



รายงานการวิจัย

เรื่อง

การดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะตอมคู่
ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน; การศึกษาเชิงทฤษฎี

Adsorption of nitrogen oxide gases on P/Ni co-doped graphene
nanosheets; A theoretical study

วันดี รักไร่

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

(งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ปีงบประมาณ 2560)



รายงานการวิจัย

เรื่อง

การดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะตอมคู่
ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน; การศึกษาเชิงทฤษฎี

Adsorption of nitrogen oxide gases on P/Ni co-doped graphene
nanosheets; A theoretical study

วันดี รักไร่

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

(งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ปีงบประมาณ 2560)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์อย่างสูงจาก สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม สำหรับทุนอุดหนุนในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บรรจบ วันโน อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความเอื้อเฟื้อในส่วนของซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการทำวิจัย ติดตามความก้าวหน้าและให้ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม ทำให้งานวิจัยฉบับนี้มีความถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ผู้เป็นกำลังใจให้แก่ผู้วิจัยเสมอมา ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่านที่มีส่วนร่วมในการช่วยเหลือทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

วันดี รักไร่

2562

หัวข้อวิจัย	การดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ดัดด้วยอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน; การศึกษาเชิงทฤษฎี
ผู้ดำเนินการวิจัย	ดร.วันดี รักไร่
หน่วยงาน	สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
ปี พ.ศ.	2562

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติทางพลังงานของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) บนแผ่นนาโนแกรฟีน (GNS) แผ่นนาโนแกรฟีนดัดด้วยอะตอมฟอสฟอรัส (P-GNS), อะตอมไนโตรเจน (N-GNS) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN-GNS) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/LanL2DZ ของทฤษฎี ผลการคำนวณสมบัติทางพลังงานแสดงให้เห็นว่าแผ่นนาโนแกรฟีนดัดด้วยอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน มีความสามารถดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนปกติ โดยมีค่าพลังงานการดูดซับที่สูงกว่าและระยะห่างของการดูดซับที่สั้นกว่า โดยพบว่าการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ เป็นผลจากการดัดด้วยอะตอมของธาตุบนแผ่นนาโนแกรฟีน ดังนั้นแผ่นนาโนแกรฟีนดัดด้วยอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับหรือกักเก็บแก๊สเหล่านี้ได้

Research title	Adsorption of nitrogen oxide gases on P/Ni co-doped graphene nanosheets; A theoretical study
Researcher	Dr. Wandee Rakrai
Organization	Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University
Year	2019

ABSTRACT

Structural, electronic and energy properties of nitrogen oxide gases, i.e., nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO₂), and nitrous oxide (N₂O) adsorbed on pristine graphene nanosheet and P-, N-, and PN-doped graphene nanosheet have been investigated using density functional calculation at the B3LYP/LanL2DZ theoretical level. Energy properties indicated that the P-, Ni-, and PN-doped graphene nanosheets had stronger adsorption ability with nitrogen dioxide and nitrous oxide than that of pristine graphene nanosheet with their higher adsorption energy and shorter binding energy. It was found that the adsorption of nitrogen oxide gases cause the atoms doping onto graphene nanosheet. Therefore, P-, Ni-, and PN-doped graphene nanosheets can be applied as gas sensor or storage for these gases.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย.....	4
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 แผ่นนาโนแกรฟีน (Graphene Nanosheet, GNS)	5
2.2 เคมีคำนวณ.....	5
2.2.1 วิธีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics, QM).....	6
2.2.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)	8
2.2.3 เบซีสเซต ฟังก์ชัน (Basis set function).....	9
2.3 โครงสร้างโมเลกุลและพลังงานโมเลกุล (Molecular structure and	
molecular energy).....	11
2.4 พลังงาน HOMO LUMO ค่าผลต่างพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์.....	11
2.4.1 ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness value).....	11
2.4.2 ค่าอิเล็กทรอนิกส์เคมีคอลโพเนนเชียล (Electronic componential	
value).....	12
2.4.3 ค่ามัลลิแกนอิเล็กทรอนิกส์เนกาทีวิตี (Milliken electronegativity).....	12
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	18
3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ.....	18
3.2 โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ.....	18
3.3 แบบจำลองโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษา.....	19
3.4 ขั้นตอนการคำนวณ.....	20

บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	22
4.1 สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN).....	22
4.2 สมบัติทางพลังงานและการถ่ายโอนประจุของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN).....	32
4.3 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN).....	34
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	37
บรรณานุกรม.....	39
ภาคผนวก.....	41
ประวัติผู้วิจัย.....	45

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	<p>ความยาวพันธะ (อังสตรอม, Å), มุมพันธะ (องศา, °) และค่าพลังงานการยึดจับ (kcal/mol) ของแผ่นนาโนแกรฟีน (GNS), แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P), อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	24
4.2	<p>ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (อังสตรอม, Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	26
4.3	<p>ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	28
4.4	<p>ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปไนโตรเจน จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	30
4.5	<p>ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	31
4.6	<p>ค่าพลังงานการดูดซับ (ΔE_{ads}) และการถ่ายโอนประจุบางส่วน (PCT) จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	34
4.7	<p>ค่า E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE_{gap} เคมีคัลฮาร์ดเนสส์ (η), อิเล็กโตรเคมีคัลโพเทนเชียล (μ) และมัลติเพนอิเล็กโตรเนกาติวิตี (χ) จำนวนที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....</p>	36

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	แสดงแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา (a) แผ่นนาโนแกรฟีน (b) แผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส (c) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (d) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัสดูดซับแก๊ส (e) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจน (f) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจนดูดซับแก๊ส (g) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (h) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนดูดซับแก๊ส.....	2
2.1	แผ่นบางแกรฟีนดูดซับโมเลกุลฟอร์มาลดีไฮด์ และ (b) แผ่นบางแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะลูมิเนียมดูดซับโมเลกุลฟอร์มาลดีไฮด์.....	13
2.2	แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปด้วย (a) Fe, (b) Co, (c) Ni, (d) Ru, (e) Rh, (f) Pd, (g) Os, (h) Ir, และ (i) Pt. ระยะเวลาการดูดซับมีหน่วยเป็นองศาตรอม.....	14
2.3(a)	แสดงโครงสร้างแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติดูดซับแก๊ส CO, CO ₂ และ H ₂ O.....	15
2.3(b)	แสดงโครงสร้างแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปอะตอมอะลูมิเนียมดูดซับแก๊ส CO, CO ₂ และ H ₂ O.....	15
2.4	แสดงโครงสร้างของ (I) โมเลกุล O ₃ (a), SO ₂ (b) และ SO ₃ (c) และ (II) สารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุลเหล่านี้กับแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมโบรอน ตามลำดับ.....	16
2.5	โครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมอะลูมิเนียม (c) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมไนโตรเจน และ (d) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมอะลูมิเนียม/ไนโตรเจน.....	17
3.1	แสดงแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา (a) แผ่นนาโนแกรฟีน (b) แผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส (c) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (d) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัสดูดซับแก๊ส (e) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจน (f) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจนดูดซับแก๊ส (g) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (h) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนดูดซับแก๊ส.....	19
4.1	แสดงโครงสร้างที่เสถียรของ (a) GNS, (b) P-GNS, (c) N-GNS และ (d) PN-GNS คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นชิตีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	23
4.2	แสดงโครงสร้างที่เสถียรของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นชิตีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	24

4.3	แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน (a) NO/GNS , (b) NO/GNS , (c) NO_2/GNS , (d) NO_2/GNS , (e) $\text{N}_2\text{O}/\text{GNS}$ และ (f) $\text{N}_2\text{O}/\text{GNS}$, คำนวณด้วยทฤษฎีเด้นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	25
4.4	แสดงค่าประจุนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ คำนวณด้วยทฤษฎีเด้นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	27
4.5	แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส (a) $\text{NO}/\text{P-GNS}$, (b) $\text{NO}_2/\text{P-GNS}$ และ (c) $\text{N}_2\text{O}/\text{P-GNS}$ คำนวณด้วยทฤษฎีเด้นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	28
4.6	แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปไนโตรเจน (a) $\text{NO}/\text{N-GNS}$, (b) $\text{NO}_2/\text{N-GNS}$ และ (c) $\text{N}_2\text{O}/\text{N-GNS}$ คำนวณด้วยทฤษฎีเด้นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	29
4.7	แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (a) $\text{NO}/\text{PN-GNS}$, (b) $\text{NO}_2/\text{PN-GNS}$ และ (c) $\text{N}_2\text{O}/\text{PN-GNS}$ คำนวณด้วยทฤษฎีเด้นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ.....	31

บทที่ 1

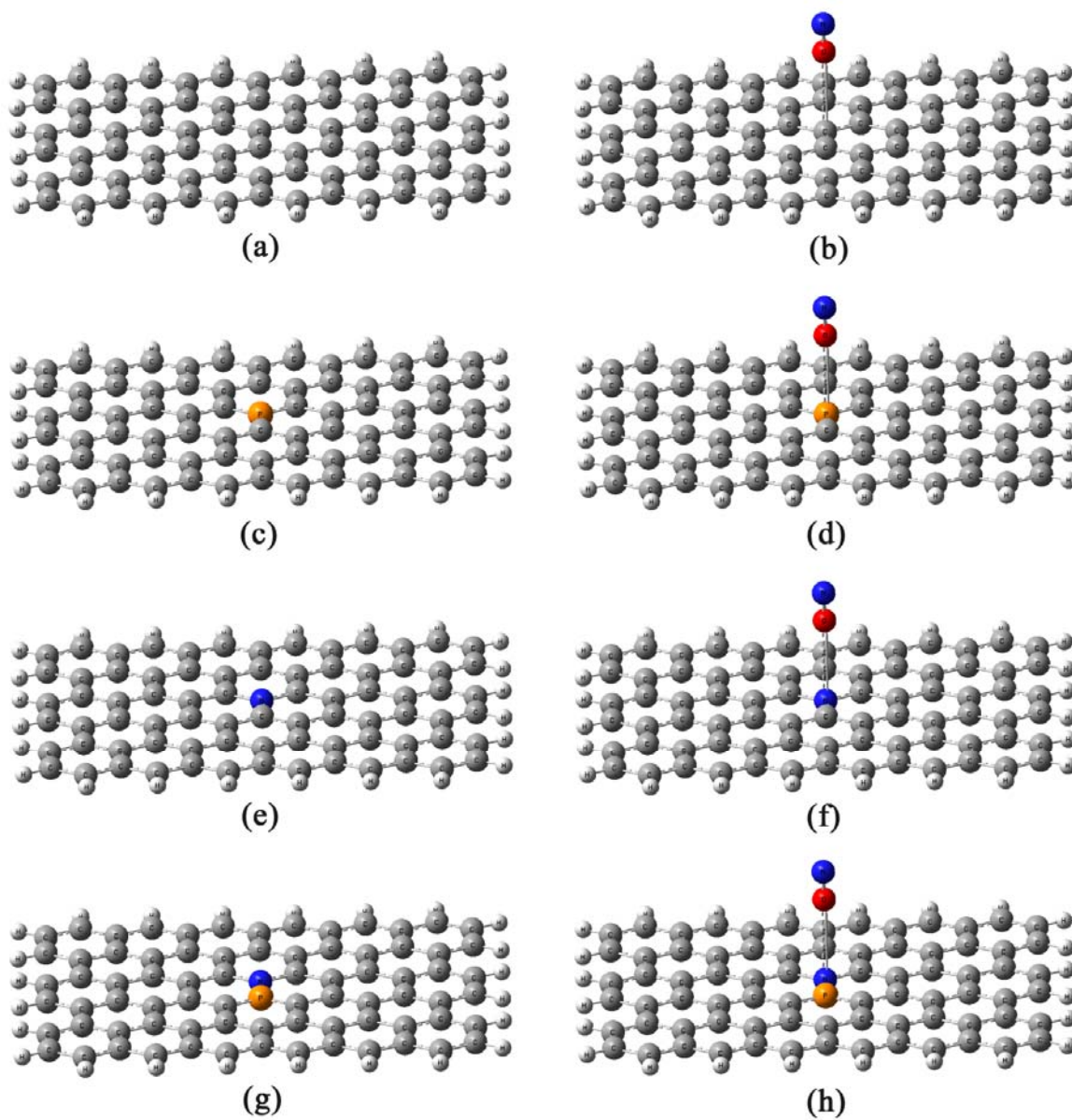
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

นับตั้งแต่มีรายงานที่สามารถแยกแผ่นนาโนแกรฟีนออกเป็นแผ่นเดี่ยวๆ ได้ในปี 2004 โดยกลุ่มวิจัยของ Novoselov (Novoselov *et.al.*, 2004) แผ่นนาโนแกรฟีนก็ได้รับความสนใจศึกษาในสาขาต่างๆ เป็นจำนวนมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่ตีแย้ม (Banerjee & Bhattacharyya, 2008; Basu & Bhattacharyya, 2012; Chen, Wang & Liu, 2012) โดยแผ่นนาโนแกรฟีนเป็นวัสดุชนิดหนึ่งของโครงสร้างนาโนคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันเป็นแบบ sp^2 มีลักษณะเป็นแผ่น ได้มีรายงานการศึกษาการดูดซับแก๊สชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของแผ่นนาโนแกรฟีน ที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี พบว่าความแรงในการยึดจับแก๊สค่อนข้างน้อย จึงได้มีความพยายามที่จะปรับปรุงความสามารถในการดูดซับของแผ่นนาโนแกรฟีนโดยการได้ปอดอะตอมต่างๆ ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน (Kang, 2005; Ao *et.al.*, 2008; Ma *et.al.*, 2010; Chu *et.al.*, 2013; Chi & Zhao, 2009) ซึ่งที่ผ่านมาพบว่ามันักวิจัยจำนวนมากที่ได้ทำการศึกษาผลของการได้ปอดอะตอมต่างๆ ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน (Chen *et.al.*, 2012; Ma *et.al.*, 2010; Kang, 2005) โดยพบว่าการได้ปอดอะตอมต่างๆ ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนทำให้สมบัติทางโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของแผ่นนาโนแกรฟีนเปลี่ยนแปลงไป ความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติ

ไนโตรเจนออกไซด์ (Nitrogen Oxide) หรือน็อกซ์ คือแก๊สที่มีองค์ประกอบทางเคมีของไนโตรเจนและออกซิเจน ในอัตราส่วนแตกต่างกัน เช่น NO, NO₂ และ N₂O เป็นต้น แก๊สในกลุ่มนี้เข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจโดยตรง หรือในรูปไอระเหยของละอองของกรดไนตริกหรือไนตรัส หลังจากที่เกิดการรวมตัวกับละอองน้ำหรือความชื้นแล้วทำให้เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อระบบทางเดินหายใจ ตา จมูก เยื่อเมือก และผิวหนังที่สัมผัส การเกิดพิษเฉียบพลัน จะทำให้รู้สึกไม่สบายตัว ผิวหนังเป็นสีเขียวคล้ำจากการขาดออกซิเจน หายใจลำบาก เป็นไข้ ปวดศีรษะ คลื่นไส้ อาเจียน และอาจถึงตายได้ (ศูนย์ข้อมูลพิษวิทยา, 2559)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาความสามารถในการดูดซับและความสามารถในการตรวจวัดแก๊สพิษในกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอดอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ซึ่งแบบจำลองที่ใช้ศึกษาแสดงดังภาพที่ 1.1 โดยการศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีซึ่งเป็นการทำนายผลการทดลองที่ไม่สามารถทำได้หรือทำได้ยากในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ผลการคำนวณทางทฤษฎียังใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่ช่วยลดขอบเขตการทดลองในห้องปฏิบัติการ ช่วยลดปริมาณการใช้สารเคมีและมีความว่องไวก่อนที่จะทำการทดลองจริง ดังนั้นในปัจจุบันการศึกษาทางทฤษฎี รวมถึงงานวิจัยทางด้านเคมีคำนวณจึงได้รับการยอมรับทั้งในประเทศและต่างประเทศ ดังจะพบได้จากการมีรายงานวิจัยทางด้านนี้ออกมาอย่างต่อเนื่อง



ภาพที่ 1.1 แสดงแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา (a) แผ่นนาโนแกรไฟิน (b) แผ่นนาโนแกรไฟินดูดซับแก๊ส (c) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (d) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมฟอสฟอรัสดูดซับแก๊ส (e) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมไนโตรเจน (f) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมไนโตรเจนดูดซับแก๊ส (g) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (h) แผ่นนาโนแกรไฟินได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนดูดซับแก๊ส

