

บทที่ 3

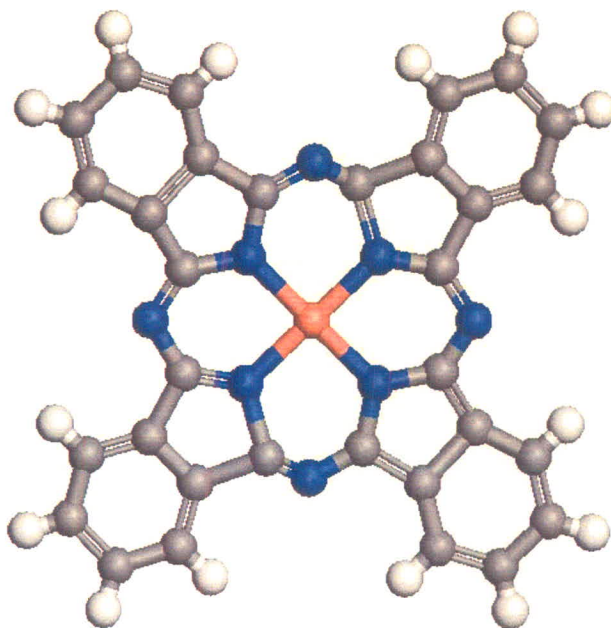
วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้มุ่งศึกษาการเคลื่อนที่ของพาหะในสาร phthalocyanine โดยใช้แบบจำลองฮอปปีง โดยวิธีการดำเนินการวิจัยครั้งนี้มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. สร้างสาร phthalocyanine
2. ใช้ Density Functional Theory คำนวณผลของสนามไฟฟ้า
3. ใช้ Hopping model คำนวณความคล่องตัวของพาหะ

1. phthalocyanine

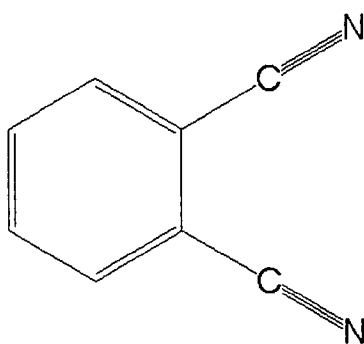
ตำแหน่งของอะตอมต่างๆใน phthalocyanine สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.1



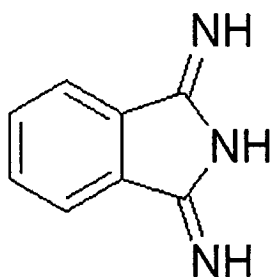
รูปที่ 11 โครงสร้างโมเลกุลของ copper phthalocyanine

โมเลกุลของ copper phthalocyanine ดังรูป อะตอมกลางโมเลกุลคืออะตอมของทองแดง ซึ่งจะสร้างพันธะกับอะตอมของไนโตรเจนสี่ตัว(อะตอมสีน้ำเงิน) สำหรับ Benzene ring ทั้งสี่ตัวรอบอะตอมของ copper phthalocyanine นั้นเกิดจากการใช้สาร Phthalonitrile หรือ 1,3

Diiminoisoindoline ในการสังเคราะห์ copper phthalocyanine โดยสารทั้งสองแสดงไว้ในรูปที่ 12 และ 13 ตามลำดับ สำหรับตำแหน่งของอะตอมของธาตุต่างๆใน โมเลกุลของ copper phthalocyanine แสดงในตารางที่ 4



