนวัสดุบางชนิด มีกลิ่นฉุนเฉพาะตัวโมเลกุลของแอมโมเนียไม่แบนราบ แต่จะมีลักษณะถูกอัดเป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedron) หรือเรียกว่าพีระมิดฐานสามเหลี่ยมซึ่งเป็นข้อสมมติฐานของทฤษฎี VSEPR รูปร่างโมเลกุลลักษณะนี้ โดยรวมจะมีลักษณะเป็นไดโพล และทำให้มันเป็นขั้ว ดังนั้นแอมโมเนียจึงละลายในน้ำได้ดีมาก อะตอมไนโตรเจนในโมเลกุลจะมี อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และทำให้แอมโมเนียมีฤทธิ์เป็นเบส ในสารละลายน้ำที่ เป็นกรดหรือเป็นกลางสามารถจะมีพันธะกับ ไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) แล้วเกิดเป็นประจุบวกของ แอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ซึ่งรูปร่างปกติทรงสี่หน้าที่แอมโมเนียจะเกิด แอมโมเนียมไอออน จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายประ โยชน์หลักของแอมโมเนียคือ ใช้ผลิตปุ๋ยวัตถุระเบิด พอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังเป็นสารสำคัญในน้ำยาทำความสะอาดกระจก แอมโมเนียมีในปริมาณเล็กน้อย

## 2. ฟอสฟีน

วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์ (2555) ได้กล่าวไว้ว่า ฟอสฟีน (Phosphine) สูตรโมเลกุล  $\text{PH}_3$  น้ำหนักโมเลกุล 34 ลักษณะทางกายภาพ แก๊ส ไม่มีสี กลิ่นฉุนคล้ายกระเทียมหรือปลาเน่าแก๊สฟอสฟีนเป็นแก๊สที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของสารอลูมิเนียมฟอสไฟด์หรือสารสังกะสีฟอสไฟด์กับความชื้นในอากาศ โดยปกติสารทั้ง 2 ชนิดนี้จะอยู่ในรูปของแข็งเมื่อทำปฏิกิริยากลายเป็นแก๊สฟอสฟีนใช้เป็นสารรมควันสำหรับฆ่าหนูในยุ้งฉางเก็บข้าวหรือธัญพืชอื่น ๆ สารชนิดนี้มีพิษระคายเคืองระบบทางเดินหายใจอย่างรุนแรง อาจทำให้ผู้ที่สูดดมเข้าไปปริมาณสูงเสียชีวิตได้

กัญญา พุกสุน (มปป) ได้กล่าวไว้ว่า ฟอสฟีน (Phosphine,  $\text{PH}_3$ ) เป็นก๊าซคล้ายกลิ่นปลาเน่า ได้จากอลูมิเนียมฟอสไฟด์ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกสีเทาหรือเหลืองคล้ำ ทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศการกินหรือสูดดม จะเกิดอาการปวดฟัน ขากรรไกรบวม มีการตายของเนื้อเยื่อบริเวณกระดูกขากรรไกรล่าง คลื่นไส้ อาเจียน ไอ อ่อนเพลีย เบื่ออาหาร น้ำหนักลด เม็ดเลือดแดงน้อยกว่าปกติ ตัวเหลือง ซากล้ามเนื้อไม่ประสานกัน หายใจลำบาก ปวดบวม น้ำหัวใจเต้นผิดปกติ ชักและอาจตายภายใน 4 วัน หรือ อาจจะ 1-2 สัปดาห์

## 3. อาร์ซีน

เกศ สัตยพงศ์ (2555) ได้กล่าวไว้ว่า ชื่อ สารหนู (Arsenic) แก๊สที่เกิดขึ้นจากสารหนู คือแก๊สอาร์ซีน ( $\text{AsH}_3$ ) ลักษณะทางกายภาพ สารหนูในรูปธาตุบริสุทธิ์ (Elemental form) เป็นโลหะสีเทาเงิน มันวาว ก่อนข้างเปราะ สารประกอบของสารหนู ส่วนใหญ่อยู่ในรูปผงหรือผลึกซึ่งไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส บางครั้งอาจอยู่ในรูปผงสีเทาดำ ผิวที่มันวาวเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนจะเป็นสีดำด้าน พิษของสารหนูอนินทรีย์จากการกิน มักเป็นชนิดวาเลนซ์ 3 ซึ่งละลายน้ำได้ดี เมื่อถูกกรดจะเกิดเป็นแก๊สพิษอาร์ซีน (Arsine) ซึ่งระคายเคืองมาก และทำให้อาการพิษรุนแรงขึ้น อวัยวะเป้าหมายของสารหนูคือ ทางเดินอาหาร หัวใจ สมอง และไต รองลงมาคือ ไชกระดูก ม้าม และระบบประสาทส่วนปลาย

วชร อินพรัตน์วิบูล (มปป) ได้กล่าวไว้ว่า อาร์ซีน มีสูตรโมเลกุล  $\text{AsH}_3$  เป็นก๊าซไม่มีสี มีกลิ่นเล็กน้อยคล้ายกระเทียม จุดเดือด  $-62^\circ\text{C}$  จุดหลอมเหลว  $-116^\circ\text{C}$  ความหนาแน่นไอเท่ากับ 2.7 (หนักกว่าอากาศ) ไวไฟ ขนส่งในรูปก๊าซเหลว ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ พบในงานเชื่อม หลอมโลหะ โรงงานผลิตแบตเตอรี่ อนุพันธ์ของอาร์ซีน มีลักษณะเป็นของเหลว ใช้เป็นอาวุธเคมีทางการทหาร เป็นพิษต่อระบบเลือด ไตและตับ รับสัมผัสทางการหายใจ เมื่อเข้าสู่ร่างกาย อาร์ซีนจะถูกเปลี่ยนเป็นสารหนูอนินทรีย์

วาเลนซี 3 ไปจับกับ Sulfhydryl groups และรบกวนการทำงานของระบบเอนไซม์ที่เกี่ยวข้องกับการใช้พลังงานของเซลล์การสัมผัสแบบเรอริงทำให้เกิดอาการของ Hemolysis คือ มีตัวเหลืองตาเหลือง เลือดจางเนื่องจากเม็ดเลือดแดงแตก ปัสสาวะสีแดงได้วย

### **กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)**

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง 2 สถานะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่าถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbant) การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

#### **1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)**

คทาฐ ภาชนะ (2554) ได้กล่าวไว้ว่าการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) หมายถึง การดูดซับที่เกี่ยวข้องกับแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ซึ่งเป็นแรงแบบอ่อน ๆ ซึ่งจะไม่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทั้งในโมเลกุลของตัวถูกดูดซับหรือที่พื้นผิวของซับสเตรต

การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander waals forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคลายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดีเพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วยสารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นจะกลายเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

#### **2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)**

คทาฐ ภาชนะ (2554) ได้กล่าวไว้ว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) หมายถึง การดูดซับที่เกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีซึ่งเกี่ยวข้องกับการจัดตัวใหม่ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการสร้างพันธะระหว่างโมเลกุลตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของ

ชั้นสเตรต โดยธรรมชาติของพันธะทางเคมีนี้จะเกี่ยวข้องกับลักษณะความเป็นไอออนิก หรือ ลักษณะความเป็นโควาเลนต์

การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับดูดตัวดูดซับทำปฏิกิริยากัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิมคือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม หรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้นโดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวถูกดูดซับจะทำให้ยากไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น