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงาน และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงาน และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เมื่อมีการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O)
- 3) เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับและความสามารถในการตรวจวัดแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 4) เพื่อนำความรู้ที่ได้จากการทำงานวิจัยมาบูรณาการใช้ในการเรียนการสอนในรายวิชาการวิจัย วิชานาโนเทคโนโลยี วิชาการประยุกต์ใช้คอมพิวเตอร์ทางเคมี วิชาเคมีทั่วไป และอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง
- 5) เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ของโครงการวิจัยนี้ในการประชุมหรือบทความทางวิชาการ ทั้งภายในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1) ค้นหาโครงสร้างที่เสถียรของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 2) ค้นหาโครงสร้างที่เสถียรของของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เมื่อมีการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์
- 3) คำนวณสมบัติทางพลังงาน สมบัติทางโครงสร้างในเทอมของมุมพันธะ และความยาวพันธะ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของการถ่ายโอนประจุบางส่วนเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 4) คำนวณสมบัติทางพลังงาน สมบัติทางโครงสร้างในเทอมของมุมพันธะและความยาวพันธะ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของการถ่ายโอนประจุบางส่วนเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เมื่อมีการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์
- 5) การคำนวณทั้งหมดในงานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/LandL2DZ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

- 1) ทราบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงาน และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 2) ทราบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงาน และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เมื่อมีการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O)
- 3) ทราบความสามารถในการดูดซับและความสามารถในการตรวจวัดแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน
- 4) เพื่อนำความรู้ที่ได้จากการทำงานวิจัยมาบูรณาการใช้ในการเรียนการสอนในรายวิชา โครงการวิจัย วิชานาโนเทคโนโลยี วิชาการประยุกต์ใช้คอมพิวเตอร์ทางเคมี วิชาเคมีทั่วไป และอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง
- 5) เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ของโครงการวิจัยนี้ในการประชุมหรือบทความทางวิชาการ ทั้งภายในและต่างประเทศ

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทที่ 2 นี้จะกล่าวถึง แผ่นนาโนแกรฟีน เคมีคำนวณ โครงสร้างโมเลกุลและพลังงาน โมเลกุล ความหนาแน่นสถานะและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งจะขอกกล่าวตามลำดับต่อไปนี้

2.1 แผ่นนาโนแกรฟีน (Graphene Nanosheet, GNS)

นาโนเทคโนโลยีเป็นสาขาใหม่ที่กำลังได้รับความนิยมศึกษาเป็นอย่างมากในปัจจุบัน วัสดุระดับนาโนของคาร์บอนเป็นวัสดุระดับนาโนชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยท่อนาโนคาร์บอนได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นตัวกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน ตัวตรวจจับโมเลกุล ตัวดูดซับโมเลกุลและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะว่าท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงเคมีที่โดดเด่น แผ่นนาโนแกรฟีนจัดว่าเป็นวัสดุระดับนาโนของคาร์บอนอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งแกรฟีนนี้จัดเป็นวัสดุที่มี 2 มิติ มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ และมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) แต่ละชั้นของแผ่นแกรฟีนประกอบไปด้วยคาร์บอนอะตอมต่างๆ จับตัวกันด้วยพันธะโควาเลนต์เป็นวงรูปหกเหลี่ยม คาร์บอนแต่ละตัวซึ่งมีไฮบริดเซชันเป็นแบบ sp^2 ยึดจับกับคาร์บอนรอบๆ สามตัวด้วยพันธะโควาเลนต์และมีขอบของแผ่นที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอื่นได้อีกมาก นอกจากนั้นแผ่นแกรฟีนนี้ไม่เพียงแต่จะสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติโดยการเติมอะตอมต่างๆ ลงไปแทนที่คาร์บอนหรือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้าไป แต่ยังสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติโดยทำให้โครงสร้างมีตำหนิหรือสิ่งปลอมปนก็ได้เช่นกัน (Basu & Bhattacharya, 2012; Mao, *et.al*, 2013)

2.2 เคมีคำนวณ (Computational Chemistry)

เคมีคำนวณ (Lewars, 2003; Leszczynski, 2001) หมายถึง การคำนวณสมบัติต่างๆ ทางเคมีและกายภาพของอะตอมและโมเลกุล ได้แก่ การคำนวณตามสูตร การคำนวณตามสมการเคมี เป็นต้น นอกจากนี้เคมีคำนวณยังหมายถึงการคำนวณโครงสร้างโมเลกุล พลังงานโมเลกุล พลังงานการเกิดปฏิกิริยา โดยในการคำนวณต้องใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์และคอมพิวเตอร์เป็นเครื่องมือในการคำนวณ

ในการคำนวณหาโครงสร้างและสมบัติของโมเลกุลใดๆ สามารถหาได้จากการแก้สมการทางคณิตศาสตร์ วิธีดังกล่าวเรียกว่า การสร้างแบบจำลองโมเลกุล (Molecular Modeling) วิธีสร้างแบบจำลองโมเลกุลจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการหาโครงสร้างของสาร ซึ่งวิธีที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองโมเลกุลแบ่งออกเป็น

- กลศาสตร์โมเลกุล (Molecular Mechanics)
- กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics)
- Semi-empirical
- *Ab initio*
- Density functional

วิธีเอมพิริกัลไม่ได้สนใจแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ดังนั้นการนำวิธีนี้มาใช้ อธิบายปรากฏการณ์ทางเคมีอื่นๆ นอกเหนือจากโครงสร้างจึงอาจมีปัญหาได้ ในขณะที่เราสามารถใช่วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมได้ในทุกกรณี แต่เนื่องจากการคำนวณทางควอนตัมมีความซับซ้อนและอาจเป็นไปได้สำหรับบางโมเลกุล จึงจำเป็นต้องประมาณผลการคำนวณวิธีแอบอินิซิโอและฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นวิธีที่มีความแม่นยำสูงแต่ก็ต้องใช้เวลาในการคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในขณะที่วิธีเอมพิริกัลให้ความแม่นยำน้อยกว่าเพราะมีการประมาณมากกว่าแต่ก็ใช้เวลาคำนวณสั้นกว่ามาก จึงสามารถใช้คำนวณโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ได้ แต่ก็ไม่ถึงกับขนาดของโมเลกุล (Macromolecule) ซึ่งถ้าจะศึกษาโมเลกุลระดับนั้นก็ต้องใช้วิธีเอมพิริกัลเท่านั้น

2.2.1 วิธีการศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics, QM)

เป็นวิธีคำนวณภายใต้ทฤษฎีควอนตัม แบ่งได้ 2 วิธี คือ วิธีเอมพิริกัล (Semi-empirical) และวิธีแอบ อินิซิโอ (*Ab initio*)

1) วิธีเอมพิริกัล

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 ซึ่งในกรณีที่โมเลกุลมีขนาดใหญ่มากการคำนวณดังกล่าวก็เป็นไปไม่ได้ (เข้าเกินไปสำหรับจะนำผลมาใช้) จึงจำเป็นต้องประมาณค่าอินทิกรัลแทนการคำนวณโดยตรงจริงๆ การประมาณทำได้โดยนำผลการทดลอง เช่น ศักย์ไฟฟ้าไอออไนเซชัน (Ionization Potential; IP) พลังงานสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron Affinity; EA) มาใช้แทนค่าอินทิกรัล ใช้สมมาตรของโมเลกุลและข้อสมมุติฐาน เช่น อะตอมในโมเลกุลที่ไม่ติดกันจะไม่ซ้อนเหลื่อมกัน (Zero differential overlap; ZDO) เพื่อลดการคำนวณอินทิกรัลลง ดังนั้นจำนวนอินทิกรัลที่ต้องคำนวณจึงเหลือน้อยมากสามารถทำให้ประยุกต์กับโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ วิธีที่ใช้การประมาณพลังงานดังกล่าวเรียกว่า “วิธีเอมพิริกัล” (แต่ถ้าหากคำนวณค่าอินทิกรัลโดยตรงไม่มีการประมาณก็จะเรียกว่า “วิธีแอบอินิซิโอ”)

วิธีเอมพิริกัล มีการออกแบบเพื่อใช้อธิบายระบบที่แตกต่างกัน บางวิธีออกแบบสำหรับอธิบายสเปกตรัม (โดยการ fit กับข้อมูลทางสเปกโทรสโคปี) จึงนำมาใช้อธิบายหรือพยากรณ์สเปกตรัมได้ดี แต่อาจอธิบายเกี่ยวกับพลังงานและโครงสร้างไม่ค่อยดี และถ้าสิ่งที่สนใจห่างไกลจากข้อมูลทางการทดลองที่นำมาใช้ fit มาก การคำนวณด้วยวิธีเอมพิริกัลก็จะให้ผลที่ไม่ดี ดังนั้นการเลือกใช้วิธีที่เหมาะสมสำหรับงานที่ต้องการศึกษาจึงมีความสำคัญมากวิธี AM1 และ PM3 เป็นวิธีที่พัฒนาหลังสุดจึงมีความน่าเชื่อถือสูงกว่าวิธีอื่นๆ

2) วิธีแอบอินิซิโอ

เป็นวิธีการคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้จากการแก้สมการ Schrödinger นับเป็นวิธีที่ให้ความแม่นยำสูงแต่ก็ใช้เวลาในการคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในงานวิจัยนี้จึงได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) ในการคำนวณหาโครงสร้างของสารและพลังงานของสารประกอบเพราะเป็นวิธีที่มีมาตรฐานใช้กันอยู่ทั่วไปและให้ผลการคำนวณที่ค่อนข้างดีมาก ซึ่งจะแตกต่างจากวิธีเคมีเอ็มไพริกัลคือไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลอง

ในกลศาสตร์ควอนตัม พลังงานและสมบัติต่างๆ ของโมเลกุลสามารถหาได้จากสมการ Schrödinger ดังนี้

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

โดย H คือ ตัวปฏิบัติการแฮมิลโตเนียน

E คือ พลังงาน

Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่นซึ่งเก็บข้อมูลทั้งหมดของโมเลกุลไว้

ดังนั้นการได้ฟังก์ชันคลื่นจึงมีความสำคัญที่สุดในกลศาสตร์ควอนตัมและฟังก์ชันคลื่นจริง (Exact wavefunction) ก็ได้จากสมการ Schrödinger เท่านั้น แต่ทว่าสมการ Schrödinger ที่คำนึงถึงแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งรวมทั้งระบบโมเลกุลไม่สามารถหาคำตอบได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถหาฟังก์ชันคลื่นจริงได้ อย่างไรก็ตามกลศาสตร์ควอนตัมบอกว่าเราสามารถหาสมบัติและพลังงานของฟังก์ชันคลื่นที่ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นจริงได้จาก

$$E' = \int \Psi_{\text{trial}}^* H \Psi_{\text{trial}} dT / \int \Psi_{\text{trial}}^* \Psi_{\text{trial}} dT \quad (2.2)$$

โดย E คือ พลังงานประเมิน (Expectation energy) ซึ่งจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานจริง (Exact energy) เสมอ ($E' \geq E$) และ Ψ_{trial} คือ ฟังก์ชันคลื่นจำลอง (Trial wavefunction) ซึ่งจะเข้าใกล้ฟังก์ชันคลื่นจริง (Exact wavefunction) เมื่อพลังงานประเมินเข้าใกล้พลังงานจริง ดังนั้นแม้ว่าเราจะไม่สามารถหาฟังก์ชันคลื่นจริงและพลังงานจริงก็จะสามารถเลือกฟังก์ชันใดๆ เป็นฟังก์ชันคลื่นจำลองและหาพลังงานประเมินได้เสมอ ถ้าหากเราเลือกฟังก์ชันที่อยู่ในรูปพารามิเตอร์ เช่น ฟังก์ชันคลื่นจำลองจากผลรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัล (Linear combination of atomic orbital; LCAO) เราสามารถปรับค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นด้วยเทคนิคทางคณิตศาสตร์จนค่าพลังงานประเมินมีค่าต่ำที่สุด ซึ่งหมายความว่าฟังก์ชันคลื่นจำลองที่ได้ใกล้เคียงกับฟังก์ชันคลื่นจริงมากที่สุด สำหรับชุดพารามิเตอร์นั้น เทคนิคที่กล่าวถึงนี้เรียกว่าเทคนิค Variation ถ้าเลือกสเลเทอร์ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinant) หรือ ดีเทอร์มิแนนต์ของผลคูณของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเป็นฟังก์ชันคลื่นจำลองพลังงานประเมินก็สามารถเขียนได้ในรูปสมการอินทิกรัล

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

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

$[V_{ne}]$ เป็น อินทิกรัลของพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน

$[V_{ee}]$ เป็น อินทิกรัลของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอน

ซึ่งถ้าจำแนกอินทิกรัลเหล่านี้ตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องพบว่า 2 เทอมแรกเกี่ยวข้องกับหนึ่งอิเล็กตรอนเป็น 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

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

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

โดยที่ D คือ เมทริกซ์ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density matrix) ในฐานอะตอมมิกออร์บิทัล

H และ G คือ อินทิกรัลแบบหนึ่งและสองอิเล็กตรอนในฐานอะตอมมิกออร์บิทัล

2.2.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)

ในปี ค.ศ.1964 Hohenberg และ Kohn สามารถพิสูจน์ได้ว่าพลังงานของโมเลกุลที่สภาวะพื้น ฟังก์ชันคลื่น และสมบัติอื่นๆ ของโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สภาวะพื้น (Ground state electron probability density) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ 3 ตัวแปร ที่คิดค้นโดย Beck และทฤษฎีของ Lee, Yang และ Parr สำหรับพลังงานภายใต้ทฤษฎีเดนซิทีฟังก์ชัน (Density Functional Theory; DFT) เป็นดังนี้

$$E = V_{\text{NH}} + H_{\text{CORE}} + V_{\text{ee}} + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.8)$$

เมื่อ $V_{\text{NH}} =$ อันตรกิริยานิวเคลียร์ - นิวเคลียร์

H_{CORE} = การคอนทริบิวท์ทางไฟฟ้าเชิงเดี่ยว (Monoelectronic contribution) ต่อพลังงานทั้งหมด รวมทั้งพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาอิเล็กตรอน-นิวเคลียร์

V_{ee} = อันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตระหว่างอิเล็กตรอน

$Ex[p]$ = พลังงานแลกเปลี่ยน (Exchange energy)

$Ec[p]$ = พลังงานคอร์รีเลชัน (Correlation energy)

p = ฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

2.2.3 เบซิสเซต ฟังก์ชัน (Basis set function)

โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลซึ่งอยู่ในรูปของอะตอมมิกออร์บิทัลที่รวมกันแบบเชิงเส้น มีความถูกต้องมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดและจำนวนของเบซิสฟังก์ชันในการรวมกันเชิงเส้นตรงนั้น อะตอมมิกเบซิสฟังก์ชันที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางมี 2 ชนิด คือ

1) อะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์ (Slater-type atomic orbital; STO)

อะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์แทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สมเหตุสมผล ซึ่งใช้ค่ามาตรฐานที่แนะนำโดยสเลเทอร์ แต่ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในงานเชิงตัวเลข

2) อะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน (Gaussian-Type Atomic Function; GTO)

Boys เป็นผู้แนะนำ “เกาส์เซียน ฟังก์ชัน” ในการคำนวณโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล แต่ให้ผลดีไม่เท่าอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์ เพราะไม่มี cusp ที่นิวเคลียสดังนั้นจึงแทนอะตอมมิกออร์บิทัลที่คาร์คมีน้อยๆ ได้ไม่ดี เพื่อให้ได้การแทนอะตอมมิกออร์บิทัลได้ถูกต้อง ควรใช้ผลรวมเชิงเส้นของหลายๆ เกาส์เซียน เพราะฉะนั้นการคำนวณ LC-GTO SCF MO จึงเกี่ยวข้องกับการหาค่าอินทิกรัลมากกว่าการคำนวณของ LC-STO SCF MO เนื่องจากจำนวนของ 2 อิเล็กตรอนอินทิกรัลที่มีสามและสี่ศูนย์กลางลดลงเหลือเป็นอินทิกรัลของสองศูนย์กลาง ในการใช้อะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียนซึ่งใช้ในการรวมกันแบบเชิงเส้น เช่น เบซิส ฟังก์ชัน (Φ_μ) อาจขยายให้อยู่ในรูปเกาส์เซียนชนิด s

$$\Phi_\mu = \sum d_{\mu s} g_s \quad (2.9)$$

ในที่นี้สัมประสิทธิ์ $d_{\mu s}$ เป็นค่าแน่นอน เบซิสฟังก์ชันแบบนี้เรียกว่าคอนแทรคเทดเกาส์เซียน (Contracted Gaussians) และแต่ละ g_s เรียกว่า ปริมิทีฟเกาส์เซียน (Primitive gaussians)

