

การศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียว และพอลิเอทิลีนอิมีน

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

พงษ์นเรศ บุญถึง¹ สิทธิพงษ์ โกมล²

บทคัดย่อ

วัสดุพอลิเมอร์ชนิดอิมีนถูกใช้อย่างแพร่หลายในการเจลลงบนผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวเพื่อที่สร้างเป็นสารกึ่งตัวนำในรูปแบบใหม่ แต่อย่างไรก็ตามความเข้าใจในเชิงโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมีนที่พันรอบท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในการออกแบบเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นยังไม่มีคำตอบชัดเจนมากนัก วัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้เพื่อที่จะเข้าใจถึงลักษณะของโครงสร้างของพอลิเมอร์บนผนังของท่อนาโนคาร์บอนโดยการทดสอบโครงสร้างพอลิเมอร์ชนิดเชิงเส้นและชนิดกึ่งที่ถูกค้นพบในการทดสอบในการม้วนตัวบนผนังท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้โปรแกรมที่มีพื้นฐานบนทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นซึ่งปรับปรุงโดยเพิ่มความถูกต้องในด้านของแรงวันเดอร์วาลส์ในระบบดังกล่าวถูกพิจารณาบนเงื่อนไขของขอบเขตแบบเพอร์โอดิก ในผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างทั้งสองที่ถูกพิจารณานั้นเป็นการดูดซับแบบไม่ผันกลับเมื่อถูกเจลลงบนผนังท่อนาโนคาร์บอนแต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มความยาวของโครงสร้างชนิดเชิงเส้นที่พันรอบท่อนาโนคาร์บอนนั้นไม่ส่งต่อคุณสมบัติเดิมของท่อนาโนคาร์บอนตรงกันข้ามกับโครงสร้างชนิดกึ่งซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นลักษณะโครงสร้างทางพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดสถานะผู้ให้ในแถบโครงสร้างพลังงานเนื่องจากการจัดเรียงตัวซึ่งทำให้เกิดเป็นกลุ่มพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้าง bader charge analysis ถูกพิสูจน์ได้ว่ามีอิเล็กตรอนถูกถ่ายโอนจากพอลิเอทิลีนอิมีนไปยังท่อนาโนคาร์บอน จากเหตุผลดังกล่าวทำให้พอลิเอทิลีนอิมีนชนิดกึ่งที่ถูกเจลลงบนท่อนาโนคาร์บอนส่งผลทำให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นได้

คำสำคัญ : ท่อนาโนคาร์บอน, พอลิเอทิลีนอิมีน, สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

¹ นักศึกษาปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

² อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

Abstract

Imine polymeric materials have been widely used to dope on a single-walled carbon nanotube for producing a novel semiconductor. However, understanding of structural polymerization of polyethyleneimine warped on carbon nanotubes to design an n-type semiconductor is ambiguous the purpose of this research is to advance understanding of characteristics of polymers on SWCNT sidewalls, this study investigated linear and branched polymers found on experimental structures warped on carbon nanotubes via the density functional theory devised by the van der Waals interaction which, in system, is considered on the basis of the periodic boundary condition. It was found that both studied structures were irreversible adsorptions once when doped on SWCNT. However, increasing length of linear polymers wrapped on the wall still did not affect previous properties of pristine SWCNT. In contrast the branched polymer, revealed that a structural polymerization of polyethylene mine causing the donor state in the electronic band structure because of the hydrogen-bonded network rearrangement. The bader charge analysis was used to prove that the electron has been affectively transferred from PEI to the nanotube. As results, branched PEI doped SWCNT could affectively be n-type semiconductor.