### เคมีคำนวณ (Computational chemistry)

สารานุกรมเสรี (2559) ได้กล่าวไว้ว่า เคมีการคำนวณ (Computational chemistry) เป็นสาขาหนึ่งของเคมีทฤษฎีมีความคาบเกี่ยวกันระหว่างวิทยาศาสตร์คอมพิวเตอร์และวิชาเคมี วัตถุประสงค์หลักก็คือการใช้แนวคิดทางทฤษฎีที่พิสูจน์ได้ทางฟิสิกส์และเคมีมาออกแบบหรือสร้างระบบจำลองที่มีประสิทธิภาพ เช่น ระบบจำลองของแข็ง ระบบจำลองดีเอ็นเอ ระบบจำลองโปรตีน เป็นต้น ซึ่งในการประมาณการทางคณิตศาสตร์จะใช้โปรแกรมการคำนวณมาคำนวณ เนื่องจากมีความซับซ้อนและความยุ่งยากทางคณิตศาสตร์มากกว่าที่มนุษย์จะกระทำได้ ซึ่งคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงเป็นเครื่องมือที่ช่วยให้นักเคมีคำนวณลดระยะเวลาในการ Simulation ลง สำหรับสิ่งที่ต้องการจะศึกษาก็มีหลายรูปแบบแตกต่างกันไป ขึ้นกับระบบนั้นๆ โดยส่วนมากจะใช้คำนวณหรือศึกษาคุณสมบัติของโมเลกุล (Molecule) เช่น พลังงานทั้งหมด พลังงานจลน์หรือพลังงานศักย์ตำแหน่งของอะตอมหรือโมเลกุลที่เหมาะสม (มีความเสถียร) ลักษณะไดโพลค่าไดโพลความไวต่อปฏิกิริยา ตัวแปรที่ส่งผลต่อระบบ เช่น อุณหภูมิหรือความดัน เป็นต้น

Lewars (2003 ; Leszczynski. 2001) ได้กล่าวไว้ว่า เคมีคำนวณ หมายถึง การคำนวณสมบัติต่าง ๆ ทางเคมีและทางกายภาพของอะตอมและโมเลกุล ได้แก่ การคำนวณตามสูตร การคำนวณตามสมการเคมี เป็นต้น นอกจากนี้เคมีคำนวณยังหมายถึง การคำนวณโครงสร้างโมเลกุล พลังงานโมเลกุล พลังงานการเกิดปฏิกิริยา โดยในการคำนวณต้องใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์และคอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือในการคำนวณ

ในการคำนวณหาโครงสร้าง และสมบัติของโมเลกุลใดๆ สามารถหาได้จากการแก้สมการทางคณิตศาสตร์ วิธีดังกล่าวเรียกว่า การสร้างแบบจำลองโมเลกุล (Molecular modeling) วิธีสร้างแบบจำลองโมเลกุล จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการหาโครงสร้างของสาร ซึ่งวิธีที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองโมเลกุลแบ่งออกเป็น

1. กลศาสตร์โมเลกุล (Molecular mechanics)
2. กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics)
3. Semi-empirical
4. Ab initio
5. Density functional

วิธีเอมพิริคัลไม่ได้สนใจแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ดังนั้น การนำวิธีนี้มาใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางเคมีอื่น ๆ นอกเหนือจากโครงสร้างจึงอาจมีปัญหาได้ ในขณะที่เราสามารถใช่วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมได้ในทุกกรณี แต่เนื่องจากการคำนวณทางควอนตัมมีความซับซ้อนและอาจเป็นไปได้สำหรับบางโมเลกุล จึงจำเป็นต้องประมาณผลการคำนวณวิธีเอมพิริคัลและฟังก์ชันัลความหนาแน่นเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูงแต่ก็ต้องใช้เวลาในการคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในขณะที่วิธีเอมพิริคัลให้ความแม่นยำน้อยกว่าเพราะมีการประมาณมากกว่าแต่ก็ใช้เวลาคำนวณสั้นกว่ามาก จึงสามารถใช้คำนวณโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ได้ แต่ก็ไม่ถึงกับขนาดของเมคโครโมเลกุล (Macromolecule) ซึ่งถ้าจะศึกษาโมเลกุลระดับนั้นก็ต้องใช้วิธีเอมพิริคัลเท่านั้น

### 1. วิธีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics : QM)

เป็นวิธีคำนวณภายใต้ทฤษฎีควอนตัม แบ่งได้ 2 วิธี คือ วิธีเอมพิริคัล (Semi-empirical) และวิธีเอบอินิซิโอ (Ab initio)

1.1 วิธีเอมพิริคัล เป็นวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมที่อาศัยข้อมูลจากการทดลอง การคำนวณด้วยวิธีนี้มีหลายวิธีซึ่งแตกต่างกันที่การประมาณค่า ในทางปฏิบัติการคำนวณอินทิกรัลใช้เวลานานมาก ซึ่งในกรณีที่โมเลกุลมีขนาดใหญ่มากการคำนวณดังกล่าวก็เป็นไปได้ (เข้ากันไปสำหรับจะนำผลมาใช้) จึงจำเป็นต้องประมาณค่าอินทิกรัลแทนการคำนวณโดยตรงจริงๆ การประมาณทำได้โดยนำผลการทดลอง เช่น ศักย์ไฟฟ้าไอออไนเซชัน (Ionization potential : IP) พลังงานสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity : EA) มาใช้แทนค่าอินทิกรัล ใช้สมมาตรของโมเลกุลและข้อสมมุติฐาน เช่น อะตอมในโมเลกุลที่ไม่ติดกันจะไม่ซ้อนเหลื่อมกัน (Zero differential overlap : ZDO) เพื่อลดการคำนวณอินทิกรัลลง



ดังนั้น จำนวนอินทิกรัลที่ต้องคำนวณจึงเหลือน้อยมากสามารถทำให้ประยุกต์กับ โมเลกุลขนาดใหญ่ได้ วิธีที่ใช้การประมาณพลังงานดังกล่าวเรียกว่า “วิธีเคมี-แฮมิลตัน” (แต่ถ้าหากคำนวณค่าอินทิกรัลโดยตรงไม่มีการประมาณก็จะเรียกว่า “วิธีแอบอินซิโอ”)

1.2 วิธีแอบอินซิโอเป็นวิธีการคำนวณ โดยอาศัยทฤษฎีที่ได้จากการแก้สมการ Schrödinger นับเป็นวิธีที่ให้ความแม่นยำสูงแต่ก็ใช้เวลาในการคำนวณนาน จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory : DFT) ในการคำนวณหาโครงสร้างของสารและพลังงานของสารประกอบเพราะเป็นวิธีที่มาตรฐานใช้กันอยู่ทั่วไปและให้ผลการคำนวณที่ค่อนข้างดีมาก ซึ่งจะแตกต่างจากวิธีเคมีแฮมิลตันคือ ไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลอง ในกลศาสตร์ควอนตัม พลังงานและสมบัติต่าง ๆ ของโมเลกุลสามารถหาได้จากสมการ Schrödinger ดังนี้

$$H\Psi = E\Psi$$

โดย H คือ ตัวปฏิบัติการแฮมิลตัน

E คือ พลังงาน

$\Psi$  คือ ฟังก์ชันคลื่นซึ่งเก็บข้อมูลทั้งหมดของโมเลกุลไว้

## 2. ทฤษฎีเค้นซีทีฟังก์ชัน (Density Functional Theory : DFT)

ในปี ค.ศ. 1964 Hohenberg และ Kohn สามารถพิสูจน์ได้ว่าพลังงานของโมเลกุลที่สถานะพื้น ฟังก์ชันคลื่น และสมบัติอื่น ๆ ของโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น (Ground state electron probability density) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ 3 ตัวแปร ที่คิดค้นโดย Beck และทฤษฎีของ Lee, Yang และ Parr สำหรับพลังงานภายใต้ทฤษฎีเค้นซีทีฟังก์ชัน (Density Functional Theory : DFT) เป็นดังนี้

$$E = V_{NH} + H_{CORE} + V_{ee} + E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

เมื่อ  $V_{NH}$  แทน อันตรกิริยานิวเคลียร์ – นิวเคลียร์

$H_{\text{CORE}}$	แทน	การคอนทริบิวต์ทางไฟฟ้าเชิงเดี่ยว (Monoelectronic contribution) ต่อพลังงานทั้งหมด รวมทั้งพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน และพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาอิเล็กตรอน – นิวเคลียส
$V_{\infty}$	แทน	อันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตระหว่างอิเล็กตรอน
$Ex[\rho]$	แทน	พลังงานแลกเปลี่ยน (Exchange energy)
$Ec[\rho]$	แทน	พลังงานคอร์รีเลชัน (Correlation energy)
$\rho$	แทน	ฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

