

การศึกษาแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลของสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ
สารโลหะพทาโลไซยาไนน์และสารซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่แทรกด้วยโลหะ
แอลคาไล

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF
PRISTINE METAL PHTHALOCYANINE AND ALKALI METALS INTERCALATED ZINC
PHTHALOCYANINE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2560

KMITL-2017-NT-D-001-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC
PROPERTIES OF PRISTINE METAL PHTHALOCYANINE AND ALKALI
METALS INTERCALATED ZINC PHTHALOCYANINE



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOGY LADKRABANG

2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลของสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์และสารเชิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่แทรกด้วยโลหะแอลคาไล

นักศึกษา

นายวิฑูรย์ หนูเล็ก

รหัสนักศึกษา

54670103

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2560

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. กนกนันทน์ ภาชีรักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผศ.ดร. ปิติพร ถนอมงาม

บทคัดย่อ

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้มีการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์บางตัว (Metal phthalocyanine, MPC: M = Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) โดยวิธีคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล โดยใช้การประมาณค่าฟังก์ชันนอลแบบ generalized gradient approximation (GGA) เพื่ออธิบายพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม และวิธี projector-augmented wave (PAW) ค่าคงที่ผลึก ความยาวพันธะและมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่ได้จากการคำนวณ มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการคำนวณจากงานอื่นและข้อมูลจากการทดลอง เป็นที่ทราบกันว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันนอลแบบ GGA จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่ำ นอกจากนั้นยังมีการศึกษาและนำเสนอผลของความดันที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ สำหรับการศึกษาเรื่องสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่แทรกด้วยโลหะแอลคาไล อะตอมของโลหะแอลคาไลที่ถูกเลือกได้แก่ Li Na K Rb และ Cs มีการนำเสนอและอภิปรายผลของการแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์

คำสำคัญ: โลหะพทาโลไซยาไนน์ โลหะแอลคาไล การคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล

Thesis Title	First-Principles Study of Structural and Electronic Properties of Pristine Metal Phthalocyanine and Alkali Metals Intercalated Zinc Phthalocyanines
Student	Mr. Witoon Nuleg
Student ID	54670103
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2017
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Kanoknan Phacheerak
Thesis Co-advisor	Asst. Prof. Dr. Pitiporn Thanomngam

ABSTRACT

In this thesis, the structural and electronic properties of some metal phthalocyanines (MPcs: M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Mg) materials are studied using first-principles calculations method. The generalized gradient approximation (GGA) functional is used to describe the exchange-correlation with the projector-augmented wave (PAW) method. The calculated lattice constants, bond lengths and bond angles of pristine MPcs are in good agreement with other calculations and experimental data. The calculated band gaps of pristine MPcs using GGA functional are well known to be underestimated the band gaps. In addition, the effect of pressure on structural and electronics properties of MPcs are also studied and presented. For the study of alkali metals intercalated in MPcs, the selected alkali metal atoms are Li, Na, K, Rb and Cs. The effect of alkali metal atoms intercalation on structural and electronic properties of MPcs are presented and discussed.

Keywords: Metal Phthalocyanine, Alkaline Metal, First Principles Calculations

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี ด้วยคำแนะนำและคำปรึกษา จาก ผศ.ดร.กนก นันทน์ ภาชีรักษ์ และ ผศ.ดร.ปิติพร ถนอมงาม ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และเป็นที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ร่วม ตามลำดับ ข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ทั้งสองและ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณท่านคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำและ แนวความคิดอันลึกซึ้งตลอดจนประสบการณ์อันมีค่าของท่านเพื่อนำมาใช้เป็นแนวทางในการนำมา เขียนเป็นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ได้สนับสนุนทุนการศึกษา และการทำวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบคุณสมาชิกห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์เชิงคำนวณ ทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและให้ คำแนะนำที่ดีแก่ข้าพเจ้า ในการทำงานวิจัยและในทุกสถานการณ์ที่เกิดขึ้น

ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่ชายและน้องชาย ครอบครัว สำหรับกำลังใจและความอบอุ่น ที่มีให้เสมอมา คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขออุทิศแด่ครูบาอาจารย์และผู้มีพระคุณทุก ท่านที่ประสิทธิ์ประสาทความรู้ทั้งในด้านวิชาการและศีลธรรมแก่ข้าพเจ้าตลอดในช่วงเวลาของ ข้าพเจ้า