Keywords : carbon nanotube, polyethylene mine, n-type semiconductor

1. บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวเป็นวัสดุที่กำลังถูกใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัวที่น่าสนใจเช่น ในด้านคุณสมบัติเชิงไฟฟ้ามีการนำไฟฟ้าได้สูงและคุณสมบัติเชิงกลมีน้ำหนักเบาหรือมีอัตราส่วนความยาวต่อน้ำหนักสูง (Cruz-silva et al., 2009) โดยคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าสามารถประพฤติตัวเป็นได้ทั้งตัวนำและสารกึ่งตัวนำทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของเวกเตอร์ไครอสติค (n, m) (Dresselhaus, Dresselhaus, & Saito, 1995) และยังพบว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดสารกึ่งตัวนำจะมีขนาดของแถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามในด้านการทดลองพบว่าเมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนวางในสภาวะบรรยากาศปกติพบว่าท่อนาโนคาร์บอนจะถูกออกซิไดร์โดยแก๊สออกซิเจนและเปลี่ยนคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (Kong & Dai, 2001) จากการถูกออกซิไดร์ดังกล่าวจะส่งผลทำให้คุณสมบัติการนำไฟฟ้าลดลง

พอลิเอทิลีนอิมินเป็นพอลิเมอร์ที่เคยถูกใช้ในการเจือลงบนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเปลี่ยนคุณสมบัติและเพิ่มประสิทธิภาพของท่อนาโนคาร์บอนเช่น นำไปประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์แก๊ส (Lau et al., 2011) และเทอร์โมอิเล็กทริก (Shim, Javey, Wong, & Kam, 2001) เป็นต้น ในขณะที่งานวิจัยของ Shim(Shim et al., 2001) ได้ทำการศึกษาเชิงทดลองการเจือของพอลิเอทิลีนอิมินลงบนท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวนั้นพบสิ่งที่น่าสนใจคือการเจือสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นได้อย่างถาวรแม้ว่าจะถูกวางในสภาวะบรรยากาศปกติก็ตาม อย่างไรก็ตามงานวิจัยก่อนหน้านี้เปิดเผยว่าการเจือวัสดุลงบนท่อนาโนคาร์บอน

ชนิดก่อพันธะหรือเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและวัสดุที่ถูกเจือจจะทำให้คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนนั้นลดลง เช่น เกิดจุดบกพร่องบนผนังจะทำให้เกิดการลดความสามารถในการนำไฟฟ้าหรือท่อนาโนคาร์บอนที่เปราะแตกหักง่าย (Cruz-silva et al., 2009) เมื่อไม่นานมานี้งานวิจัยเชิงทฤษฎีของ Kobayashi (Kobayashi & Sato, 2008) ได้ศึกษารูปแบบโครงสร้างที่สามารถเป็นไปได้ในธรรมชาติของพอลิเอทิลีนอิมินโดยการกำหนดความยาวของพอลิเมอร์และศึกษาผลกระทบของน้ำที่มีผลต่อการพอลิเมอร์พบว่าพอลิเอทิลีนอิมินสามารถเกิดโครงสร้างเป็นแบบเชิงเส้นได้ใน 2 รูปแบบคือรูปแบบ ttt ซึ่งมีความเสถียรในสภาวะที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบและอีกรูปแบบคือ tgt ที่มีความเสถียรเมื่ออยู่ในสภาวะที่ปราศจากน้ำและนอกจากนี้ในการศึกษาเชิงการทดลองได้ทดสอบการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอิมินเพื่อใช้สร้างเป็นวัสดุส่งกระแสประสาทพบว่าพอลิเอทิลีนอิมินสามารถเกิดเป็นโครงสร้างชนิดกึ่งได้และยังสามารถเป็นสื่อในการนำประสาทได้ (Thomas & Klibanov, 2003)

ดังนั้นเพื่อให้เกิดความแน่นชัดและความเข้าใจของรูปแบบของการเจือจางงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างพอลิเอทิลีนอิมินและผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียว โดยการศึกษาเงื่อนไขของรูปแบบการก่อตัวที่ก่อให้เกิดสภาวะที่ทำให้คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนประพุดิตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยศึกษาภายใต้สภาวะสุญญากาศและไม่อันตรกิริยาระหว่างกันของผนังของท่อในแต่ละด้าน

2. วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย

1. คำนวณหาผลของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวและพอลิเอทิลีนอิมินโดยโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินถูกออกแบบในโครงสร้างชนิดเชิงเส้นในรูปแบบ ttt และ tgt โดยพิจารณาถึงผลของความยาวของสายโซ่และโครงสร้างชนิดกึ่งเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของพอลิเอทิลีนอิมิน
2. คำนวณหาคุณสมบัติของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนหลังเกิดอันตรกิริยากับพอลิเอทิลีนอิมินเพื่อหาเงื่อนไขการประพุดิตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

3. ขอบเขตการวิจัย

1. งานวิจัยนี้ศึกษาคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนขนาด (8,0) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กที่สุดที่แสดงคุณสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ
2. โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินถูกพิจารณาความเป็นไปได้โดยการออกแบบจากความยาวของสายโซ่ขนาดสั้นที่สุดจนกระทั่งพันครบรอบท่อนาโนคาร์บอน

4. วิธีดำเนินการวิจัย

ในการศึกษาคุณสมบัติเชิงโครงสร้างและคุณสมบัติไฟฟ้าของวัสดุที่มีความเป็นระเบียบ งานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009) ที่เป็นการคำนวณเชิงทฤษฎีบนพื้นฐานทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเพื่อให้ได้ค่าคำนวณที่แม่นยำ จึงได้ปรับเปลี่ยนค่าคัลคูลที่พิจารณาผลของ vdW correction โดยวิธีการ DFT-D (Stefan Grimme, 2006) ในส่วนของคัลคูลเทียมใช้ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ชนิด ultrasoft (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996) โดยที่ค่า

พลังงาน Cut-off ใช้เท่ากับ 30 Ry สำหรับการคำนวณการปรับปรุงโครงสร้าง (relaxation) และการคำนวณหาพลังงานของฟังก์ชันคลื่น (scf) ที่สถานะพื้น ในการศึกษาทางโครงสร้างของโมเลกุลหรือวัสดุสามารถคำนวณได้จากพลังงานดูดซับ (binding energy, E_b) เพื่อทดสอบหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดดังสมการ $E_b = E_{Total} - E_{SWCNT} - E_{PEI}$ (3.1) เมื่อ E_{Total} , E_{SWCNT} และ E_{PEI} แสดงถึงพลังงานรวมของระบบ พลังงานรวมโมเลกุลอิสระของท่อนาโนคาร์บอน และพลังงานโมเลกุลอิสระของพอลิเอทิลีนอิมินตามลำดับ หลังจากนั้นในการคำนวณผลของการเกิดพันธะแบบกายภาพโดยใช้โปรแกรม NCI PLOT (Contreras-Garcia et al., 2011) เพื่อแยกชนิดของพันธะในการเกิดอันตรกิริยาและคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยโปรแกรมย่อย pw.x ซึ่งใช้เครื่องมือวิเคราะห์ แถบพลังงานโดยโปรแกรมย่อย bands.x และคำนวณคุณสมบัติการถ่ายโอนประจุโดยอาศัยโปรแกรม bader charge analysis (Tang, Sanville, & Henkelman, 2009) ซึ่งใช้ pseudopotential ชนิด Projector augmented wave method (PAW) (Kresse & Joubert, 1999) และใช้ค่าพลังงาน Cut-off 55 Ry (Tang et al., 2009) ขนาดการถ่ายโอนประจุหาได้จาก $\Delta Q = Q_{after} - Q_{before}$ (3.2) เมื่อ Q_{before} และ Q_{after} คือจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของท่อนาโนคาร์บอนก่อนและหลังจากการเจือพอลิเอทิลีนอิมิน