### 3. เบซิสเซต ฟังก์ชัน (Basis set function)

โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลซึ่งอยู่ในรูปของอะตอมมิกออร์บิทัลที่รวมกันแบบเชิงเส้น มีความถูกต้องมากขึ้นเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดและจำนวนของเบซิสฟังก์ชัน ในการรวมกันเชิงเส้นตรงนั้น อะตอมมิกเบซิสฟังก์ชันที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางมี 2 ชนิด คือ

#### 3.1 อะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์ (Slater-Type Atomic Orbital : STO)

อะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์แทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สมเหตุสมผล ซึ่งใช้ค่ามาตรฐานที่แนะนำโดยสเลเตอร์ แต่ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในงานเชิงตัวเลข

#### 3.2 อะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน (Gaussian-Type Atomic Function :

GTO) Boys เป็นผู้แนะนำ “เกาส์เซียน ฟังก์ชัน” ในการคำนวณ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล แต่ให้ผลดีไม่เท่าอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์ เพราะไม่มี cusp ที่นิวเคลียสดังนั้นจึงแทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่คาร์สมิ์น้อย ๆ ได้ไม่ดี เพื่อให้ได้การแทนอะตอมมิกออร์บิทัลได้ถูกต้องควรใช้ผลรวมเชิงเส้นของหลาย ๆ เกาส์เซียน เพราะฉะนั้นการคำนวณ LC-GTO SCF MO จึงเกี่ยวข้องกับการหาค่าอินทิกรัลมากกว่าการคำนวณของ LC-STO SCF MO เนื่องจากจำนวนของ 2 อิเล็กตรอนอินทิกรัลที่มีสามและสี่ศูนย์กลางลดลงเหลือเป็นอินทิกรัลของสองศูนย์กลาง

เพื่อความสะดวกในการคำนวณจึงนิยมใช้เกาส์เซียนเบซิสฟังก์ชัน (g(r))K อาจเลือกใช้แบบคอนแทรกเทดหรืออันคอนแทรกเทดเกาส์เซียน (Uncontracted Gaussians) ก็ได้ การใช้เบซิสเซตฟังก์ชันในการคำนวณ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลนั้นใช้ได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

1. มินิมอลเบซิสเซต (Minimal basis sets) เป็นระดับที่ง่ายสุดของทฤษฎี แอบอินิชิโอโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ใช้มินิมอลเบซิสเซตที่มีจำนวนเบซิสฟังก์ชันเท่ากับจำนวนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สภาวะพื้น นั่นคือรวมออร์บิทัลของทั้งเชลล์ในและเวเลนซ์เชลล์

เช่น H 1 อะตอม ใช้ 1s ออร์บิทัล (1 ฟังก์ชันชนิด s)

C 1 อะตอม ใช้ 1s, 2s และ 2p ออร์บิทัล (2 ฟังก์ชันชนิด s และ 1 ฟังก์ชันชนิด p)

ดังนั้น จำนวนเบซิสฟังก์ชันต่ออะตอมเป็นดังนี้

H 1 อะตอม ใช้ 1 เบซิสฟังก์ชัน (1 ฟังก์ชันชนิด s)

C 1 อะตอม ใช้ 3เบซิสฟังก์ชัน (2ฟังก์ชันชนิด sและ 1 ฟังก์ชันชนิด p)

มินิมอลเบซิสเซต ที่ใช้กันเรียกว่าSTO-KG คือ ประกอบด้วยอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์ในเทอมของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน (g(r))K ตัวอย่างของเบซิสเซตประเภทนี้ เช่น STO-3G คือ ใช้ 3 ฟังก์ชันของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ในการแทน 1 ฟังก์ชันของอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์

2. เอ็กซ์เทนเดดเบซิสเซต (Extended basis sets) เนื่องจากมินิมอลเบซิสเซต เช่น STO-3G ยังไม่สมบูรณ์ เพราะจำนวนของอะตอมมิกเบซิสฟังก์ชันไม่เป็นสัดส่วนกับจำนวนอิเล็กตรอน ตัวอย่าง เช่น ลิเทียม 1 อะตอม มีเพียง 3 อิเล็กตรอน ใช้จำนวนฟังก์ชัน 5 ฟังก์ชัน เท่ากับฟลูออรีน 1 อะตอม ซึ่งมี 9 อิเล็กตรอน จึงพบว่าถ้าอธิบายสารประกอบที่มีธาตุ เช่น ออกซิเจนและฟลูออรีน ด้วยมินิมอลเบซิสฟังก์ชัน พบว่าไม่ดีเท่ากับโมเลกุลที่ประกอบด้วยธาตุที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่า อีกประการหนึ่งคือมินิมอลเซตใช้เกาส์เซียนเอกซ์โพเนนทที่แน่นอนซึ่งมีสามารถขยายและหดในสภาวะแวดล้อมของโมเลกุลที่ต่างกันเพราะว่ามินิมอลเบซิสเซตมีวาเลนซ์ฟังก์ชันที่ขึ้นเดียวสำหรับสมมาตรแต่ละชนิด ส่วนเอกซ์เทนเดดเบซิสเซตจะมีจำนวนเบซิสฟังก์ชันมากกว่าอะตอมมิกออร์บิทัลเพื่อให้ให้ออร์บิทัลของโมเลกุลมีความยืดหยุ่นสามารถปรับขนาดได้เช่น H มี 1s ออร์บิทัล ใช้ 2 ฟังก์ชันชนิด s, C จะมีออร์บิทัล 1s, 2s และ 2p ใช้ 2 ฟังก์ชันชนิด s ออร์บิทัลและ 2 ฟังก์ชันชนิด p ออร์บิทัล

3. โพลาริเซชันเบซิสเซต (Polarization basis sets) จะเติมฟังก์ที่มีเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) ที่สูงกว่าชั้นนอกสุดหนึ่งค่า เรียกว่าโพลาริซ์ฟังก์ชัน (Polarized function) บนเอกซ์เทนเดดเบซิส เช่น H มีการเติมฟังก์ชันชนิด p, C มีการเติมฟังก์ชันชนิด d การเติมโพลาริซ์ฟังก์ชันแสดงโดยเครื่องหมาย “\*” หรือ “\*\*” ตรงท้ายชื่อเบซิสเซต เช่น 6-31G และ 6-31G\*\* โดย “\*” หมายถึง โพลาริซ์ฟังก์ชันเฉพาะอะตอมหนัก ส่วน “\*\*” หมายถึง โพลาริซ์ฟังก์ชันทั้งอะตอมหนักและไฮโดรเจน

โพลาริเซชันเบซิสเซตที่ง่ายที่สุด คือ เบซิสเซต ที่เสนอโดย Hariharan และ Pople สำหรับธาตุแถวแรกและธาตุแถวที่สอง คือ 6-31G\* ซึ่งทำได้โดยการเติม d-Gaussians-primitive 1 ชุด ใน สปลิท-วาเลนซ์ 6-31G เบซิสเซตของแต่ละอะตอม (ที่ไม่ใช่ไฮโดรเจน) ค่าเอกซ์โพเนนตโพลาริเซชันของ s-ออร์บิทัลของไฮโดรเจนและซีเลียมอะตอม 6-31G\*\* ยกเว้นว่ามีการเติมแก๊สเซียน p- ฟังก์ชัน 1 ชุดสำหรับไฮโดรเจนและซีเลียมอะตอม

4. เบซิสเซตร่วมกับฟังก์ชันดิฟฟิวส์ (Basis sets incorporation diffuse function) สำหรับแอนไอออน โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และพันธะไฮโดรเจน จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ห่างออกไปจากนิวเคลียสมาก ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงการสร้างอะตอมมิกออร์บิทัล โดยรวมเอาฟังก์ชันที่มีเลขยกกำลังต่ำเข้าด้วย ตัวอย่างของเบซิสเซตประเภทนี้ได้แก่ 6-31+G(2d,2p) และ 6-311+G(2d,2p) เป็นต้น ซึ่งเป็นการเพิ่มฟังก์ชันกระจายกับอะตอมที่ไม่ใช่อะตอมของไฮโดรเจนหรืออะตอมหนักส่วนเบซิสเซต 6-31++G(2d,2p) และ 6-311++G(2d,2p) จะเพิ่มฟังก์ชันกระจายกับทุกอะตอม (รวมไฮโดรเจนด้วย)