รูปที่ 12 โครงสร้างโมเลกุลของ Phthalonitrile



รูปที่ 13 โครงสร้างโมเลกุลของ 1,3 Diiminoisoindoline

ตารางที่ 4 ตำแหน่งของอะตอมของธาตุต่างๆใน โมเลกุลของ copper phthalocyanine

ธาตุ	x(Å)	y(Å)	z(Å)
N	4.7495	3.8515	13.7686
N	2.8357	2.4119	14.1029
H	3.616	1.0176	16.5868
H	0.3474	0.8649	14.0945
N	1.4592	4.5836	10.0875
C	2.4329	5.3997	9.8874
H	9.4118	6.4496	14.1231
H	7.6162	3.413	16.6871
C	-1.1766	0.9629	12.7569
H	-2.3668	1.3515	11.1433
C	2.2481	6.2918	8.8052
H	8.0437	8.5752	10.205
C	5.3203	1.298	17.6561
C	-0.7401	2.5535	10.972
C	0.4687	2.8745	11.5451
C	8.342	8.1467	10.9986
H	7.1643	1.8478	18.3673
C	0.8715	2.2467	12.7153
C	1.862	7.4387	6.6217
H	-1.0207	2.9904	10.1764
C	1.5935	6.5089	7.6199
C	2.1978	2.8367	13.3703
N	5.5554	7.0281	10.1966
C	9.1312	6.8865	13.3275
C	6.5291	2.0013	17.6778
C	6.1429	3.1482	15.4943

ตารางที่ 4 ต่อ

ธาตุ	x(Å)	y(Å)	z(Å)
C	5.9582	4.0403	14.412
H	0.7748	6.027	7.6124
C	0.049	1.2933	13.3009
C	9.5677	8.4771	11.5427
N	5.8575	5.697	12.1904
C	6.1933	6.6033	10.9292
H	5.1159	0.6831	18.351
N	6.9319	4.8564	14.212
C	4.7159	2.4308	15.6103
C	3.9774	2.9264	14.4186
C	7.5196	7.1933	11.5842
H	3.2752	8.7569	5.9486
H	10.7578	8.0885	13.1562
C	6.7976	2.9311	16.6796
C	3.6751	7.0092	8.6892
H	10.1539	9.1047	11.1367
C	1.5767	3.8256	11.1825
C	6.8144	5.6144	13.117
C	4.4137	6.5136	9.8809
N	2.5336	3.743	12.1091
H	4.775	8.4224	7.7127
C	9.9369	7.8446	12.7452
H	-1.7628	0.3353	13.1628
N	3.6415	5.5885	10.5308
C	4.4305	1.5057	16.6189
C	3.0708	8.142	6.6433

ตารางที่ 4 ต่อ

ธาตุ	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Cu	4.1955	4.72	12.1497
ธาตุ	x(Å)	y(Å)	z(Å)
H	1.2268	7.5922	5.9321
C	-1.5458	1.5954	11.5543
C	3.9606	7.9343	7.6806
C	7.9223	6.5655	12.7544

2. ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น (Density Functional Theory)

ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) เป็นทฤษฎีหนึ่ง ที่ประสบความสำเร็จอย่างมากสำหรับใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ไม่เพียงเท่านั้น ทฤษฎีนี้ยังสามารถนำไปใช้ คำนวณหาสมบัติต่างๆ ของโปรตีน โมเลกุลซูปรา และวัสดุนาโน ไดเป็นอย่างดีเช่นกัน โดยแนวคิดหลักของทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นคือ การอธิบายถึงอันตรกิริยาในระบบของเฟอร์มิออน (fermions) ต่างๆ อันได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอนและนิวตรอนผ่านความหนาแน่นของเฟอร์มิออน เหล่านั้นในระบบ โดยไม่ได้ผ่านฟังก์ชันคลื่นของ เฟอร์มิออน กล่าวคือสำหรับระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ N ตัว ซึ่งมีพฤติกรรมเป็นไปตามหลักของเพาลี (Pauli) นั่นคือ อิเล็กตรอนจะผลักกันเอง ผ่านพลังงานศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) หมายความว่าตัวแปรพื้นฐานของระบบ จึงขึ้นอยู่กับ ระยะพิคตหรือโคออร์ดิเนตเท่านั้น ที่ถูกนำมาใช้ในฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นในปัจจุบัน ได้ถูกพัฒนาออกเป็นระดับย่อยต่างๆ โดยระดับของทฤษฎีที่พบว่า เป็นที่นิยมนำมาใช้ในงานวิจัยได้แก่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/LANL2DZ, PBEPBE/6-31G(d,p), LSDA/6-31G(d,p) และ B3PW91/6-31G(d,p) เป็นต้น