วิฑูรย์ หนูเล็ก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตและระยะเวลาของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	4
1.5 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	
2.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุสารอินทรีย์.....	6
2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอม(โมเลกุล).....	6
2.1.2 โครงตาข่ายในปริภูมิส่วนกลับ.....	8
2.1.3 Brillouin Zone ในโครงผลึก.....	8
2.1.4 ออร์บิทัลเชิงอะตอมและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล.....	9
2.1.5 ไฮบริดออร์บิทัล.....	14
2.1.6 สัญลักษณ์ทางทฤษฎีกลุ่ม (Group Theoretical Symbols).....	15
2.1.7 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....	18
2.2 สารโลหะพทาโลไฮยาไนน์.....	18
2.2.1 โครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไฮยาไนน์.....	19
2.2.2 สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลเมทัลพทาโลไฮยาไนน์ MPC.....	21
2.3 ประวัติความเป็นมาทางทฤษฎี.....	22
2.3.1 การประมาณแบบ Hartree Fock.....	22
2.3.2 ทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น.....	26
2.4 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	29
บทที่ 3 วิธีการทำงานวิจัย	
3.1 วิธีการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	33
3.2 สารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	35
3.3 การคำนวณภายใต้ความดันสูง.....	36
3.4 ขั้นตอนการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลงานวิจัยและวิเคราะห์ผลงานวิจัย	
4.1 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPC.....	39
4.2 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPC เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล.....	45
4.2.1 ผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ต่อการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของ MPC เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอม K.....	44
4.2.2 ผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs.....	48
4.3 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPC (M=Cu Mg Zn Ni Fe) เมื่ออยู่ภายใต้ความดันสูง.....	50
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะผลงานวิจัย	
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	52
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	53
เอกสารอ้างอิง.....	54
ภาคผนวก.....	61
ประวัติผู้เขียน.....	68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไซยาไนด์จากการคำนวณของ N. Sh. Lebedeva และคณะ [43].....	35
ตารางที่ 3.2 ปริมาตร พลังงานรวมและความดันที่สัมพันธ์กับปริมาตรนั้น ๆ ของสารซิงค์พทาโลไซยาไนด์ (ZnPc).....	37
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ FePc, CoPc NiPc CuPc ZnPc และ NiPc.....	40
ตารางที่ 4.2 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (Degree) ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์โครงสร้างแบบปีตาและมอนอเมอร์.....	41
ตารางที่ 4.3 ระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 (Å) ระยะการเลื่อนของโมเลกุล d_2 (Å) และมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ (degree) ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์.....	42
ตารางที่ 4.4 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ ที่มีโครงสร้างแบบปีตา.....	43



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 หน่วยเซลล์ใน 2 มิติ.....	7
รูปที่ 2.2 หน่วยเซลล์ของโครงตาข่าย Bravais.....	7
รูปที่ 2.3 โครงตาข่ายส่วนกลับจัตุรัสใน 2 มิติ.....	9
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างของ Brillouin Zone สำหรับโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ.....	9
รูปที่ 2.5 รูปร่างของออร์บิทัลเชิงอะตอม s p d	11
รูปที่ 2.6 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ H_2 (ก) พันธะแบบเสริมและพันธะแบบหักล้าง (ข) ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ H_2	12
รูปที่ 2.7 การทำพันธะแบบพายและซิกม่าของออร์บิทัลเชิงอะตอม p	12
รูปที่ 2.8 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ B_2	13
รูปที่ 2.9 การซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม d ของ Br_2 (ก) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{z^2} (ข) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{xz} หรือ d_{yz} (ค) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{xy} หรือ $d_{x^2-y^2}$	14
รูปที่ 2.10 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ Cr_2	14
รูปที่ 2.11 ไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2	15
รูปที่ 2.12 การหมุน C_2 ของ s -ออร์บิทัล.....	17
รูปที่ 2.13 การหมุน C_2 ของ p -ออร์บิทัล.....	17
รูปที่ 2.14 การกำหนดสถานะพื้นของระดับพลังงานสำหรับโมเลกุลเดี่ยว MPC ที่แตกต่างกัน.....	30
รูปที่ 2.15 กราฟความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้ากับปริมาณการเจือโพแทสเซียม.....	31
รูปที่ 2.15a ทรงกลมสี่เหลี่ยมและสี่มุมแสดงตำแหน่งของอะตอมลิเทียมที่ทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจน N_1 และ N_2 ตามลำดับ.....	32
รูปที่ 3.1 แผนผังการคำนวณ Self-consistency.....	34
รูปที่ 3.2 แผนผังการคำนวณโครงสร้างที่เสถียร.....	35
รูปที่ 3.3 โครงสร้างผลึกแบบปีตา.....	36
รูปที่ 3.4 โครงสร้างผลึกแบบโมโนเมอร์.....	36
รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรของซิงค์ททาโลไซยาไนน์ (ZnPc).....	37
รูปที่ 3.6 Brillouin zone สำหรับโครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	39
รูปที่ 4.1 ตำแหน่งของอะตอมที่ใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง.....	40
รูปที่ 4.2 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะททาโลไซยาไนน์ FePc.....	43
รูปที่ 4.3 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะททาโลไซยาไนน์ CoPc.....	43
รูปที่ 4.4 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะททาโลไซยาไนน์ NiPc.....	44
รูปที่ 4.5 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะททาโลไซยาไนน์ ZnPc.....	44
รูปที่ 4.6 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะททาโลไซยาไนน์ MgPc.....	44
รูปที่ 4.7 พารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ใช้อธิบายการจัดเรียงโมเลกุลภายในโครงสร้างผลึก.....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.8 ผลกระทบที่มีต่อความยาวพันธะของโลหะพทาโลไชยาไนน์ เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไชยาไนน์.....	47
รูปที่ 4.9 ผลกระทบที่มีต่อมุมพันธะของโลหะพทาโลไชยาไนน์ เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไชยาไนน์.....	47
รูปที่ 4.10 ผลกระทบที่มีต่อระยะ M-M, d_1 , d_2 และ ϕ เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไชยาไนน์.....	48
รูปที่ 4.11 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไชยาไนน์.....	48
รูปที่ 4.12 ผลกระทบที่มีต่อระยะ M-M, d_1 , d_2 และ ϕ เมื่อแทรกอะตอมโลหะอัลคาไลใน ZnPc.....	49
รูปที่ 4.13 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อแทรกอะตอม K ในโลหะพทาโลไชยาไนน์.....	50
รูปที่ 4.14 ผลกระทบที่มีต่อความยาวพันธะของสารโลหะพทาโลไชยาไนน์เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน.....	51
รูปที่ 4.15 ผลกระทบที่มีต่อมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไชยาไนน์เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน.....	51
รูปที่ 4.16 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อสารโลหะพทาโลไชยาไนน์อยู่ภายใต้ความดัน.....	52