เพื่อความสะดวกในการคำนวณจึงนิยมใช้เกาส์เซียนเบซิสฟังก์ชัน ($g(r)$) อาจเลือกใช้แบบคอนแทรคเทดหรืออันคอนแทรคเทดเกาส์เซียน (Uncontracted gaussians) ก็ได้ การใช้เบซิสฟังก์ชันในการคำนวณโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลนั้นใช้ได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

A) มินิมอลเบซิสเซต (Minimal basis sets) เป็นระดับที่ง่ายสุดของทฤษฎีแอบอินิซิโอโมเลคิวลาร์ออร์บิทัล ใช้มินิมอลเบซิสเซตที่มีจำนวนเบซิสฟังก์ชันเท่ากับจำนวนอะตอมมิกออร์บิทัลที่สถานะพื้น นั่นคือรวมออร์บิทัลของทั้งเซลล์โมและเวเลนซ์เซลล์ 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 ประกอบด้วยอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์ในเทอมของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ($g(r)$)K ตัวอย่างของเบซิสเซตประเภทนี้ เช่น STO-3G คือ ใช้ 3 ฟังก์ชันของอะตอมมิกฟังก์ชันชนิดเกาส์เซียน ในการแทน 1 ฟังก์ชันของอะตอมมิกออร์บิทัลแบบสเลเทอร์

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

- 6-21G และ 3-21G สปลิต-วาเลนซ์เบซิสเซต (Split-valence basis sets) กรณี 6-21G กำหนดสำหรับแกวที่สองของตารางธาตุ และ 3-21G กำหนดสำหรับแกวที่สามของตารางธาตุใช้ 2 เบซิสฟังก์ชันสำหรับแต่ละวาเลนซ์อะตอมมิกออร์บิทัลใน 6-21G เบซิสเซตนั้น แต่ละอะตอมมิกออร์บิทัลใน 6-21G เบซิสเซตนั้น แต่ละอะตอมมิกออร์บิทัลซึ่งเป็นเซลล์ในแทนด้วยฟังก์ชันเดียว

- 4-31G และ 6-31G สปลิต-วาเลนซ์เบซิสเซต ซึ่งในขณะนี้เบซิสเซต ซึ่งนิยมใช้แทน 3-21G และ 4-31G ซึ่งได้กำหนดไว้สำหรับธาตุแกวแรกๆของตารางธาตุ รวมทั้งธาตุแกวที่สองคือ 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 เบซิสเซตซึ่งประกอบด้วย 6 เกาส์เซียน ในรูปรวมกันแบบเชิงเส้นสำหรับเซลล์ใน ($K = 6$) 3 เกาส์เซียนฟังก์ชันสำหรับ 2 วาเลนซ์เซลล์ เพื่อความสะดวกในการคำนวณมักใช้สปลิต-วาเลนซ์เบซิสเซต ในระดับ 3-21G มากกว่า 4-21G หรือ 6-21G สำหรับ 6-21G พบว่าที่มีความสำคัญมากในการใช้เป็นจุดเริ่มต้นในการสร้าง 6-31G* และ 6-31G* โพลาริเซชันเบซิสเซต

C) โพลาริเซชันเบซิสเซต (Polarization basis sets) จะเติมฟังก์ชันที่มีเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) ที่สูงกว่าชั้นนอกสุดหนึ่งค่าเรียกว่าโพลาริซ์ฟังก์ชัน (Polarized function) บนเอ็กซ์เทนเดดเบซิส เช่น H มีการเติมฟังก์ชันชนิด p, C มีการเติมฟังก์ชันชนิด d การเติมโพลาริซ์ฟังก์ชันแสดงโดยเครื่องหมาย "*" หรือ "***" ตรงท้ายชื่อเบซิสเซต เช่น 6-31G และ 6-31G** โดย "*" หมายถึงโพลาริซ์ฟังก์ชันเฉพาะอะตอมหนัก ส่วน "***" หมายถึง โพลาริซ์ฟังก์ชันทั้งอะตอมหนักและไฮโดรเจน

โพลาริเซชันเบซิสเซตที่ง่ายที่สุดคือ เบซิสเซตที่เสนอโดย Hariharan และ Pople สำหรับธาตุแกวแรกและธาตุแกวที่สอง คือ 6-31G* ซึ่งทำได้โดยการเติม d-Gaussians-primitive 1 ชุด ใน สปลิต -

วาเลนซ์ 6-31G เบซิสเซตของแต่ละอะตอม (ที่ไม่ใช่ไฮโดรเจน) ค่าเอกซ์โพเนนตที่โพลาริเซชันของ s-ออร์บิทัลของไฮโดรเจนและฮีเลียมอะตอม 6-31G** ยกเว้นว่ามีการเติมแก๊สเซียน p- ฟังก์ชัน 1 ชุดสำหรับไฮโดรเจนและฮีเลียมอะตอม

D) เบซิสเซตร่วมกับฟังก์ชันดิฟฟิวซ์ (Basis sets incorporation diffuse function) สำหรับแอนไอออนโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 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)

2.3 โครงสร้างโมเลกุลและพลังงานโมเลกุล (Molecular structure and molecular energy)

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

พลังงานโมเลกุล หมายถึงพลังงานรวมของโมเลกุล (Total energy) ที่เป็นผลรวมของพลังงานที่เกิดจากแรงผลักระหว่างนิวเคลียส (Nucleus) แรงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนและแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานรวมของโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากโครงสร้างโมเลกุล ในการคำนวณพลังงานโมเลกุลจะคำนวณไปพร้อมกับโครงสร้างโมเลกุลและพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเสถียรจะมีค่าเป็นลบเสมอ และโมเลกุลชนิดเดียวกันพลังงานรวมที่มีค่าต่ำสุดย่อมเสถียรกว่าพลังงานรวมของโมเลกุลที่มีค่าสูงสุด ดังนั้นโครงสร้างที่คำนวณได้จะเรียกว่า “โครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม” ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดในธรรมชาติ โดยโมเลกุลชนิดเดียวกันอาจมีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าหนึ่งโครงสร้าง เรียกว่าโครงสร้างหรือไอโซเมอร์

2.4 พลังงาน HOMO LUMO ค่าผลต่างพลังงานและค่าเคมีคอลอินเดกซ์ (Chemical index)

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

2.4.1 ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (Chemical hardness value)

ค่าเคมีคอลฮาร์ดเนสส์ (η) สามารถคำนวณได้โดยอาศัยผลต่างผลต่างของพลังงาน LUMO และ HOMO ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.10)$$

จากนั้นนำค่า $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ มาแทนค่าในสมการ

$$\eta = (\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}})/2 \quad (2.11)$$

2.4.2 ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (Electronic componential value)

ค่าอิเล็กโทรนิคเคมีคอลโพเทนเชียล (μ) คำนวณได้โดยนำพลังงาน LUMO และพลังงาน HOMO มาแทนในสมการ

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (2.12)$$

2.4.3 ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Milliken electronegativity)

ค่ามัลลิแกนอิเล็กโทรเนกาติวิตี (χ) คำนวณได้จากสมการ

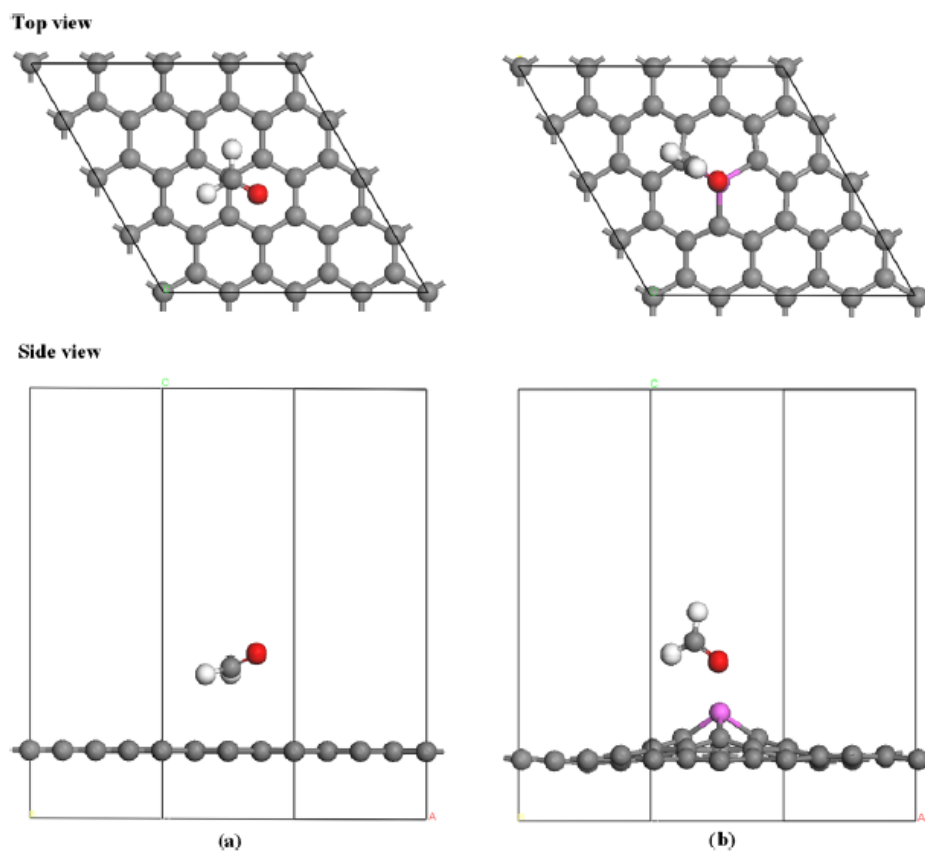
$$\chi = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (2.13)$$

ค่าเคมีคอลอินเดกซ์ทั้ง 3 ชนิด คำนวณจากสมบัติทางอิเล็กโทรนิคส์ สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กโทรนิคส์และความเสถียรทางโครงสร้างของโมเลกุลได้

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related works)

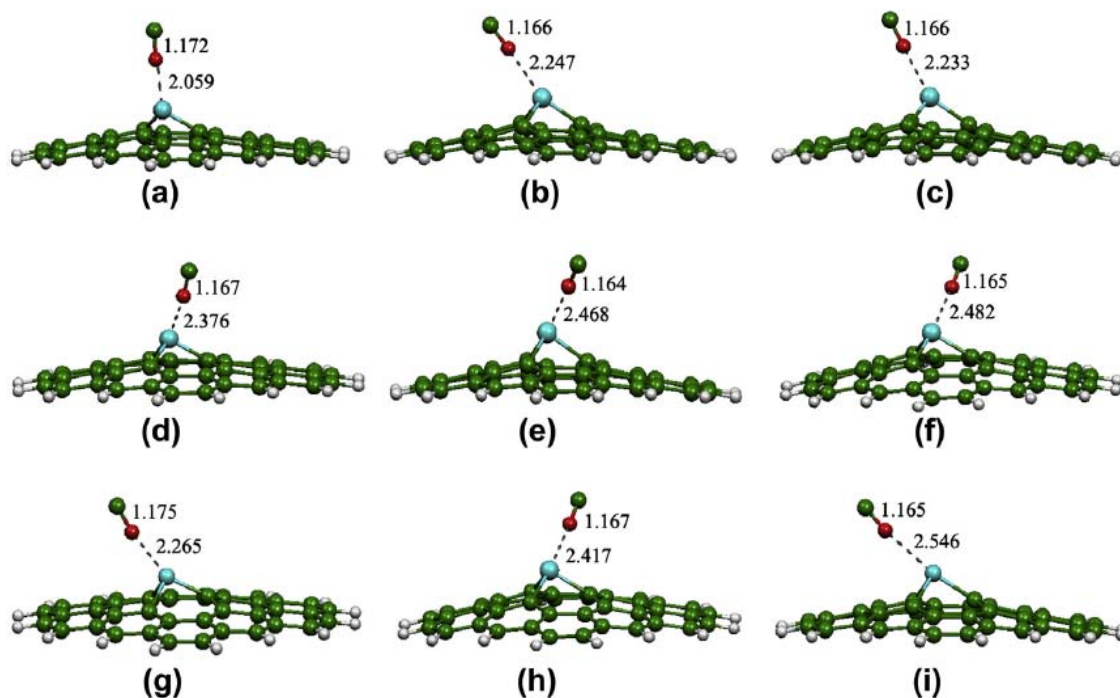
ได้มีรายงานการศึกษาการดูดซับของแก๊สชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของแผ่นนาโนแกรฟีนที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี พบว่าความสามารถในการดูดซับแก๊สชนิดต่างๆ เหล่านี้มีค่าค่อนข้างน้อย (Lv & Terrones, 2012) จึงได้มีความพยายามที่จะปรับปรุงความสามารถในการดูดซับของแผ่นนาโนแกรฟีนโดยการได้ปด้วยอะตอมต่างๆ ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน การได้ปเป็นวิธีหนึ่งซึ่งมีประสิทธิภาพมากในการปรับปรุงสมบัติด้านต่างๆ ของวัสดุได้ เช่น ด้านสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงอิเล็กโทรนิคส์ และสมบัติเชิงกล เป็นต้น นอกจากนั้นแผ่นนาโนแกรฟีนนี้ไม่เพียงแต่จะสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติโดยการได้ปอะตอมต่างๆ ลงไปแทนที่คาร์บอนหรือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้าไปแต่ยังสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติโดยทำให้โครงสร้างมีตำหนิหรือสิ่งปลอมปนก็ได้เช่นกัน (Basu & Bhattacharyya, 2012; Mao *et al.*, 2013)

Zhao และคณะ (Chi & Zhao, 2009) ได้ศึกษาเชิงทฤษฎีการดูดซับโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์ (H_2CO) บนแผ่นแกรฟีนแบบปกติและแผ่นแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะลูมิเนียม (ภาพที่ 2.1) ผลการศึกษาพบว่าแผ่นแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะลูมิเนียมมีค่าพลังงานการยึดจับที่สูง และมีระยะการดูดซับที่สั้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นแกรฟีนแบบปกติ ซึ่งเป็นผลมาจากโมเลกุลของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ดูดซับกับแผ่นแกรฟีนที่ได้ปด้วยอะลูมิเนียมเป็นการดูดซับเชิงเคมี (Chemisorption)



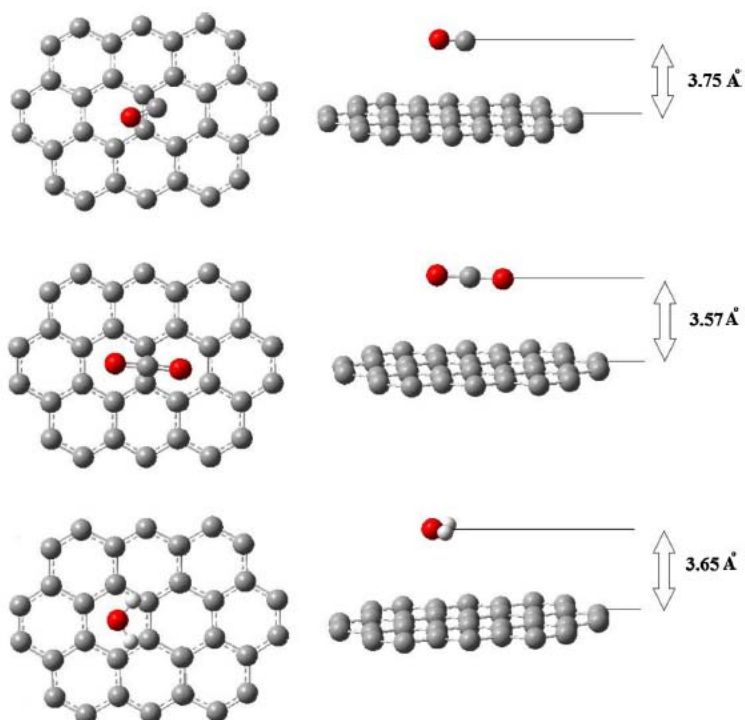
ภาพที่ 2.1 แผ่นบางแกรฟีนดูดซับโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์ และ (b) แผ่นบางแกรฟีนที่ได้ไปด้วยอะลูมิเนียมดูดซับโมเลกุลฟอร์มัลดีไฮด์

Wanno และ Tabtimsai (Wanno & Tabtimsai, 2014) ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติ และที่ได้ไปด้วยอะตอมของธาตุหมู่ 8B ได้แก่ เหล็ก (Fe) รูทีเนียม (Ru) ออสเมียม (Os) โคบอลต์ (Co) โรเดียม (Rh) อิริเดียม (Ir) นิกเกิล (Ni) แพลเลเดียม (Pd) และ แพลตินัม (Pt) (ภาพที่ 2.2) พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ไปด้วยอะตอมของธาตุต่างๆ สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติ

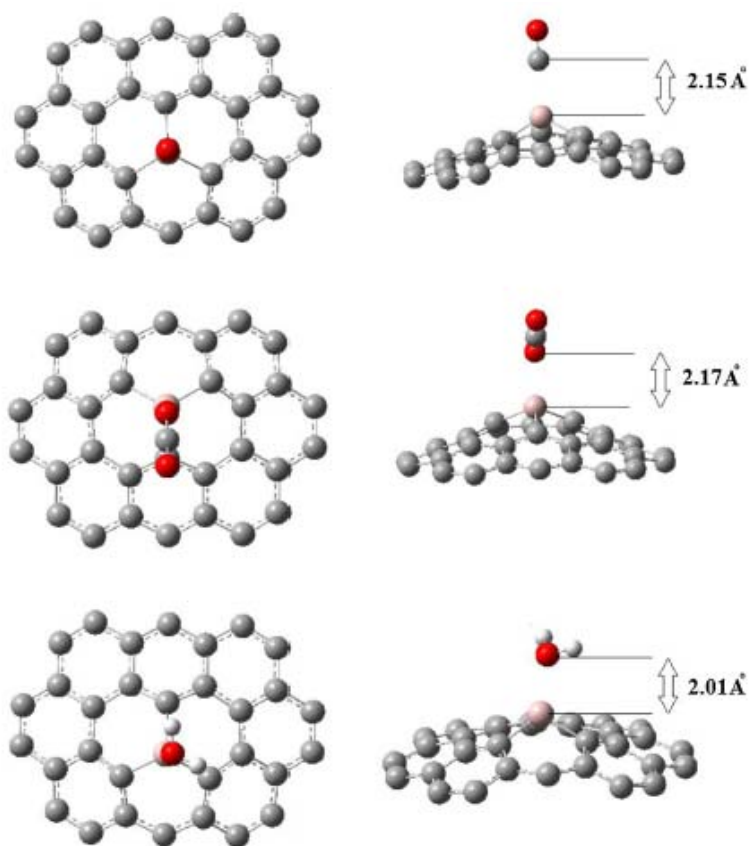


ภาพที่ 2.2 แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ไปด้วย (a) Fe, (b) Co, (c) Ni, (d) Ru, (e) Rh, (f) Pd, (g) Os, (h) Ir, และ (i) Pt. ระยะการดูดซับมีหน่วยเป็น อังสตรอม

Rad และ Foukolaei (Rad & Foukolaei, 2015) ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ (H₂O) บนแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติ (ภาพที่ 2.3(a)) และแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปอะตอมอะลูมิเนียม (Al) (ภาพที่ 2.3(b)) พบว่าการดูดซับโมเลกุลต่างๆ โดยแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติเป็นการดูดซับทางกายภาพแบบอ่อนๆ มีระยะการดูดซับที่ยาว ค่าพลังงานการดูดซับต่ำ แต่การดูดซับบนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปอะตอมอะลูมิเนียมเป็นการดูดซับทางเคมี มีระยะการดูดซับที่สั้น และมีค่าพลังงานการดูดซับที่สูง โดยค่าพลังงานการดูดซับสำหรับโมเลกุล CO, CO₂ และ H₂O เท่ากับ -53.8 kJ/mol, -102.6 kJ/mol และ -120.5 kJ/mol ตามลำดับ

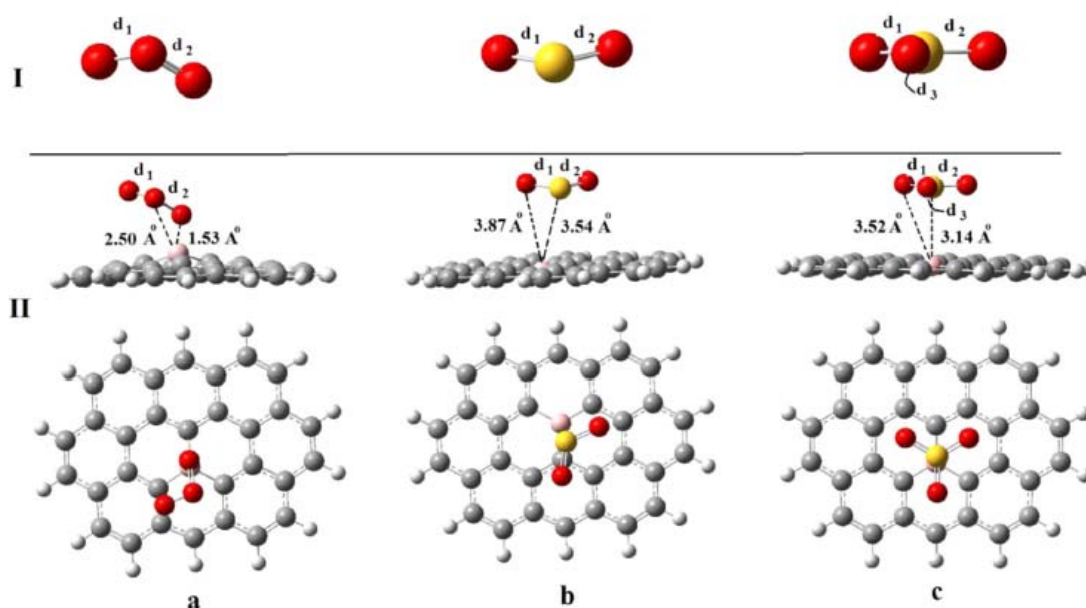


ภาพที่ 2.3(a) แสดงโครงสร้างแผ่นนาโนแกรฟีนแบบปกติดูดซับแก๊ส CO, CO₂ และ H₂O



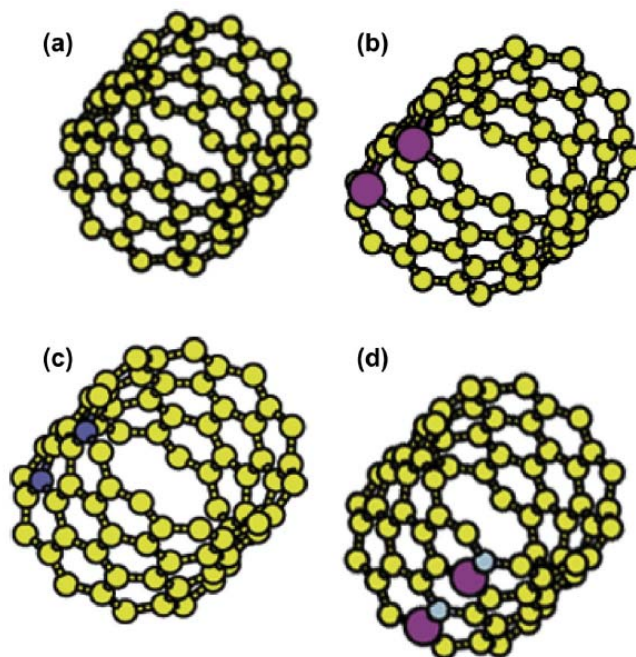
ภาพที่ 2.3(b) แสดงโครงสร้างแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปอะตอมอะลูมิเนียมดูดซับแก๊ส CO, CO₂ และ H₂O

ในปี 2016 Rad และคณะ (Rad *et.al.*, 2016) ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีการดูดซับโอโซน (O_3) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และ ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) บนแผ่นนาโนแกรฟีนที่โด๊ปอะตอมโบรอน (ภาพที่ 2.4) พบว่าการดูดซับโมเลกุล SO_2 และ SO_3 เป็นการดูดซับทางกายภาพมีค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -10.9 และ -15.7 kJ/mol ตามลำดับ ส่วนการดูดซับ O_3 เป็นการดูดซับทางเคมีโดยมีค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -96.3 kJ/mol จากผลการทดลองสรุปได้ว่าแผ่นนาโนแกรฟีนที่โด๊ปอะตอมโบรอนเป็นตัวตรวจวัดที่มีความจำเพาะต่อโมเลกุล O_3



ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของ (I) โมเลกุล O_3 (a), SO_2 (b) และ SO_3 (c) และ (II) สารประกอบเชิงซ้อนของโมเลกุลเหล่านี้กับแผ่นนาโนแกรฟีนโด๊ปอะตอมโบรอน ตามลำดับ

นอกจากยังได้มีรายงานการวิจัยการดูดซับแก๊สบนวัสดุคาร์บอนที่มีการโด๊ปอะตอมของธาตุเป็นคู่ (co-doped) โดย Hamadian และ Fotooh (Hamadian & Fotooh, 2014) ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) บนท่อนาโนคาร์บอนเมื่อมีการโด๊ปด้วยอะตอมอะลูมิเนียม ไนโตรเจน และอะตอมคู่ของอะลูมิเนียม/ไนโตรเจน (ภาพที่ 2.5) จากการศึกษาพบท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมคู่ของอะลูมิเนียม/ไนโตรเจน สามารถดูดซับแก๊ส CO ได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปเพียงอะตอมของอะลูมิเนียมหรือไนโตรเจน



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอน (b) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมอะลูมิเนียม (c) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมไนโตรเจน และ (d) ท่อนาโนคาร์บอนได้ปอะตอมอะลูมิเนียม/ไนโตรเจน

จากงานวิจัยที่ได้ศึกษาพบว่า การได้ปอะตอมของธาตุต่างๆ ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนและวัสดุระดับนาโน ทำให้สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพลังงาน และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของแผ่นนาโนแกรฟีนและวัสดุระดับนาโนเปลี่ยนแปลงไป ความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับแผ่นนาโนแกรฟีนหรือวัสดุระดับนาโนแบบปกติ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้สนใจที่จะศึกษาความสามารถในการดูดซับ และความสามารถในการตรวจวัดโมเลกุลแก๊สในกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทที่ 3 จะกล่าวถึงวิธีดำเนินการวิจัยโดยใช้วิธีการคำนวณตามเครื่องมือ โปรแกรมและวิธีการดังนี้

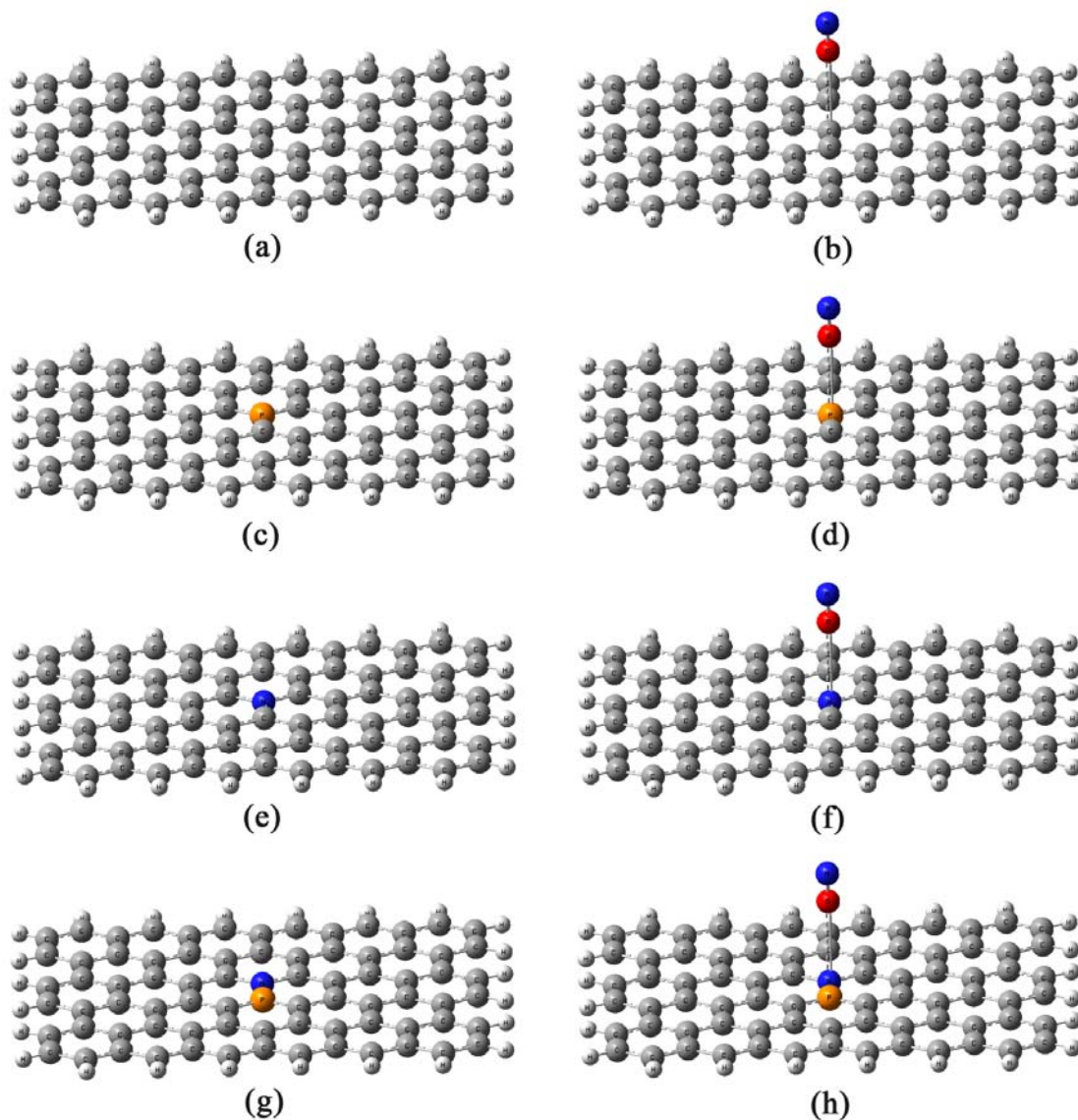
3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการคำนวณ

- เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลระบบ Window XP
- Server ระบบ Linux

3.2 โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ

ใช้โปรแกรม Gauss View 3.0 ในการเตรียมโครงสร้าง หลังจากเตรียมโครงสร้างเสร็จป้อนข้อมูลส่งเข้าไปคำนวณโดยโปรแกรม Gaussian 03 และ Gaussian 09 (Frisch *et.al*, 2006; Frisch *et.al*, 2008) เปลี่ยนระบบ DOS เป็น Unix ด้วยโปรแกรม Ultra Edit 32 คำนวณผ่านระบบ Server ด้วยโปรแกรม Secure shell (SSH) หลังจากคำนวณโมเลกุลเสร็จแสดงภาพโดยใช้โปรแกรม Molekel 4.3 (Flükiger, Lüthi & Portmann, 2000)

3.3 แบบจำลองโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษา



ภาพที่ 3.1 แสดงแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา (a) แผ่นนาโนแกรฟีน (b) แผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส (c) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (d) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัสดูดซับแก๊ส (e) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจน (f) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมไนโตรเจนดูดซับแก๊ส (g) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (h) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนดูดซับแก๊ส

3.4 ขั้นตอนการคำนวณ

3.4.1 เตรียมโครงสร้างของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส (P), ไนโตรเจน (N), อะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) และแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) โดยใช้โปรแกรม Gaussview 05

3.4.2 คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส (P), ไนโตรเจน (N), อะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) และแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ โดยใช้ทฤษฎี DFT ที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ (Becke, 1988; Becke, 1993; Lee, Yang & Parr 1988; Hay & Wadt, 1985; Hay & Wadt, 1985) ด้วยโปรแกรม Gaussian 09

3.4.3 เตรียมโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส ไนโตรเจน อะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน โดยใช้โปรแกรม Gaussview 05

3.4.4 คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน, แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส ไนโตรเจน อะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน โดยใช้ทฤษฎี DFT ที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ด้วยโปรแกรม Gaussian 09

3.4.5 คำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic property) ได้แก่ HOMO และ LUMO ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 และคำนวณประจุ NBO ด้วยโปรแกรม NBO 5.0 ที่ติดตั้งอยู่ในโปรแกรม GAUSSIAN 03

3.4.6 สร้างภาพกราฟิกต่างๆ จากข้อมูลที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป โดยใช้โปรแกรม MOLEKEL 4.3

3.4.7 คำนวณการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานการดูดซับ (ΔE_{ads}) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน

$$\Delta E_{ads} = E(\text{gas/GNS}) - [E(\text{GNS}) + E(\text{gas})] \quad (3.1)$$

เมื่อ ΔE_{ads} = พลังงานการดูดซับ
 $E(\text{gas/GNS})$ = พลังงานทั้งหมดของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ที่ดูดซับบนแผ่นบางนาโนแกรฟีน
 $E(\text{GNS})$ = พลังงานทั้งหมดของแผ่นบางนาโนแกรฟีน
 $E(\text{gas})$ = พลังงานทั้งหมดของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์

$$\Delta E_{\text{ads}} = E(\text{gas/TM-GNS}) - [E(\text{TM-GNS}) + E(\text{gas})] \quad (3.2)$$