## โครงสร้างโมเลกุลและพลังงานโมเลกุล (Molecular structure and molecular energy)

โครงสร้างโมเลกุลหมายถึง โครงสร้างทางเรขาคณิตของโมเลกุล (Geometrical structure) ในการคำนวณทางโครงสร้างเรขาคณิตของโมเลกุลจะให้ผลลัพธ์เป็นรูปโครงสร้างที่ประกอบด้วย ความยาวพันธะ (Bond length) มุมระหว่างพันธะ (Bond angle) และ มุมไดฮีดรอน (Dihedron angle)

พลังงาน โมเลกุล หมายถึง พลังงานรวมของโมเลกุล (Total energy) ที่เป็นผลรวมของพลังงานที่เกิดจากแรงผลักระหว่างนิวเคลียส (Nucleus) แรงคูกระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน และแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานรวมของโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากโครงสร้างโมเลกุล ในการคำนวณพลังงานโมเลกุลจะคำนวณไปพร้อมกับโครงสร้างโมเลกุล และพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเสถียรจะมีค่าเป็นลบเสมอ และ โมเลกุลชนิดเดียวกันพลังงานรวมที่มีค่าต่ำสุดย่อมเสถียรกว่าพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีค่าสูงสุด ดังนั้นโครงสร้างที่คำนวณได้จะเรียกว่า “โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม” ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดในธรรมชาติ โดยโมเลกุลชนิดเดียวกันอาจมีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าหนึ่งโครงสร้าง เรียกว่า โครงรูป หรือ ไอโซเมอร์

## พลังงาน HOMO, LUMO, ค่าผลต่างพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Chemical index)

ค่าเคมีคอลอินเดกซ์ ได้แก่ ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness) ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (Electronic chemical potential) และค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Mulliken electronegativity) ค่าต่าง ๆ เหล่านี้สามารถคำนวณหาได้จากพลังงาน Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO,  $E_{LUMO}$ ) และ พลังงาน Highest occupied molecular orbital (HOMO,  $E_{HOMO}$ ) ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยวิชาเคมีควอนตัม

### 1. ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness value)

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ ( $\eta$ ) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยผลต่างพลังงานของพลังงาน LUMO และ HOMO  $\Delta E_{gap}$  ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

จากนั้นนำค่า  $\Delta E_{gap}$  มาแทนค่าในสมการ

$$\eta = (\Delta E_{gap})/2$$

### 2. ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (Electronic componential value)

ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล ( $\mu$ ) คำนวณได้โดยนำพลังงาน LUMO และ พลังงาน HOMO มาแทนในสมการ

$$\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$$

### 3. ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Milliken electronegativity)

ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาติวิตี ( $\chi$ ) คำนวณได้จากสมการ

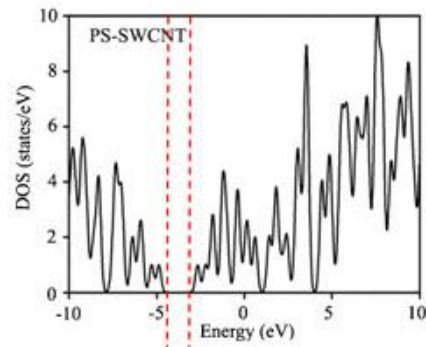
$$\chi = -(E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$$

ค่าเคมีคอลอินเดกซ์ทั้ง 3 ชนิด คำนวณจากสมบัติทางอิเล็กโทรนิคส์ สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กโทรนิคส์และความเสถียรทางโครงสร้างของโมเลกุลได้

## ความหนาแน่นของสถานะ (Density of state)

ความหนาแน่นสถานะ (Density of state : DOS) นั้นจะว่าด้วยจำนวนความหนาแน่นของ State นั่นคือ เนื้อที่ที่พื้นผิวประมาณ state ที่เปลี่ยนไปต่อพลังงาน หากด้วยด้วยหนึ่ง state (เนื้อที่ในหนึ่ง State) มันก็คือจำนวน States นั้นเอง สำหรับระดับพลังงาน Fermi level หาได้จากพล็อต พื้นผิวนี้ใน Reciprocal space สามมิติ เราจะได้เป็นพื้นผิวขึ้นมา เรียกว่า Fermi surface สำหรับการนำไฟฟ้านั้น ยกตัวอย่างเช่นหาก อิเล็กตรอนเติม State บน Fermi surface เติมแถบพลังงานพอดี อิเล็กตรอนก็ไม่มีสถานะเหลือพอจะนำไฟฟ้าได้ อันนี้เป็นหลักการของฉนวน ส่วนโลหะอัลคาไลน์ อิเล็กตรอนเติม Fermi surface ไม่เต็มถึงแถบพลังงานคือเติมไม่ถึง BZ (Brilliant zone) นั่นเป็นสาเหตุที่มันเหลือสถานะไว้ นำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้หลักการนำไฟฟ้าของโลหะทรานซิสชัน และพวกโลหะหมู่สอง พบว่า Fermi sphere ให้หลักการการนำไฟฟ้าของธาตุทรานซิสชันหลายๆ ตัวรวมถึงพวก Semimetal ไว้ว่า Fermi surface จะคอดลง (Neck) และ Fermi surface ก็ไม่สามารถมีพื้นที่อยู่แต่ภายใน 1<sup>st</sup> brilliant zone อยู่แล้ว มันจึงขยายไปถึง 2<sup>nd</sup> BZ (บางสารประกอบ มันขยายถึง 3<sup>rd</sup> BZ) ณ จุดที่พื้นผิว fermi แตะกับ BZ มันก็บอกถึงแถบพลังงาน (Band gap) อยู่แล้ว ฉะนั้น การที่มันขยายไปถึง 2<sup>nd</sup> BZ บ่งบอกถึง ว่า อิเล็กตรอนบางส่วนได้ขยายไปอยู่ใน อีกแถบพลังงานนั้น หมายถึงแถบพลังงานของบางออร์บิทัลเกิดการซ้อนทับ(Overlap) ฉะนั้น หากแถบพลังงานแคบพอจะได้สมบัติที่ใกล้เคียงกับโลหะ แต่หากแถบพลังงานกว้างมากซ้อนทับของมันจะน้อยและมันจะนำไฟฟ้าไม่ได้

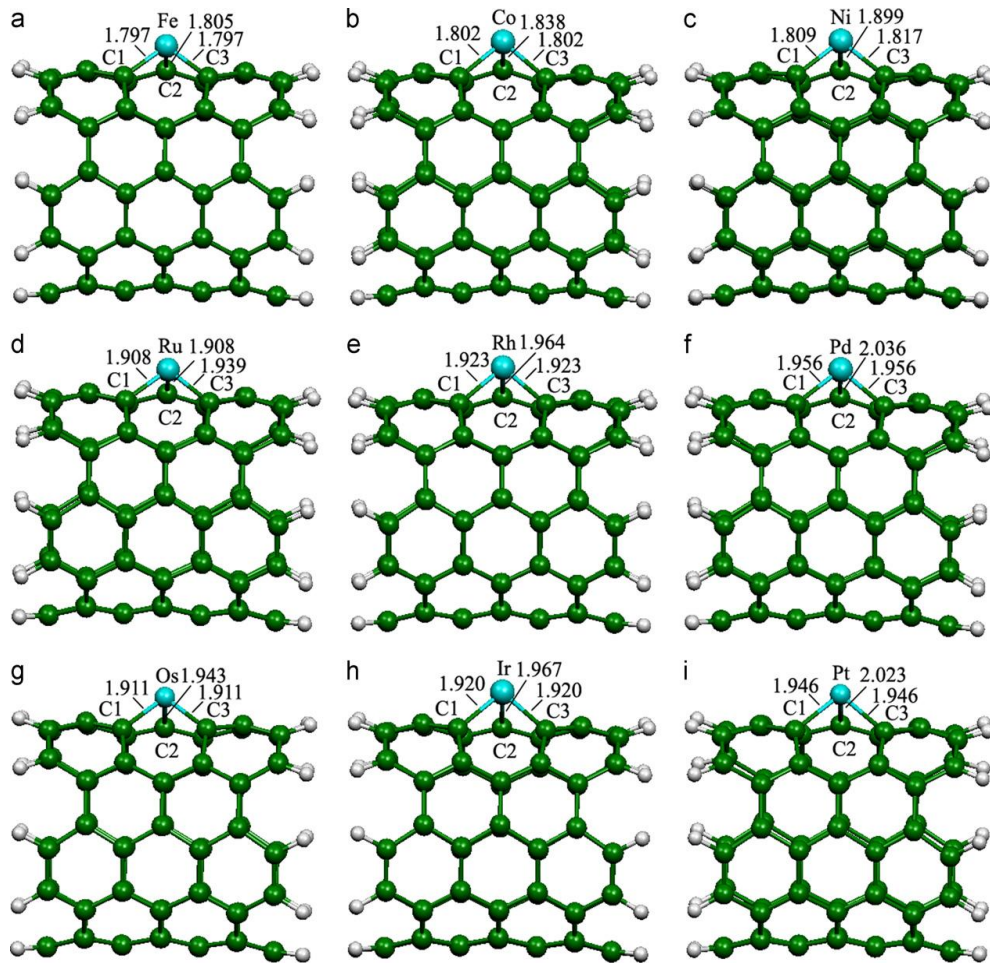
ความซับซ้อนของแถบพลังงาน (Band energy) ของวัสดุ นั้น ๆ มีส่วนสำคัญในการคำนวณและวิจัย ซึ่งส่วนใหญ่งานวิจัยเหล่านี้ จะนำไปสู่ความเข้าใจทางด้าน การนำไฟฟ้าของวัสดุ นั้น ๆ มากขึ้น เพื่อที่จะเอาชนะขีดจำกัดในการออกแบบทางวิศวกรรมต่าง ๆ (เช่น พังค์ใหม่ ๆ การลดขนาด การเพิ่มประสิทธิภาพ) และการออกแบบทางวิศวกรรมเหล่านี้ จะนำไปสู่ผลกำไรมหาศาลของผู้ผลิต นั่นเป็นเหตุผลว่าทำไมจึงมีการทุ่มงบประมาณ เพื่องานวิจัยจากหลายบริษัทในตลาดตัวอย่างความหนาแน่นของสถานะของท่อนาโนคาร์บอน แสดงดังภาพที่ 6 (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2012)