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ทำมาจากของแข็งที่เป็นวัสดุที่เรียกว่า สารกึ่งตัวนำ และเรียกอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่ผลิตจากสารกึ่งตัวนำว่า อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ ซึ่งสารกึ่งตัวนำนั้นมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าดีกว่าฉนวนแต่ด้อยกว่าตัวนำ โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำมีสภาพนำในช่วงกว้างขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ส่งผลให้ถูกนำไปประยุกต์ใช้สร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในหลายอุตสาหกรรม ซึ่งในบรรดาสารกึ่งตัวนำนั้น ซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการนำไปประยุกต์ใช้งานมากที่สุด [1, 2] ปกติซิลิกอนในธรรมชาติไม่อยู่ในรูปซิลิกอนบริสุทธิ์ แต่พบว่าซิลิกอนจะรวมตัวกับออกซิเจนและอะตอมของธาตุอื่น ๆ เรียกว่า ซิลิเกต แต่ถ้ามีเพียงซิลิกอนและออกซิเจนเรียกว่า ซิลิกาหรือทราย นั่นเอง ดังนั้นการนำซิลิกอนไปใช้ประโยชน์จำเป็นต้องมีการทำซิลิกอนให้บริสุทธิ์ โดยการถลุงในเตาหลอมอุณหภูมิสูง 1,500 ถึง 2,000 องศาเซลเซียส และต้องผ่านการหลอมซ้ำหรือการใช้สารละลายเพื่อให้บริสุทธิ์มากขึ้น สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารกึ่งตัวนำและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป ในขั้นตอนการทำให้ซิลิกอนมีความบริสุทธิ์ต้องใช้พลังงานค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังมีก๊าซซิลเฟอร์ไดออกไซด์และก๊าซชนิดอื่น ๆ ที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศ [3] ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ เพื่อลดการใช้พลังงานและลดการปล่อยสารอื่น ๆ สู่บรรยากาศ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้รับความสนใจในการประยุกต์ใช้ในการผลิตชิ้นส่วน หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ [4, 5, 6] ทรานซิสเตอร์ [7, 8] ก๊าซเซ็นเซอร์ [9, 10, 11] ซึ่งความน่าสนใจของสารกึ่งนำอินทรีย์คือการรวมเอาคุณสมบัติการนำไฟฟ้ากับคุณสมบัติทั่วไปที่โดดเด่นของสารอินทรีย์ เช่น ความโดดเด่นเรื่องความยืดหยุ่น ราคาถูก ความคล่องตัวในการสังเคราะห์ทางเคมีและความสะดวกในการแปรรูปและการผลิต ดังนั้นสารอินทรีย์จำนวนมากจึงได้รับการพัฒนาสำหรับการใช้งานในปัจจุบัน เช่น จอแสดงผลและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความยืดหยุ่น [8] ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าสามารถปรับคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ให้มีความหลากหลายมากขึ้นด้วยการเจือสารเข้าไปในสารอินทรีย์ เช่น การแทรกโลหะแอลคาไลในของแข็งฟูลเลอร์ริน (C_{60}) ทำให้พบคุณสมบัติการนำยิ่งยวดในของแข็งชนิดนี้ ลักษณะที่โดดเด่นของฟูลเลอร์รินที่ถูกแทรกด้วยโลหะแอลคาไล ทำให้สารฟูลเลอร์รินเป็นของแข็งเชิงโมเลกุลที่มีคุณสมบัติไม่ซ้ำกัน เป็นผลให้สามารถเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างคล้ายกันได้อย่างหลากหลายแต่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างกัน การแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลในของแข็งฟูลเลอร์รินทำให้โครงสร้างแถบพลังงานที่วางจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต่ำที่สุดที่ไม่ถูกครอบครอง (LUMO) จะถูกเติมด้วยอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนตั้งแต่เริ่มแทรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จนถึง 6 อิเล็กตรอน การเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัล LUMO สามารถปรับเปลี่ยนค่าที่แตกต่างกันจากปริมาณสารเจือ ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลาย เช่น เมื่อเริ่มต้นมีคุณสมบัติเป็นวัสดุฉนวนแล้วกลายเป็นตัวนำโลหะเมื่อออร์บิทัล LUMO ถูกเติมและกลายเป็นฉนวนอีกครั้งเมื่อออร์บิทัล LUMO ถูกเติมเต็มอย่างสมบูรณ์ [12, 13]

สารโลหะพทาโลไซยาไนด์เป็นหนึ่งในสารที่น่าสนใจที่สุดในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ เพราะนอกจากจะสามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ผ่านปริมาณการแทรกด้วยสารเจือแล้ว บริเวณช่องว่างตรงกลางของโมเลกุล ยังสามารถบรรจุอะตอมโลหะที่มีคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความแตกต่างกันเล็กน้อย ทำให้สารโลหะพทาโลไซยาไนด์มีความหลากหลายมากขึ้นในการปรับคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ บริเวณช่องว่างตรงกลางของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์สามารถรองรับอะตอมได้มากกว่า 50 ชนิด [14] ในบรรดาอะตอมเหล่านี้ โลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล d ตั้งแต่ 6-10 อิเล็กตรอน เป็นกลุ่มอะตอมโลหะที่ได้รับความนิยมและมีผลการวิจัยในด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น FePc [15, 16, 17], CoPc [18, 19, 20], NiPc [21, 22, 23], CuPc [24, 25, 26] และ ZnPc [27, 28, 29] ออร์บิทัลของโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนด์ของสารเหล่านี้มีความแตกต่างเนื่องจากออร์บิทัลของโลหะแกนกลางเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้โลหะอื่น ๆ นอกจากโลหะทรานซิชันแล้วโลหะแมกนีเซียม (Mg) ก็เป็นโลหะแกนกลางที่นิยมใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น MgPc [30, 31, 32]