เมื่อ ΔE_{ads} = พลังงานการดูดซับ

$E(\text{gas/TM-GNS})$ = พลังงานทั้งหมดของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ที่ดูดซับบนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน

$E(\text{TM-GNS})$ = พลังงานทั้งหมดของแผ่นนาโนแกรฟีนได้ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน

$E(\text{gas})$ = พลังงานทั้งหมดของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์

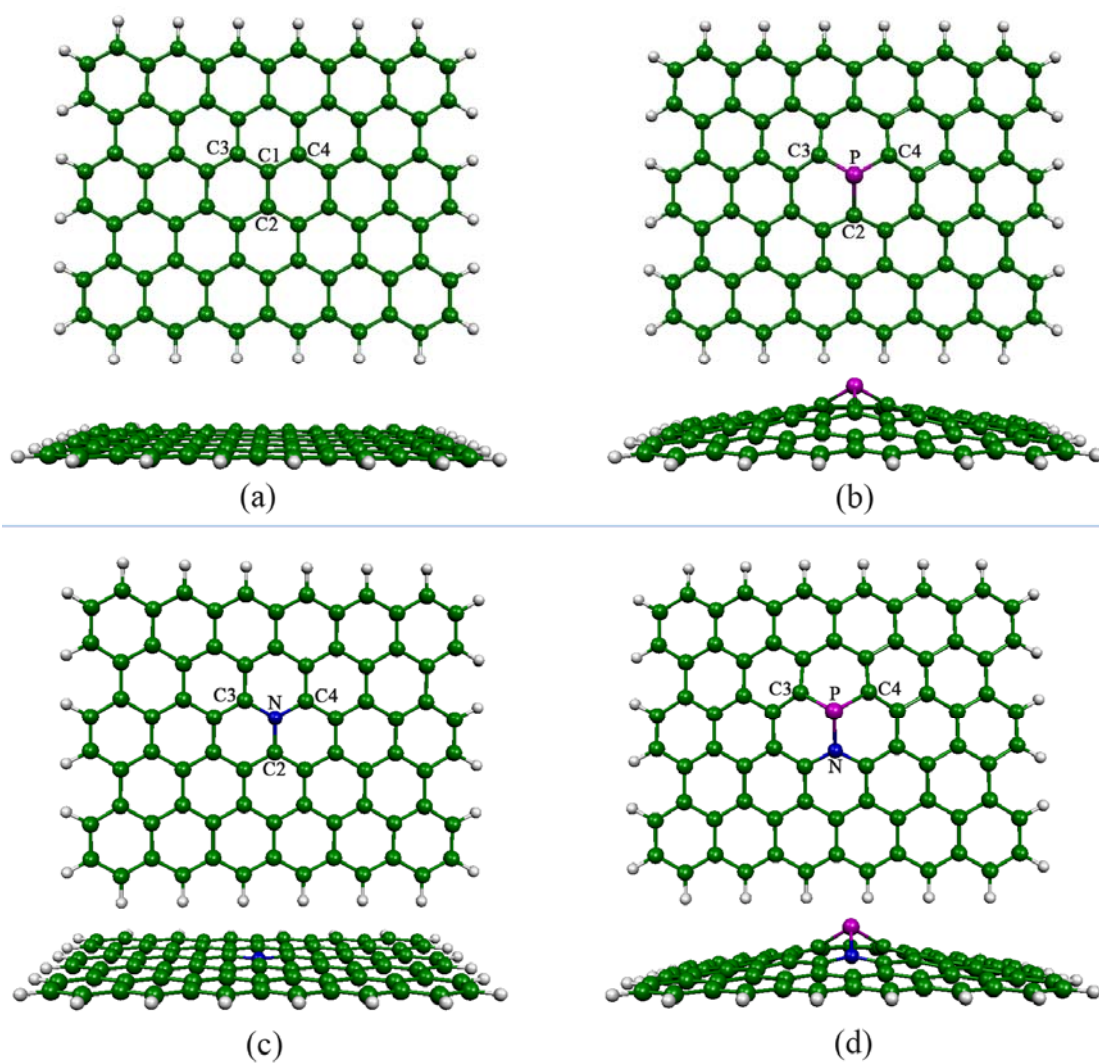
3.4.8 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติทางพลังงานของแผ่นนาโนแกรฟีนทุกชนิดที่ได้จากการคำนวณ

บทที่ 4 ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และความสามารถในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถนำไปเป็นวัสดุสำหรับตรวจวัดที่มีความไวและจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้

4.1 สมบัติทางโครงสร้างของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN)

ได้คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของแผ่นนาโนแกรฟีน (GNS) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณแสดงในภาพที่ 4.1 และผลการคำนวณในเทอมของความยาวพันธะ มุมพันธะ และค่าพลังงานการยึดจับของอะตอมที่ได้บนแผ่นแกรฟีน แสดงในตารางที่ 4.1 จากภาพโครงสร้างพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนเมื่อมองจากมุมมองด้านข้างจะมีลักษณะเรียบอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนอยู่ในระนาบเดียวกัน ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอม C1-C2, C1-C3 และ C1-C4 มีค่าเท่ากับ 1.442, 1.427 และ 1.427 อังสตรอม ตามลำดับ มุมพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอม C2-C1-C3, C3-C1-C4 และ C4-C1-C2 มีค่าเท่ากับ 119.8, 120.3 และ 119.8 องศา ตามลำดับ จากนั้นทำการได้ปอะตอมของฟอสฟอรัส และไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ตำแหน่ง C1 และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนที่ตำแหน่ง C1 และ C2 พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนสามารถยึดจับกับอะตอมของฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนได้ โดยมีค่าพลังงานการยึดจับเท่ากับ -202.61, -361.10 และ -282.24 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ ซึ่งจากค่าพลังงานการยึดจับพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนสามารถยึดจับกับอะตอมของไนโตรเจนได้ดีที่สุด รองลงมาคืออะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส ตามลำดับ นอกจากนี้การได้ปอะตอมของฟอสฟอรัส และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน ยังทำให้โครงสร้างของแผ่นนาโนแกรฟีนเปลี่ยนแปลงไป โดยอะตอมของธาตุที่ได้ปจะไม่อยู่ในระนาบเดียวกับอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนของแผ่นนาโนแกรฟีน ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมของแผ่นนาโนแกรฟีนจะมีความยาวเพิ่มขึ้นโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.818 -1.848 อังสตรอม ส่วนมุมพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมจะมีค่าลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 95.9 - 99.4 องศา ส่วนการได้ปอะตอมไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน มีผลทำให้โครงสร้างของแผ่นนาโนแกรฟีนเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยพบว่าอะตอมของไนโตรเจนยังอยู่ในระนาบเดียวกับอะตอมของคาร์บอน ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมของแผ่นนาโนแกรฟีนและมุมพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เนื่องมาจากขนาดอะตอมของไนโตรเจนมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดอะตอมคาร์บอน



ภาพที่ 4.1 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของ (a) GNS, (b) P-GNS, (c) N-GNS และ (d) PN-GNS
คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะ (อังสตรอม, Å) มุมพันธะ (องศา, °) และค่าพลังงานการยึดจับ (kcal/mol) ของแผ่นนาโนแกรฟีน (GNS) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

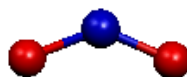
ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ	มุมพันธะ	มุมพันธะ	ค่าพลังงานการยึดจับ
GNS	C1-C2	1.442	C2-C1-C3	119.8	
	C1-C3	1.427	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.427	C4-C1-C2	119.8	
P-GNS	P-C2	1.818	C2-P-C3	98.6	
	P-C3	1.821	C3-P-C4	99.4	-202.61
	P-C4	1.821	C4-P-C2	98.6	
N-GNS	N-C2	1.424	C2-N-C3	119.7	
	N-C3	1.427	C3-N-C4	120.4	-361.10
	N-C4	1.427	C4-N-C2	119.7	
PN-GNS	P-N	1.848	N-P-C3	95.9	
	P-C3	1.836	C3-P-C4	96.3	-282.24
	P-C4	1.836	C4-P-N	95.9	

หมายเหตุ: ตำแหน่งอะตอมระบุตามภาพที่ 4.1

ได้คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และ ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) คำนวณด้วยทฤษฎีเต็มซิทที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ผลการคำนวณแสดงในภาพที่ 4.2



Nitric oxide (NO)



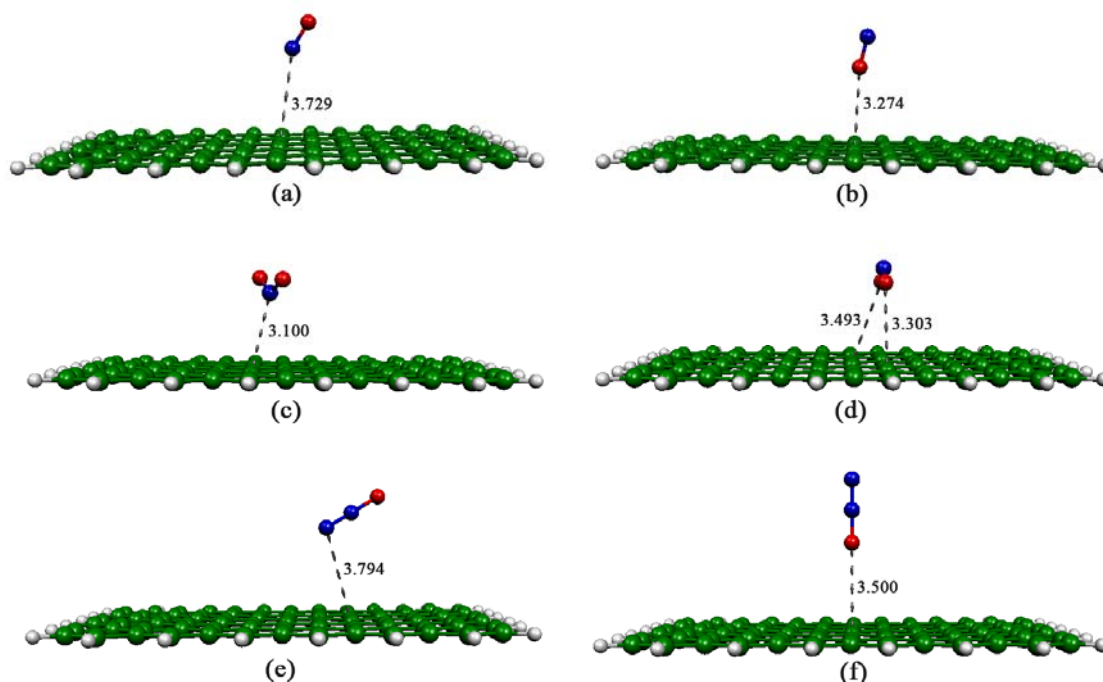
Nitrogen dioxide (NO₂)



Nitrous oxide (N₂O)

ภาพที่ 4.2 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ คำนวณด้วยทฤษฎีเต็มซิทที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ได้คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน โดยหันอะตอมไนโตรเจนเข้าหาแผ่น ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และ ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) และหันอะตอมออกซิเจนเข้าหาแผ่น ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ผลการคำนวณแสดงในภาพที่ 4.3 และผลการคำนวณในเทอมของความยาวพันธะ มุมพันธะ และระยะห่างของการดูดซับ แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนสามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ โดยสามารถวัดระยะห่างของการดูดซับได้จากความยาวพันธะระหว่างออกซิเจนอะตอมหรือไนโตรเจนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับคาร์บอนอะตอมของแผ่นนาโนแกรฟีน ที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด จากการคำนวณพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส NO, NO₂ และ N₂O มีระยะห่างของการดูดซับเท่ากับ 3.729, 3.274 และ 3.100 อังสตรอม ตามลำดับ และระยะห่างของการดูดซับแก๊ส NO, NO₂ และ N₂O มีค่าเท่ากับ 3.398, 3.794 และ 3.500 อังสตรอม ตามลำดับ ส่วนค่าความยาวพันธะ และมุมพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมของแผ่นนาโนแกรฟีนหลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แสดงว่าการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์เหล่านี้เป็นการดูดซับทางกายภาพ (physisorption)



ภาพที่ 4.3 แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน (a) NO/GNS, (b) NO/GNS, (c) NO₂/GNS, (d) NO₂/GNS, (e) N₂O/GNS และ (f) N₂O/GNS, คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

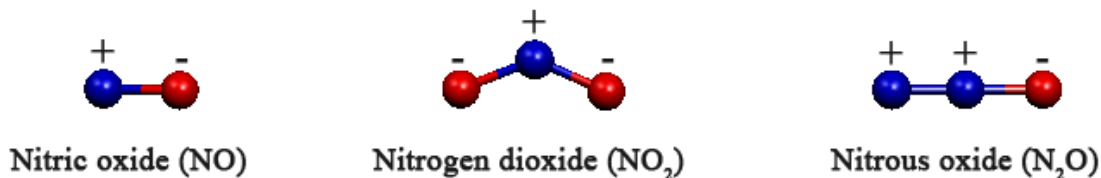
ตารางที่ 4.2 ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (อังสตรอม, Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ	มุมพันธะ	มุมพันธะ	ระยะห่างของการดูดซับ
NO/GNS	C1-C2	1.431	C2-C1-C3	119.8	3.729
	C1-C3	1.422	C3-C1-C4	120.2	
	C1-C4	1.422	C4-C1-C2	119.8	
NO ₂ /GNS	C1-C2	1.443	C2-C1-C3	119.8	3.274
	C1-C3	1.427	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.427	C4-C1-C2	119.8	
NO ₂ /GNS	C1-C2	1.441	C2-C1-C3	119.8	3.100
	C1-C3	1.427	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.427	C4-C1-C2	119.8	
NO ₂ /GNS	C1-C2	1.443	C2-C1-C3	119.8	3.398*
	C1-C3	1.426	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.426	C4-C1-C2	119.8	
N ₂ O/GNS	C1-C2	1.442	C2-C1-C3	119.8	3.794
	C1-C3	1.426	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.426	C4-C1-C2	119.8	
N ₂ O/GNS	C1-C2	1.442	C2-C1-C3	119.8	3.500
	C1-C3	1.426	C3-C1-C4	120.3	
	C1-C4	1.426	C4-C1-C2	119.8	

หมายเหตุ: ตำแหน่งอะตอมระบุตามภาพที่ 4.1

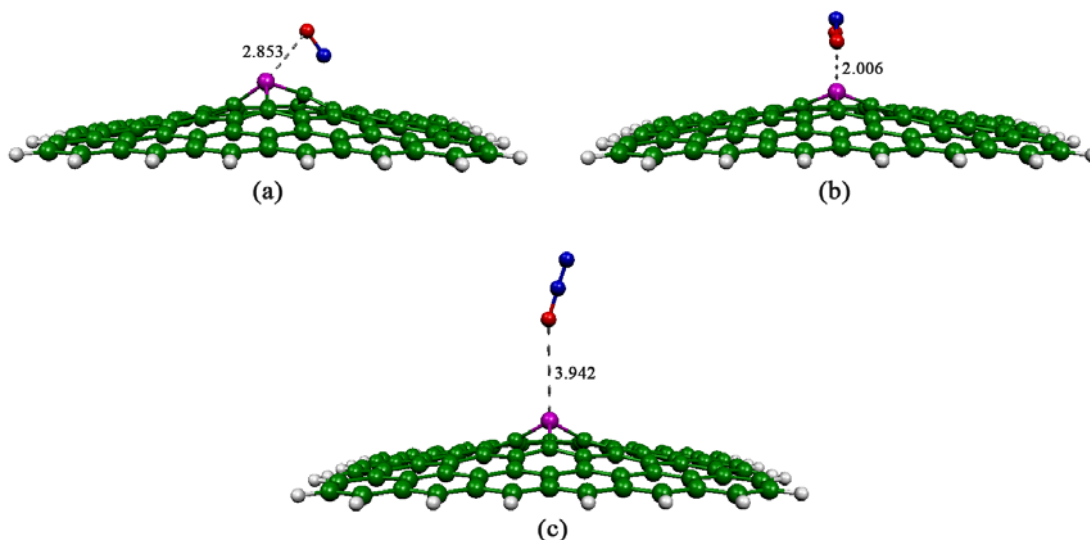
*ระยะห่างของการดูดซับเฉลี่ย

จากการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรของแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) พบว่าแก๊สเหล่านี้แสดงค่าประจุเป็นบวกที่ตำแหน่งไนโตรเจนอะตอม และแสดงค่าประจุเป็นลบที่ตำแหน่งออกซิเจนอะตอม ดังภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 แสดงค่าประจุบนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ คำนวณด้วยทฤษฎีเด็็นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