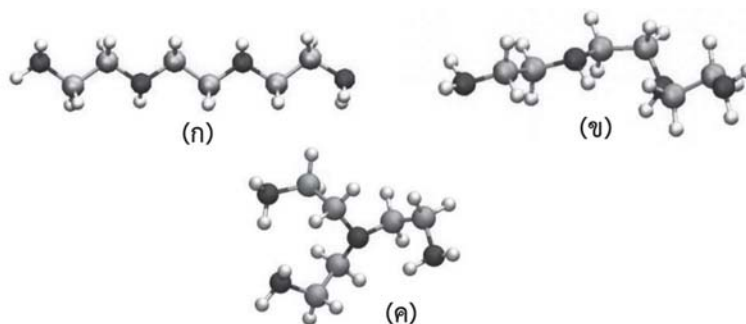
ในการคำนวณใช้การคำนวณแบบขนาน (Parallel calculations) โดยโปรแกรม MPIRUN เพื่อช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพและความเร็วในการคำนวณด้วย

5. ผลการวิจัย

ในการศึกษาคุณสมบัติของการเจือท่อนาโนคาร์บอนโดยสนใจเลือกขนาดท่อที่มีขนาดเล็กที่สุดและมีคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ โดยพบว่าท่อนาโนคาร์บอนขนาด (8, 0) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 6.26 Å เป็นที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้สำหรับการคำนวณเนื่องจากมีโครงสร้างของเซลล์หน่วยที่ไม่ซับซ้อนและมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (Dresselhaus et al., 1995)

5.1 คุณสมบัติเชิงโครงสร้าง

การศึกษาเชิงทฤษฎีเพื่อให้เข้าใจความเป็นธรรมชาติได้มากที่สุดจึงทดสอบกับพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด นั่นคือชนิดเชิงเส้นและชนิดกึ่งที่สามารถค้นพบได้จากการทดลอง ประกอบไปด้วยโครงสร้างชนิดเชิงเส้นซึ่งจะศึกษารูปแบบของโครงสร้างคือ ttt (trans-trans-trans) โดยออกแบบเป็นโมเดล 3u-ttt ดังรูปภาพที่ 1 (ก) ประกอบไปด้วยโมเลกุลหน่วยย่อย 3 หน่วยเชื่อมกันด้วยพันธะโคเวเลนต์เป็นแนวเส้นตรงมีขนาดของความยาวเท่ากับ 11.62 Å และได้พิจารณาถึงความยาวที่แท้จริงในธรรมชาติซึ่งมียาวได้จนกระทั่งสามารถพันรอบท่อนาโนคาร์บอน ในงานศึกษานี้จึงได้ศึกษาการเพิ่มขนาดความยาวของสายโซ่จนกระทั่งพันรอบท่อนาโนคาร์บอน ได้พอดีในโมเดล ttt-ring ด้วยขนาดความยาว 44.43Å และได้ทำศึกษาเช่นเดียวกันกับโครงสร้างแบบ tgt (trans-gauche-trans) เช่นเดียวกัน ดังรูปภาพที่ 1 (ข) และในโครงสร้างชนิดกึ่งได้ออกแบบที่มีจำนวนโมเลกุลที่เท่ากันคือสายโซ่ประกอบไปด้วย 3 หน่วยย่อย ออกแบบโดยเริ่มจากเริ่มต้นเพียง 2 หน่วยย่อยและอีกหนึ่งหน่วยย่อยเชื่อมเข้ากับอะตอมไนโตรเจนที่อยู่กึ่งกลางของสายโซ่ดังรูปภาพที่ 1 (ค) และนำวางบนผนังท่อนาโนคาร์บอนพบว่าเกิดเป็นรูปแบบโครงสร้างที่แตกต่างกันนั้นคืออะตอมไนโตรเจนที่อยู่กึ่งกลางของสายโซ่จะสามารถวางตัวเข้าใกล้และออกห่างจากผนังไดโนโมเดล N-down และ N-up ตามลำดับ

