

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเป็นความรู้พื้นฐานในการพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับตรวจจับแก๊สในอนาคต ผู้วิจัยจึงนำเสนอทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยี วัสดุระดับนาโน ท่อนาโนคาร์บอน แก๊สพิษ การตรวจจับแก๊ส เคมีคำนวณหรือการศึกษาเชิงทฤษฎี สมบัติของโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังนี้

2.1 นาโนเทคโนโลยี

ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีเข้ามามีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาประเทศ ไม่ว่าจะเป็นเทคโนโลยีด้านชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีด้านสุขภาพ เทคโนโลยีด้านพลังงาน เป็นต้น ซึ่งในอนาคตเทคโนโลยีระดับนาโนจะได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องไม่มีที่สิ้นสุด นักวิทยาศาสตร์ได้แบ่ง นาโนเทคโนโลยีเป็น 3 สาขาหลัก คือ นาโนเทคโนโลยีชีวภาพ นาโนอิเล็กทรอนิกส์และวัสดุระดับนาโนซึ่งนักวิทยาศาสตร์หลายแขนงได้นำวัสดุระดับนาโนนำมาใช้ในการพัฒนาเทคโนโลยีระดับนาโน เช่น วัสดุนาโนสำหรับการกักเก็บพลังงานสะอาด เช่น การกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน วัสดุนาโนสำหรับใช้ในทางการแพทย์เพื่อเป็นสารนำส่งยา วัสดุนาโนที่ใช้เป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์เพื่อควบคุมการนำไฟฟ้า วัสดุผสมระดับนาโนสำหรับการตรวจจับแก๊สที่มีความไวและเจาะจง วัสดุผสมพอลิเมอร์ระดับนาโนเพื่อให้ได้วัสดุใหม่ที่มีความแข็งแรง ทนความร้อน แร่กัดและสามารถยืดหยุ่นได้ เป็นต้น วัสดุระดับ นาโนที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางและมีงานวิจัยตีพิมพ์ออกมาอย่างต่อเนื่องคือท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) ท่อนาโนคาร์บอนถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่น ชื่อสุมิโอะ อิจิมะ (Sumio Iijima) ไม่เพียงแต่ท่อนาโนคาร์บอนจะเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเท่านั้น แต่ยังมีสมบัติที่โดดเด่นอีกหลายประการ เช่น มีสมบัติเชิงกลที่ดีคือมีความแข็งแรงกว่าเหล็ก แต่สามารถยืดหยุ่นได้ มีสมบัติทางความร้อนที่ดีคือมีความจุความร้อนที่สูง มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีคือเป็นได้ทั้งตัวไฟฟ้าและสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีพื้นที่ผิวมาก สามารถยึดเกาะกับโมเลกุลชนิดอื่นได้และอื่นๆ ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในข้างต้น (Iijima, 1991)

นาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) (ศูนย์นาโนเทคโนโลยี, ม.ป.ป.) เป็นสหสาขาวิชา (multidisciplinary area) ที่ต้องอาศัยความรู้ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากหลากหลายสาขารวมเข้าด้วยกันทั้งเคมี ฟิสิกส์ ชีววิทยา อิเล็กทรอนิกส์และอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสาขาคอมพิวเตอร์ สำหรับการประกอบและผลิตสิ่งต่างๆ จากการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก เช่น อะตอมหรือโมเลกุลในระดับนาโนเมตร อุตสาหกรรมนาโนในอนาคตจะเป็นอุตสาหกรรมระดับโมเลกุลที่มีการจัดเรียงอนุภาคอะตอมตามความต้องการในการใช้งานวิวัฒนาการของนาโนเทคโนโลยีสู่เชิงพาณิชย์ได้มากยิ่งขึ้น นาโนเทคโนโลยี มี 3 สาขาหลัก คือ

ก. นาโนเทคโนโลยีชีวภาพ (nanobiotechnology) เป็นการประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีศาสตร์ด้านชีวภาพ เช่น การพัฒนานาโนไบโอเซนเซอร์ หรือ หัวตรวจวัดสารชีวภาพ และสารวินิจฉัยโรคโดยใช้วัสดุชีวโมเลกุล การปรับโครงสร้างระดับโมเลกุลของยา ที่สามารถหวังผลการมุ่งทำลายชีวโมเลกุลที่

เป็นเป้าหมายเฉพาะเจาะจง เช่น เซลล์มะเร็ง การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ในการส่งผ่านสารบำรุงเข้าสู่ชั้นใต้ผิวหนังได้ดียิ่งขึ้น เป็นต้น

ข. นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics) เป็นการประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีศาสตร์ด้านนาโนอิเล็กทรอนิกส์ (ไฮเทค) เพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพและทำงานด้วยประสิทธิภาพสูง ตัวอย่างเช่น การพัฒนาระบบไฟฟ้าเครื่องกลจุลชีว การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ การพัฒนานาโนชิป ทำให้คอมพิวเตอร์ทำงานได้รวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูง การพัฒนา high density probe storage device เป็นต้น

ค. วัสดุนาโน (nanomaterials) การประยุกต์ใช้นาโนเทคโนโลยีศาสตร์ด้านวัสดุนาโน เช่น การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม การพัฒนาฟิล์มพลาสติกนาโนคอมโพสิทหรือพอลิเมอร์ผสม (nanocomposite) ที่มีความสามารถในการสกัดกั้นการผ่านของแก๊สบางชนิดและไอน้ำ เพื่อใช้ทำบรรจุภัณฑ์เพื่อยืดอายุความสดของผักและผลไม้และเพิ่มมูลค่าการส่งออก การผลิตผลอนุภาคนาโนมาใช้ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย ไวรัส หรือทำให้ไม่เปียกน้ำ เป็นต้น

2.2 วัสดุนาโน

วัสดุนาโน (nanomaterial) หมายถึงวัสดุที่มีขนาดอย่างน้อยหนึ่งมิติเป็นขนาดนาโน [ขนาดประมาณ 1 ถึง 100 นาโนเมตร ตามมาตรฐาน ISO/TS 80004-1:2010(E) ซึ่งพัฒนามาจากมาตรฐาน ISO/TS 27687:2008 หรือมีโครงสร้างของพื้นผิวหรือของโพรงภายในอยู่ในระดับนาโน (Nano safety, 2010.) วัสดุนาโนเป็นวัสดุที่กำลังดึงดูดความสนใจของนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกในช่วงทศวรรษนี้เป็นอย่างมากและเป็นไปด้วยความรวดเร็วอย่างที่วัสดุอื่น ๆ ไม่เคยได้รับมาก่อน สาเหตุสำคัญเนื่องมาจากศักยภาพของวัสดุนาโนที่สามารถทำการปฏิวัติงานด้านวัสดุศาสตร์ให้เกิดขึ้นและนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมหาศาลโดยผ่านโครงสร้างในระดับอะตอมซึ่งเป็นตัวควบคุมสมบัติทางด้านวิศวกรรมศาสตร์ สมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมี เช่น สภาพแม่เหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) หรือพฤติกรรมทางแสง เป็นต้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ด้านอิเล็กทรอนิกส์ เซรามิกส์ ตัวเก็บข้อมูลแม่เหล็ก (magnetic Data Storage) รวมทั้งพฤติกรรมเชิงกลของวัสดุ ก่อรูปพลาสติกยิ่งยวด (superplastic) ตลอดจนวิทยาศาสตร์และวิทยาการด้านอื่น ๆ มากมาย การพัฒนาโครงสร้างนาโนของวัสดุก่อให้เกิดคำถามที่เพิ่มขึ้นอย่างมากไม่ว่าทำไมคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุจึงเปลี่ยนแปลงไปเมื่อลดสเกลโครงสร้างจากระดับไมโครสเกล (10^6 เมตร) ลงสู่ระดับนาโนสเกล (10^9 เมตร) เช่น มีค่าความเครียดเชิงกลสูงขึ้น (Mechanical Strength) การกระจายแสงเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนจำเพาะสูงขึ้นและสภาพความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเดิมของตัวมันเอง (ภูเกิต, 2549)

2.1.1 ชนิดของวัสดุนาโน

วัสดุนาโนสามารถแบ่งออกเป็นประเภทย่อยๆ 2 วิธีด้วยกัน ได้แก่

วิธีที่ 1 แบ่งโดยพิจารณาว่าวัสดุนั้นได้รับการผลิตขึ้นโดยตั้งใจหรือไม่ วิธีนี้แบ่งวัสดุนาโนออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่

ก. วัสดุนาโนที่พบได้ตามธรรมชาติ (natural nanomaterial) หมายถึงวัสดุนาโนที่มีปะปนอยู่กับสิ่งแวดล้อม (ดิน น้ำ บรรยากาศ) ทั่วไป เช่น อนุภาคของแร่ต่างๆ จากไฟไหม้ป่า ฯลฯ

ข. วัสดุนาโนที่มนุษย์สร้างขึ้นโดยบังเอิญ (incidental nanomaterial) หมายถึงวัสดุนาโนที่ไม่ได้มีอยู่เดิมในธรรมชาติ แต่ก็ไม่ได้รับการสังเคราะห์ขึ้นมาอย่างจงใจ เป็นต้นว่าอนุภาคในควันไฟที่พบได้เสมอในครัว หรือแม้แต่ที่มองไม่เห็นว่าเป็นควัน เช่นจากการเผาเชื้อเพลิงที่เรียกว่าแอสลอสอลแข็ง หรือในไอเสียจากเครื่องยนต์ชนิดต่างๆ

ค. วัสดุนาโนที่มนุษย์สร้างขึ้นโดยบังเอิญ มักจะมีขนาดต่างๆ กัน ทั้งในระดับนาโนและใหญ่กว่านาโน ปะปนกันอยู่วัสดุนาโนที่ผลิตขึ้น (manufactured nanomaterial) หมายถึงวัสดุนาโนที่ไม่พบปกติในธรรมชาติ แต่ได้รับการออกแบบ และผลิตขึ้นอย่างจงใจ ให้มีสมบัติโดยเฉพาะเจาะจง และมีขนาดใกล้เคียงกัน

วิธีที่ 2 แบ่งโดยพิจารณาโครงสร้างของวัสดุนั้น ว่ามีขนาดภายนอกอยู่ในระดับของขนาดนาโนหรือไม่ วิธีนี้แบ่งวัสดุนาโนออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

ก. วัสดุนาโน (nano-object) มีขนาดภายนอก ไม่ว่าจะ 1 หรือ 2 หรือทั้ง 3 มิติเป็นขนาดนาโน

ข. วัสดุที่มีโครงสร้างนาโน (nanostructured material) ถึงแม้ภายนอกจะมีขนาดใหญ่กว่านาโน แต่ก็มีโพรง มีรู หรือมีส่วนประกอบที่มีขนาดนาโน ผสมหรือเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วย ตัวอย่างเช่นผงที่มีโครงสร้างนาโน (nanostructured powder), วัสดุผสมนาโน (nanocomposite), วัสดุนาโนกระจายตัว (dispersion), วัสดุนาโนที่มีรูพรุน (nanoporous material), วัสดุที่มีนาโนบนพื้นผิว (surface-structured nanomaterial), และ อนุภาคที่มีโครงสร้างนาโนเป็นแกนและเปลือก (nanostructured core-shell particle) (Nano safety, 2010.)