โลหะแอลคาไลที่ใช้ในการเจือเพื่อปรับสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ เช่น ลิเทียม (Li) [33] โซเดียม (Na) [34, 35] โพแทสเซียม (K) [36, 37, 38] รูบิเดียม (Rb) [39] และซีเซียม (Cs) [40, 41, 35, 42] เนื่องจากขนาดที่แตกต่างกันของโลหะแอลคาไล อาจส่งผลกระทบต่อการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของโลหะพทาโลไซยาไนด์และอาจส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติการนำไฟฟ้า งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกเชิงโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนด์ FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc ที่มีโครงสร้างแบบบิดา รวมทั้งศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกเชิงโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนด์ที่แทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs โดยใช้เทคนิควิธีแบบเฟสดีฟรินซิเฟิลภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ (MPc; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟสดีฟรินซิเฟิล

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของความดันที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ (MPc; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟสดีฟรินซิเฟิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของการแทรกอะตอม K ด้วยปริมาณที่แตกต่างกันที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ (MPC; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

1.2.4 เพื่อศึกษาผลกระทบของการแทรกโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ ZnPc โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

1.3 ขอบเขตและระยะเวลาของงานวิจัย

1.3.1 ขอบเขตแผนการดำเนินงานวิจัย

แผนงานที่ 1 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ (MPC; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) ที่โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

แผนงานที่ 2 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ (MPC; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) ที่ภายใต้ความดันสูง โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

แผนงานที่ 3 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ (MPC; M=Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) ที่แทรกด้วยอะตอมโพแทสเซียม โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

แผนงานที่ 4 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ (ZnPc) ที่แทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล (Li Na K Rb และ Cs) โดยใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิล

1.3.2 ระยะเวลาของการศึกษาวิจัย

แผนการศึกษาวิจัย	ระยะเวลาการศึกษาวิจัย					
	ปีที่ 1 (2555)	ปีที่ 2 (2556)	ปีที่ 3 (2557)	ปีที่ 4 (2558)	ปีที่ 5 (2559)	ปีที่ 6 (2560)
คำนวณและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์โครงสร้างแบบปีตาและมอนอเมอร์						
คำนวณและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ ภายใต้ความดันสูง						
คำนวณและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์โครงสร้างแบบปีตาที่แทรกด้วยอะตอมโพแทสเซียม						
คำนวณและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารซิงค์พทาโลไซยาไนน์โครงสร้างแบบปีตาที่แทรกด้วยโลหะแอลคาไล (Li Na K Rb และ Cs)						
เขียนเล่มและสอบป้องกันวิทยานิพนธ์						

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์

1.4.2 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับเทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิลและสามารถนำไปใช้เพื่อคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ได้

1.4.3 สามารถเข้าใจถึงผลกระทบของความดันที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ได้

1.4.4 สามารถเข้าใจถึงผลกระทบของการแทรกอะตอม K ด้วยปริมาณที่แตกต่างกันที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ได้

1.4.5 สามารถเข้าใจถึงผลกระทบของการแทรกโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โลหะพทาโลไซยาไนน์

1.4.6 สามารถประยุกต์ใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล เพื่อคำนวณหาสมบัติที่น่าสนใจในวัสดุอื่น ๆ ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 องค์ประกอบของวิทยานิพนธ์

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สามารถแบ่งเป็นหัวข้อหลัก ๆ ได้ดังต่อไปนี้

1.5.1 บทที่ 1 บทนำ ประกอบด้วย ประวัติความเป็นมา ความสำคัญ วัตถุประสงค์ ขอบเขต และประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัยนี้

1.5.2 บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย ได้แก่ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น และสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาโน

1.5.3 บทที่ 3 แนวทางการดำเนินการวิจัย ได้แก่ รายละเอียดในการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

1.5.4 บทที่ 4 ประกอบด้วยผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

1.5.5 บทที่ 5 ประกอบด้วยสรุปผลการทดลอง ข้อเสนอแนะเพิ่มเติมเกี่ยวกับงานวิจัยนี้

1.5.6 ภาคผนวก



บทที่ 2

ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในการศึกษาและวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของสารโลหะพทาโลไฮยาโนน โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เช่น สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจพื้นฐานทางทฤษฎีที่เป็นที่ยอมรับ ดังนั้น ในเบื้องต้นจำเป็นต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับธรรมชาติของโลหะพทาโลไฮยาโนนและความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

2.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุสารอินทรีย์

เดิมนักวิทยาศาสตร์คิดว่าสารอินทรีย์ต้องมาจากสิ่งมีชีวิตเท่านั้น แต่นักเคมีสามารถเตรียมสารอินทรีย์ได้ในห้องปฏิบัติการ ดังนั้นสารอินทรีย์ไม่จำเป็นต้องมาจากสิ่งมีชีวิตเท่านั้นแต่รวมถึงสารที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วย ปัจจุบันสารอินทรีย์ที่รู้จักมีมากกว่า 2 ล้านชนิด ซึ่งเกือบทั้งหมดประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังมีธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน คลอรีน เป็นต้น การศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารอินทรีย์ จึงเป็นการศึกษาสมบัติของอะตอมที่จับกันเป็นโมเลกุล รูปร่างของโมเลกุล การเกิดพันธะและการเปลี่ยนแปลงพันธะ เนื่องจากสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน เมื่อทำพันธะกับอะตอมอื่น ๆ จะทำด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยโครงของโมเลกุลสารอินทรีย์จะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนต่อกันและมีอะตอมอื่น ๆ ต่อยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ด้วย