จากผลการคำนวณการโต้ปอะตอมฟอสฟอรัสลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน พบว่าค่าประจุของฟอสฟอรัสอะตอมมีค่าเป็นบวก ดังนั้นในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัสจึงหันด้านออกซิเจนอะตอมเข้าหาแผ่นเนื่องจากออกซิเจนอะตอมแสดงประจุเป็นลบ ผลการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ NO, NO₂ และ N₂O บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส (P-GNS) คำนวณด้วยทฤษฎีเด็็นซิทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในภาพที่ 4.5 และผลการคำนวณในเทอมของความยาวพันธะ มุมพันธะ และระยะห่างของการดูดซับแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ โดยสามารถวัดระยะห่างของการดูดซับได้จากความยาวพันธะระหว่างออกซิเจนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับฟอสฟอรัสอะตอมที่ได้ปลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน จากการคำนวณพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส NO, NO₂ และ N₂O มีระยะห่างของการดูดซับเท่ากับ 2.853, 2.006 และ 3.942 อังสตรอมตามลำดับ ส่วนค่าความยาวพันธะ และมุมพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมฟอสฟอรัสของแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส หลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับก่อนการดูดซับ ยกเว้นการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ พบว่าหลังการดูดซับความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมฟอสฟอรัสมีค่าความยาวลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.726 - 1.738 อังสตรอม และมุมพันธะมีค่าเพิ่มมากขึ้นโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 108.2 - 108.6 องศา



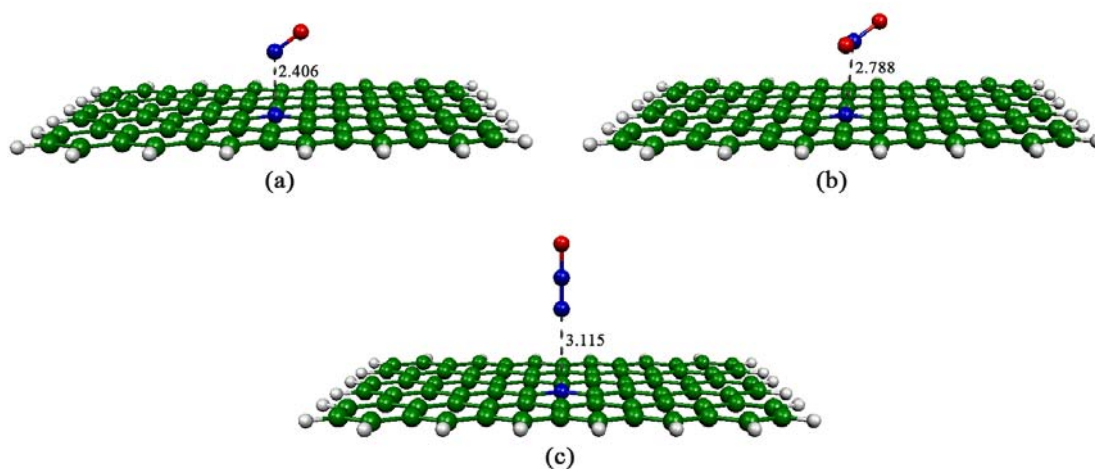
ภาพที่ 4.5 แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนโด๊ปฟอสฟอรัส (a) NO/P-GNS, (b) NO₂/P-GNS และ (c) N₂O/P-GNS คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ตารางที่ 4.3 ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนโด๊ปฟอสฟอรัส คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ	มุมพันธะ	มุมพันธะ	ระยะห่างของการดูดซับ
NO/P-GNS	P-C2	1.824	C2-P-C3	97.5	2.853
	P-C3	1.824	C3-P-C4	102.2	
	P-C4	1.865	C4-P-C2	101.3	
NO ₂ /P-GNS	P-C2	1.738	C2-P-C3	108.2	2.006
	P-C3	1.726	C3-P-C4	108.6	
	P-C4	1.726	C4-P-C2	108.2	
N ₂ O/P-GNS	P-C2	1.818	C2-P-C3	98.6	3.942
	P-C3	1.821	C3-P-C4	99.3	
	P-C4	1.821	C4-P-C2	98.6	

หมายเหตุ: ตำแหน่งอะตอมระบุตามภาพที่ 4.1

จากผลการคำนวณการโต้ปอะตอมไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนพบว่าค่าประจุของไนโตรเจนอะตอมมีค่าเป็นลบ ดังนั้นในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนโต้ปไนโตรเจน จึงหันด้านไนโตรเจนอะตอมเข้าหาแผ่นเนื่องจากไนโตรเจนอะตอมแสดงประจุเป็นบวก ผลการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ NO , NO_2 และ N_2O บนแผ่นนาโนแกรฟีนโต้ปไนโตรเจน (N-GNS) คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซิติฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในภาพที่ 4.6 และผลการคำนวณในเทอมของความยาวพันธะ มุมพันธะ และระยะห่างของการดูดซับ แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนโต้ปไนโตรเจน สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ โดยสามารถวัดระยะห่างของการดูดซับได้จากความยาวพันธะระหว่างไนโตรเจนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับไนโตรเจนอะตอมที่โต้ปลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน จากการคำนวณพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส NO , NO_2 และ N_2O มีระยะห่างของการดูดซับเท่ากับ 2.406, 2.788 และ 3.115 อังสตรอม ตามลำดับ ส่วนค่าความยาวพันธะ และมุมพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมไนโตรเจนของแผ่นนาโนแกรฟีนโต้ปไนโตรเจน หลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับก่อนการดูดซับ โดยมีค่าความยาวพันธะอยู่ระหว่าง 1.408 - 1.428 อังสตรอม และมุมพันธะมีค่าอยู่ระหว่าง 119.7 - 120.4 องศา



ภาพที่ 4.6 แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนโต้ปไนโตรเจน (a) NO /N-GNS, (b) NO_2 /N-GNS และ (c) N_2O /N-GNS คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซิติฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

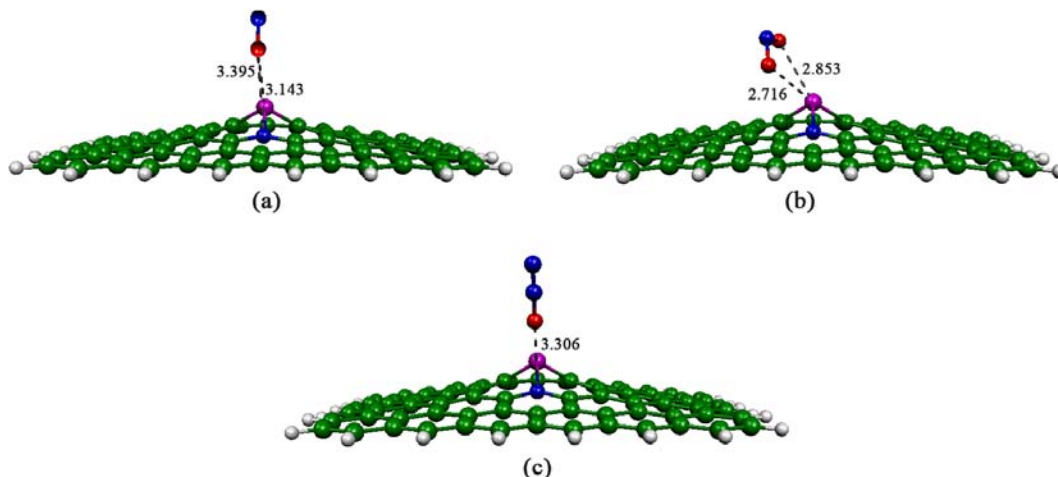
ตารางที่ 4.4 ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปไนโตรเจน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ	มุมพันธะ	มุมพันธะ	ระยะห่างของการดูดซับ
NO/N-GNS	N-C2	1.428	C2-N-C3	120.0	2.406
	N-C3	1.424	C3-N-C4	119.8	
	N-C4	1.418	C4-N-C2	120.1	
NO ₂ /N-GNS	N-C2	1.428	C2-N-C3	119.7	2.788
	N-C3	1.410	C3-N-C4	120.3	
	N-C4	1.408	C4-N-C2	119.8	
N ₂ O/N-GNS	N-C2	1.422	C2-N-C3	119.7	3.115
	N-C3	1.425	C3-N-C4	120.4	
	N-C4	1.425	C4-N-C2	119.7	

หมายเหตุ: ตำแหน่งอะตอมระบุตามภาพที่ 4.1

จากผลการคำนวณการโต้ตอบอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน พบว่าค่าประจุของฟอสฟอรัสอะตอมมีค่าเป็นบวก ส่วนค่าประจุของไนโตรเจนอะตอมมีค่าเป็นลบ ดังนั้นในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน จึงหันด้านออกซิเจนอะตอมเข้าหาแผ่นเนื่องจากออกซิเจนอะตอมแสดงประจุเป็นลบ และตำแหน่งที่เหมาะสมในการดูดซับแก๊สคือบริเวณตำแหน่งฟอสฟอรัสอะตอมและไนโตรเจนอะตอมที่ได้ปลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน ผลการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ NO, NO₂ และ N₂O บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN-GNS) คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซีทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในภาพที่ 4.7 และผลการคำนวณในเทอมของความยาวพันธะ มุมพันธะ และระยะห่างของการดูดซับ แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ โดยสามารถวัดระยะห่างของการดูดซับได้จากความยาวพันธะระหว่างออกซิเจนอะตอมของแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับฟอสฟอรัสอะตอมหรือไนโตรเจนอะตอมที่ได้ปลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน จากการคำนวณพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนดูดซับแก๊ส NO, NO₂ และ N₂O มีระยะห่างของการดูดซับเท่ากับ 3.269, 2.784 และ 3.306 อังสตรอม ตามลำดับ ค่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมฟอสฟอรัส และระหว่างอะตอมฟอสฟอรัสกับอะตอมไนโตรเจนของแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนหลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับก่อนการดูดซับ ค่ามุมพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมฟอสฟอรัส และอะตอมของไนโตรเจนของแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนหลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกันเมื่อเทียบกับก่อน

การดูดซับ ยกเว้นการดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ พบว่าหลังการดูดซับความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมฟอสฟอรัส และระหว่างอะตอมฟอสฟอรัสกับอะตอมไนโตรเจน มีค่าความยาวลดลง โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.787 - 1.801 อังสตรอม และมุมพันธะมีค่าเพิ่มมากขึ้นโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 97.5 - 100.2 องศา



ภาพที่ 4.7 แสดงโครงสร้างการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (a) NO/PN-GNS, (b) NO₂/PN-GNS และ (c) N₂O/PN-GNS คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซีทีฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ตารางที่ 4.5 ระยะห่างของการดูดซับ (อังสตรอม, Å) ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (องศา, °) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	ความยาวพันธะ	ความยาวพันธะ	มุมพันธะ	มุมพันธะ	ระยะห่างของการดูดซับ
NO/PN-GNS	P-N	1.787	N-P-C3	100.2	
	P-C3	1.800	C3-P-C4	97.5	3.269*
	P-C4	1.801	C4-P-N	100.0	
NO ₂ /PN-GNS	P-N	1.822	N-P-C3	96.3	
	P-C3	1.826	C3-P-C4	96.2	2.784*
	P-C4	1.839	C4-P-N	95.4	
N ₂ O/PN-GNS	P-N	1.848	N-P-C3	95.8	
	P-C3	1.836	C3-P-C4	96.2	3.306
	P-C4	1.836	C4-P-N	95.8	

หมายเหตุ: ตำแหน่งอะตอมระบุตามภาพที่ 4.1

*ระยะห่างของการดูดซับเฉลี่ย

จากการทดลองจะพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนที่ไม่ได้ได้ป โดยมีระยะการดูดซับโดยเฉลี่ยที่สั้นกว่าซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tabtimsai และคณะ (Tabtimsai & Wann, 2014) ที่พบว่าการได้ปอะตอมของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ เหล็ก (Fe) รูทีเนียม (Ru) ออสเมียม (Os) โคบอลต์ (Co) โรเดียม (Rh) อิริเดียม (Ir) นิกเกิล (Ni) แพลเลเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนที่ไม่ได้ได้ป โดยมีระยะการดูดซับอยู่ระหว่าง 1.848 – 2.065 อังสตรอม สำหรับแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้ปอะตอมโลหะทรานซิชัน ส่วนระยะการดูดซับของแผ่นนาโนแกรฟีนที่ไม่ได้ได้ปมีค่าเท่ากับ 3.576 อังสตรอม

4.2 สมบัติทางพลังงานและการถ่ายโอนประจุของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN)

พลังงานการดูดซับ (Adsorption energies, ΔE_{ads}) และการถ่ายโอนประจุบางส่วน (Partial charge transfer, PCT) ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) แสดงในตารางที่ 4.6

จากการคำนวณพบว่าค่าพลังงานการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง -0.21 ถึง -18.36 กิโลแคลอรี/โมล เรียงลำดับความสามารถของการดูดซับที่ลดลงได้ดังนี้ NO_2/GNS (-18.36 กิโลแคลอรี/โมล) > NO_2/GNS (-18.09 กิโลแคลอรี/โมล) > NO/GNS (-17.14 กิโลแคลอรี/โมล) > NO/GNS (-11.09 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{N}_2\text{O}/\text{GNS}$ (-0.30 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{N}_2\text{O}/\text{GNS}$ (-0.21 กิโลแคลอรี/โมล) ตามลำดับ ค่าพลังงานการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปฟอสฟอรัส มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง -10.74 ถึง -41.10 กิโลแคลอรี/โมล เรียงลำดับความสามารถของการดูดซับที่ลดลงได้ดังนี้ $\text{N}_2\text{O}/\text{P-GNS}$ (-41.10 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{NO}_2/\text{P-GNS}$ (-34.86 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{NO}/\text{P-GNS}$ (-10.74 กิโลแคลอรี/โมล) ตามลำดับ ค่าพลังงานการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปไนโตรเจน มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง -1.57 ถึง -19.25 กิโลแคลอรี/โมล เรียงลำดับความสามารถของการดูดซับที่ลดลงได้ดังนี้ $\text{NO}_2/\text{N-GNS}$ (-19.25 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{NO}/\text{N-GNS}$ (-12.10 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{N}_2\text{O}/\text{N-GNS}$ (-1.57 กิโลแคลอรี/โมล) ตามลำดับ และค่าพลังงานการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง -14.05 ถึง -88.52 กิโลแคลอรี/โมล เรียงลำดับความสามารถของการดูดซับที่ลดลงได้ดังนี้ $\text{NO}_2/\text{PN-GNS}$ (-88.52 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{N}_2\text{O}/\text{PN-GNS}$ (-55.93 กิโลแคลอรี/โมล) > $\text{NO}/\text{PN-GNS}$ (-14.05 กิโลแคลอรี/โมล) ตามลำดับ

จากผลการทดลองจะพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) สามารถดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนที่ไม่ได้โด๊ป โดยมีค่าพลังงานการดูดซับที่สูงกว่าและมีระยะห่างของการดูดซับที่สั้นกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ดีกว่าแผ่นนาโนแกรฟีนโด๊ปฟอสฟอรัสและไนโตรเจน โดยมีค่าพลังงานการดูดซับที่สูงกว่า

จากการคำนวณหาค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วน (PCT) พบว่าระบบ NO/GNS , $\text{N}_2\text{O}/\text{GNS}$, $\text{N}_2\text{O}/\text{PN-GNS}$, $\text{N}_2\text{O}/\text{P-GNS}$ และ $\text{N}_2\text{O}/\text{N-GNS}$ มีการถ่ายโอนประจุบางส่วนจากแก๊สมายังแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เนื่องจากค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วนมีค่าเป็นบวก สำหรับระบบ NO_2/GNS , $\text{NO}_2/\text{PN-GNS}$, $\text{NO}_2/\text{P-GNS}$ และ $\text{NO}_2/\text{N-GNS}$ มีการถ่ายโอนประจุบางส่วนจากแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนมายังแก๊ส เนื่องจากมีค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วนเป็นลบ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วนระหว่างแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับแผ่นนาโนแกรฟีนมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 0.001 – 0.131 อิเล็กตรอน และค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วนระหว่างแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 0.002 – 0.544 อิเล็กตรอน โดยพบว่า $\text{NO}_2/\text{PN-GNS}$ มีค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วนมากที่สุดเท่ากับ 0.544 อิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานการดูดซับที่มีค่ามากที่สุด