2.1.2 คุณสมบัติของวัสดุนาโน

ก. คุณลักษณะเชิงแสงที่ต่างไปจากเดิม

โดยทั่วไป ทองคำแบบก้อนจะมีสีเหลืองอย่างที่เรารู้จักกัน แต่ถ้าย่อขนาดทองคำให้เล็กลงไปเรื่อย ๆ จนมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มากตกกระทบมาก ๆ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์เชิงแสงที่เรียกว่าเซอร์เฟซพลาสมอน เรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance: SPR) ซึ่งจะทำให้อนุภาคนาโนของทองคำนั้นดูดกลืนสเปกตรัมของแสงที่อยู่ในช่วงสีเขียว (ความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร)

ข. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สูงขึ้น

วัตถุที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่าด้วยเหตุนี้จึงทำให้วัตถุที่มีขนาดระดับนาโนมี

จำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าสูงมาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าวัสดุได้ง่ายขึ้น และยังเอื้อต่อการเกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ อันเนื่องมาจากความเร็วต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของบริเวณผิวหน้าของวัสดุ ตัวอย่างเช่น วัสดุที่มีความขุ่นกลายเป็นใส (ทองแดงนาโน) สารเหนียวที่เกิดปฏิกิริยายากกลายเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีความขุ่นสูง (ทองคำขาวนาโน) สารที่มีความเสถียรกลับกลายเป็นติดไฟได้ง่าย (อะลูมิเนียมนาโน) ของแข็งกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง (ทองคำนาโน) และสารที่เป็นฉนวนไฟฟ้ากลายเป็นสารนำไฟฟ้า (ซิลิคอนนาโน) ทองคำเห็นเป็นสีแดงทับทิม (ruby red)

ค. ความแข็งและความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นกว่าเดิม

วัสดุโลหะและเซรามิกส์ที่มีขนาดเกรน (Grain size) ในระดับนาโนเมตรจะมีความแข็งแรงและความทนทานต่อการแตกหักสูงมากกว่าวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดเกรนในระดับไมโครเมตรหรือที่ใหญ่กว่า เช่นเดียวกับกับโลหะที่มีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนจะมีความแข็งแรงและความแข็งสูงกว่าโลหะที่มีขนาดผลึกใหญ่ มีสมบัติในการต้านทานกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น มีความจุความร้อนจำเพาะมากขึ้นและสามารถขยายตัวได้ดีมากขึ้นกว่าเดิม ตัวอย่างเช่น โลหะทองแดงที่มีขนาดเกรนในระดับนาโนเมตรจะมีความแข็งสูงกว่าทองแดงปกติถึง 5 เท่า หรืออนุภาคระดับนาโนเมตรของอะลูมิเนียมส่งผลให้โครงสร้างของอะลูมิเนียมนาโนมีความเหนียวและแข็งแรงมากขึ้นกว่าอะลูมิเนียมในขนาดปกติ

2.1.3 การนำวัสดุนาโนมาใช้ประโยชน์ (applications in nanomaterials) (ภูเกิต, 2549)

การใช้ประโยชน์จากวัสดุนาโนมีหลากหลายศาสตร์สาขา เนื่องจากวิทยาการทางด้านนาโนศาสตร์เป็นความรู้ใหม่ อีกทั้งศักยภาพของวัสดุนาโนมีคุณสมบัติครอบคลุมศาสตร์ต่างๆ หลากหลายแขนงการประยุกต์ใช้ประโยชน์ในภาพรวมดังนี้

ก. ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ (integrated electronics and optoelectronics) เช่น หน่วยความจำ (Memory Cell) ที่มีขนาดประมาณ 90 นาโนเมตรและคาดว่าจะลดขนาดลงเหลือประมาณ 22 นาโนเมตร วัสดุพลาสติกอิเล็กทรอนิกส์ (plastic electronics) อุปกรณ์ตรวจวัดทางชีวภาพ (biosensors) อุปกรณ์ตรวจจับทางเคมี (chemical sensors) หรืออุปกรณ์แสดงผลโครงสร้างสุขภาพ (structural health monitoring) เป็นต้น

ข. ทางด้านเทคโนโลยีชีวภาพนาโนและการแพทย์นาโน (bionanotechnology and nanomedicine) เช่น การขนส่งยาไปยังที่หมายเฉพาะ (targeted drug delivery) การแสดงภาพโมเลกุล (molecular imaging) ตัวต่อต้านจุลชีพ (antimicrobial agents) เนื้อเยื่อและโครงนาโน (tissues and scaffolds) หรือเครื่องแสดงผลสุขภาพอัจฉริยะ (smart health monitoring)

ค. ทางด้านวิศวกรรมศาสตร์ (engineering) เช่น วัสดุเชิงกลนาโน (nanomechanics materials) ระบบไฟฟ้าเชิงกลนาโน (nanoelectro-Mechanical systems) วัสดุโครงสร้างอัจฉริยะ (smart materials structures) วัสดุและโครงสร้างป้องกันไฟ (fire retardant materials and structures) วัสดุประกอบ (composites) หรือพลาสติกยิ่งยวด (superplastic) เป็นต้น

4. ทางด้านพลังงาน เช่น เป็นวัสดุกักเก็บเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (hydrogen storage) ไฟฟ้าเคมี (electrochemistry) เซลล์สุริยะ (solar cell) หรือท่อคาร์บอนความหนาแน่นกระแสสูง (highest current density carbon nanotubes) เป็นต้น

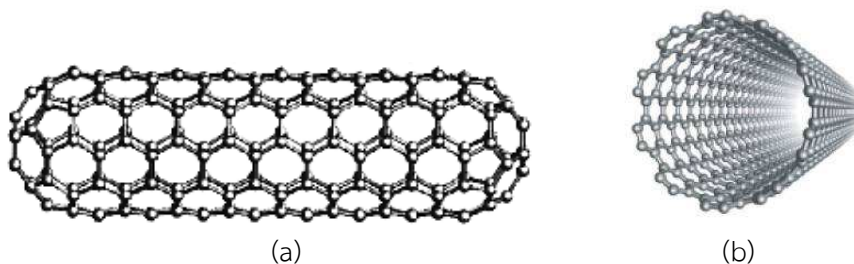
5. การวิจัยวิทยาศาสตร์พื้นฐาน ฟิสิกส์ เคมีและชีวภาพ งานวิจัยทางด้านนาโนศาสตร์ยังมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการอาศัยหลักการ ทฤษฎีและองค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์พื้นฐาน ในการอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น เช่น คุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปทางฟิสิกส์หรือเคมีของวัสดุนาโนที่แตกต่างไปจากวัสดุเดิมในระดับไมโคร เป็นต้น

2.3 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube, CNT) (Dresselhaus, Dresselhaus & Eklund, 1995; Gogotsi, 2006; ชวงโซติ และ ศุภผล, 2005) คือวัสดุที่มีรูปร่างเป็นท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อ Sumio Iijima สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (multi wall carbon nanotube, MWCNT) ครั้งแรกเมื่อปี 1991 (Iijima, 1991) และสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (single wall carbon nanotube, SWCNT) ในปี ค.ศ. 1993 (Iijima, 1993) ปัจจุบันพบว่าวัสดุที่มีสมบัติที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ทำเส้นใยเสริมความแข็งแรงในวัสดุคอมโพสิต (composite material) ทำอิเล็กโทรด (electrode) เพิ่มกำลังไฟและอายุการใช้งานในแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุ เป็นต้น

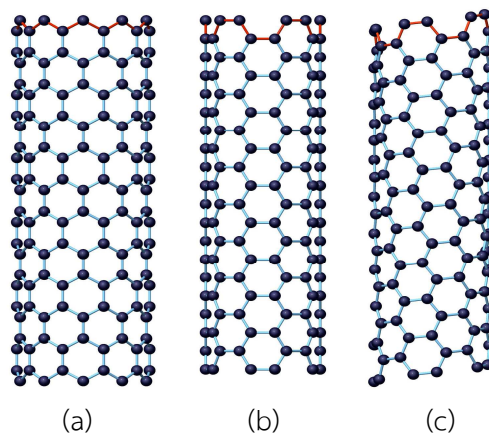
2.3.1 ชนิดของท่อนาโนคาร์บอน

ก. ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยว (single wall carbon nanotube) มีลักษณะคล้ายกับแผ่นกราฟีนที่ม้วนตัวเกิดเป็นท่อทรงกระบอกกลวง ท่อนาโนคาร์บอนจึงมีผนังของอะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมและอาจมีบริเวณปลายของท่อปิดด้วยวงแหวนห้าเหลี่ยมของคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายครึ่งหนึ่งของฟูลเลอร์ีน ดังภาพที่ 2.1



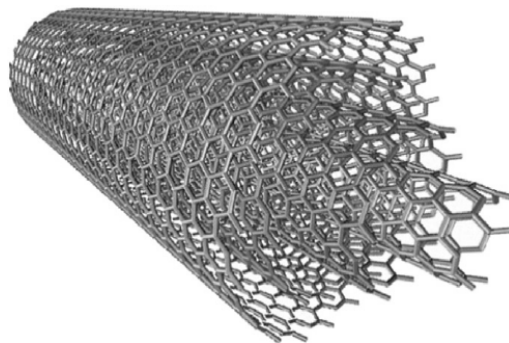
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน (a) แบบปลายปิด และ (b) แบบปลายเปิด (Dresselhaus, *et al.*, 1995)

นอกจากนี้ สอดคล้องตามผนังของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวนั้นอาจมีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันได้ 3 แบบตามการม้วนแผ่นกราฟีนด้วยมุมบิดที่ต่างกัน คือ โครงสร้างท่อแบบอาร์มแชร์ (armchair) ที่เกิดจากการม้วนแผ่นกราฟีนไปตามแนวสมมาตรแกนตั้ง โครงสร้างท่อแบบซิกแซก (zigzag) ที่เกิดจากการม้วนแผ่นกราฟีนไปตามแนวสมมาตรแกนนอน และโครงสร้างท่อแบบไครอล (chiral) ที่เกิดจากการม้วนแผ่นกราฟีนด้วยมุมบิดอื่นๆ ต่างจากสองแบบแรก ซึ่งโครงสร้างท่อนาโนทั้งสามแบบนี้แสดงได้ดัง ภาพที่ 2.2 และโครงสร้างที่แตกต่างกันนี้มีผลต่อคุณสมบัติหลายๆ อย่างของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 2.2 ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยว (a) zigzag, (b) armchair และ (c) chiral (Dresselhaus, *et al.*, 1995)

ข. ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (multi wall carbon nanotube) ประกอบด้วยเยื่อที่วนรอบอยู่หลายชั้น (โดยมีจุดศูนย์กลางร่วมกัน) ของกราไฟต์ (graphite) มีแบบจำลองที่ใช้อธิบายโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นอยู่ 2 แบบ แบบแรกคือแบบจำลอง Russian Doll ซึ่งเป็นแผ่นของกราไฟต์ที่จัดตัวเป็นทรงกระบอกซ้อนกัน โดยมีจุดศูนย์กลางร่วมกัน ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนผนังชั้นเดียว (0,8) อยู่ภายใน ท่อนาโน (0,10) ซึ่งใหญ่กว่า อีกแบบหนึ่งก็คือแบบจำลอง Parchment โดยแผ่นของกราไฟต์จะหมุนวนรอบตัวของมันเอง คล้ายกับม้วนกระดาษหนังสือพิมพ์ ระยะระหว่างแต่ละชั้นของท่อนาโนผนังหลายชั้นจะใกล้เคียงกับระยะระหว่างชั้นกราฟีนในกราไฟต์ ประมาณ 3.4 อังสตรอม โครงสร้างของท่อนาโนผนังท่อหลายชั้นแสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ท่อนาโนผนังท่อหลายชั้น (multi-walled) (Dresselhaus, *et al.*, 1995)

ลักษณะพิเศษของท่อนาโนคาร์บอนผนังสองชั้น (double wall carbon nanotubes: DWCNT) น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากสัณฐานวิทยา (morphology) และสมบัติของมัน คล้ายกับ SWCNT แต่ความต้านทานทางเคมีของมันกลับดีกว่ามาก นี่เป็นสมบัติใหม่ที่สำคัญของ DWCNT

ในกรณีของท่อนาโนคาร์บอนชนิดชั้นเดียว การเติมหมู่ฟังก์ชันโควาเลนต์ (covalent functionalization) จะทำลายพันธะคู่ C=C บางส่วน ก่อให้เกิด “hole” ภายในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน และเปลี่ยนแปลงทั้งสมบัติทางกลศาสตร์และสมบัติทางไฟฟ้าของมัน ในกรณีของ DWCNT มีเพียงผนังชั้นนอกสุดเท่านั้นที่ถูกเปลี่ยนแปลง การสังเคราะห์ DWCNT ออกมาในระดับกรัมทำสำเร็จเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1995 (Chopra, *et al.*, 1995) ด้วยเทคนิค combustion chemical vapor deposition จากการ selective reduction ของสารละลายออกไซด์ในมีเทนและไฮโดรเจน

2.3.2 ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอน

มีการวิจัยเพื่อนำเอาท่อนาโนคาร์บอนไปใช้ทำโพรบวัด (probing tip) ให้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope) ทั้งนี้เพราะท่อนาโนคาร์บอนมีค่าโมดูลัสของความยืดหยุ่นสูง ทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าโพรบวัดที่ทำจากซิลิกอนหรือซิลิกอนไนไตรด์ในแง่ของความมีเสถียรภาพ และความคงทน ที่สำคัญท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงไปได้ ถึง 1.2 นาโนเมตร จึงเป็นการลดปัญหาในเรื่องขีดจำกัดมุมโคนและรัศมีความโค้งของปลายโพรบวัด ซึ่งเป็นสาเหตุของความคลาดเคลื่อน (artifact) เมื่อวัดผิววัตถุที่มีความลาดชันสูงและมีขนาดเล็กใกล้เคียงกับปลายของโพรบวัด เช่นการวัดภาพดีเอ็นเอ เป็นต้น ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงเหมาะสำหรับทำโพรบวัดเพื่อเพิ่มความสามารถแยกแยะ (resolution) ให้กับกล้องจุลทรรศน์ประเภทนี้

การนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในวัสดุผสมหรือวัสดุคอมโพสิต เพราะด้วยคุณสมบัติที่มันมีน้ำหนักเบา ราคาถูก และมีค่าความยืดหยุ่นสูงซึ่งจะไม่แตกหักง่าย อีกทั้งยังสามารถหดโค้งงอได้เหมือนสปริง เมื่อออกแรงกดแล้วดึงคืนสู่สภาพเดิมได้ ทำให้ได้วัสดุคอมโพสิต ที่มีคุณสมบัติพิเศษคือจะแข็งแรงกว่าพวกไฟเบอร์ทั้งหลายเท่าที่เคยมีมา จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่นเป็นส่วนประกอบในรถยนต์ เครื่องบิน สิ่งปลูกสร้างต่างๆ หรือแม้กระทั่งใช้ทำเสื่อเกราะกันกระสุน เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังสามารถเอาไปใช้ ทำเป็นหลอดทดลองขนาดนาโนเพื่อเก็บของเหลวบางอย่าง หรือทำเป็นเส้นใยนำไฟฟ้าเบอร์นาโนเซรามิก (nanoceramic fibers) ได้

คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนนั้นได้รับการยืนยันจากการคำนวณทางทฤษฎีและการทดลอง โดยนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มด้วยกัน เช่นกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ แห่งมหาวิทยาลัยเดลฟท์ (Delft University) ประเทศเนเธอร์แลนด์ และมหาวิทยาลัยแคลิฟอร์เนีย เบิร์กลีย์ (University of California, Berkeley) ในสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้มีการสร้างห้องวิจัยเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีนาโนอิเล็กทรอนิกส์หรือโมเลกุลาร์ อิเล็กทรอนิกส์ขึ้นมาโดยเฉพาะ เพื่อทำการค้นคว้าและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่นทรานซิสเตอร์ ไอโอด สายไฟ ควอนตัมและตัวนำยิ่งยวดที่ทำจากท่อนาโนผนังเดี่ยว

นักวิจัยชาวญี่ปุ่นชื่อยาฮาชิ ซาโตะ (Yahachi Saito) สามารถประดิษฐ์จอภาพแบบรังสีแคโทดที่ใช้ในจอทีวีหรือจอคอมพิวเตอร์ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนแทนโลหะในส่วนที่เป็นขั้วในตัวหลอดสำหรับจ่ายลำอิเล็กตรอน ด้วยคุณสมบัติที่เหนือกว่าคือมันให้ความสม่ำเสมอ ให้ปริมาณที่เพียงพอและมีอายุการใช้งานของการจ่ายอิเล็กตรอนนานกว่า นอกจากนั้นแล้วยังไม่จำเป็นต้องใช้ในสุญญากาศและยังเป็นการประหยัด พลังงาน เนื่องจากมันสามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้ที่อุณหภูมิห้อง

โดยไม่จำเป็นต้องเผาไส้หลอดให้แดง อย่างกรณีการใช้โลหะ ซึ่งตัวอย่างนี้อาจจะกำลังพัฒนาให้เป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้า ชั้นแรกของผู้ปั่นที่ได้มีการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากท่อนาโนคาร์บอน

2.2.4 สมบัติของท่อนาโนคาร์บอน (Dresselhaus, *et al.*, 1995; Klabunde, 2009)

ก. สมบัติทางโครงสร้าง

ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 0.7 – 2 นาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 10 – 300 นาโนเมตร ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนอยู่ในช่วงไมโครเมตร ท่อนาโนคาร์บอนมีน้ำหนักเบา โดยมีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 1.33 -1.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีพื้นที่ผิวมากถึง 1,250 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม

ข. สมบัติเชิงกล

เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมีความยาวพันธะตรงตำแหน่งคาร์บอน (C-C) เพียง 1.4 นาโนเมตร ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความแข็งแรงกว่าเพชรและกราไฟต์ มีค่าความยืดหยุ่นหรือค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) สูงถึง 1 เทอราปาสคาล และมีความคงทนต่อแรงดึงสูงถึง 200 จิกกะปาสคาล ซึ่งถือว่ามีค่าสูงมากกว่าเหล็กมาก และสามารถยืดได้ถึง 10 – 13% ก่อนจะขาด

ค. สมบัติทางไฟฟ้า

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าตัวนำไฟฟ้าทุกชนิดและมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวดในบางสภาวะ และในบางสภาวะยังเป็นสารกึ่งตัวนำได้เหมือนซิลิกอน สามารถควบคุมการไหลเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนแบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งอาจเป็นกลุ่มหรืออิเล็กตรอนทีละตัวได้ และสามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อนาโนที่อยู่ในสนามไฟฟ้าภายใต้สภาวะสุญญากาศ

ง. สมบัติทางความร้อน

การนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าสูงประมาณ 2,000 วัตต์ต่อเมตร·เคลวิน และบางรายงานกล่าวว่าค่าสูงถึง 6,000 วัตต์ต่อเมตร·เคลวิน ซึ่งมีค่าสูงกว่าเพชรและกราไฟต์ สามารถทนความร้อนได้สูงถึง 750 องศาเซลเซียส ในสภาวะปกติ และสูงถึง 2,800 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศ

2.3.5 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (ijima, 1991: ijima & Ichihashi, 1993)

จากการศึกษารายงานวิจัยพบว่าเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีด้วยกันหลายวิธี ขึ้นอยู่กับสมบัติของท่อนาโนที่ต้องการ ซึ่งถ้าพิจารณาตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ สามารถแบ่งเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนต่าง ๆ ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิสูงและกลุ่มที่ใช้อุณหภูมิต่ำปานกลาง

ก. กระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง

กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนที่ใช้อุณหภูมิสูงประกอบด้วยเทคนิคการยิงด้วยเลเซอร์ (laser ablation) เทคนิคการใช้แสง (solar method) และเทคนิคการยิงด้วยอิเล็กตรอน (electron arc discharge) กระบวนการเหล่านี้ใช้การยิงแผ่นกราไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1500 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยา ความหนาแน่นของอะตอมทั้งสองชนิดที่เกิดขึ้นนี้เป็นตัวแปรที่สำคัญตัวแปรหนึ่งของการสร้างพันธะของ

คาร์บอนจนได้เป็นท่อนาโน ซึ่งรายละเอียดของกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิสูงสองวิธีหลักที่นิยมใช้กันมีดังต่อไปนี้

1. เทคนิคการยิงด้วยอิเล็กตรอน (electron arc discharge)

เทคนิคนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอร์รีน โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 2000 ถึง 3000 องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อน จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นท่อนาโนที่ขั้วแคโทด ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้นี้อาจเป็นท่อชนิดผนังหลายชั้นหรือผนังชั้นเดียวก็ได้ขึ้นอยู่กับว่าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ (ถ้าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อชนิดผนังชั้นเดียว) วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายถูก แต่ท่อนาโนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปน เช่น อนุภาคของคาร์บอน และซีเ็ก้า ค่อนข้างมาก

2. เทคนิคการยิงด้วยเลเซอร์ (laser ablation)

เทคนิคนี้คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ สมอลลี (Smalley) โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนและอะตอมคาร์บอนที่ร้อนขึ้น และใช้แก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปกวาดเอาท่อนาโนที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บที่ทำจากทองแดงด้านนอกเตาเผา การสังเคราะห์วิธีนี้ดีกว่าการยิงด้วยอิเล็กตรอนตรงที่ให้ท่อนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง

ข. กระบวนการที่ใช้อุณหภูมิปานกลาง

กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนกลุ่มนี้ประกอบด้วยกระบวนการสร้างวัสดุบางจับบนผิววัสดุอื่นทางเคมี หรืออาจเรียกว่าดีโพลีชันทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) แบบต่างๆ ซึ่งเทคนิคเหล่านี้ ใช้การแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแหล่งให้อะตอมคาร์บอน (เช่น แก๊สมีเทน หรือ อะเซทิลีน หรือใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์แทนแก๊สไฮโดรคาร์บอน) บนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น นิกเกิล เหล็ก หรือ โคบอลต์) โดยใช้ความร้อนหรือพลาสมาเข้าช่วย ซึ่งการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอนนี้ใช้อุณหภูมิสูงไม่เกิน 900 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าอุณหภูมิต่ำสูงนัก จึงเรียกกระบวนการเหล่านี้ว่ากระบวนการที่ใช้อุณหภูมิปานกลาง

ข้อดีของกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนที่ใช้อุณหภูมิปานกลาง คือ สามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ง่าย สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนให้เกิดตรงตำแหน่งที่ต้องการได้ และที่สำคัญที่สุดคือ สามารถพัฒนากระบวนการนี้ให้ผลิตท่อนาโนเชิงพาณิชย์ได้

วิธีดีโพลีชันทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) สามารถแบ่งตามวิธีการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนและวิธีการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 5 วิธี คือ ดีโพลีชันทางเคมีด้วยความร้อน (thermal CVD) ดีโพลีชันทางเคมีของพลาสมา (plasma enhanced CVD, PECVD) ดีโพลีชันทางเคมีบนเส้นใยร้อน (hot filament CVD) ดีโพลีชันทางเคมีของเฟสไอ (Vapor phase growth CVD) และดีโพลีชันทางเคมีของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ความดันสูง (high pressure carbon oxide CVD, HiPCo) ซึ่งวิธีที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบันคือ ดีโพลีชันทางเคมีด้วยความร้อน เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งท่อนาโนชนิดผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้น ส่วนวิธีดีโพลีชันทาง

เคมีของพลาสมานั้นสามารถสังเคราะห์ท่อนานโนได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด (ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส) แต่ท่อนานโนที่ได้ส่วนมากจะเป็นชนิดผนังหลายชั้นเท่านั้น ต่อมาวิธีดีโพลีชันทางเคมีบนเส้นใยร้อนมีหลักการเช่นเดียวกันกับดีโพลีชันทางเคมีด้วยความร้อนต่างกันที่วิธีนี้ใช้เส้นใยยาวที่มีอุณหภูมิสูงในการแยกแก๊สออกเท่านั้น ข้อดีของวิธีนี้คือง่ายและค่าใช้จ่ายต่ำ แต่คุณภาพของท่อนานโนที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้ยังมีคุณภาพที่ต่ำอยู่ สุดท้ายวิธีดีโพลีชันทางเคมีของเฟสไอและดีโพลีชันทางเคมีของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ความดันสูง ใช้แก๊สของโลหะ เช่น เฟอร์โรซีน ($\text{Fe}[\text{CO}]_5$) แทนอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสองวิธีนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนานโนที่ละจำนวนมากได้ แต่มีข้อเสียคือควบคุมทิศทางและตำแหน่งของท่อได้ไม่แม่นยำนัก และใช้แก๊สที่มีพิษ เช่น คาร์บอนมอนนอกไซด์ เป็นสารตั้งต้น

ถ้าเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ท่อนานโนที่ใช้อุณหภูมิสูงกับกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำปานกลาง จะเห็นว่าทั้งสองวิธีต่างก็ให้ท่อนานโนที่มีสิ่งเจือปนด้วยกันทั้งคู่ ซึ่งสิ่งเจือปนที่มักพบในท่อนานโนที่สังเคราะห์ได้ คือ โครงสร้างอสัณฐานของคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลือ และอนุภาคระดับนาโนของกราฟไฟต์ เป็นต้น แต่กระบวนการสังเคราะห์ท่อนานโนที่ใช้อุณหภูมิสูงมีข้อดีกว่าตรงที่เป็นวิธีนี้ให้โครงสร้างที่มีคุณภาพสูงกว่ากล่าวคือ ให้ท่อนานโนเพียงประเภทเดียว (เป็นท่อนานโนผนังชั้นเดียว หรือท่อนานโนผนังหลายชั้น 100 เอร์เซ็นต์) และสามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนานโนได้ แต่มีข้อจำกัดตรงที่ไม่สามารถสังเคราะห์ปริมาณมากได้ (ชวงโซติ และ ศุภผล, 2005)

2.4 แก๊สพิษ

แก๊สพิษ (toxic gas) หมายถึง แก๊สที่เมื่อเข้าสู่ร่างกาย โดยการสูดดม โดยการหายใจ หรือทางผิวหนัง อาจเกิดอันตรายต่อสุขภาพและทำให้เสียชีวิตได้ แก๊สพิษแบ่งได้เป็น 6 ประเภท คือ

1. ประเภทที่ทำให้ร่างกายขาดออกซิเจน เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนมอนนอกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์
2. ประเภทที่มีผลต่อระบบประสาทส่วนกลาง เช่น อีเธอร์ ไนโตรเจนมอนนอกไซด์ คลอโรฟอร์ม
3. ประเภทที่ทำให้ระคายเคืองต่อปอด และทำให้ปอดบวมน้ำ เช่น คลอรีน ไนโตรเจนไดออกไซด์ ฟอสจีน
4. ประเภทที่ทำให้ระคายเคืองต่อระบบประสาทรับความรู้สึกเช่น แก๊สน้ำตา ได้แก่ คลอโรซีโตพิโนน และ บรอมเบนซิลไฮยาไนด์ ซึ่งทำให้น้ำตาไหล โดฟนิลคลอโรอาร์ซีนและไดฟีนิลไฮยาโนอาซีน ทำให้เกิดการจาม อะโครลีน ทำให้น้ำตาไหล ระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อดวงตา ผิวหนัง และระบบทางเดินหายใจ ถ้าสูดดมเข้าไปปริมาณมากทำให้เกิดปอดบวมน้ำ (Pulmonary Edema) อาการอาจเกิดภายหลังการสัมผัสได้หลายวัน
5. ประเภทที่สัมผัสผิวหนังทำให้เป็นตุ่มพอง เช่น แก๊สมีสตาร์ด (mustard gas)
6. ประเภทที่ทำให้เกิดพิษอื่นๆ เช่น อาร์ซีน ทำให้เม็ดเลือดแดงแตก โครโทนาลดีไฮด์ในควันบูหรี่เป็นสารก่อมะเร็ง