ภาพที่ 6 ความหนาแน่นของสถานะของท่อนาโนคาร์บอน (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo, 2012)

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

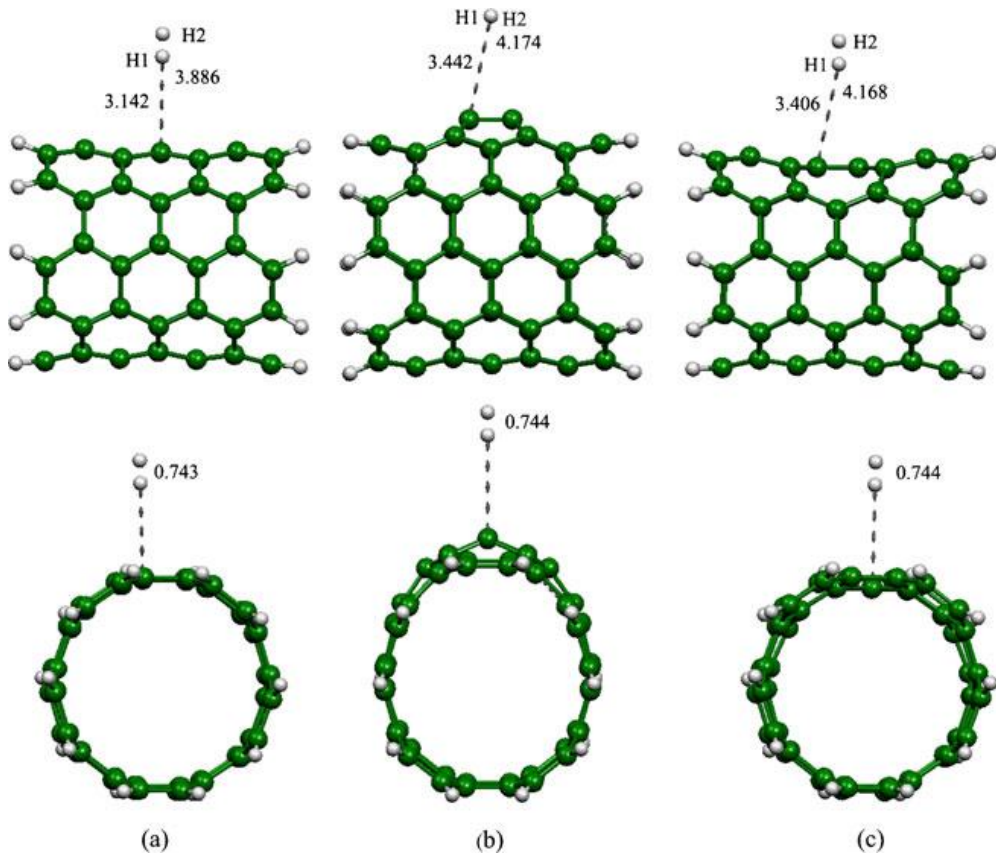
จากรายงานการศึกษาของการเติมโลหะแทรนซิชันหมู่ VIIB บนท่อนาโนคาร์บอน ผนังเดี่ยว โดยใช้ทฤษฎี DFT ที่ระดับ B3LYP/LanL2DZ พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะออสเมียมมีความเสถียรมากกว่าที่เติมอิริเดียมเหล็กโรเดียมแพลทินัม นิกเกิล โคบอลต์ และแพลเลเดียมตามลำดับ โดยท่อนาโนคาร์บอนที่เติมโลหะ ออสเมียมมีพลังงานการยึดจับ 240.66 kcal/mol ดังภาพที่ 7 (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo, 2012)



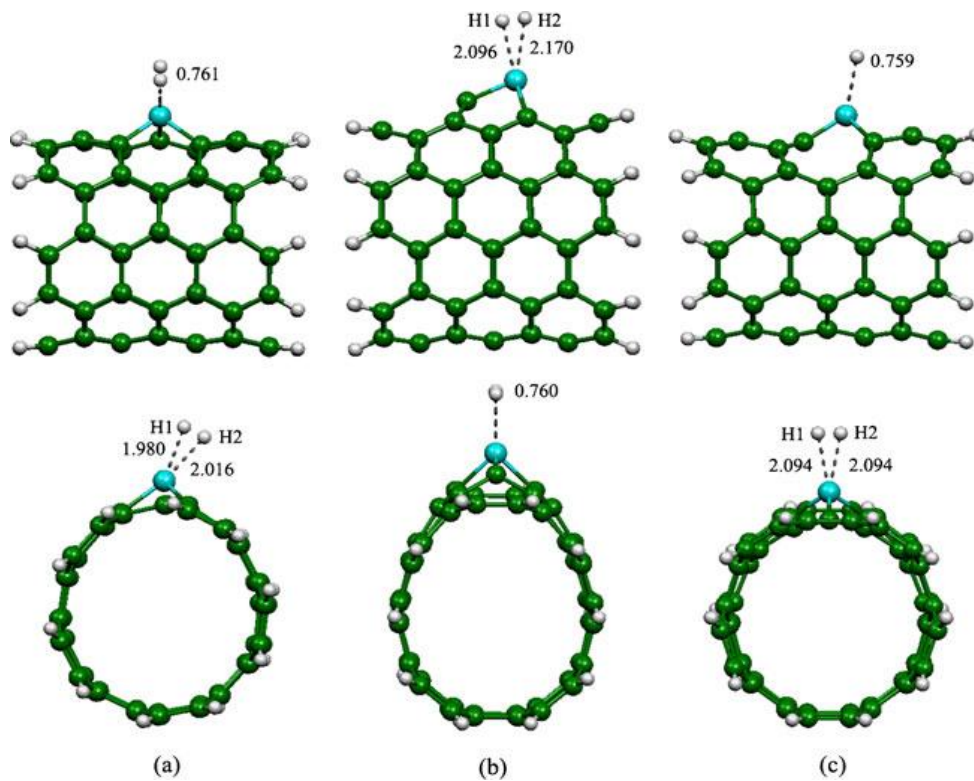
ภาพที่ 7 การเติมโลหะทรานซิชันหมู่ VIII B บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2012)

จากรายงานการศึกษาการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนที่มีการเติมเหล็กบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและผิดปกติ (Defected) โดยใช้ทฤษฎี DFT ที่ระดับ B3LYP/LanL2DZ พบว่าการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนที่มีการเติมเหล็กบนท่อนาโนคาร์บอนจะมีความเสถียรมากกว่าการดูดซับไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มีการเติมเหล็กการดูดซับไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบผิดปกติแสดงดังภาพที่ 8 และภาพที่ 9 (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2012)



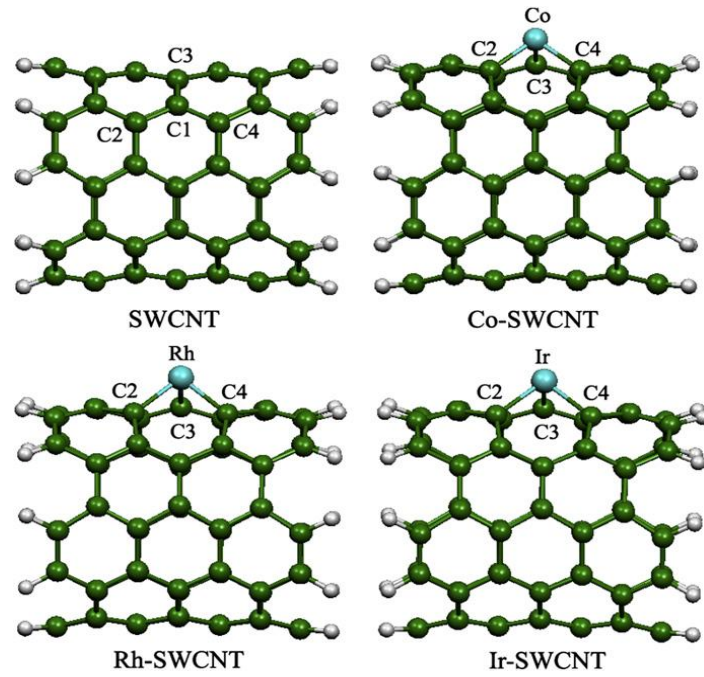


ภาพที่ 8 การดูดซับไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบผิดรูป (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2012)

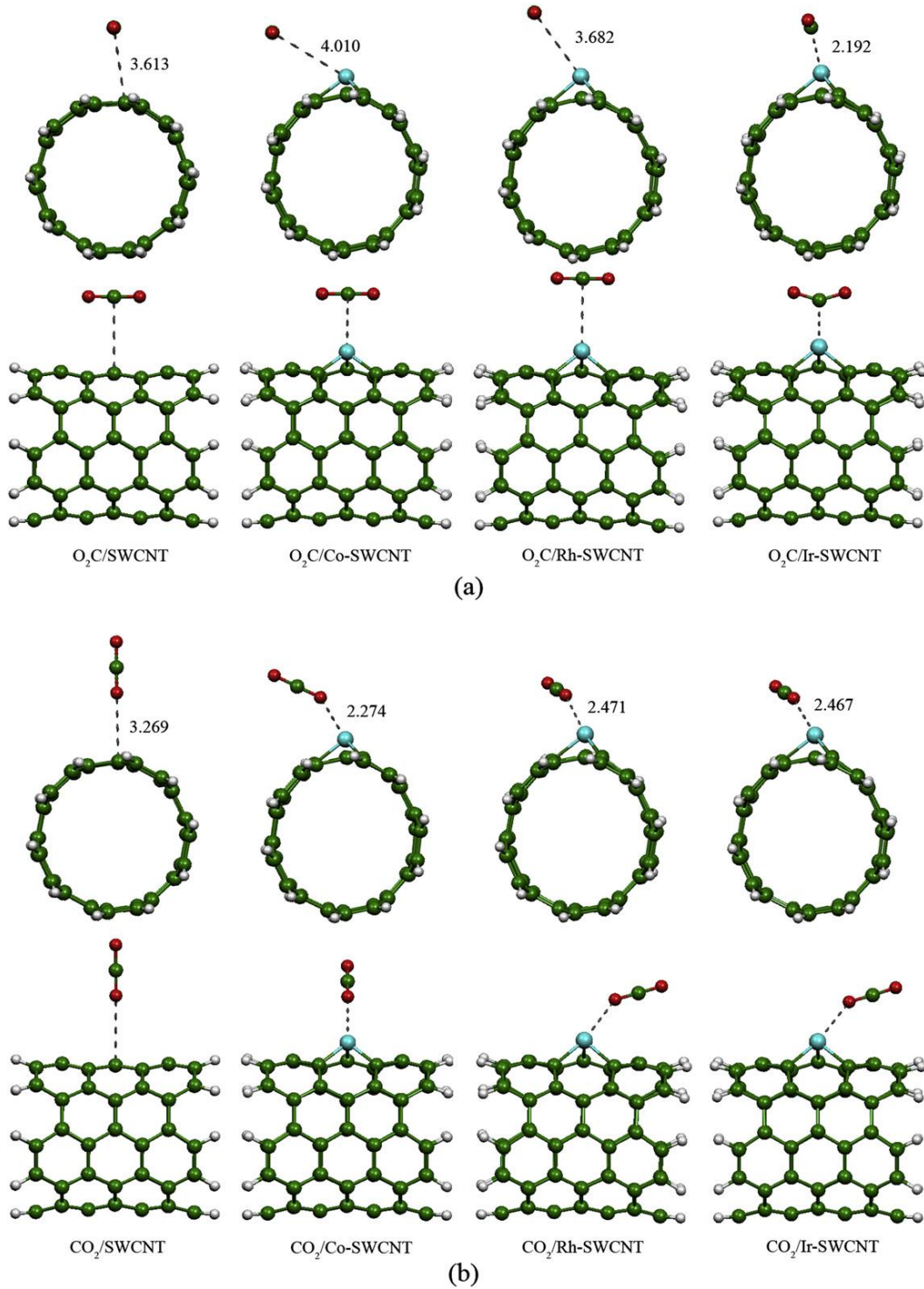


ภาพที่ 9 การดูดซับไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบผิดรูปที่มีการเติมเหล็ก (Tabtimsai, Keawwangchai, Nunthaboot, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2012)