ตารางที่ 4.6 ค่าพลังงานการดูดซับ (ΔE_{ads}) และการถ่ายโอนประจุบางส่วน (PCT) คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	ค่าพลังงานการดูดซับ ^a	การถ่ายโอนประจุบางส่วน (PCT) ^b
<u>NO</u> /GNS	-11.90	0.000
<u>NO</u> /GNS	-17.14	0.001
<u>NO₂</u> /GNS	-18.36	-0.131
<u>NO₂</u> /GNS	-18.09	-0.122
<u>N₂O</u> /GNS	-0.30	0.002
<u>N₂O</u> /GNS	-0.21	0.001
<u>NO</u> /P-GNS	-10.74	-0.084
<u>NO₂</u> /P-GNS	-34.86	-0.529
<u>N₂O</u> /P-GNS	-41.10	0.002
<u>NO</u> /N-GNS	-12.10	- ^c
<u>NO₂</u> /N-GNS	-19.25	- ^c
<u>N₂O</u> /N-GNS	-1.57	0.002
<u>NO</u> /PN-GNS	-14.05	- ^c
<u>NO₂</u> /PN-GNS	-88.52	-0.544
<u>N₂O</u> /PN-GNS	-55.93	0.002

^a มีหน่วยเป็นกิโลแคลอรี/โมล

^b มีหน่วยเป็นอิเล็กตรอน

^c non convergence

4.3 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN)

สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในเทอมของพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest occupied molecular orbital, E_{HOMO}) พลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, E_{LUMO}) แลပ်พลังงาน (ΔE_{gap}) ค่าเคมีคัลฮาร์ดเนสส์ (η) ค่าอิเล็กโตรเคมีคัลโพเทนเชียล (μ) และค่ามีลลิเกนอิเล็กโตรเนกาติวิตี (χ) ของการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน การดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจนและอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าค่า ΔE_{gap} ของแผ่นนาโนแกรฟีนก่อนได้ปมีค่าเท่ากับ 0.245

อิเล็กทรอนิกส์โวลต์ หลังจากมีการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส และอะตอมไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน พบว่าค่า ΔE_{gap} ของแผ่นนาโนแกรฟีนมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1.061 - 1.742 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนการได้ปอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน พบว่าค่า ΔE_{gap} ของแผ่นนาโนแกรฟีนไม่เปลี่ยนแปลง โดยมีค่าเท่ากับ 0.245 อิเล็กตรอนโวลต์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าเคมีคัลฮาร์ดเนสท์ ค่าอิเล็กโตรเคมีคัลโพเทนเชียล และค่ามัลติเจนอิเล็กโตรเนกาติวิตี ของแผ่นนาโนแกรฟีน หลังการได้ปอะตอมฟอสฟอรัสและอะตอมไนโตรเจน มีค่าเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับก่อนได้ป สรุปลงได้ว่าการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน มีผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีนโดยมีสภาพการนำเปลี่ยนไป ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สได้

ค่า ΔE_{gap} ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนมีค่าอยู่ระหว่าง 0.245 - 1.442 อิเล็กตรอนโวลต์ และค่า ΔE_{gap} ของการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน มีค่าอยู่ระหว่าง 0.272 - 1.742 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่าค่า ΔE_{gap} ของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน หลังดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับก่อนดูดซับ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าเคมีคัลฮาร์ดเนสท์ ค่าอิเล็กโตรเคมีคัลโพเทนเชียล และค่ามัลติเจนอิเล็กโตรเนกาติวิตีของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน หลังการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนไดออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันเมื่อเทียบกับก่อนดูดซับ ดังนั้นสรุปลงได้ว่าการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน และแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้เปลี่ยนแปลงไป จึงสามารถนำเอาวัสดุนี้ไปใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สได้

ตารางที่ 4.7 ค่า E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} เคมีคัลฮาร์ดเนสส์ (η), อิเล็กโทรเคมีคัลโพเทนเชียล (μ) และมัลติเพนอิเล็กโทรเนกาติวิตี (χ) คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

ระบบ	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	η (eV)	μ (eV)	χ (eV)
GNS	-3.918	-3.674	0.245	0.122	-3.796	3.796
P-GNS (Alpha)	-4.572	-2.912	1.660	0.830	-3.742	3.742
P-GNS (Beta)	-4.708	-2.966	1.742	0.871	-3.837	3.837
N-GNS (Alpha)	-3.946	-2.884	1.061	0.531	-3.415	3.415
N-GNS (Beta)	-4.544	-2.966	1.578	0.789	-3.755	3.755
PN-GNS	-3.918	-3.674	0.245	0.122	-3.796	3.796
<u>NO</u> /GNS (Alpha)	-4.599	-3.184	1.415	0.707	-3.891	3.891
<u>NO</u> /GNS (Beta)	-4.245	-3.048	1.197	0.599	-3.646	3.646
<u>NO</u> /GNS (Alpha)	-4.626	-3.184	1.442	0.721	-3.905	3.905
<u>NO</u> /GNS (Beta)	-4.299	-3.429	0.871	0.435	-3.864	3.864
<u>NO</u> ₂ /GNS (Alpha)	-4.653	-3.973	0.680	0.340	-4.313	4.313
<u>NO</u> ₂ /GNS (Beta)	-4.354	-3.048	1.306	0.653	-3.701	3.701
<u>NO</u> ₂ /GNS	-4.626	-4.109	0.517	0.259	-4.367	4.367
<u>N</u> ₂ O/GNS	-3.918	-3.674	0.245	0.122	-3.796	3.796
<u>N</u> ₂ Q/GNS	-3.918	-3.674	0.245	0.122	-3.796	3.796
<u>NO</u> /P-GNS	-3.973	-3.701	0.272	0.136	-3.837	3.837
<u>NO</u> ₂ /P-GNS	-4.027	-3.755	0.272	0.136	-3.891	3.891
<u>N</u> ₂ Q/P-GNS (Alpha)	-4.544	-2.884	1.660	0.830	-3.714	3.714
<u>N</u> ₂ Q/P-GNS (Beta)	-4.680	-2.939	1.742	0.871	-3.810	3.810
<u>NO</u> /N-GNS	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<u>NO</u> ₂ /N-GNS	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<u>N</u> ₂ O/N-GNS (Alpha)	-3.918	-2.884	1.034	0.517	-3.401	3.401
<u>N</u> ₂ O/N-GNS (Beta)	-4.544	-2.966	1.578	0.789	-3.755	3.755
<u>NO</u> /PN-GNS	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<u>NO</u> ₂ /PN-GNS (Alpha)	-4.653	-3.129	1.524	0.762	-3.891	3.891
<u>NO</u> ₂ /PN-GNS (Beta)	-4.435	-3.347	1.088	0.544	-3.891	3.891
<u>N</u> ₂ Q/PN-GNS	-3.918	-3.646	0.272	0.136	-3.782	3.782

^a non convergence

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางพลังงานของแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P) อะตอมไนโตรเจน (N) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN) และความสามารถในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) บนแผ่นนาโนแกรฟีน (GNS) แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส (P-GNS) อะตอมไนโตรเจน (N-GNS) และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน (PN-GNS) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/LanL2DZ ของทฤษฎี

จากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ได้แก่ ระยะห่างของการดูดซับ ความยาวพันธะ และมุมพันธะ พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนสามารถยึดจับกับอะตอมของฟอสฟอรัส ไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนที่ได้ปลงไปบนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ และโครงสร้างของแผ่นนาโนแกรฟีนบริเวณที่ได้ปด้วยอะตอมฟอสฟอรัส และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนจะเปลี่ยนแปลงไป โดยอะตอมของธาตุที่ได้ปจะไม่อยู่ในระนาบเดียวกับอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนของแผ่นนาโนแกรฟีน ความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมของแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนจะมีความยาวเพิ่มขึ้น ในขณะที่มุมพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมจะมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับแผ่นนาโนแกรฟีนปกติ ส่วนโครงสร้างของแผ่นนาโนแกรฟีนบริเวณที่ได้ปด้วยอะตอมไนโตรเจนเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

จากผลการคำนวณความสามารถในการดูดซับโมเลกุลแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน พบว่าแผ่นนาโนแกรฟีนสามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ โดยมีระยะห่างของการดูดซับอยู่ในช่วงระหว่าง 3.100 - 3.794 อังสตรอม และค่าพลังงานการดูดซับอยู่ในช่วงระหว่าง -0.21 ถึง -18.36 กิโลแคลอรี/โมล ส่วนแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน สามารถดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้เช่นเดียวกัน โดยการดูดซับจะเกิดบริเวณอะตอมของธาตุที่ได้ปลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน จากผลการคำนวณระยะห่างของการดูดซับอยู่ในช่วงระหว่าง 2.006 - 3.942 อังสตรอม และค่าพลังงานการดูดซับอยู่ในช่วงระหว่าง -10.74 ถึง -88.52 กิโลแคลอรี/โมล พบว่าการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจนลงบนแผ่นนาโนแกรฟีน ทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแผ่นนาโนแกรฟีนปกติ โดยจะให้ค่าพลังงานการดูดซับที่สูงกว่าและระยะห่างของการดูดซับที่สั้นกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เป็นการดูดซับทางกายภาพ (physisorption)

จากการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ พลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ พลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ค่าเคมีคัลฮาร์ดเนสส์ ค่าอิเล็กโตรเคมีคัลโพเทนเชียล ค่ามีลลิเกนอิเล็กโตรเนกาติวิตี และการถ่ายโอนประจุบางส่วน พบว่าเมื่อมีการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ลงบนแผ่นนาโนแกรฟีนสมบัติต่างๆ ของแผ่นนาโนแกรฟีนจะเปลี่ยนแปลงไป จึงกล่าวได้ว่าการได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/

ไนโตรเจน มีผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน โดยมีผลทำให้สภาพการนำเปลี่ยนไป ในขณะที่เดียวกันก็พบว่าการดูดซับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์บนแผ่นนาโนแกรฟีน แผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ก็ส่งผลทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นนาโนแกรฟีน และแผ่นนาโนแกรฟีนที่ได้เปลี่ยนแปลงไปด้วยเช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถนำวัสดุชนิดนี้ไปเป็นตัวตรวจวัดแก๊สได้

ความสามารถในการดูดซับแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกันได้แก่ สมบัติทางโครงสร้าง ความยาวพันธะ สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การถ่ายโอนประจุบางส่วน ซึ่งจากผลการคำนวณพบการถ่ายโอนประจุบางส่วนระหว่างแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์กับแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน แสดงให้เห็นว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน เหมาะที่จะนำมาพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับเป็นตัวตรวจวัดหรือกักเก็บแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์เหล่านี้

จากงานวิจัยชิ้นนี้สามารถนำไปเป็นความรู้พื้นฐานสำหรับพัฒนาวัสดุชนิดใหม่สำหรับตรวจวัดหรือกักเก็บแก๊สกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ได้ ซึ่งแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน ก็เป็นอีกหนึ่งวัสดุทางเลือกที่ควรศึกษากันต่อไป

ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแผ่นนาโนแกรฟีนได้ปอะตอมฟอสฟอรัส อะตอมไนโตรเจน และอะตอมคู่ฟอสฟอรัส/ไนโตรเจน สามารถดูดซับแก๊สไนโตรริกออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ ได้เป็นอย่างดี โดยพบว่าขณะดูดซับสมบัติต่างๆ ทางอิเล็กทรอนิกส์เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ทำให้วัสดุชนิดใหม่สามารถนำไปพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับดูดซับหรือกักเก็บแก๊สเหล่านี้ได้ นอกจากนั้นยังสามารถใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดหาแก๊สเหล่านี้ได้อีกเช่นกัน

บรรณานุกรม

- Ao, Z.M., Yang, J., Li, S., Jiang, Q. (2008). *Chemical Physics Letters*, 461, 276-279.
- Banerjee, S., Bhattacharyya, D. (2008). *Computational Materials Science*, 44, 41-45.
- Basu, S., Bhattacharyya, P. (2012). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 1-21.
- Becke, A.D. (1988). *Physics Review A*, 38, 3098-3100.
- Becke, A.D. (1993). *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- Chen, Y., Wang, J., Liu, Z.-M. (2012). *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 4, 1772-1779.
- Chen, Y., Yang, X.C., Liu, Y.J., Zhao, J.X., Cai, Q.H., Wang, X.Z. (2012). *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 39, 126-132.
- Chi, M., Zhao, Y.-P. (2009). *Computational Materials Science*, 46, 1085-1090.
- Chu, S., Hu, L., Hu, X., Yang, M., Deng, J. (2013). *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12324-12328.
- Flükiger, P., Lüthi, H.P., Portmann, S. (2000). *MOLEKEL 4.3*. Manno: Swisscenter for scientific computing
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2006) *Gaussian 03*, Revision D.02. Gaussian Inc, Wallingford
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P.,

Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K. Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A. (2008). *GAUSSIAN 09*, Revision A.02. Gaussian Inc: Wallingford CT.

Hamadani, M., Fotooh, F.K. (2014). *Computational Materials Science*, 82, 497–502.

Hay, P.J., Wadt, W.R. (1985). *Journal of Chemical Physics*, 82, 270–283.

Hay, P.J., Wadt, W.R. (1985). *Journal of Chemical Physics*, 82, 299–310.

Kang, H.S. (2005). *Journal of the American Chemical Society*, 127, 9839–9843.

Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). *Physics Review B*, 37, 785–789.

Leszczynski, J. (2001). *Computational chemistry: Reviews of Current trends*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Lewars, E. (2003). *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Dordrecht: Kluwer academic Publishers.

Lv, R., Terrones, M. (2012). *Materials Letters*, 78, 209–218.

Ma, F., Zhang, Z., Jia, H., Liu, X., Hao, Y., Xu, B. (2010). *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 955, 134–139.

Mao, H.Y., Lu, Y.H., Lin, J.D., Zhong, S., Wee, A.T.S., Chen, W. (2013). *Progress in Surface Science*, 88, 132–159.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. et al. (2004). *Science*, 306, 666–669.

Rad, A.S., Foukolaei, V.P. (2015). *Synthetic Metals*, 210, 171–178.

Rad, A.S., Shabestari, S.S., Mohseni, S., Aghouzi, S.A. (2016). *Journal of Solid State Chemistry*, 237, 204–210.

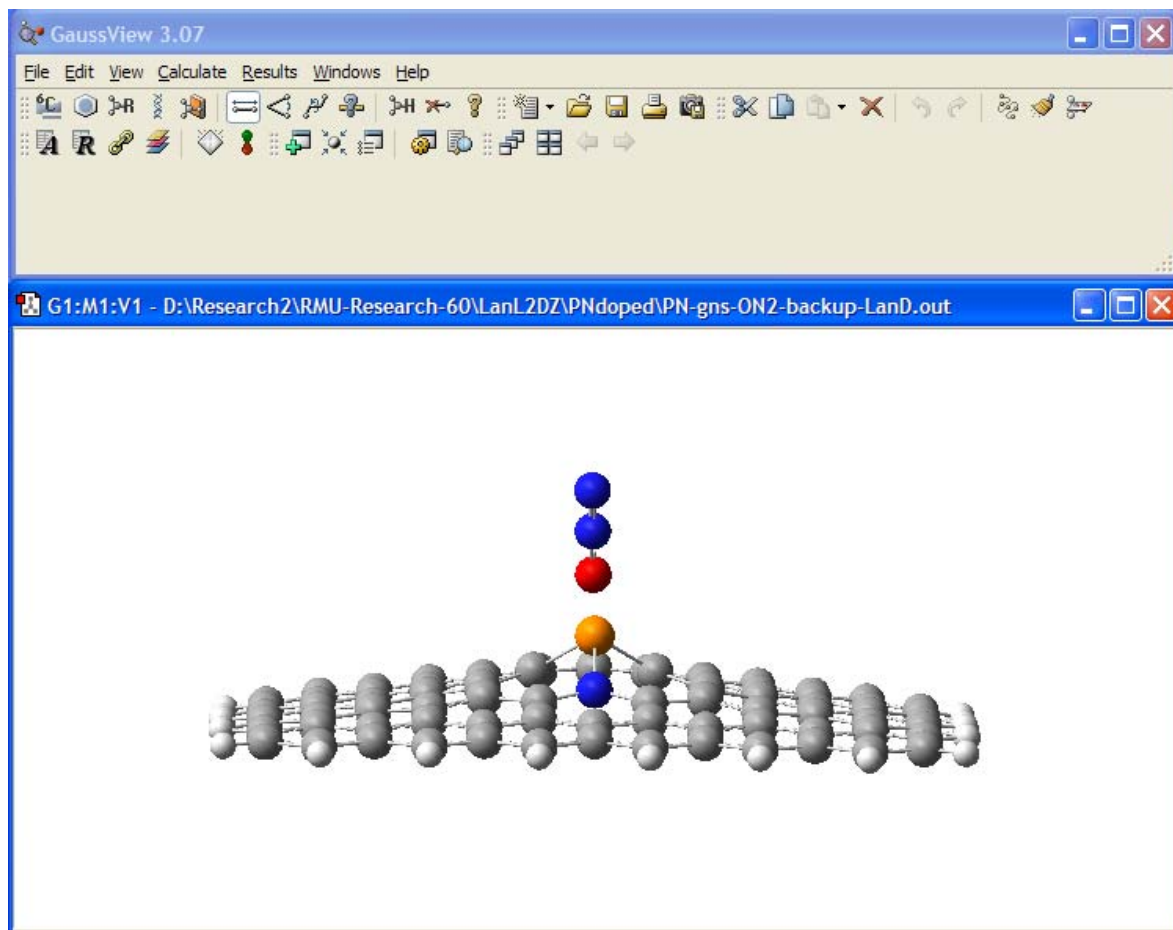
Wanno, B., Tabtimsai, C. (2014). *Superlattices and Microstructures*, 67, 110–117.