ปริมาณแก๊สพิษมีผลต่อภาวะมลพิษที่เกิดขึ้นในปัจจุบัน ทั้งนี้ปริมาณแก๊สพิษที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามกิจกรรมต่าง ๆ ที่ก่อให้เกิดมลพิษ โดยพบว่าปริมาณแก๊สพิษจะเกิดจากแหล่งของการใช้เชื้อเพลิงในการคมนาคมขนส่งมากที่สุด รองลงมาคือแหล่งกำเนิดจากอุตสาหกรรมการผลิตต่าง ๆ

และแหล่งกำเนิดจากการทำเกษตรกรรม นอกจากนี้กิจกรรมบางอย่างที่เกิดขึ้นในชีวิตประจำวันยังก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศได้ เช่น แก๊สที่เกิดจากการเผาขยะ แก๊สที่เกิดจากควันทัน หรือ เป็นต้น สิ่งเหล่านี้ล้วนส่งผลให้เกิดมลพิษทางอากาศเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการที่เราจะช่วยลดมลพิษทางอากาศได้คือเราจะต้องช่วยแหล่งกำเนิดมลพิษและต้องช่วยกันกันปลูกต้นไม้เพื่อให้ต้นไม้เป็นปอดที่ช่วยลดมลพิษทางอากาศและสร้างอากาศที่สะอาดกลับคืนสู่โลกของเรา (กลุ่มพิษวิทยาและชีวเคมี สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์สาธารณสุข, 2542)

แก๊สพิษที่ผู้วิจัยเลือกศึกษาการดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนยกตัวอย่างเช่น

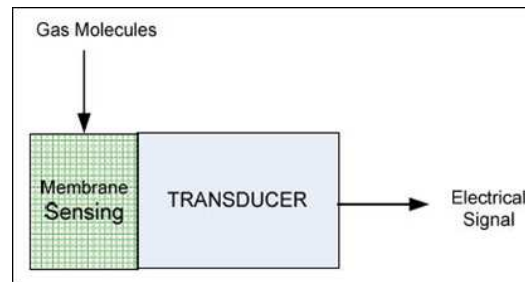
- แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) เป็นแก๊สตามธรรมชาติที่รู้จักกันดี เกิดจากการเผาไหม้ของสารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ประโยชน์ใช้ทำน้ำแข็งแห้ง และใช้ในการสังเคราะห์แสงของพืช แก๊สนี้ถ้ามีมากจนถึงร้อยละ 25-30 ทำให้หายใจซาลง ความดันโลหิตต่ำ ไม้รู้สึกตัว สลบ และอาจถึงตายได้

- แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ (hydrogen cyanide) หรือกรดไฮโดรไซยานิก (hydrocyanic acid) เป็นแก๊สพิษที่อันตรายร้ายแรง ไม่มีสี แต่มีกลิ่น แหล่งกำเนิดและความเป็นพิษ มีอยู่ตามธรรมชาติ ในผลและเมล็ดของพืชหลายชนิด เช่น ลูกท้อ แอลมอนด์ หัวมันสำปะหลัง เป็นต้น นอกจากนี้ยังเป็นสารที่สังเคราะห์ได้ ที่ใช้ในโรงงานทำสี เหมืองทอง การชุบทอง และ การถ่ายภาพ ตลอดจนการใช้ในทางมิชอบ ในรูปสารประกอบเกลือไซยาไนด์ ซึ่งละลายน้ำได้ดี สารประกอบไซยาไนด์ ทำปฏิกิริยากับกรดเกิดแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์ เมื่อหายใจเข้าสู่ร่างกาย ทำให้หมดสติ ชัก และตายได้รวดเร็วภายในเวลา 5 นาที ถ้าได้รับในปริมาณเล็กน้อย ทำให้มีเหงื่อ หายใจเร็ว อาเจียน หน้าแดง ปวดศีรษะ ชีพจรเต้นเร็ว และหมดสติ

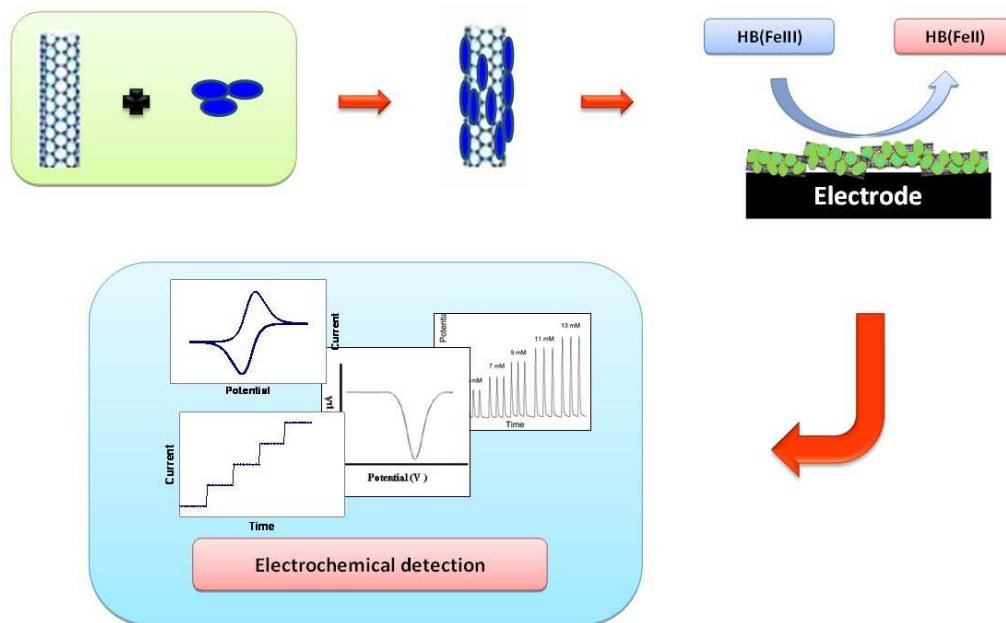
- แก๊สแอมโมเนีย เป็นแก๊สที่รู้จักกันดี ใช้ปริมาณเล็กน้อยสุดดมแก้อาการวิงเวียนเป็นลม แหล่งที่มาและความเป็นพิษ แก๊สแอมโมเนียเป็นผลพลอยได้ในกระบวนการอุตสาหกรรมจากโรงงานเผาถ่าน ฟอกหนัง และโรงงานน้ำตาล เป็นต้น หรือมีในกองขยะ น้ำเน่า สมัยก่อนใช้แก๊สแอมโมเนียทำให้เกิดความเย็นในการทำน้ำแข็ง ถ้าได้รับแอมโมเนียปริมาณปานกลางทำให้จาม น้ำตาไหล แสบคอ ไอมีเสมหะ สำลัก หายใจขัด ความดันโลหิตสูง เสียเหงื่อ ถ้าความเข้มข้นสูง หมดสติทันที และถึงตายได้ ไม่มียาแก้พิษเฉพาะ (ศูนย์พิษวิทยารามาธิบดี, 2559)

2.5 ตัวตรวจจับแก๊ส

ตัวตรวจจับแก๊ส (Gas Sensor) เป็นอุปกรณ์จำพวกทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ชนิดหนึ่ง ใช้สำหรับตรวจจับแก๊สพิษและการตรวจจับแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ในยานยนต์ โรงงานอุตสาหกรรม บ้านเรือน ตลอดจนที่ต่าง ๆ แล้วทำการแปลงสัญญาณทางไฟฟ้าตามคุณสมบัติที่ต้องการตรวจสอบ อุปกรณ์ชิ้นนี้มีส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน คือ แผ่นตรวจจับ (Membrane Sensing) ทำหน้าที่ตรวจจับหรือทำปฏิกิริยาทางเคมีกับแก๊สที่ต้องการวัดทรานสดิวเซอร์ ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นกับส่วนตรวจจับเป็นสัญญาณไฟฟ้า ดังภาพที่ 2.4 ทั้งสองส่วนอาจรวมเข้าเป็นตัวเดียวกันได้ และการทำงานของระบบตรวจจับแก๊สแสดงดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.4 ระบบตรวจจับแก๊ส



ภาพที่ 2.5 การทำงานของระบบตรวจจับแก๊ส (<http://www.bioeng.kmutt.ac.th>)

สิริพรรณ นิลไพรัช และคณะ (2554) รายงานว่า ในปัจจุบันได้มีหลายบริษัทคิดค้นและผลิตเครื่องตรวจสอบแก๊สรั่วออกมาจำหน่ายเป็นจำนวนมากเพื่อป้องกันภัยที่อาจจะได้รับในกรณีเกิดการรั่วไหลของแก๊สเกิดขึ้น โดยเครื่องตรวจสอบแก๊สจะออกแบบมาให้ตรวจสอบแก๊สรั่วในรูปของปริมาณความเข้มข้นโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ค่าการนำไฟฟ้า ค่าความต้านทานของเครื่องตรวจวัดแก๊ส โดยถ้าระดับความเข้มข้นของแก๊สที่ตรวจสอบได้มีความเข้มข้นสูงเกินระดับความปลอดภัยที่ตั้งค่าไว้ เครื่องจะส่งสัญญาณเตือนไปยังผู้ใช้งาน อาจจะเป็นในรูปของสัญญาณแสง สัญญาณเสียง

2.5.1 คุณสมบัติของตัวตรวจจับแก๊ส

1. ความไวในการตอบสนอง (sensitivity) : ตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันทีเมื่อแก๊สที่ทำการวัดมาสัมผัสกับตัวตรวจจับ

2. ความไวในการวัด (sensitivity) : ความแตกต่างของปริมาณแก๊ส คุณสมบัติข้อนี้จะมีค่าเฉพาะกรณีแก๊สที่วัดมีปริมาณน้อย ๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น

3. ความจำเพาะ (selectivity) : สามารถแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการวัดกับแก๊สที่ไม่ต้องการวัด เช่น ตัวตรวจจับสำหรับวัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะจำเพาะเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่านั้น

4. ความเสถียร (stability) : ผลในการวัดแก๊สคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็ว เพื่อให้ตัวตรวจวัดสามารถใช้ได้อย่างต่อเนื่อง

5. พิสัยการวัด: ช่วงกว้างของการวัดของตัวตรวจวัดบางตัวสามารถวัดแก๊สปริมาณตั้งแต่ 100 -1,000 ppm แต่บางตัวใช้วัดในช่วง 10 - 50 ppm อย่างไรก็ตามอุปกรณ์ชิ้นนี้ไม่สามารถระบุการตรวจจับแก๊สบางชนิดได้ จึงได้มีการแบ่งตัวตรวจวัดออกเป็นชนิดต่างๆ

2.5.2 ประเภทของตัวตรวจวัดแก๊ส

จำแนกตามวัสดุได้ 2 ประเภท ดังนี้

1. ชนิดเซมิคอนดักเตอร์ (semiconductor type) หลักการทำงาน อาศัยการเปลี่ยนแปลงทางเคมีฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำที่อยู่ในรูปของแก๊สตัวนำ และเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานหรือความเข้มของแก๊สที่ตรวจสอบ

2. ชนิดคอนแทคต์ คอมบัสชั่น (contact combustion type) หลักการทำงาน อาศัยการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ของขดลวดเช่น ทองคำขาว ที่มีการเคลือบสารตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ และเมื่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับแก๊ส ความร้อนของทองคำขาวจะสูงขึ้น ทำให้ความต้านทานเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของแก๊ส

ประเภทของตัวตรวจวัดแก๊ส จำแนกตามการใช้งานได้ 2 ประเภท ดังนี้

1. adsorption gas sensor ในกลุ่มนี้ทำงานโดยวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ใช้เป็นตัวตรวจจับ ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำดูดซับโมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิวสัมผัสทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยทำให้ศักย์ภาพเชิงพื้นที่เกิดการนำไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์จะทำหน้าที่วัดความต้านทานไฟฟ้าเป็นปริมาณความเข้มข้นของแก๊สที่เข้ามาสัมผัส

2. reaction gas sensor ทำการวัดผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อแก๊สที่ต้องการวัดเกิดปฏิกิริยา เช่น ตัวตรวจจับที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้หลักการของกระบวนการเผาไหม้ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนกับความร้อน จึงมีการประยุกต์ใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิเพื่อตรวจวัดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยใช้ออกซิเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Shuk, et al, 2005]