2.1 การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นใน สมบัติเชิงโครงสร้าง

สมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุล ได้จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุด จากโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุล สมบัติเชิงโครงสร้างที่สำคัญได้แก่ ความยาวพันธะ มุมพันธะ มุมไดฮีดรอล รวมทั้งภาพรวมของรูปร่างโมเลกุลเช่น ขนาดโพรง ของโมเลกุล ความเกะกะของโมเลกุล เป็นต้น

2.2 การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นในออร์บิทัลของโมเลกุล

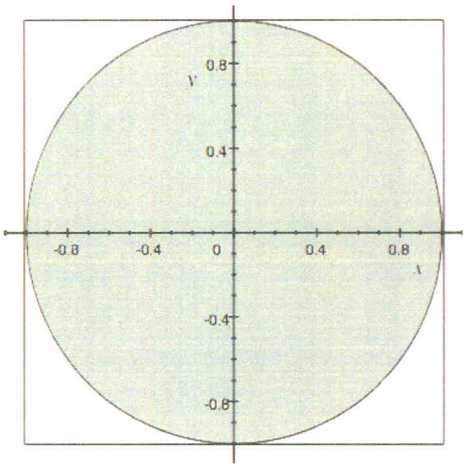
ออร์บิทัลของโมเลกุล เป็นสมบัติหนึ่งที่ใช้อธิบายการเกิด เป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) และตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มี

อเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) สามารถใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของตัวตรวจจับไอออนลบที่มีหมู่ยูเรีย ซึ่งศึกษาโดยใช้ทฤษฎีที่ระดับ B3LYP/6-311+G(d,p) เพื่อคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมของตัวตรวจจับและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับกับไอออนลบต่างๆ จากนั้นนำโครงสร้างที่เหมาะสมมาคำนวณหาพลังงานการยึดจับระหว่างตัวตรวจจับกับไอออน

3. แบบจำลองฮอปปี้ง (Hopping model)

สำหรับแบบจำลองฮอปปี้งนั้นเป็นการใช้วิธี Monte Carlo อาจจะเคยได้ยินคำว่า Monte Carlo Method ในหลายๆที่ (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง นักศึกษาที่เรียนทางด้านฟิสิกส์ และสถิติ) จริงๆ แล้ว Monte Carlo Method เป็นชื่อเรียกรวมๆ ของวิธีการคำนวณที่ใช้หลักความน่าจะเป็นเข้ามาประยุกต์ พูดได้ว่าวิธีการคำนวณค่าตัวเลขวิธีไหนก็ตามที่ใช้ความน่าจะเป็นเข้ามาจับ เราจะเรียกมันว่า Monte Carlo Method เสมอ และแน่นอนว่าการคำนวณแบบนี้ ถ้าเราทำการรันสองครั้ง ค่าที่ได้มักจะไม่ได้ค่าที่เท่ากัน

ตัวอย่างเช่น สมมติว่าเราต้องการหาค่า π



รูปที่ 14 พื้นที่ในการคำนวณค่า π

ให้ P แทนความน่าจะเป็นที่สุ่มจุดมา 1 จุด ภายในสี่เหลี่ยมจัตุรัสดังรูป แล้วจุดที่ได้จะอยู่ในวงกลม