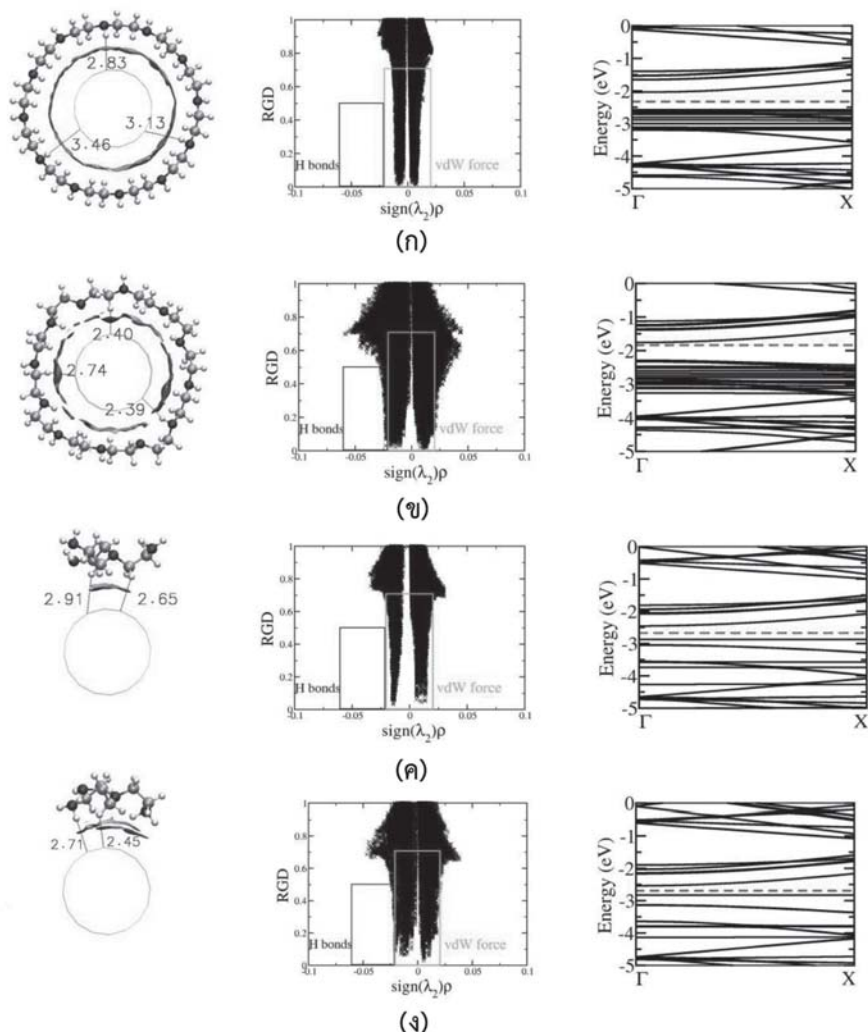


รูปภาพที่ 1 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นแบบ (ก) ttt (ข) tgt และ (ค) ชนิดกึ่ง

ตารางที่ 1 ข้อมูลของโมเดลของพอลิเอทิลีนอิมินประกอบไปด้วยความยาวของสายพอลิเมอร์ พลังงานดูดซับ (E_b) และขนาดของการถ่ายโอนประจุ (ΔQ)

โมเดล	ชนิดของ พอลิเอทิลีนอิมิน	ความยาวของสาย (Å)/ หน่วยย่อย	E_b (eV)	ΔQ (e)
3u-ttt	เชิงเส้น	11.62/3	-0.4020	-0.0(24)
6u-ttt	เชิงเส้น	22.76/6	-0.9491	0.0(21)
ttt-ring	เชิงเส้น	44.43/12	-1.6906	-0.0(01)
3u-tgt	เชิงเส้น	10.81/3	-0.4528	0.0(11)
6u-tgt	เชิงเส้น	21.13/6	-0.8803	0.0(21)
tgt-ring	เชิงเส้น	42.20/12	-1.2160	-0.0(55)
N-up	กึ่ง	8.03, 8.09/3	-0.3244	0.0(19)
N-down	กึ่ง	7.96, 7.89/3	-0.4161	0.1(08)