3. selective membrane gas sensor ทำงานโดยใช้ประโยชน์ของ sensing membrane ที่ยอมให้แก๊สบางชนิดเท่านั้นผ่านเข้าไปได้ เช่น ตัวตรวจวัดที่ใช้วัดออกซิเจนจะมีแผ่นเมมเบรนแบบ solid electrolyte ที่ทำมาจาก Ytria-doped zirconia (Y_2O_3 dope ZrO_2) เมื่อมีออกซิเจนซึมผ่านก็จะทำให้วัสดุดังกล่าวเปลี่ยนแปลง จากนั้นจึงวัดการเปลี่ยนแปลงเป็นปริมาณของแก๊ส ส่วนแก๊สชนิดอื่น ๆ ก็จะใช้วัสดุที่ต่างกันออกไป (กลอยใจ กางกรณ, 2551)

2.5.3 ประโยชน์ของการใช้ตัวตรวจจับแก๊ส

1. เพื่อควบคุมโรงงาน เครื่องจักรกล และรถยนต์ ไม่ให้ปล่อยแก๊สเสียและฝุ่นละอองออกมาปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมจนเป็นอันตรายต่อมนุษย์

2. เพื่อควบคุมการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ให้ได้สมบูรณ์ที่สุด ช่วยประหยัดน้ำมันและทำให้เครื่องยนต์มีประสิทธิภาพสูง

3. เพื่อทำหน้าที่เป็นจุกอเล็กทรอนิกส์ช่วยในการวิเคราะห์แก๊สชนิดต่าง ๆ หรือค้นพบหรือให้อยู่ในระดับที่ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์

ตัวตรวจวัดที่ดีควรมีคุณสมบัติดังนี้ มีความรวดเร็วในการตรวจวัด มีอายุการใช้งานยาวนาน มีความจำเพาะต่อแก๊ส สามารถปรับเทียบ (calibrate) ได้วิเคราะห์ผลได้ทันที และด้วยความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี จึงได้มีการนำตัวตรวจวัดแก๊สฝังตัว (embedded Sensor) ลงในเครื่องมือตรวจวัดแก๊สแบบพกพา (portable unit) ที่มีขนาดเล็ก ใช้งานง่ายและสามารถเปลี่ยนตัวตรวจวัดทดแทนได้ ถ้าเกิดการชำรุดเสียหาย หรือหมดอายุการใช้งาน แต่การใช้ตัวตรวจวัดแก๊สมีข้อจำกัดที่ตัวตรวจวัดบางชนิดขาดความจำเพาะต่อแก๊ส เมื่อเกิดอุบัติเหตุและกิจกรรมต่าง ๆ เช่น ไฟไหม้หรือมีการรั่วไหลของแก๊สออกจากขั้นตอนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม ทำให้แก๊สหลายชนิดแพร่ออกสู่บรรยากาศ การวิเคราะห์ชนิดของแก๊สจึงอาจจะมีผิดพลาดได้ส่งผลให้ไม่สามารถวิเคราะห์กลับไปหาต้นเหตุได้ ดังนั้นตัวตรวจวัดที่จะนำมาใช้จึงต้องได้รับการรับรองว่าปรับเทียบมาตรฐานแล้ว หากประเทศไทยมีการพัฒนาการใช้ตัวตรวจวัดแก๊สและวางเครือข่ายอย่างเป็นระบบและมีประสิทธิภาพ จะสามารถควบคุมคุณภาพอากาศและสิ่งแวดล้อมได้ (อัทโนและคณะ, 2553)

2.6 เคมีคำนวณหรือการศึกษาเชิงทฤษฎี

เคมีคำนวณหรือเคมีเชิงคอมพิวเตอร์ (computational chemistry) หรือการศึกษาเชิงทฤษฎี (theoretical study) เป็นวิชาเคมีแขนงหนึ่งที่มีการนำเอาคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงมาใช้ในการศึกษาทางทฤษฎี ซึ่งเป็นการคำนวณโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของโมเลกุลโดยอาศัยหลักการที่ว่าสมบัติที่คำนวณได้นั้นขึ้นกับโครงสร้าง 3 มิติของโมเลกุล การศึกษานี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า แบบจำลองเชิงโมเลกุล (molecular modeling) ผลการคำนวณที่ได้จากการศึกษาทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์นี้ จะใช้ในการอธิบายผลการทดลองในห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นการอธิบายในระดับโมเลกุล รวมถึงการทำนายผลการทดลองที่ไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ผลการคำนวณทางทฤษฎียังใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่ช่วยลดขอบเขตการทดลองในห้องปฏิบัติการ เช่น การสกัดยาจากสมุนไพร อาจจะได้โมเลกุลของสารที่คาดว่าจะเป็นตัวยาจำนวนหลายชนิด หากต้องนำสารทุกชนิดที่สกัดได้ไปทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพว่าสามารถรักษาโรคได้หรือไม่นั้น จะต้องใช้ระยะเวลาและต้นทุนในการทดสอบสูงมาก ดังนั้นหากนำเทคนิคทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์เข้ามาช่วยในการคัดสรรเฉพาะสารที่คาดว่าจะเป็นตัวยาจริงๆ จะสามารถลดจำนวนสารที่เหลือไม่ก่ชนิดที่จะนำไปทดสอบฤทธิ์ทางชีวภาพต่อไปได้ อย่างไรก็ตาม การศึกษาทางเคมีเชิงคอมพิวเตอร์หรือแบบจำลองโมเลกุลนี้ไม่สามารถทดแทนการศึกษาในห้องปฏิบัติการได้

2.6.1 วิธีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics, QM)

เป็นวิธีคำนวณภายใต้ทฤษฎีควอนตัม แบ่งได้ 2 วิธี คือ วิธีเซมิ-เอมไพริคัล (Semi-empirical) และวิธีแอบ อินิซิโอ (*ab initio*)

ก. วิธีเซมิ-เอมไพริคัล

เป็นวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมที่อาศัยข้อมูลจากการทดลอง การคำนวณด้วยวิธีนี้มีหลายวิธีซึ่งแตกต่างกันที่การประมาณค่าอินทิกรัล เช่น

- complete neglect of differential overlap (CNDO)
- modified intermediate neglect of differential overlap (MINDO)
- modified neglect of diatomic differential overlap (MNDO)
- Austin model 1 (AM1)

ในทางปฏิบัติการคำนวณอินทิกรัลใช้เวลานานมาก ซึ่งในกรณีที่โมเลกุลมีขนาดใหญ่มาก การคำนวณดังกล่าวก็เป็นไปไม่ได้ (เข้าเกินไปสำหรับจะนำผลมาใช้) จึงจำเป็นต้องประมาณค่าอินทิกรัลแทนการคำนวณโดยตรงจริงๆ การประมาณทำได้โดยนำผลการทดลอง เช่น ศักย์ไฟฟ้าไอออไนเซชัน (ionization potential; IP) พลังงานสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity; EA) มาใช้แทนค่าอินทิกรัล ใช้สมมาตรของโมเลกุลและข้อสมมุติฐาน เช่น อะตอมในโมเลกุลที่ไม่ติดกันจะไม่ซ้อนเหลื่อมกัน (zero differential overlap; ZDO) เพื่อลดการคำนวณอินทิกรัลลง ดังนั้นจำนวนอินทิกรัลที่ต้องคำนวณจึงเหลือน้อยมากสามารถทำให้ประยุกต์กับโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ วิธีที่ใช้การประมาณพลังงานดังกล่าวเรียกว่า “วิธีเคมี-เอมพิริคัล” (แต่ถ้าหากคำนวณค่าอินทิกรัลโดยตรงไม่มีการประมาณก็จะเรียกว่า “วิธีแอบอินซิโอ”)

วิธีเคมี-เอมพิริคัล มีการออกแบบเพื่อใช้อธิบายระบบที่แตกต่างกัน บางวิธีออกแบบสำหรับอธิบายสเปกตรัม (โดยการ fit กับข้อมูลทางสเปกโทรสโคปี) จึงนำมาใช้อธิบาย หรือพยากรณ์สเปกตรัมได้ดี แต่อาจอธิบายเกี่ยวกับพลังงานและโครงสร้างไม่ค่อยดี และถ้าสิ่งที่สนใจห่างไกล จากข้อมูลทางการทดลองที่นำมาใช้ fit มาก การคำนวณด้วยวิธีเคมี-เอมพิริคัลก็จะเป็นผลที่ไม่ดี ดังนั้นการเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมสำหรับงานที่ต้องการศึกษาจึงมีความสำคัญมากวิธี AM1 และ PM3 เป็นวิธีที่พัฒนาหลังสุดจึงมีความน่าเชื่อถือสูงกว่าวิธีอื่นๆ

ข. วิธีแอบอินซิโอ

เป็นวิธีการคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้จากการแก้สมการ Schrödinger นับเป็นวิธีที่ให้ความแม่นยำสูงแต่ก็ใช้เวลาในการคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันลึกลับความหนาแน่น (density functional theory, DFT) ในการคำนวณหาโครงสร้างของสารและพลังงานของสารประกอบเพราะเป็นวิธีที่มาตรฐานใช้กันอยู่ทั่วไป และให้ผลการคำนวณที่ค่อนข้างดีมาก ซึ่งจะแตกต่างจากวิธีเคมีเอมพิริคัลคือไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลอง

ในกลศาสตร์ควอนตัม พลังงานและสมบัติต่าง ๆ ของโมเลกุลสามารถหาได้จากสมการ Schrödinger ดังนี้

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

โดย H คือ ตัวปฏิบัติการแฮมิลโทเนียน

E คือ พลังงาน

Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่นซึ่งเก็บข้อมูลทั้งหมดของโมเลกุลไว้

ดังนั้นการได้ฟังก์ชันคลื่นจึงมีความสำคัญที่สุดในกลศาสตร์ควอนตัมและฟังก์ชันคลื่นจริง (exact wavefunction) ก็ได้จากการแก้สมการ Schrödinger เท่านั้น แต่ทว่าสมการ Schrödinger ที่คำนึงถึงแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งรวมทั้งระบบโมเลกุลไม่สามารถหาคำตอบได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถหาฟังก์ชันคลื่นจริงได้ อย่างไรก็ตามกลศาสตร์ควอนตัมบอกว่าเราสามารถหาสมบัติและพลังงานของฟังก์ชันคลื่นที่ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นจริงได้จาก

$$E' = \int \Psi_{\text{trial}}^* H \Psi_{\text{trial}} d\mathbf{T} / \int \Psi_{\text{trial}}^* \Psi_{\text{trial}} d\mathbf{T} \quad (2.2)$$

โดย E คือ พลังงานประเมิน (expectation energy) ซึ่งจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ พลังงานจริง (exact energy) เสมอ ($E' \geq E$) และ Ψ_{trial} คือ ฟังก์ชันคลื่นจำลอง (trial wavefunction) ซึ่งจะเข้าใกล้ฟังก์ชันคลื่นจริง (exact wavefunction) เมื่อพลังงานประเมินเข้าใกล้ พลังงานจริง ดังนั้นแม้ว่าเราจะไม่สามารถหาฟังก์ชันคลื่นจริงและพลังงานจริงก็สามารถเลือก ฟังก์ชันใดๆ เป็นฟังก์ชันคลื่นจำลองและหาพลังงานประเมินได้เสมอ ถ้าหากเราเลือกฟังก์ชันที่อยู่ใน รูปพารามิเตอร์ เช่น ฟังก์ชันคลื่นจำลองจากผลรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัล (linear combination of atomic orbital; LCAO) เราสามารถปรับค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นด้วยเทคนิคทาง คณิตศาสตร์จนค่าพลังงานประเมินมีค่าต่ำที่สุด ซึ่งหมายความว่าฟังก์ชันคลื่นจำลองที่ได้ใกล้เคียงกับ ฟังก์ชันคลื่นจริงมากที่สุดสำหรับชุดพารามิเตอร์นั้น เทคนิคที่กล่าวถึงนี้เรียกว่า เทคนิค Variation ถ้า เลือกสเลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ (slater determinant) หรือ ดีเทอร์มิแนนต์ของผลคูณของออร์บิทัลเชิง โมเลกุลเป็นฟังก์ชันคลื่นจำลองพลังงานประเมินก็สามารถเขียนได้ในรูปสมการอินทิกรัล

$$E = [T] + [V_{ne}] + [V_{ee}] \quad (2.3)$$

โดยที่ $[T]$ เป็น อินทิกรัลของตัวปฏิบัติการพลังงานจลน์ (kinetic operator)

$[V_{ne}]$ เป็น อินทิกรัลของพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน

$[V_{ee}]$ เป็น อินทิกรัลของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอน