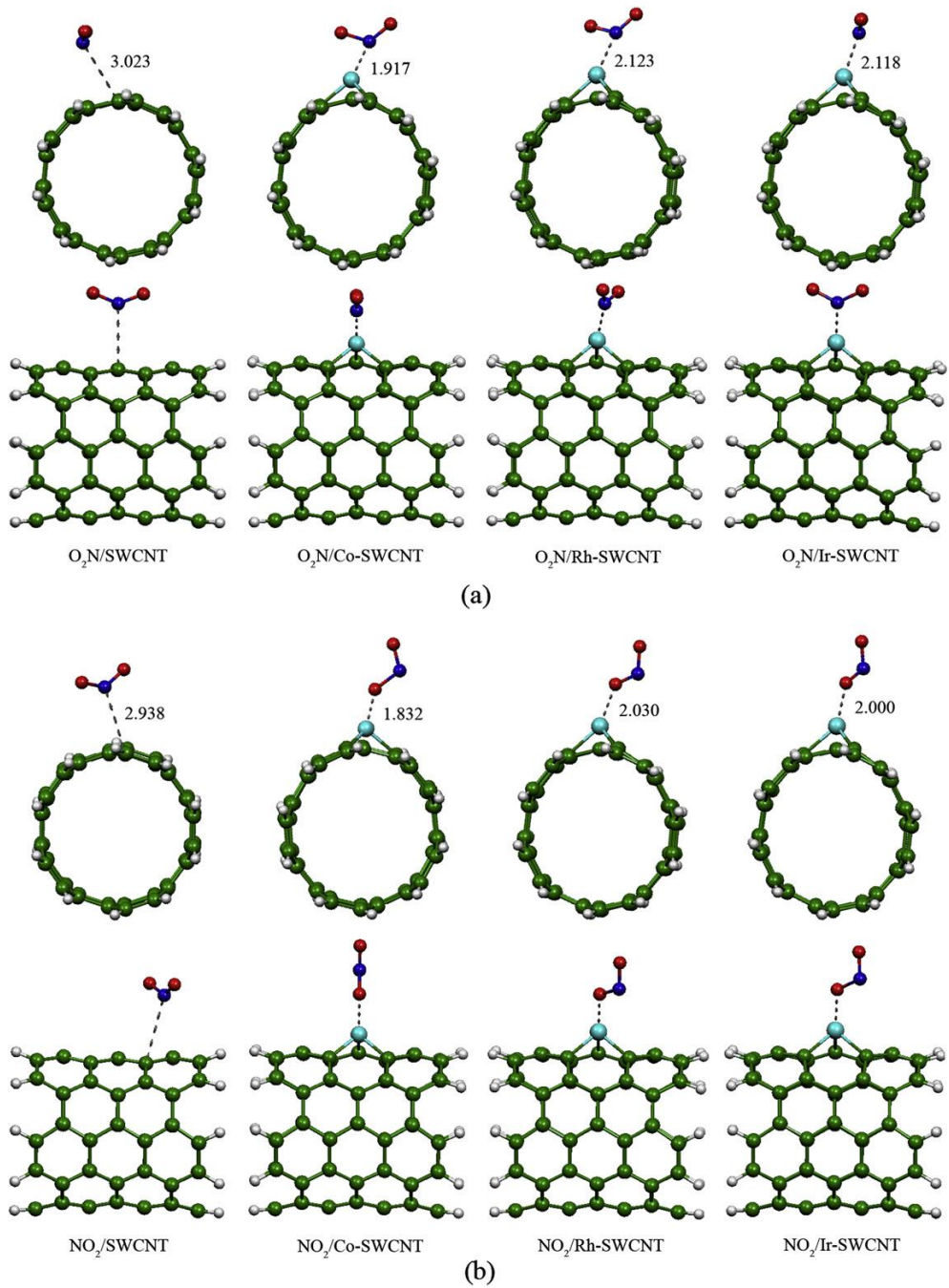
จากรายงานการศึกษาการเติมโลหะ โคบอลต์ โรเดียมและอิริเดียมบนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวชนิด 7 ชั้น มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 70 อะตอมและไฮโดรเจน 20 อะตอม การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีการเติมโลหะโคบอลต์โรเดียมและอิริเดียมพบว่าโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะอิริเดียมมีความเสถียรมากกว่าโรเดียมและโคบอลต์ตามลำดับ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะโคบอลต์ดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีที่สุดส่วนท่อที่มีการเติมโลหะอิริเดียมดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดีที่สุด ดังภาพที่ 10, 11 และ 12 (Tabtimsai, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2013)



ภาพที่ 10 การการเติมโลหะโคบอลต์ โรเดียมและอิริเดียมบนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว  
(Tabtimsai, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2013)



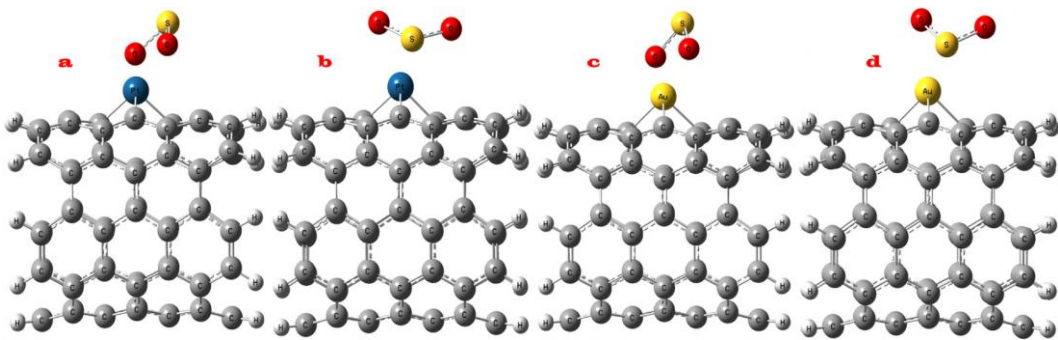
ภาพที่ 11 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีการเติมโลหะโคบอลต์ โรเดียมและอิริเดียม (Tabtimsai, Ruangpornvisuti & Wannoo, 2013)



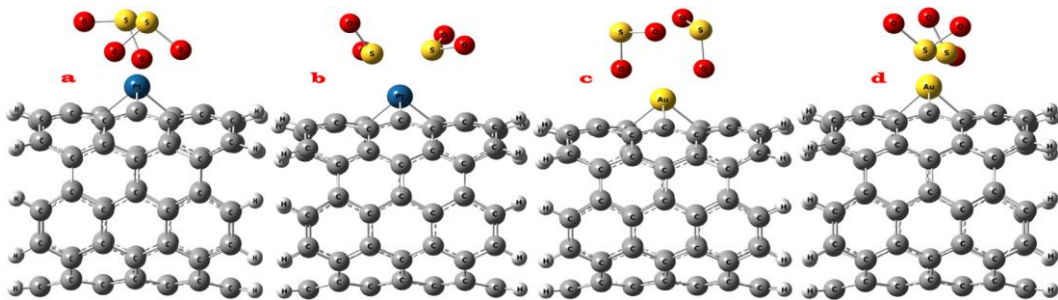
ภาพที่ 12 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีการเติมโลหะโคบอลต์ โรเดียมและอิริเดียม(Tabtimsai, Ruangpornvisuti & Wannoo. 2013)

จากรายงานของ Mehdi Yoosefian และคณะ(2015) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียมและทองคำ โดยใช้ทฤษฎี DFT ที่ระดับ

B3LYP/LANL2DZ โดยได้ศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 1 โมเลกุล ดังภาพที่ 13 ซึ่งพบว่า คุณสมบัติทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม พลังงานโครงสร้างของท่อมีค่าลดลง และศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 2 โมเลกุล พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่เติม แพลเลเดียมและทองคำสามารถเกิดอัตรกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 2 โมเลกุลได้ ดังภาพที่ 14 จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติมแพลเลเดียมและทองคำบนท่อนาโนคาร์บอนเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนให้ดีขึ้นและมีความเหมาะสมต่อการดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์



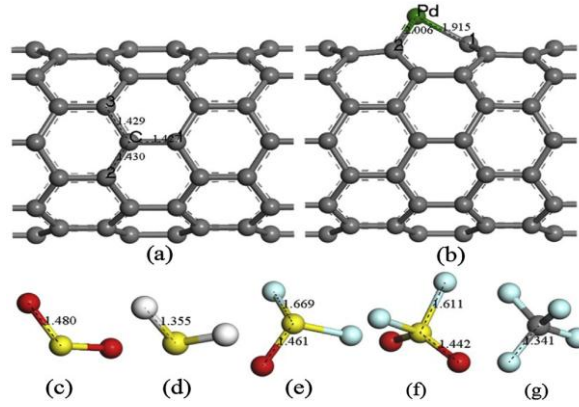
ภาพที่ 13 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียมและทองคำ (Mehdi Yoosefian และคณะ. 2015)



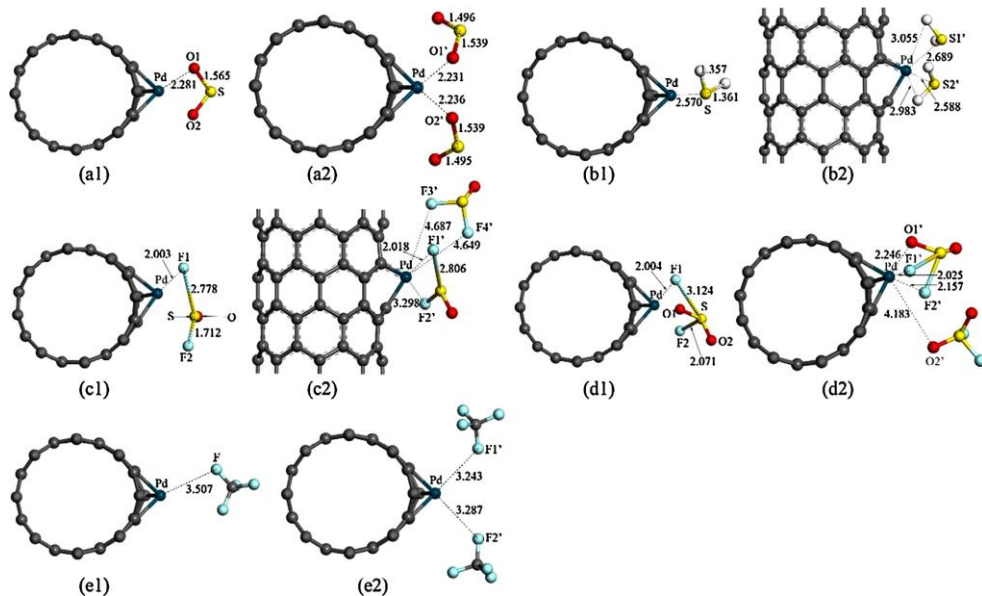
ภาพที่ 14 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 2 โมเลกุลบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียมและทองคำ (Mehdi Yoosefian และคณะ. 2015)