2.1.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอม (โมเลกุล)

เราสามารถแบ่งของแข็งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ตามลักษณะของการจัดเรียงตัวของอะตอมได้ดังนี้ คือ

1. ของแข็งที่มีรูปผลึก เป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอม (โมเลกุล) แบบมีระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทาง

2. ของแข็งที่ไม่มีรูปผลึก เป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือกลุ่มอะตอม (โมเลกุล) แบบไม่มีระเบียบและไม่ซ้ำกันในทุกทิศทาง ทั้งนี้เนื่องมาจากสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญ ๆ โดยส่วนใหญ่แล้วจะเกิดขึ้นมาจากวัสดุที่อยู่ในรูปสถานะของแข็งที่เป็นผลึก ดังเช่น สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำ นักวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งให้ความสนใจศึกษาระบบของแข็งที่เป็นผลึก (crystalline) มากกว่าระบบของแข็งที่ไม่เป็นผลึก

ผลึกในอุดมคตินั้นจะประกอบไปด้วยการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและซ้ำกันในทุกทิศทางของอะตอมหรือกลุ่มอะตอม (โมเลกุล) เรียกอะตอมหรือกลุ่มอะตอม (โมเลกุล) นี้ว่า เบซิส (basis) กลุ่มอะตอมหรือเบซิสจะเรียงตัวซ้ำกันในรูปของโครงตาข่าย (lattice) เกิดเป็นโครงสร้างผลึก (crystal structure) จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{โครงตาข่าย} + \text{เบซิส} = \text{โครงสร้างผลึก}$$

2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

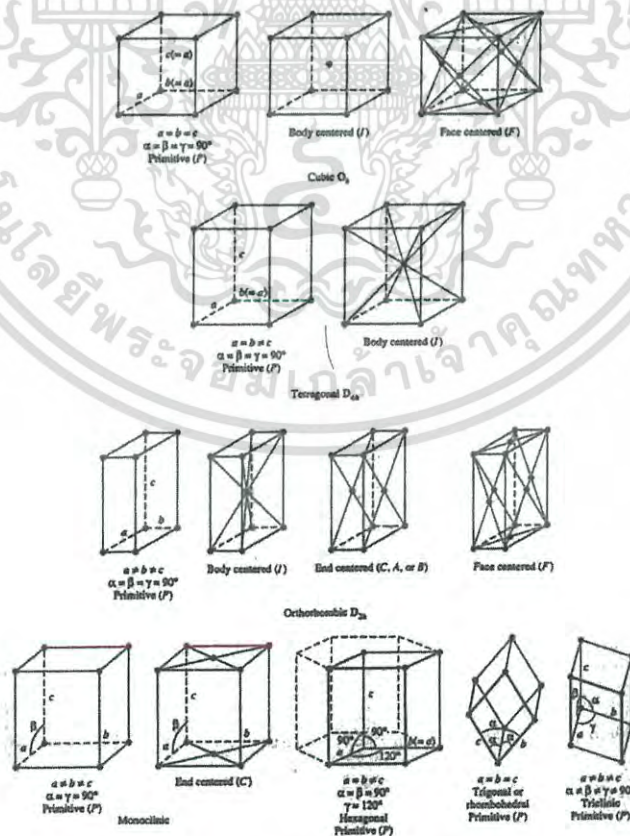
โดยที่โครงตาข่ายในระบบ 3 มิติ นั้นสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง (translation vectors) ของผลึก นั่นคือ \vec{a}_1 , \vec{a}_2 และ \vec{a}_3 ดังนั้นการจัดเรียงตัวกันของอะตอมในผลึก จะมีลักษณะที่เหมือนกันทุกประการหากมองจากตำแหน่ง \vec{r} ใด ๆ หรือแม้ว่าจะมองจากตำแหน่งอื่น ๆ \vec{r}' ซึ่งเคลื่อนไปเป็นจำนวนเต็มเท่าคูณด้วยเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่ง ดังสมการ

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad 2.2$$

โดยที่ u_1 , u_2 และ u_3 เป็นจำนวนเต็มใด ๆ ในทางปฏิบัติสามารถเลือกโครงตาข่ายจากชุดของเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งได้หลายชุดแต่ละชุดให้รูปทรงปริมาตรต่าง ๆ กันเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) หากเราเลือกเวกเตอร์เลื่อนตำแหน่งและชุดของจำนวนเต็มที่เหมาะสม โดยเลือกให้มีค่าน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้และเรียกโครงตาข่ายนี้ว่า เซลล์ปฐมฐาน (primitive cell) รูปที่ 2.1 แสดงความหลากหลายในการเลือกหน่วยเซลล์ในโครงตาข่าย 2 มิติ



รูปที่ 2.1 หน่วยเซลล์ใน 2 มิติ [57]



รูปที่ 2.2 หน่วยเซลล์ของโครงตาข่าย Bravais [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงตาข่ายใน 3 มิติ จะมีความสมมาตรของเบซีสของโครงตาข่าย 14 แบบ จัดเป็นระบบได้ 7 ระบบ ได้แก่ ไตรคลินิก โมโนคลินิก ออโทโรมบิก เตตระโกนอล คิวบิก ไตรโกนอล และเฮกซะโกนอล ซึ่งเรียกว่า โครงตาข่าย Bravais ดังรูป 2.2