ซึ่งถ้าจำแนกอินทิกรัลเหล่านี้ตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องพบว่า 2 เทอมแรกเกี่ยวข้องกับ หนึ่งอิเล็กตรอนเป็น one-electron integral และเทอมสุดท้ายเกี่ยวข้องกับสองอิเล็กตรอนเป็น two-electron integral พลังงานจะแสดงได้ดัง

$$E = [\text{one-e integral}] + [\text{two-e integral}] \quad (2.4)$$

$$= \sum H_a^{\text{core}} + \sum \sum G_{ab} \quad (2.5)$$

โดยที่ H_a^{core} แทน อินทิกรัลแบบหนึ่งอิเล็กตรอนในฐานออร์บิทัลเชิงโมเลกุล a

G_{ab} แทน อินทิกรัลแบบสองอิเล็กตรอนในฐานออร์บิทัลเชิงโมเลกุล a และ b

เมื่อแทนออร์บิทัลเชิงโมเลกุลด้วย LCAO พลังงานก็จะแสดงผลได้ดัง

$$E = \frac{1}{2} \{ \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \text{ core} + \sum \sum D_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma} G_{\mu\nu\lambda\sigma} \} \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{2} \sum D_{\mu\nu} [H_{\mu\nu} \text{ core} + \sum D_{\lambda\sigma} G_{\mu\nu\lambda\sigma}] \quad (2.7)$$

โดยที่ D คือ เมทริกซ์ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (density matrix) ในฐานอะตอมมิกออร์บิทัล H และ G คือ อินทิกรัลแบบหนึ่งและสองอิเล็กตรอนในฐานอะตอมมิกออร์บิทัล

2.6.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

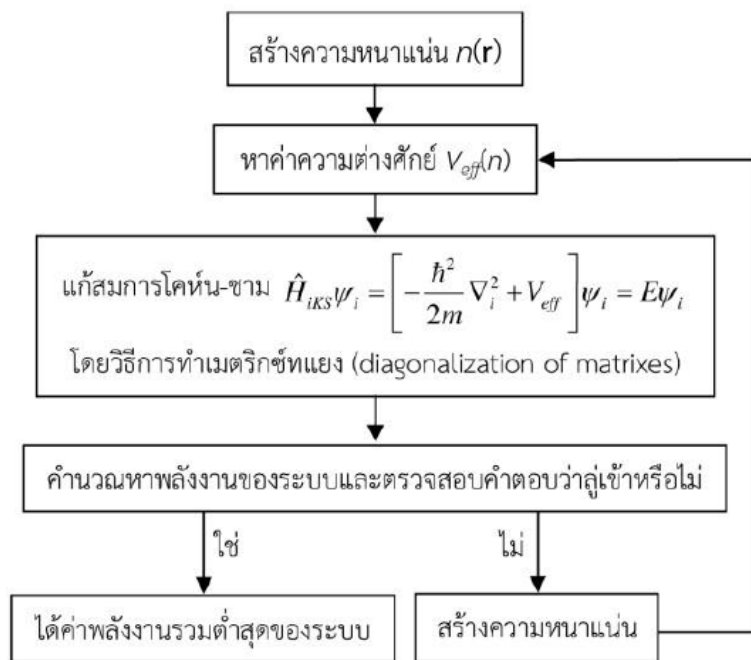
ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อวัดสมบัติของสาร ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) เป็นวิธีที่นิยมใช้ซึ่งเหมาะสมกับการคำนวณหาสมบัติต่างๆ ของโมเลกุล เช่น สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงานหรือสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิซิโอ (*ab initio* method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งก่อน โดยกระบวนการดังกล่าวไม่ได้พึ่งพาหรือนำผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นกระบวนการแบบแอบอินิซิโอจึงเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งในการนำทฤษฎีในระดับอนุภาคมาทำนายสมบัติของสารก่อนใหญ่ได้ หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) (Hohenberg & Kohn, 1964) ซึ่งกล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่างๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และกล่าวว่าจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าวและการใช้วิธีวาริเอชันนัล (variational method) (Sholl & Steckel, 2009; Robert & Weitao, 1994) จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ คือ

$$\hat{H}_{iKS}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i = E\psi_i \quad (2.8)$$

เรียกว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations) โดยที่ \hat{H}_{iKS} คือ ฮามิลโตเนียนของโคห์น-ชาม และ V_{eff} คือ ศักย์ยั้งผล สมการโคห์น-ชามนั้นมีหน้าตาคล้ายคลึงกับสมการชโรดิงเจอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยวก็เพราะว่าเราสามารถเปลี่ยนจากระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ในรูปแบบเดียวกันกับระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างคือผลเฉลยของโอเกนฟังก์ชัน (ψ_i) ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นแต่ถูกเรียกว่าโคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ไม่มีความหมายโดยตรงทางฟิสิกส์ อย่างไรก็ตามความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง r ($n(r)$) สามารถหาได้จากความสัมพัทธ์

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

ค่า i คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุว่า เป็นสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น-ชามออร์บิทัล กระจายในชุดเซต (basis set) (Payne, *et al.*, 1992) ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบที่ศึกษา กระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามทำได้โดยใช้วิธีการวนวงจรดังภาพที่ 2.7 ซึ่งเรียก กระบวนการดังกล่าวว่า “self-consistent” (Kohn & Sham, 1965) เริ่มจากการสุ่มโคห์น-ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ชุดภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เราเลือกใช้ จากสมการที่ (2.9) จะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้น หลังจากได้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะว่า ความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น-ชามก็จะถูกแก้ เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าโอเกนพลังงานและโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่คำนวณหาพลังงานและเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบ ก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง เมื่อนำชุดของโคห์น-ชามออร์บิทัลที่ได้มารวมกันใหม่ก็ จะได้ลักษณะของความหนาแน่นเปลี่ยนไป และก็จะไปเริ่มกระบวนการวนวงจรในขั้นตอนแรกใหม่อีก ครั้งหนึ่ง โดยทำซ้ำจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด (เปลื้องผล, 2557)



ภาพที่ 2.6 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Payne, *et al.*, 1992)

2.6.3 เบซิสเซต ฟังก์ชัน (basis set function)

โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลซึ่งอยู่ในรูปของอะตอมมิกออร์บิทัลที่รวมกันแบบเชิงเส้น มีความถูกต้องมากขึ้นโดยขึ้นอยู่กับการขึ้นอยู่กันกับชนิดและจำนวนของเบซิสฟังก์ชันในการรวมกันเชิงเส้นตรงนั้น อะตอมมิกเบซิสฟังก์ชันที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางมี 2 ชนิด คืออะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์ (Slater-type atomic orbital; STO) แทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สมเหตุสมผล ซึ่งใช้ค่ามาตรฐานที่แนะนำโดยสเลเตอร์ แต่ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในงานเชิงตัวเลข และอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน (Gaussian-type atomic function; GTO)

Boys (Boys, 1950) เป็นผู้แนะนำ “เกาส์เซียน ฟังก์ชัน” ในการคำนวณ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล แต่ให้ผลที่ไม่เท่าอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์ เพราะว่าไม่มี cusp ที่นิวเคลียสดังนั้นจึงแทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่คาร์คมีน้อยๆ ได้ไม่ดี เพื่อให้ได้การแทนอะตอมมิกออร์บิทัลได้ถูกต้อง ควรใช้ผลรวมเชิงเส้นของหลายๆ เกาส์เซียน เพราะฉะนั้นการคำนวณ LC-GTO SCF MO จึงเกี่ยวข้องกับการหาค่าอินทิกรัลมากกว่าการคำนวณของ LC-STO SCF MO เนื่องจากจำนวนของ 2 อิเล็กตรอนอินทิกรัลที่มีสามและสี่ศูนย์กลางลดลงเหลือเป็นอินทิกรัลของสองศูนย์กลาง ในการใช้อะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ซึ่งใช้ในการรวมกันแบบเชิงเส้น เช่น เบซิส ฟังก์ชัน (Φ_μ) อาจขยายให้อยู่ในรูปเกาส์เซียนชนิด s

$$\Phi_\mu = \sum d_{\mu s} g_s \quad (2.10)$$

ในที่นี้สัมประสิทธิ์ $d_{\mu s}$ เป็นค่าแน่นอน เบซิสฟังก์ชันแบบนี้เรียกว่าคอนแทรกเทดเกาส์เซียน (contracted Gaussians) และแต่ละ g_s เรียกว่า ปริมิทีฟเกาส์เซียน (primitive gaussians)

เพื่อความสะดวกในการคำนวณจึงนิยมใช้เกาส์เซียนเบซิสฟังก์ชัน ($g(r)$) อาจเลือกใช้แบบคอนแทรกเทดหรืออันคอนแทรกเทดเกาส์เซียน (uncontracted gaussians) ก็ได้ การใช้เบซิสฟังก์ชันในการคำนวณโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลนั้นใช้ได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

ก. มินิมอลเบซิสเซต (minimal basis sets) เป็นระดับที่ง่ายสุดของทฤษฎีแออบอินิซิโอ โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ใช้มินิมอลเบซิสเซตที่มีจำนวนเบซิสฟังก์ชันเท่ากับจำนวนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สถานะพื้น นั่นคือรวมออร์บิทัลของทั้งเซลล์ในและเวเลนซ์เซลล์ 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 3 เบซิสฟังก์ชัน (2 ฟังก์ชันชนิด s และ 1 ฟังก์ชันชนิด p)

มินิมอลเบซิสเซต ที่ใช้กันเรียกว่า STO-KG คือ ประกอบด้วยอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์ในทอมของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ($g(r)$)K ตัวอย่างของเบซิสเซตประเภทนี้ เช่น STO-3G คือ ใช้ 3 ฟังก์ชันของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ในการแทน 1 ฟังก์ชันของอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเตอร์

ข. 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 อีกประการหนึ่งคือมินิมอลซิลเซตใช้เกาส์เซียนเอกซ์โพเนนส์ที่แน่นอนซึ่งมีสามารถขยายและหดในสภาวะแวดล้อมของโมเลกุลที่ต่างกันเพราะว่ามินิมอลเบซิสเซตมีวาเลนซ์ฟังก์ชันกึ่งหนึ่งสำหรับสมมาตรแต่ละชนิด ส่วนเอกซ์เทนเดดเบซิสเซตจะมีจำนวนเบซิสฟังก์ชันมากกว่าอะตอมมิกออร์บิทัล เพื่อให้ให้ออร์บิทัลของโมเลกุลมีความยืดหยุ่นสามารถปรับขนาดได้เช่น H มี 1s ออร์บิทัล ใช้ 2 ฟังก์ชันชนิด s, C จะมีออร์บิทัล 1s, 2s และ 2p ใช้ 2 ฟังก์ชันชนิด s ออร์บิทัลและ 2 ฟังก์ชันกึ่งหนึ่งชนิด p ออร์บิทัล

- 6-21G และ 3-21G สปลิท-วาเลนซ์เบซิสเซต (split-valence basis sets) กรณี 6-21G กำหนดสำหรับแถวที่สองของตารางธาตุ และ 3-21G กำหนดสำหรับแถวที่สามของตารางธาตุใช้ 2 เบซิสฟังก์ชัน สำหรับแต่ละวาเลนซ์อะตอมมิกออร์บิทัลใน 6-21G เบซิสเซตนั้น แต่ละอะตอมมิกออร์บิทัลใน 6-21G เบซิสเซตนั้น แต่ละอะตอมมิกออร์บิทัลซึ่งเป็นเซลล์ในแทนด้วยฟังก์ชันเดียว และเขียนในเทอมของเกาส์เซียนสเฟียร์มีที่ 6 เทอม ดังนี้

$$\Phi_{nl}(r) = \sum_{k=1}^K g_l(\alpha_{n,k}, r) \quad (2.11)$$

ในการทำงานเดียวกันสำหรับ 3-21G เบซิสเซตนั้น K=3

- 4-31G และ 6-31G สปลิท-วาเลนซ์เบซิสเซต ซึ่งในขณะนี้เบซิสเซต ซึ่งนิยมใช้แทน 3-21G และ 4-31G ซึ่งได้กำหนดไว้สำหรับธาตุแถวแรกของตารางธาตุ รวมทั้งธาตุแถวที่สองคือ ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และคลอรีน 4-31G ใช้ 4 เกาส์เซียนฟังก์ชัน สำหรับออร์บิทัลของเซลล์ใน (K = 4) และใช้ 3 เกาส์เซียนและ 1 เกาส์เซียนฟังก์ชัน สำหรับ 2 วาเลนซ์เซลล์ ฟังก์ชันที่ใกล้เคียงกับ 4-31G และ 6-31G เบซิสเซต ซึ่งประกอบด้วย 6 เกาส์เซียน ในรูปรวมกันแบบเชิงเส้นสำหรับเซลล์ใน (K = 6) 3 เกาส์เซียนฟังก์ชันสำหรับ 2 วาเลนซ์เซลล์ เพื่อความสะดวกในการคำนวณ มักใช้สปลิท-วาเลนซ์เบซิสเซต ในระดับ 3-21G มากกว่า 4-21G หรือ 6-21G สำหรับ 6-21G พบว่าที่มีความสำคัญมากในการใช้เป็นจุดเริ่มต้นในการสร้าง 6-31G* และ 6-31G* โพลาริเซชันเบซิสเซต