ตารางที่ 1 เมื่อทำการศึกษาลักษณะพลังงานดูดซับระหว่างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นและผนังท่อคาร์บอนชั้นเดียวพบว่าพลังงานดูดซับจะมีขนาดลดลงตามความยาวของสายโซ่ที่เพิ่มขึ้นโดยการพันรอบท่อคาร์บอนซึ่งพบว่าเมื่อความยาวของพอลิเอทิลีนอิมินพันรอบท่อได้พอดีจะมีขนาดของพลังงานดูดซับที่ต่ำที่สุดนั้นแสดงถึงความเสถียรภาพสูงที่สุดในการก่อตัวของพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นบนท่อคาร์บอนในรูปแบบการพันรอบของท่อ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นในรูปแบบ ttt มีความเสถียรมากกว่ารูปแบบ tgt เมื่อพิจารณาในโครงสร้างที่มีความยาวเท่ากันไม่ว่าจะเป็นแบบ 3 6 หรือแม้กระทั่ง 12 หน่วยย่อยที่พันรอบครบรอบท่อ ทำให้ทราบเพิ่มเติมอีกว่าโครงสร้างชนิดเชิงเส้นในรูปแบบ ttt สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติมากกว่า tgt ในขณะที่ผลของพลังงานดูดซับโครงสร้างชนิดกึ่งมีความแตกต่างกันของทั้งสองโมเดลเช่นเดียวกันโดยพบว่าโมเดล N-down มีความเสถียรสูงกว่าของโมเดล N-up ที่มีพลังงานดูดซับสูงกว่า นอกจากนี้ยังพบข้อมูลที่น่าสนใจคือโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับโครงสร้างชนิดเชิงเส้นที่ขนาดจำนวนหน่วยย่อยที่เท่ากันแล้วพบว่าโครงสร้างชนิดกึ่งมีความเสถียรมากกว่าอีกด้วย



รูปภาพที่ 2 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินที่ถูกเจือลงบนท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวประกอบไปด้วยโมเดล (ก) ttt-ring (ข) tgt-ring (ค) N-up และ (ง) N-down และแสดงถึงกราฟ NCI โดยที่เงื่อนไขการรอบสีน้ำเงินและกรอบสีเขียวแสดงถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ตามลำดับ และแถบโครงสร้างพลังงานโดยที่เส้นปะสีแดงแสดงระดับพลังงานเฟอร์มี

การพิจารณาถึงรูปแบบการเกิดพันธะสามารถจำแนกได้จากการคำนวณและวิเคราะห์จากกราฟ NCI โดยสนใจเฉพาะโครงสร้างที่มีความเสถียรภาพมากที่สุดในแต่ละชนิดประกอบไปด้วยโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นในโมเดล ttt-ring และ tgt-ring และพอลิเอทิลีนอิมินชนิดกึ่งในโมเดล N-up และ N-down จากรูปภาพที่ 2 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นที่ก่อตัวบนผนังท่อนาโนคาร์บอนในโมเดล ttt-ring อยู่ในกรอบสีเขียวซึ่งอยู่ในเงื่อนไขของแรงแวนเดอร์วาลส์เท่านั้น แตกต่างจากโมเดล ttt-tgt ที่มีส่วนเหลื่อมล้ำเข้าไปในเงื่อนไขของพันธะไฮโดรเจนทางด้านกรอบสีน้ำเงิน อย่างไรก็ตามยังมีบางส่วนที่ออกนอกกรอบสีเขียวไปทางด้านขวามือนั้นแสดงให้เห็นถึงการเกิดเป็นแรงผลักกันของทั้งสองโมเลกุลจึงเป็นผลกระทบทำให้พลังงานดูดซับของโมเดล tgt-ring นั้นสูงกว่า ttt-ring นั้นเอง ในอีกด้านหนึ่งโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมิน

ชนิดกึ่งโมเดล N-up มีลักษณะคล้ายคลึงกับโครงสร้างชนิดเชิงเส้นกับ ttt-ring ซึ่งแตกต่างจากโมเดล N-down ที่มีการเหลื่อมล้ำไปในเงื่อนไขของพันธะไฮโดรเจนและบางส่วนอยู่ในแรงวันเดอร์วาลส์ซึ่งเงื่อนไขดังกล่าวเป็นเงื่อนไขที่เคยถูกค้นพบมาก่อนแล้วนั้นคือพันธะไฮโดรเจนแบบอ่อน (Morita, Fujii, Mikami, & Tsuzuki, 2006) ซึ่งมีขนาดแรงดึงดูดมากกว่าแรงวันเดอร์วาลส์แต่มีขนาดน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจน

5.2 คุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์

การศึกษาคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์สนใจเฉพาะโครงสร้างที่มีความเสถียรสูงที่สุดในแต่ละชนิดประกอบไปด้วยชนิดเชิงเส้นในโมเดล ttt-ring และ tgt-ring และชนิดกึ่งโมเดล N-top และ N-down พบว่าโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นทั้งสองแบบมีลักษณะของแถบโครงสร้างพลังงานที่คล้ายคลึงกันคือไม่เกิดผลกระทบที่ชัดเจนต่อระบบของแถบโครงสร้างพลังงาน ซึ่งเกิดเพียงแถบพลังงานใหม่ที่อยู่ภายใต้แถบวาเลนซ์ดังรูปภาพที่ 2 (ก) และ (ข) โดยผลดังกล่าวจะไม่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์เดิมของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งต่างจากโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินชนิดกึ่งโดยเกิดแถบพลังงานใหม่ขึ้นมาระหว่างแถบพลังงานเดิม โดยโมเดล N-up มีแถบพลังงานอยู่เหนือแถบวาเลนซ์เล็กน้อย ซึ่งถูกพิจารณาเป็นสถานะแปลกปลอมดังรูปภาพที่ 2 (ค) ในขณะเดียวกันสิ่งที่น่าสนใจคือในโมเดล N-down พบแถบพลังงานใหม่อยู่ใต้แถบการนำและมีแถบพลังงานเฟอร์มิอยู่ระหว่างแถบพลังงานใหม่และแถบพลังงานการนำซึ่งทำให้เข้าสู่เงื่อนไขของการพิจารณาเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และนอกจากนี้ในการคำนวณการถ่ายโอนประจุพบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุจากพอลิเอทิลีนอิมินไปยังท่อนาโนคาร์บอนจำนวน $0.1e$ อีกด้วยดังตารางที่ 1 ซึ่งทำให้เพียงพอในการพิจารณาการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นของท่อนาโนคาร์บอน

6. อภิปรายผล

จากการทดลองของ Shim (Shim et al., 2001) ที่ศึกษาการเจือของพอลิเอทิลีนอิมินลงบนท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวและพบว่าสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นแม้ว่าจะอยู่ในสภาวะบรรยากาศปกติก็ตาม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินที่พบได้ในธรรมชาติพบว่าโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินสามารถเกิดได้สองชนิดนั้นคือชนิดเชิงเส้นและชนิดกึ่ง และพบว่าชนิดกึ่งมีความเสถียรมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบความยาวของพอลิเมอร์ในขนาดที่เท่ากัน เนื่องจากผลของจำนวนกึ่งซึ่งส่งผลต่อพลังงานดูดซับ สิ่งที่น่าสนใจคือโครงสร้างที่สนใจนี้สามารถเปลี่ยนคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเดิมของท่อนาโนคาร์บอนเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นได้ โดยไม่ก่อพันธะกับผนังท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวหรือเกิดเป็นเพียงแรงไฮโดรเจนแบบอ่อนและมีความสามารถในการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากพอลิเอทิลีนอิมินไปยังท่อนาโนคาร์บอนเป็นผลทำให้จำนวนอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นและเกิดแถบพลังงานใหม่ขึ้นมาอยู่ใต้แถบการนำซึ่งทำให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นตามที่การทดลองของ Shim ได้ทดลองมาก่อนหน้านี้