2.1.2 โครงตาข่ายในปริภูมิส่วนกลับ

โครงตาข่ายในปริภูมิส่วนกลับ (Reciprocal space lattice) คือปริภูมิที่มีพิกัดเป็นส่วนกลับของระยะทาง เกิดจากการแปลง (Transformation) จากปริภูมิที่มีพิกัดเป็นระยะทาง (Real Space) ไปเป็นปริภูมิที่มีพิกัดเป็นส่วนกลับของระยะทาง สมมติโครงตาข่ายในปริภูมิจริง (Real Space) ของโครงสร้างผลึกอื่นหนึ่งต้องมีหน่วยเซลล์ที่กำหนดโดยเวกเตอร์ \vec{a}_1 \vec{a}_2 และ \vec{a}_3 โครงตาข่ายส่วนกลับของโครงสร้างผลึกนี้จะมีหน่วยเซลล์ที่กำหนด โดยเวกเตอร์ \vec{b}_1 \vec{b}_2 และ \vec{b}_3 ซึ่งมีนิยามตามสมการ

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad 2.3$$

สมการที่ 2.3 นักฟิสิกส์จะใช้เพื่อให้โครงตาข่ายส่วนกลับมีมิติตรงกับมิติของเวกเตอร์คลื่น และให้สังเกตว่า $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ จะเป็นปริมาตรของหน่วยเซลล์ของโครงตาข่ายในปริภูมิจริงที่กำลังพิจารณานั้นเอง สำหรับจุดในโครงตาข่ายใด ๆ ในโครงตาข่ายส่วนกลับจะเป็นจุดปลายของเวกเตอร์

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 \quad 2.4$$

เมื่อ $h k l$ เป็นจำนวนเต็ม ซึ่ง $h k l$ เป็นตำแหน่งของจุดปลายเวกเตอร์ \vec{G}_{hkl} ซึ่งเป็นเวกเตอร์โครงตาข่ายส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) ให้สังเกตว่าหน่วยของเวกเตอร์ \vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3 และ \vec{G}_{hkl} ก็เป็นส่วนกลับของความยาว ซึ่งเป็นที่มาของชื่อเรียก “โครงตาข่ายส่วนกลับ” นั้นเอง จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างเวกเตอร์ปฐมฐาน (Primitive Vectors) ของโครงตาข่ายปริภูมิจริง และเวกเตอร์ปฐมฐานของโครงตาข่ายส่วนกลับคือ

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad 2.5$$

เมื่อ $i, j = 1, 2, 3, \dots$

2.1.3 Brillouin Zone ในโครงผลึก

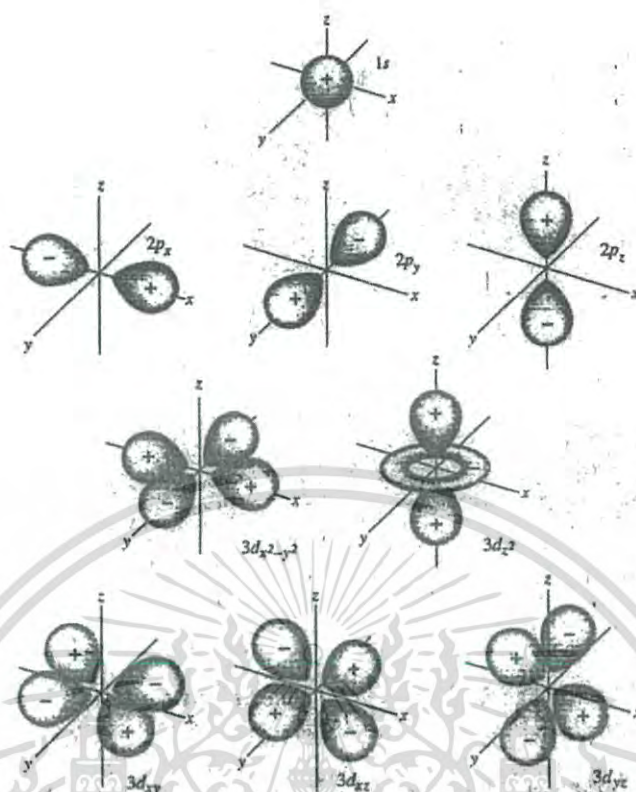
Brillouin Zone ในโครงผลึก คือขอบเขตการอธิบายเชิงโครงสร้างผลึกตาม Primitive Cell ในระบบของ โครงตาข่ายส่วนกลับ ซึ่งมีความหมายเช่นเดียวกับ Wigner-Seitz Cell ในระบบของโครงตาข่ายจริงนั่นเอง จากสมการที่ 2.3 สามารถสร้างโครงตาข่ายส่วนกลับให้มีมิติตรงกับมิติของเวกเตอร์คลื่น (wave vector space หรือเรียกสั้น ๆ ว่า K-space) เมื่อเลือกเวกเตอร์ใด ๆ ซึ่งมีจุดเริ่มต้นที่จุดกำเนิด แล้วสร้างระนาบที่ตั้งฉากและแบ่งครึ่งเวกเตอร์ของระนาบเหล่านี้จะเป็นส่วนหนึ่งของการกำหนดขอบเขตโซน (Zone boundary) ในปริภูมิโครงตาข่ายส่วนกลับ ปริมาตรที่เล็กที่สุดรอบจุดกำเนิดซึ่งล้อมรอบด้วย ระนาบซึ่งตัดแบ่งครึ่งเวกเตอร์โครงตาข่ายส่วนกลับนั้น จะเป็นหน่วยเซลล์แบบ Wigner-Seitz ในปริภูมิโครงตาข่ายส่วนกลับ ที่เรียกว่า 1st Brillouin Zone