ค. โพลาริเซชันเบซิสเซต (polarization basis sets) จะเติมฟังก์ชันที่มีเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum quantum number) ที่สูงกว่าชั้นนอกสุดหนึ่งค่าเรียกว่า โพลาริเซชันฟังก์ชัน (polarized function) บนเอกซ์เทนเดดเบซิส เช่น H มีการเติมฟังก์ชันชนิด p, C มีการเติมฟังก์ชันชนิด d การเติมโพลาริเซชันฟังก์ชันแสดงโดยเครื่องหมาย "*" หรือ "***" ตรงท้ายชื่อเบซิสเซต เช่น 6-31G และ 6-31G** โดย "*" หมายถึง โพลาริเซชันเฉพาะอะตอมหนัก ส่วน "***" หมายถึง โพลาริเซชันทั้งอะตอมหนักและไฮโดรเจน

โพลาริเซชันเบซิสเซตที่ง่ายที่สุด คือ เบซิสเซต ที่เสนอโดย Hariharan และ Pople (Hariharan & Pople, 1972) สำหรับธาตุแถวแรกและธาตุแถวที่สอง คือ 6-31G* ซึ่งทำได้โดยการเติม d-Gaussians-primitive 1 ชุด ใน สปลิท-วาเลนซ์ 6-31G เบซิสเซตของแต่ละอะตอม (ที่ไม่ใช่ไฮโดรเจน) ค่าเอกซ์โพเนนตโพลาริเซชันของ s-ออร์บิทัลของไฮโดรเจนและฮีเลียมอะตอม 6-31G** ยกเว้นว่ามีการเติมแก๊สเซียน p - ฟังก์ชัน 1 ชุดสำหรับไฮโดรเจนและฮีเลียมอะตอม

ง) 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)

2.7 สมบัติของโมเลกุล

2.7.1 สมบัติทางโครงสร้างและพลังงาน (geometric and energetic properties)

โครงสร้างโมเลกุล หมายถึง โครงสร้างทางเรขาคณิตของโมเลกุล (geometrical structure) ในการคำนวณทางโครงสร้างเรขาคณิตของโมเลกุลจะให้ผลลัพธ์เป็นภาพโครงสร้างที่ประกอบด้วย ความยาวพันธะ (bond length) มุมระหว่างพันธะ (bond angle) และมุมไดฮีดรอน (dihedron angle)

พลังงานโมเลกุล (molecular energy) หมายถึงพลังงานรวมของโมเลกุล (total energy) ที่เป็นผลรวมของพลังงานที่เกิดจากแรงผลักระหว่างนิวเคลียส (nucleus) แรงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนและแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานรวมของโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากโครงสร้างโมเลกุล ในการคำนวณพลังงานโมเลกุลจะคำนวณไปพร้อมกับโครงสร้างโมเลกุล และพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเสถียรจะมีค่าเป็นลบเสมอ และโมเลกุลชนิดเดียวกันพลังงานรวมที่มีค่าต่ำสุดย่อมเสถียรกว่าพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีค่าสูงสุด ดังนั้นโครงสร้างที่คำนวณได้จะเรียกว่า “โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม” ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดในธรรมชาติ โดยโมเลกุลชนิดเดียวกันอาจมีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าหนึ่งโครงสร้างเรียกว่า โครงภาพ หรือ ไอโซเมอร์

2.7.2 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic theory)

ก. ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ แลบพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (chemical index)

ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (E_{HOMO}) ระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (E_{LUMO}) แลบพลังงาน (E_{gap}) โดยแลบพลังงานสามารถหาได้จากผลต่างของพลังงาน HOMO และ LUMO ดังสมการ

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.12)$$

2.7.3 ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (chemical hardness value)

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ ได้แก่ ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (chemical hardness) ค่าอิเล็กโตรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (electronic chemical potential) และค่ามัลลิแกนอิเล็กโตรเนกาติวิตี (mulliken electronegativity) ค่าต่างๆ เหล่านี้สามารถคำนวณหาได้จากพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO, E_{LUMO}) และพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ highest occupied molecular orbital (HOMO, E_{HOMO}) ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยวิชาเคมีควอนตัม

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (η) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยผลต่างผลต่างของพลังงาน LUMO และ HOMO ดังสมการที่

$$\eta = (\Delta E_{HOMO-LUMO})/2 \quad (2.13)$$

2.7.4 ค่าอิเล็กโตรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (electronic componential value)

ค่าอิเล็กโตรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (μ) คำนวณได้โดยนำพลังงาน LUMO และพลังงาน HOMO มาแทนในสมการ

$$\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \quad (2.14)$$

2.7.5 ค่ามัลลิแกนอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Milliken electronegativity)

ค่ามัลลิแกนอิเล็กโตรเนกาติวิตี (χ) คำนวณได้จากสมการ

$$\chi = -(E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \quad (2.15)$$

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ทั้ง 3 ชนิด คำนวณจากสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความเสถียรทางโครงสร้างของโมเลกุลได้

2.7.6 ความหนาแน่นสถานะ (density of state)

ความหนาแน่นสถานะ (density of state, DOS) ว่าด้วยจำนวนความหนาแน่นสภาวะนั้นคือ เนื้อที่ที่พื้นผิวประมาณสภาวะที่เปลี่ยนไปต่อพลังงาน หากด้วยหนึ่งสภาวะ (เนื้อที่ในหนึ่งสภาวะ) มันก็คือจำนวนสภาวะนั่นเอง สำหรับระดับพลังงาน Fermi level หาได้จากพล็อตพื้นผิวนี้ใน reciprocal space สามมิติ เราจะได้เป็นพื้นผิวขึ้นมา เรียกว่า Fermi surface สำหรับการนำไฟฟ้านั้น ยกตัวอย่างเช่นหาก อิเล็กตรอนเติม state บน Fermi surface เติมแถบพลังงานพอดี อิเล็กตรอนก็ไม่มีสภาวะเหลือพอจะนำไฟฟ้าได้ อันนี้เป็นหลักการของฉนวน ส่วนโลหะอัลคาไลน์อิเล็กตรอนเติม Fermi surface ไม่เต็มถึงแถบพลังงานคือเติมไม่ถึง BZ (Brillian zone) นั่นเป็นสาเหตุที่มันเหลือสภาวะไว้นำไฟฟ้าได้

นอกจากนี้หลักการนำไฟฟ้าของโลหะทรานซิชัน และพวกโลหะหมู่สอง พบว่า Fermi sphere ให้หลักการการนำไฟฟ้าของธาตุทรานซิชันหลายๆ ตัวรวมถึงพวก Semimetal ไว้ว่า Fermi

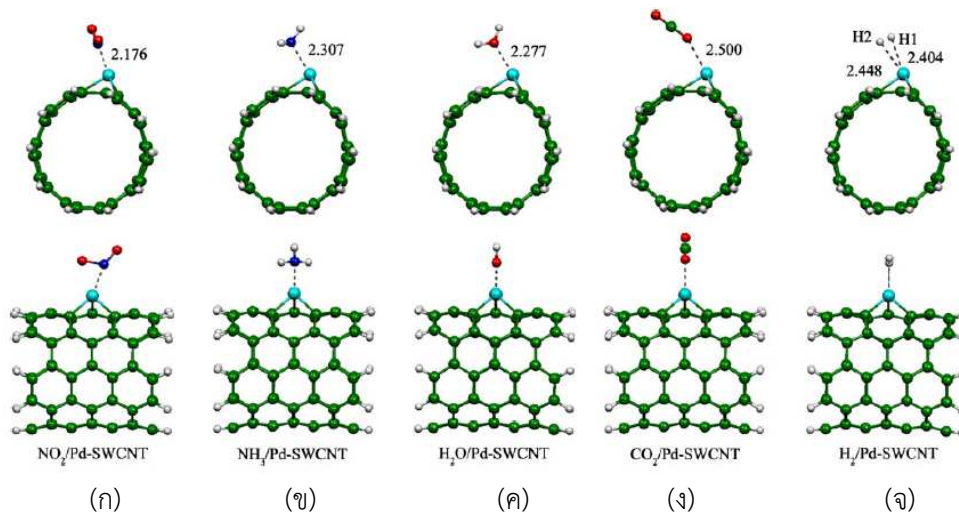
surface จะคอดลง (neck) และ Fermi surface ก็ไม่สามารถมีพื้นที่อยู่แต่ภายใน 1st brillian zone อยู่แล้ว มันจึงขยายไปถึง 2nd BZ (บางสารประกอบ มันขยายถึง 3rd BZ) ณ จุดที่พื้นผิว fermi ติดกับ BZ มันก็บอกถึงแถบพลังงาน (band gap) อยู่แล้ว ฉะนั้น การที่มันขยายไปถึง 2nd BZ บ่งบอกถึง ว่า อิเล็กตรอนบางส่วนได้ขยายไปอยู่ใน อีกแถบพลังงานนั้นหมายถึงแถบพลังงานของบางออร์บิทัลเกิดการซ้อนทับ (overlap) ฉะนั้น หากแถบพลังงานแคบพอจะได้สมบัติที่ใกล้เคียงกับโลหะ แต่หากแถบพลังงานกว้างมากซ้อนทับของมันจะน้อยและมันจะนำไฟฟ้าไม่ได้

ความซับซ้อนของแถบพลังงาน (band energy) ของวัสดุนั้นๆ มีส่วนสำคัญในการคำนวณและวิจัย ซึ่งส่วนใหญ่งานวิจัยเหล่านี้ จะนำไปสู่ความเข้าใจทางด้านการนำไฟฟ้าของวัสดุนั้นๆ มากขึ้น เพื่อที่จะเอาชนะขีดจำกัดในการออกแบบทางวิศวกรรมต่างๆ (เช่น พังค์ใหม่ๆ การลดขนาด การเพิ่มประสิทธิภาพ) และการออกแบบทางวิศวกรรมเหล่านี้ จะนำไปสู่ผลกำไรมหาศาลของผู้ผลิตนั้นเป็นเหตุผลว่าทำไมจึงมีการทุ่มงบประมาณเพื่องานวิจัยจากหลายบริษัทในตลาด

สิ่งที่เป็นตัวกำหนดความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้า (conductor) สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semi-conductor) หรือฉนวน (insulator) คือ ลักษณะช่องว่างของแถบพลังงาน ซึ่งมักใช้ในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ การคำนวณความหนาแน่นสถานะสามารถบอกแถบพลังงานของสารได้ด้วย

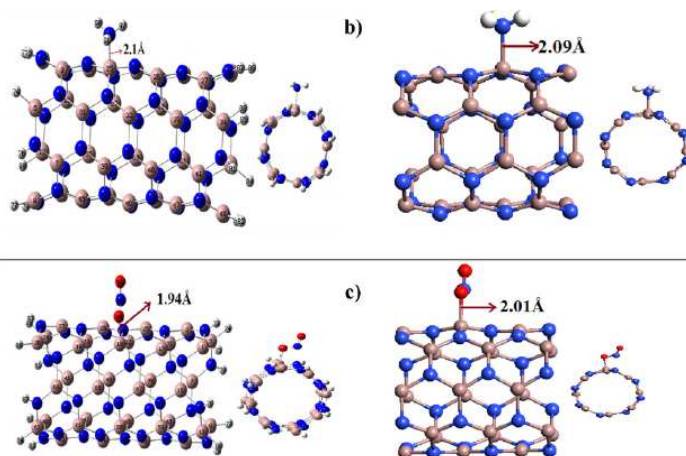
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (related works)

ในปี ค.ศ. 2012 ผู้วิจัยและคณะ ได้ตีพิมพ์งานวิจัยในวารสาร Journal of Molecular Modeling เรื่องการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียม และ ออสเมียม (ภาพที่ 2.7) พบว่าการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียมและออสเมียมจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนดูดซับแก๊สทั้ง 5 ชนิดได้ดียิ่งขึ้น โดยการเติมอะตอมออสเมียมจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนดูดซับแก๊สได้ดีกว่าแพลลาเดียมและสังกะสี ตามลำดับ เมื่อมีการดูดซับแก๊สจะทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุจากแก๊ส แอมโมเนีย น้ำ คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนไปยังท่อนาโนคาร์บอนและเกิดการถ่ายโอนประจุจากท่อนาโนคาร์บอนไปยังแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ โดยการถ่ายโอนประจุระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและแก๊สจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีการเติมอะตอมสังกะสี แพลลาเดียมและออสเมียม (Tabtimsai, *et al.*, 2012)