7. สรุปผลและข้อเสนอแนะ

การศึกษาเชิงทฤษฎีของอันตรกิริยาระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเอทิลีนอิมินบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างพอลิเอทิลีนอิมินที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนเปลี่ยนคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยพิจารณาารูปแบบไม่ก่อให้เกิดพันธะระหว่างโมเลกุล โดยศึกษาโครงสร้าง 2 ชนิดคือ ชนิดเชิงเส้นซึ่งสามารถแบ่งย่อยได้เป็นรูปแบบ ttt และtgt รวมถึงโครงสร้างแบบกึ่ง จากการศึกษามวลของความยาวสายพอลิเอทิลีนอิมินที่มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยาการดูดซับกับผนังของท่อนาโนคาร์บอนพบว่าขนาดของความยาวมีผลต่อความเสถียรของการวางตัวบนผนังท่อนาโนคาร์บอน ในขณะที่โครงสร้างชนิดกึ่งจะมีความเสถียรมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของความยาวสายโซ่ที่เท่ากัน

คุณสมบัติเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนหลังจากเจือด้วยพอลิเอทิลีนอิมินพบว่าโครงสร้างของพอลิเอทิลีนอิมินชนิดเชิงเส้นไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบโครงสร้างพลังงาน ซึ่งต่างจากโครงสร้างชนิดกึ่งที่มีรูปแบบของโมเลกุลของไนโตรเจนที่อยู่กึ่งกลางของสายโซ่เคลื่อนที่เข้าใกล้กับผนังท่อนาโนคาร์บอนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงแถบโครงสร้างพลังงานได้อย่างชัดเจนและยังพบว่าเกิดการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นหลังจากการเจือพอลิเอทิลีนอิมินบนผนังท่อนาโนคาร์บอนซึ่งทำให้เปลี่ยนคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียวที่มีคุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงว่าสามารถทำได้โดยการเจือพอลิเอทิลีนอิมินชนิดกึ่งและมีอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ภายในสายโซ่เข้าใกล้กับผนังท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นได้

8. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้ขอขอบพระคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยที่ได้ให้การสนับสนุนด้านงบวิจัยตลอดทั้งภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่ได้ให้การสนับสนุนทางด้านอุปกรณ์ที่ใช้ในการคำนวณซึ่งเป็นผลทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และนอกจากนี้ยังขอขอบพระคุณนายวุฒิศักดิ์ ประชามอญ ที่ได้ให้คำปรึกษาและเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ด้วย

9. บรรณานุกรม

- Contreras-Garcia, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J. P., Beratan, D. N., & Yang, W. (2011). NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(3), 625–632.
- Cruz-silva, E., Lo, F., Mun, E., Sumpter, B. G., Terrones, H., Charlier, J., ... Terrones, M. (2009). Electronic Transport and Mechanical. *ACS Nano*, 3(7), 1913–1921.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883–891.

- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics. Condensed Matter : An Institute of Physics Journal*, 21(39), 395502.
- Kobayashi, M., & Sato, H. (2008). Conformational Analysis of Ethylene Oxide and Ethylene Imine Oligomers by Quantum Chemical Calculation. *Polymer Journal*, 40(4), 343–349.
- Kong, J., & Dai, H. (2001). Full and Modulated Chemical Gating of Individual Carbon Nanotubes by Organic Amine Compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(15), 2890–2893.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 11–19.
- Lau, V., Fai, C., Lee, Y. D., Lee, K., Lee, K., Ham, D., & Ju, B. (2011). Talanta Sensing properties of polyethylenimine coated carbon nanotubes in oxidized oil. *Talanta*, 85(1), 463–468.
- Morita, S. I., Fujii, A., Mikami, N., & Tsuzuki, S. (2006). Origin of the attraction in aliphatic C-H/ π interactions: Infrared spectroscopic and theoretical characterization of gas-phase clusters of aromatics with methane. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(36), 10583–10590.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- Shim, M., Javey, A., Wong, N., & Kam, S. (2001). Polymer Functionalization for Air-Stable n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 123(6), 11512–11513.
- Stefan Grimme. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comp Chem*, 27(15), 1787–1799.
- Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 084204 H.
- Thomas, M., & Klibanov, A. M. (2003). Conjugation to gold nanoparticles enhances polyethylenimine's transfer of plasmid DNA into mammalian cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(16), 9138–9143.