ให้ X แทนพื้นวงกลม และให้ A แทนพื้นที่ของรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส จะได้ว่า

$$p = \frac{A}{X} = \frac{\pi \cdot 1^2}{2 \cdot 2} = \frac{\pi}{4}$$

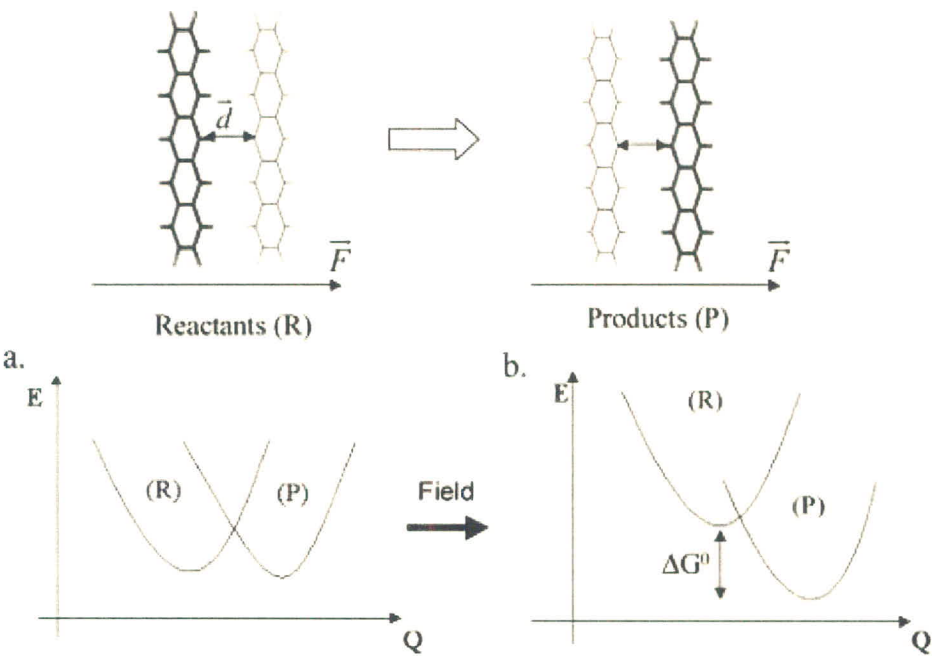
ดังนั้น

$$\pi = 4p$$

ดังนั้นเราอาจจะคำนวณพื้นที่ โดยการสุ่มจุด (x,y) โดยที่ $-2 \leq x \leq 2$ และ ที่ $-2 \leq y \leq 2$ มา N จุด แล้วตรวจสอบว่ามีจุดที่สุ่มมานั้นอยู่ภายในวงกลมกี่จุด (โดยตรวจสอบว่า $x^2 + y^2 \leq 1$ หรือไม่) สมมติว่ามีจุดที่อยู่ภายในวงกลม n จุด เราจะได้ว่าพื้นที่ๆเราต้องการหาคือ

$$X = 4 \left(\frac{n}{N} \right)$$

เมื่อทดลองดูส้อมจะได้ผลลัพธ์ โดยผลลัพธ์ในการทดลองแต่ละครั้งจะให้ค่าไม่เท่ากัน
สำหรับแบบจำลองฮอปปีง ในสารเพนทาซีนโดยมีสนามไฟฟ้าใส่ในทิศตั้งฉากกับโมเลกุลทั้งสองแสดงได้ดังรูป



รูปที่ 15 ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อระดับพลังงานของเพนตาซีน

โดยความสามารถในการกระโดดของพาหะคำนวณจากสมการของ Marcus คือ

$$k_{hop} = \frac{2\pi}{\hbar} t^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{\lambda}{4k_B T}\right]$$

โดย $\hbar$ คือ ค่าคงที่ของพลังค์หารด้วยสอง π

t คือ transfer integral

λ คือ total reorganization energy

k_B คือค่าคงที่ของโบลมานด์

จากการคำนวณโดยวิธี DFT จะได้ค่าระดับพลังงานที่ Molecular orbital ต่าง เราสามารถคำนวณค่า t จากการ spit ของระดับพลังงานของ HOMO หรือ LUMO และเมื่อได้ค่า t แล้วก็สามารถคำนวณค่า Hopping rate และสามารถนำไปคำนวณความคล่องตัวตามสมการนี้

$$\mu = \frac{d}{\tau F}$$

โดย τ คือค่าความน่าจะเป็นที่พาหะจะสามารถกระโดดไปในทิศทางที่มีการพิจารณา