จากรายงานของ Zhang, Guia และ Dai (2014) ได้ศึกษาการนำท่อนาโนคาร์บอนชนิดซิกแซก (8,0) ที่มีการเติมแพลเลเดียมไปดูดซับ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  และ  $\text{CH}_4$  ดังภาพที่ 15 และภาพที่ 16 ซึ่งจากการศึกษาของ Xiaoxing Zhang และคณะ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีเติม

แพลเลเดียมมีการตอบสนองที่ต่างกับแก๊สแต่ละชนิด เมื่อนำท่อนานาโนคาร์บอนไปดูดซับแก๊ส 5 ชนิด ได้แก่  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  และ  $\text{CH}_4$  พบว่าสามารถดูดซับแก๊สทั้ง 5 ชนิดได้

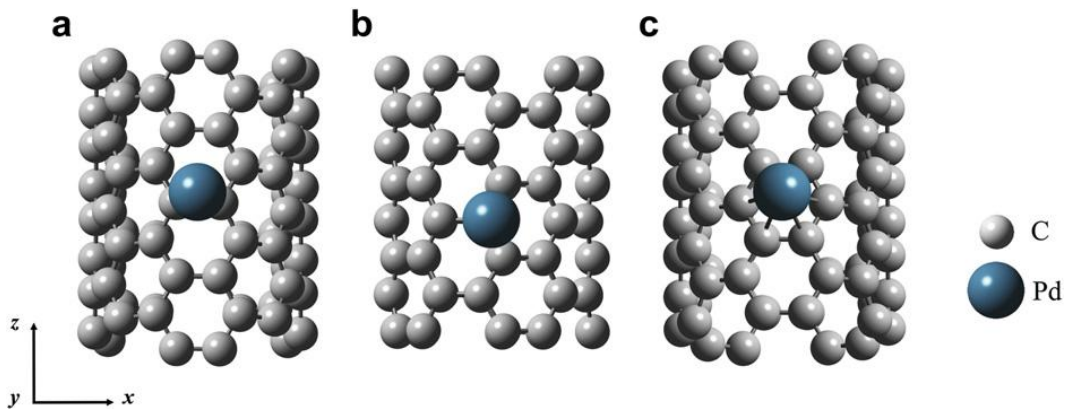


ภาพที่ 15 โครงสร้างที่ใช้ในการศึกษา (a) โครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอนแบบปกติ (b) โครงสร้างของท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียม (c), (d), (e), (f) และ (g) เป็นโครงสร้างของการดูดซับ  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  และ  $\text{CH}_4$  ตามลำดับ (Zhang, Guia & Dai, 2014)

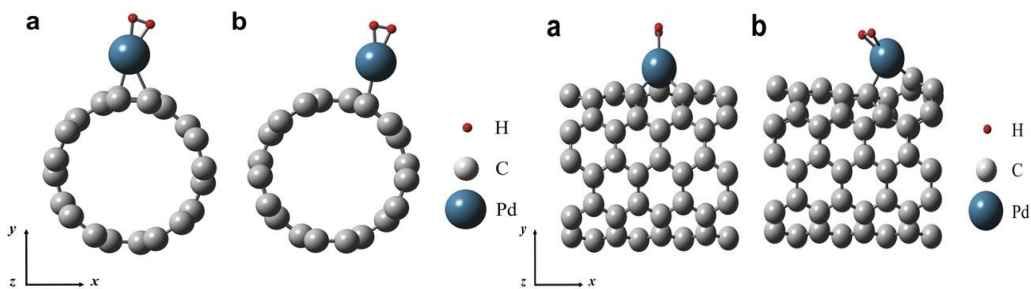


ภาพที่ 16 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊ส  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  และ  $\text{CH}_4$  บนท่อนานาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียม (Zhang, Guia และ Dai, 2014)

จากรายงานการศึกษาของ Corral และคณะ (2012) ได้ทำการศึกษาการเติมแพลเลเดียมในตำแหน่งว่างบนท่อนาโนคาร์บอน 3 ตำแหน่ง ดังภาพที่ 17 และได้นำท่อนาโนคาร์บอนที่เติมแพลเลเดียมไปศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้โครงสร้างที่เสถียรดังภาพที่ 18 ซึ่งจากการศึกษาพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่เติมแพลเลเดียมทั้ง 3 ตำแหน่งสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนหรือใช้เป็นที่กักเก็บแก๊สไฮโดรเจนได้



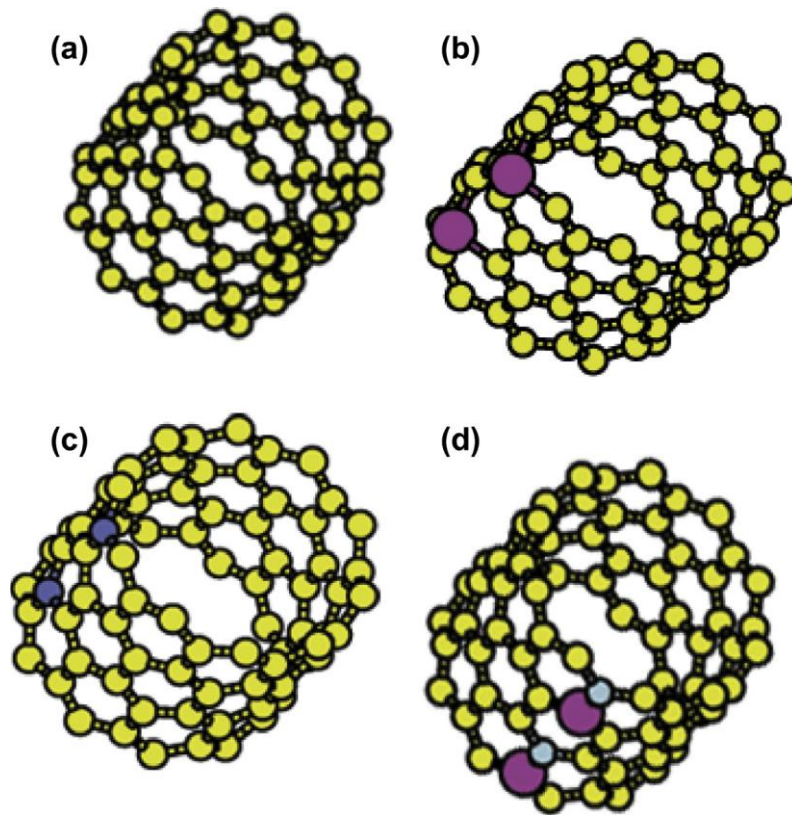
ภาพที่ 17 แสดงการเติมแพลเลเดียมลงตำแหน่งว่างบนท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดียว (Corral และคณะ. 2012)



ภาพที่ 18 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลเลเดียมบนตำแหน่งว่าง (Corral และคณะ. 2012)



จากรายงานของ Masood และ Forough (2013) ได้ศึกษาการเติม Al และ N บนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวชนิดซิกแซก (10,0) เพื่อใช้ในการตรวจจับคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยการใช้ทฤษฎีเคอมีตรีฟังก์ชันนัลโดยตำแหน่งที่เติม Al และ N ดังภาพที่ 19 ซึ่งผลการศึกษพบว่าเมื่อนำไปดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำให้ Band gap ลดลงและคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนไป ซึ่งสรุปได้ว่าท่อที่มีการเติม Al/N นั้นมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นตัวดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์



ภาพที่ 19 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติม Al/N โดย (a) ท่อนาโนคาร์บอนปกติ (b) ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติม Al (c) ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติม N (d) ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติม Al/N (Masood & Forough. 2013)