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอน รูปร่างของฟังก์ชันคลื่นจะขึ้นอยู่กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและระดับพลังงานหลัก จะมีระดับพลังงานย่อย ๆ อีกหลายระดับ จากการแก้สมการของชเรอดิงเงอร์เพื่อหาพลังงานและบริเวณที่จะพบอิเล็กตรอนในสามมิติ ผลเฉลยพบว่า มีเลขควอนตัม 4 ชนิด คือ เลขควอนตัมหลัก (n) เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (l) เลขควอนตัมแม่เหล็ก (m_l) โดยที่เลขควอนตัมแต่ละชนิดมีความสัมพันธ์กันและสามารถใช้บอกระดับพลังงาน ขนาด รูปร่าง และทิศทางของออร์บิทัลเชิงอะตอม และอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลนั้น เลขควอนตัมชนิดที่สี่ คือ เลขควอนตัมสปิน (m_s) ใช้ระบุพฤติกรรมของอิเล็กตรอนหนึ่ง ๆ ในอะตอม

เลขควอนตัมหลัก (n) แสดงระดับพลังงานหลักหรือแสดงถึงระยะห่างจากนิวเคลียสและระดับพลังงานของอิเล็กตรอน โดย n มีค่า 1 2 3... โดยถ้า n เท่ากับ 1 จะอยู่ใกล้นิวเคลียสมากที่สุด และมีค่าพลังงานต่ำที่สุด นอกจากนี้ค่า n ที่เป็น 1 2 3 ... แทนระดับพลังงาน 1 2 3 ... และแทนด้วยตัวอักษร K L M ... ตามลำดับ เรียกระดับพลังงานหลัก เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (l) บอกถึงโมเมนตัมเชิงมุมสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส กล่าวคือ ถ้า l มีค่าสูงแสดงว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยโมเมนตัมเชิงมุมสูง และมีพลังงานสูงด้วย อีกนัยหนึ่ง คือ บอกรูปร่างของออร์บิทัลที่อิเล็กตรอนนั้นครอบครองอยู่ ค่า l ขึ้นกับเลขควอนตัมหลัก n ดังนี้ l เป็นจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 0 1 2 ... ถึง $(n-1)$ ค่า l ต่างๆ มีระบุเป็นตัวอักษร $s p d f$ แทน ดังนี้ เมื่อ $l = 0$ ตรงกับระดับย่อย s เมื่อ $l = 1$ ตรงกับระดับย่อย p เมื่อ $l = 2$ ตรงกับระดับย่อย d เมื่อ $l = 3$ ตรงกับระดับย่อย f เลขควอนตัมแม่เหล็ก (m_l) แสดงถึงสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอิเล็กตรอนและมีพลังงานเป็นชุด ๆ โดยแต่ละชุดจะมีพลังงานเท่ากันแต่จะมีพลังงานแตกต่างกัน ถ้าอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก m_l ขึ้นกับค่า l โดยจะมีค่าระหว่าง l และ $-l$ เลขควอนตัมสปิน (m_s) เกี่ยวข้องกับโมเมนตัมเชิงมุมภายในของอิเล็กตรอน เนื่องจากอิเล็กตรอนมีสปิน m_s มีค่าได้ 2 ค่า คือ $+1/2$ และ $-1/2$ อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีเลขควอนตัมทั้งสี่ชนิดนี้ชุดหนึ่งชุดใดโดยเฉพาะที่ไม่ซ้ำกัน เลขควอนตัมแต่ละชุดนั้นจะตรงกับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นสิ่งกำหนดสถานะและพลังงานของอิเล็กตรอนแต่ละตัว

รูปร่างของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ s มีรูปร่างทรงกลมการกระจายของอิเล็กตรอนไม่ขึ้นกับทิศทาง x y และ z โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนลดลงตามระยะห่างจากนิวเคลียส รูปร่างของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ p อิเล็กตรอนจะกระจายตัวมีลักษณะเป็น 2 พู ยื่นออกจากนิวเคลียสทั้งสองข้างตามแนวแกน x เรียก p_x ตามแนวแกน y เรียก p_y และตามแนวแกน z เรียก p_z โดยที่ p_x p_y และ p_z จะมีระดับพลังงานเท่ากัน รูปร่างของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ d อิเล็กตรอนจะกระจายตัวมีลักษณะเป็น 4 พู วางตัวตามแนวระนาบโดยมี 5 ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากัน ดังนี้ $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$ $3d_{x^2-y^2}$ และ $3d_{z^2}$



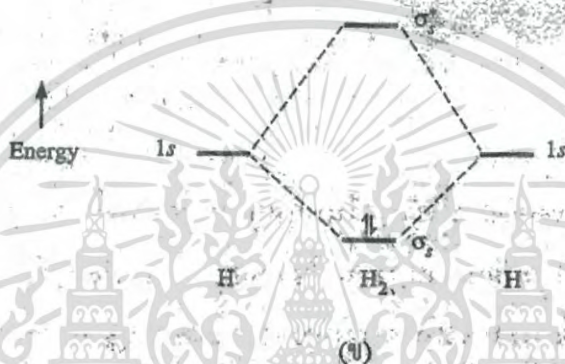
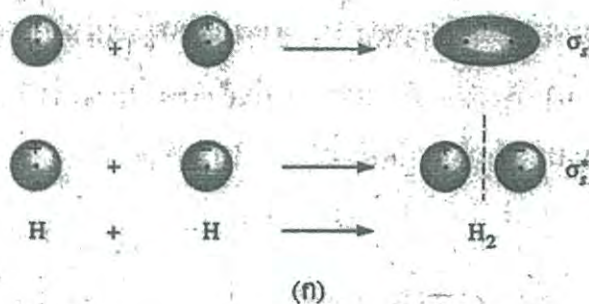
รูปที่ 2.5 รูปร่างของออร์บิทัลเชิงอะตอม $s p d$ [62]