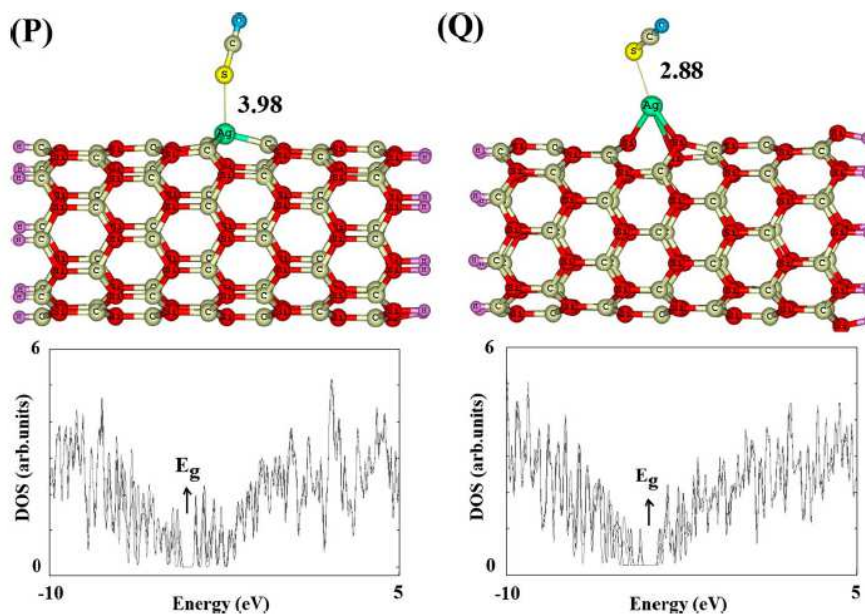
ภาพที่ 2.7 การดูดซับแก๊ส (ก) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (ข) แอมโมเนีย (ค) น้ำ (ง) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (จ) ไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมแพลลาเดียม (Tabtimsai, *et al.*, 2012)

ในปี ค.ศ. 2016 Shahzad Khan และ Anurag Srivastava (2016) ได้รายงานการศึกษาการวิจัยในหัวข้อการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนียบนท่อนาโนกลเลียมไนทรีดโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น จากการศึกษาพบว่าเกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนียบนท่อนาโนกลเลียมแบบกายภาพ การศึกษาประจุมูลลิเกน (Mulliken charge) ประจุเอ็นบีโอ (NBO charge) และความหนาแน่นของสถานะ (Density of state) พบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุระหว่างแก๊สและท่อ นอกจากนี้การศึกษาความไวของท่อนาโนกลเลียมที่มีต่อแก๊สยังชี้ชัดให้เห็นถึงการเพิ่มและลดลงของความสามารถในการนำไฟฟ้าของท่ออย่างชัดเจน โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนียบนท่อนาโนกลเลียมไนทรีดแสดงดังภาพที่ 2.8



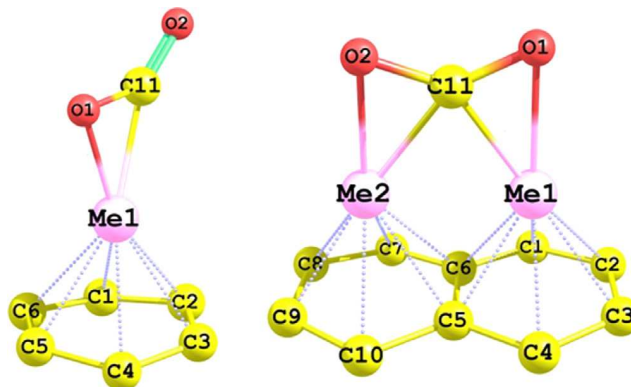
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์และแอมโมเนียบนท่อนาโนกลเลียมไนทรีด (Shahzad Khan & Anurag Srivastava, 2016)

ในปี ค.ศ. 2015 Peyghan และคณะ (2014) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) บนท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น รวมถึงการศึกษาผลของการเติมอะตอมซิลเวอร์บนตำแหน่งคาร์บอนและซิลิกอนบนท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีต่อการดูดซับแก๊สด้วยการศึกษาพบว่า การเติมอะตอมซิลเวอร์บนตำแหน่งคาร์บอนจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนิล ในขณะที่การเติมอะตอมซิลเวอร์ตรงตำแหน่งซิลิกอนจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับคาร์บอนิลลดลง โดยผู้วิจัยได้สรุปว่าการท่อนาโนซิลิกอนที่มีการเติมอะตอมอะตอมซิลเวอร์ตรงตำแหน่งคาร์บอนจะสามารถพัฒนาเป็นตัวตรวจจับแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ได้ โครงสร้างของการดูดซับแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์บนท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์และสถานะความหนาแน่นแสดงดังภาพที่ 2.9



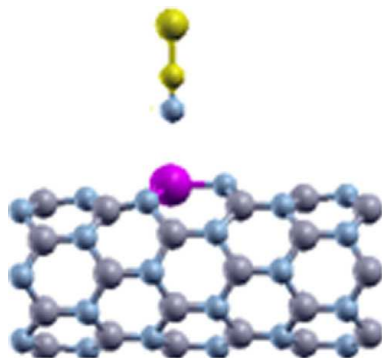
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของการดูดซับแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์บนท่อนาโนซิลิกอนคาร์ไบด์และสถานะความหนาแน่น (Peyghan, et al., 2015)

ในปี ค.ศ. 2017 Nguyen และคณะ (2017) ได้รายงานการวิจัยเรื่องการศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมเหล็ก นิกเกิลและโคบอลต์ พบว่าการเติมโลหะทั้งสามชนิดจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนได นอกจากนี้ยังพบว่าถ้าเพิ่มอะตอมของโลหะที่เติมเป็น 2 อะตอม แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนได้ดีเช่นกัน การเติมอะตอมนิกเกิลบนท่อนาโนคาร์บอนสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าการเติมอะตอมเหล็กและโคบอลต์ ตามลำดับ แบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ 1 และ 2 อะตอม แสดงดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 แบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ 1 และ 2 อะตอม (Nguyen, *et al.*, 2017)

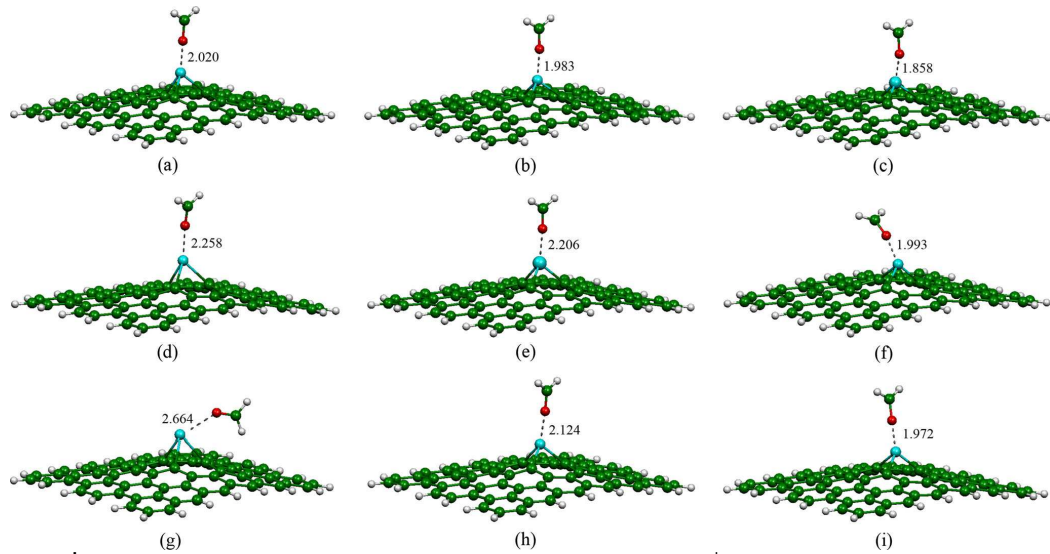
ปี ค.ศ. 2018 Movlarooy และ Fadradi (2018) ได้รายงานการศึกษาการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์ (CNCl) บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์แบบปกติและแบบที่มีการเติมอะลูมิเนียมและแกลเลียมด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ก่อนและหลังดูดซับแก๊ส คำนวณพลังงานการดูดซับ ระยะการดูดซับและการถ่ายโอนประจุ พบว่าท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะลูมิเนียมและแกลเลียมตรงตำแหน่งไนโตรเจนจะเกิดการดูดซับได้ดีกว่าการเติมตรงตำแหน่งโบรอน การดูดซับในแนวตั้งฉากกับแกนท่อดีกว่าขนานกับแกนท่อ โดยระยะดูดซับจะอยู่ในช่วง 2.0-2.5 อังสตรอม การศึกษาแถบพลังงาน การถ่ายโอนประจุและพลังงานการดูดซับชี้ให้เห็นว่าเป็นกระบวนการดูดซับเป็นแบบทางกายภาพ โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะตอมอะลูมิเนียมแสดงดังภาพที่ 2.11



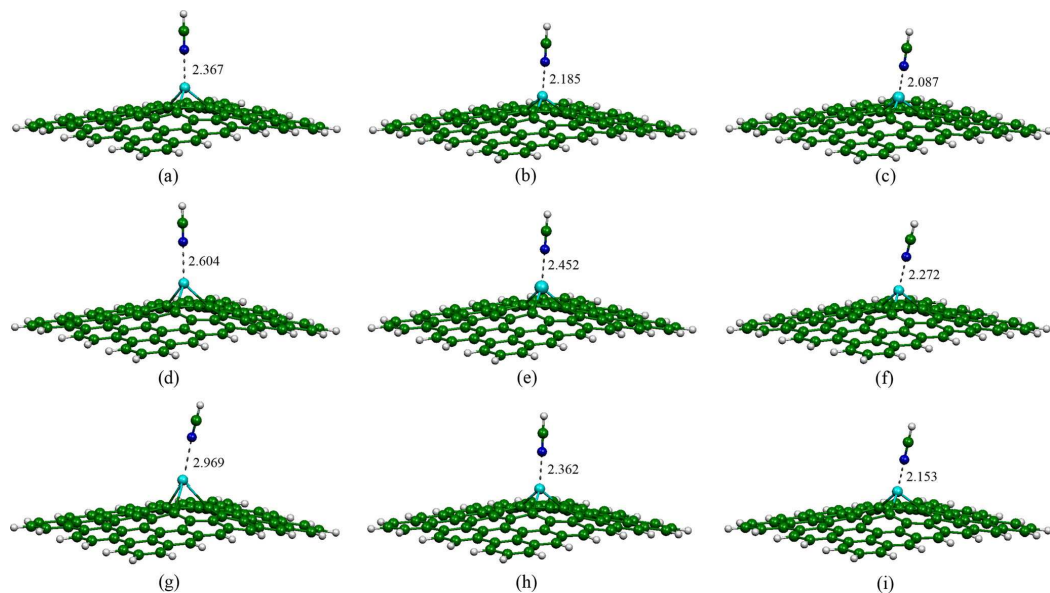
ภาพที่ 2.11 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนโบรอนไนไตรด์ที่มีการเติมอะตอมอะลูมิเนียม (Movlarooy & Fadradi, *et al.*, 2018)

ในปี ค.ศ. 2018 Tabtimsai และคณะ (2018) ได้รายงานการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์และฟอร์มัลดีไฮด์บนแผ่นกราฟีนแบบปกติและแบบที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน โดยศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางพลังงานโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น จากการศึกษาพบว่าเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของแผ่นกราฟีนเกิดการเปลี่ยนแปลง

เล็กน้อยเนื่องจากเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลแก๊ส สมบัติทางพลังงานชี้ให้เห็นว่าเกิดการดูดซับแก๊สทางกายภาพ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติมโลหะแทรนซิชันบนแผ่นกราฟีนอาจจะเพิ่มประสิทธิภาพในการพัฒนาแผ่นกราฟีนสำหรับเป็นวัสดุตรวจจับแก๊สได้ โครงสร้างของการดูดซับฟอร์มัลดีไฮด์และไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นกราฟีนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชันแสดงดังภาพที่ 2.12 และ 2.13



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างของการดูดซับฟอร์มัลดีไฮด์บนแผ่นกราฟีนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (Tabtimsai, *et al.*, 2018)



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของการดูดซับไฮโดรเจนไซยาไนด์บนแผ่นกราฟีนที่มีการเติมโลหะแทรนซิชัน (Tabtimsai, *etal.*, 2018)

จากงานวิจัยที่กล่าวข้างต้นจะพบว่าวัสดุหลายชนิดที่สามารถดูดซับแก๊สที่มีขนาดเล็กได้เป็นอย่างดี ซึ่งความสามารถในการดูดซับแก๊สสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติมอะตอมของโลหะลงไปบนวัสดุนั้นๆ การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับวัสดุเหล่านี้พบว่าทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากมีความเหมาะสมกับอะตอมและขนาดของโครงสร้างที่จะใช้ในการคำนวณ ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่ผู้วิจัยจำนวนมากสนใจที่จะศึกษาความสามารถในการดูดซับและตรวจจับแก๊ส