ศูนย์ข้อมูลพิษวิทยา. http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic. สืบค้นเมื่อวันที่ 24 กันยายน 2559

ภาคผนวก

แสดงภาพการใช้โปรแกรมประกอบการวิจัย

ภาพตัวอย่างการใช้โปรแกรม Gaussview



ภาพตัวอย่างการใช้โปรแกรม Gaussian ที่ติดตั้งในระบบปฏิบัติการ Linux ในการคำนวณ

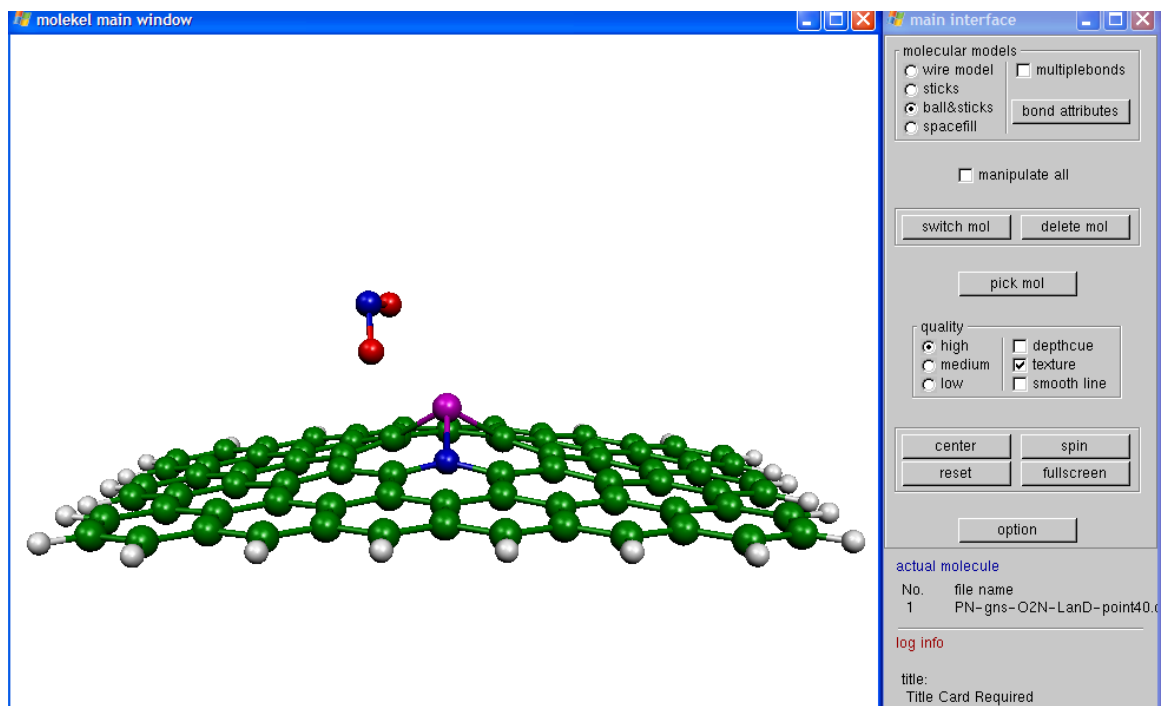
The image shows a Linux terminal window with the following output:

```

rpxuser 2142 0.0 0.0 23340 732 ? Ss Nov17 0:00 rpx.atatd
root 2178 0.0 0.0 44968 228 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/wpa_supplicant -c /etc/wpa_supplicant/wpa_supplicant.conf -B -
root 2191 0.0 0.0 189328 1584 ? Ss Nov17 0:00 cupsd -c /etc/cups/cupsd.conf
root 2230 0.0 0.0 4080 508 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/acpid
68 2239 0.0 0.0 39016 1872 ? Ss1 Nov17 0:03 hald
root 2240 0.0 0.0 20528 716 ? S Nov17 0:00 hald-runeset
root 2282 0.0 0.0 22440 624 ? S Nov17 0:00 /usr/libexec/hald-addon-generic-backlight
root 2283 0.0 0.0 22440 624 ? S Nov17 0:00 /usr/libexec/hald-addon-generic-backlight
root 2285 0.0 0.0 22440 636 ? S Nov17 0:00 hald-addon-input: Listening on /dev/input/event7 /dev/input/event0 /dev/
root 2288 0.0 0.0 22444 716 ? S Nov17 2:16 hald-addon-storage: polling /dev/sd0 (every 2 sec)
68 2289 0.0 0.0 17936 676 ? S Nov17 0:00 hald-addon-acpi: listening on acpid socket /var/run/acpid.socket
root 2320 0.0 0.0 169168 872 ? Ss1 Nov17 0:00 pcscd
root 2336 0.0 0.0 385728 880 ? Ss1 Nov17 0:04 autofscomd --pid-file /var/run/autofs.pid
root 2357 0.0 0.0 6776 152 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/ndmlog --daemon
root 2369 0.0 0.0 66604 504 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/sshd
root 2377 0.0 0.0 22180 604 ? Ss Nov17 0:00 xinetd -atagalive -pidfile /var/run/xinetd.pid
root 2433 0.0 0.0 81272 2484 ? Ss Nov17 0:02 /usr/libexec/postfix/master
postfix 2460 0.0 0.0 81320 2488 ? S Nov17 0:00 qmgr -l -t fifo -u
root 2477 0.0 0.0 110320 912 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/rtd
root 2491 0.0 0.0 108464 1016 ? S Nov17 0:16 /bin/bash /usr/sbin/katunmed
root 2500 0.0 0.0 117300 788 ? Ss Nov17 0:02 cron
root 2511 0.0 0.0 81540 900 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/atd
root 2525 0.0 0.0 436352 1264 ? S1 Nov17 0:00 libvirtd --daemon
root 2609 0.0 0.0 12360 392 ? Ss Nov17 0:00 /sbin/udev -d
root 2610 0.0 0.0 11260 196 ? Ss Nov17 0:00 /sbin/udev -d
root 2625 0.0 0.0 62332 240 ? Ss Nov17 0:00 /usr/sbin/certmonger -S -p /var/run/certmonger.pid
nobody 2635 0.0 0.0 13692 476 ? S Nov17 0:00 /usr/sbin/dnsmasq --strict-order --local-only --domain-needed --pid-file/
root 2654 0.0 0.0 4064 448 tty1 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty1
root 2658 0.0 0.0 4064 448 tty2 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty2
root 2659 0.0 0.0 4064 448 tty3 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty3
root 2660 0.0 0.0 4064 448 tty4 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty4
root 2662 0.0 0.0 4064 448 tty5 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty5
root 2664 0.0 0.0 4064 448 tty6 Ss+ Nov17 0:00 /sbin/mingetty /dev/tty6
root 11947 0.0 0.0 0 0 ? S 10:38 0:00 [tomb-25312]
postfix 12653 0.0 0.0 81352 3384 ? S 11:40 0:00 pickup -l -t fifo -u
S01 12716 0.0 0.0 90028 2968 ? S 11:43 0:00 g09
S01 12717 100 2.3 2427228 107272 ? R 11:43 46:27 /usr/local/g09/1501.exe 134217728 BM_N_pd.chk 1 /home/chanukorn/scratch/Gau-12717.int 0 lzb.rwf,251658240,2zb.rwf,251658240,3zb.rwf,251658240,4zb.rwf,251658240
S01 12772 0.0 0.0 90028 2972 ? S 11:45 0:00 g09
S01 12773 100 1.9 3475036 153752 ? R 11:45 43:58 /usr/local/g09/1501.exe 269435456 cap_opt.chk 1 /home/chanukorn/scratch/Gau-12773.int 0 l1aa.rwf,251658240,l1aa.rwf,251658240,l1aa.rwf,251658240,l1aa.rwf,251658240
root 13293 0.0 0.0 100900 560 ? S 12:28 0:00 sleep 60
root 13296 1.0 0.0 100352 3920 ? S 12:29 0:00 sshd: chanukorn [priv]
S01 13300 0.0 0.0 100492 1912 ? S 12:29 0:00 sshd: chanukorn@pts/3
S01 13301 0.1 0.0 58560 2316 ? Ss 12:29 0:00 /usr/libexec/openssh/ftpd-server
S01 13323 0.0 0.0 108460 1080 pts/3 Ss 12:29 0:00 -bash
S01 13356 0.0 0.0 110540 1128 pts/3 R# 12:29 0:00 ps aux
S01 31776 0.0 0.0 90028 2964 ? S Nov27 0:00 g09
S01 31776 100 2.4 2427680 194404 ? R Nov27 43:43 /usr/local/g09/1501.exe 134217728 5c_cap.chk 1 /home/chanukorn/scratch/Gau-31776.int 0 lsa.rwf,251658240,2sa.rwf,251658240,3sa.rwf,251658240,4sa.rwf,251658240
[chanukorn@localhost ~]$
  
```

The terminal window is titled "2:192.168.1.9 - chanukorn9 - SSH Secure Shell". To the right, there is a window titled "1:192.168.1.9 - chanukorn9 - SSH Secure File Transfer" showing a file transfer interface with a list of files and folders.

ภาพตัวอย่างการใช้โปรแกรม Molekel ในการนำเสนอภาพโครงสร้างต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณ



ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล ดร. วันดี รักไร่
2. ตำแหน่ง อาจารย์ หน่วยงานที่สังกัด สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
3. ที่อยู่ 80 ต.ตลาด อ.เมืองมหาสารคาม จ.มหาสารคาม
โทรศัพท์มือถือ 081-7165946 E-mail wandee.rakrai@gmail.com
4. ประวัติการศึกษา

ระดับการศึกษา	ปีที่จบ	สาขา	สถาบัน	ประเทศที่จบ
ปริญญาเอก	2555	สาขาวิชาเคมี	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ไทย
ปริญญาโท	2546	สาขาวิชาเคมี	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย
ปริญญาตรี	2543	สาขาวิชาเคมี	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ไทย

5. ประสบการณ์ด้านการวิจัยและเผยแพร่ผลงานวิจัย

บทความวิชาการ:

1. วันดี รักไร่. 2555. **ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวด้วยวิธีการสะสมไอสารเคมี.** วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร ปีที่ 2 ฉบับที่ 2 (กรกฎาคม-ธันวาคม 2555).

Publication:

1. Tabtimsai C, **Rakrai W**, Wannoo B. Hydrogen adsorption on graphene sheets doped with group 8B transition metal: A DFT investigation. Vacuum, 2017, 139, 101-108.
2. Buasang P, **Rakrai W**, Wannoo B, Tabtimsai C. DFT investigation of NH₃, PH₃, and AsH₃ adsorptions on Sc-, Ti-, V-, and Cr-doped single-walled carbon nanotubes. Applied Surface Science, 2017, 400, 506–514.
3. Buasang P, **Rakrai W**, Wannoo B, Tabtimsai C. Geometric, energetic and electronic properties of 4d transition metals doped (5,5) single-walled carbon nanotube. The 6th International Conference on Sciences and Social Sciences 2016 : Mutual Community Engagement toward Global Understanding and Sustainable Well-being. (ICSSS 2016), *proceeding*, 2016
4. Tabtimsai C.; Tontapha S.; **Rakrai W.**; Wannoo B. A DFT study on structural stability and electronic property of VIII B transition metal-doped carbon nanocaps. Solid State Science, 2014, 37, 6-12.
5. **Rakrai W.**; Chaiprommar K.; Tanlert C.; Wannoo B. A DFT Investigation on structures of bis-thiourea derivative functionalized graphene nanosheet and its

complexes with anions. The 4th International Conference on Sciences and Social Sciences 2014: Integrated Creative Research for Local Development toward the ASEAN Economic Community (ICSSS 2014), *proceeding*, 2014, 435-440.

6. **Rakrai W.**; Morakot N.; Keawwangchai S.; Kaewtong C.; Wannoo B.; Ruangpornvisuti V. A theoretical investigation on structures of tripodal thiourea derivatives and their anion recognition. *Structural Chemistry*. 2011, 22, 839-847.
7. Malumgone C.; Keawwangchai S.; Kaewtong C.; Morakot N.; **Rakrai W.**; Wannoo B. Fluoride recognition of amide- and pyrrole-based receptors: A Theoretical study. *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies*, 2011, 2(2), 227-238.
8. Chasvised S.; **Rakrai W.**; Morakot N.; Wannoo B. DFT studies of amide reduction by borane and alane: structural stability and reaction mechanisms. *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies*, 2011, 2(1), 73-82.
9. Morakot N.; **Rakrai W.**; Keawwangchai S.; Kaewtong C.; Wannoo B. Design and synthesis of thiourea based receptor containing naphthalene as oxalate selective sensor. *Journal of Molecular Modeling*. 2010, 16, 129–136.
10. Wannoo B.; **Rakrai W.**; Keawwangchai S.; Morakot N.; Morakot N.; Nunthaboot N.; Ruangpornvisuti V. A density functional investigation of 1,3-bis(4-nitrophenyl)urea as anion receptor. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2009, 902(1-3), 33-40.

Conferences:

1. **Rakrai W.**, Pollaboon W, Unnachart P, Wannoo B., “Adsorption of halide ions on pristine, B- and Al-doped graphene nanosheets: A DFT investigation” The 41th Congress on Science and Technology of Thailand, (STT 41), Suranaree University of Technology, Thailand, November 6-8, 2015.
2. **Rakrai W.**; Ruangpornvisuti V.; Wannoo B.; “Adsorption of small alkenes on pristine and Os-doped graphene nanosheets: A DFT study” The 40th Congress on Science and Technology of Thailand, (STT 40), Hotel Pullman Khon Kaen Raja Orchid, Khon Kaen, Thailand, December 2-4, 2014.
3. Tabtimsai C., **Rakrai W.**, Wannoo B. Carbon monoxide adsorption on pristine, Fe-, Ru- and Os-doped single-walled carbon nanotube: A DFT study.

International Conference on Global Trends in Pure and Applied Chemistry Sciences, Hong Kong, October 2-4, 2014

4. Tabtimsai C.; **Rakrai W.** and Wannoo B.; “Functionalization of Aliphatic Fluorocarbon Compounds on Boron Nitride Nanotubes” The 38th Congress on Science and Technology of Thailand, (STT 38), The Empress Convention Hall, Chiangmai, Thailand, October 17-19, 2012.
5. **Rakrai W.**; Morakot N.; Wannoo B. “A Theoretical study of anion recognition based on bis-thiourea derivative receptor”, International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress VII), Jomtien Palm Beach Hotel & Resort, Pattaya, Chonburi, Thailand, May 4-7, 2011.
6. **Rakrai W.**; Morakot N.; Wannoo B. “Anion recognition of tripodal thiourea derivative: A Theoretical study” The 35th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 35), Tide Resort (Bangsaen Beach), Chonburi, Thailand, October 15-17, 2009.
7. **Rakrai W.**; Keawwangchai S.; Kaewtong C.; Morakot N.; Morakot N.; Wannoo B. “A Theoretical study of tripodal thiourea derivative complexation with anions” The 5th of Mahasarakham University Research Conference, Taksila Hotel, Mahasarakham, Thailand, September 10-11, 2009.
8. **Rakrai W.**; Keawwangchai S.; Kaewtong C.; Morakot N.; Morakot N.; Wannoo B. “A Theoretical study of thiourea derivative and complexation with anions” The 4th of Mahasarakham University Research Conference, Taksila Hotel, Mahasarakham, Thailand, September 4-5, 2008.
9. **Rakrai W.**; Keawwangchai S.; Nunthaboot N.; Morakot N.; Morakot N.; Wannoo B. “A Theoretical study of thiourea derivative and complexation with anions”, The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand (STT 33), Walailak University, Nakhon Si Thammarat, Thailand, October 18-20, 2007.