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเกิดจากการรวมกันแบบเชิงเส้นหรือการซ้อนทับกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมซึ่งมีได้สองแบบ คือ ซ้อนทับกันแบบเสริมและซ้อนทับกันแบบหักล้าง การซ้อนทับกันแบบเสริมทำให้ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนมีมากที่บริเวณระหว่างนิวเคลียสของทั้งสองอะตอม การซ้อนทับกันแบบหักล้าง ทำให้ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนที่บริเวณระหว่างนิวเคลียสของทั้งสองอะตอมเป็นศูนย์

พันธะของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้นมี 3 แบบ คือ แบบซิกมา (σ) แบบพาย (π) และแบบเดลต้า (δ) พันธะแบบซิกมาอาจเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม $s p$ และหรือ d ก็ได้ โดยจะมีการซ้อนเหลื่อมกัน 1 บริเวณ สำหรับพันธะแบบพายเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ p และหรือ d ก็ได้ มีการซ้อนเหลื่อมกัน 2 บริเวณ ส่วนพันธะแบบเดลต้าเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ d ด้วยกันเอง โดยจะซ้อนเหลื่อมกัน 4 บริเวณ

ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ทำพันธะแบบเสริมจะมีระดับพลังงานต่ำกว่าการทำพันธะแบบหักล้างเสมอ และต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่ใช้สร้างพันธะด้วยและการทำพันธะแบบหักล้างมีระดับพลังงานสูงที่สุด ระดับพลังงานยังขึ้นกับชนิดของพันธะด้วยโดยระดับพลังงานของพันธะแบบซิกมาสูงกว่าพันธะแบบพาย เช่น ระดับพลังงานหลักในชั้น $1s(n-1)$ ออร์บิทัล $1s$ มีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อทำพันธะกันเองจะมีการซ้อนเหลื่อมกัน 1 บริเวณ เกิดพันธะแบบหักล้างซึ่งมีพลังงานสูงกว่าพันธะแบบเสริมดังรูปที่ 2.6 เป็นการทำให้พันธะของออร์บิทัล $1s$ ของโมเลกุลไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ H_2 (ก) พันธะแบบเสริมและพันธะแบบหักล้าง (ข) ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ H_2 [62]

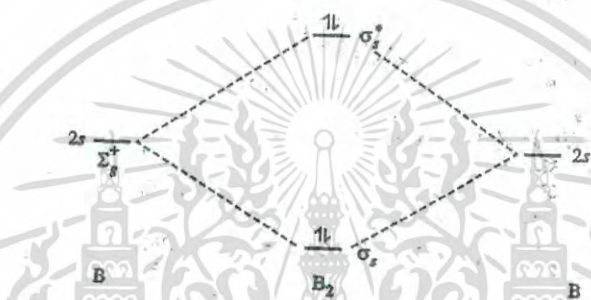
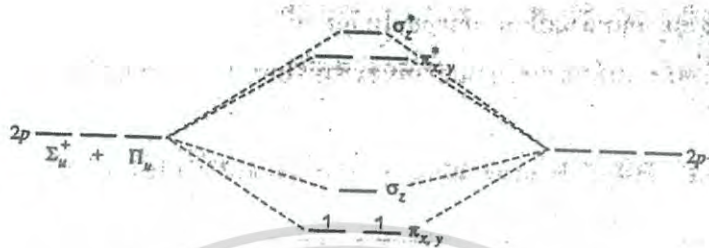
การซ้อนเหลื่อมกันในออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ p ถ้าแกน z เป็นแกนพันธะ ออร์บิทัลเชิงอะตอม p_z จะซ้อนเหลื่อมกันแบบซิกมา และออร์บิทัลเชิงอะตอม p_x และ p_y จะซ้อนเหลื่อมกันแบบข้างต่อข้างเนื่องจากการซ้อนเหลื่อมกันสองบริเวณเรียกว่า π_x และ π_y พันธะทั้งสองมีพลังงานเท่ากัน ขนาดและรูปร่างเหมือนกัน เว้นแต่ทิศทางที่ต่างกัน ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.7 การทำพันธะแบบพายและซิกมาของออร์บิทัลเชิงอะตอม p [62]

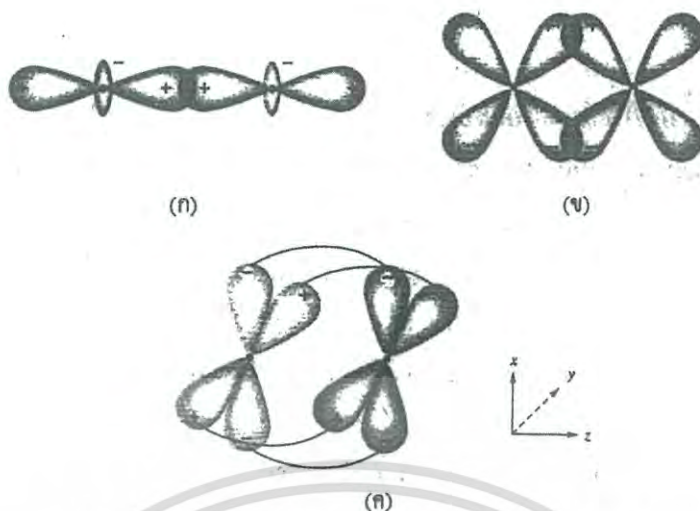
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปกติระดับพลังงานของ $2s$ จะต่ำกว่า $2p$ และอาจกล่าวได้ว่าพันธะซิกมาแบบเสริมและพันธะซิกมาแบบหักล้างของชั้น $2s$ จะเสถียรที่สุดและแนวโน้มความเสถียรควรเรียงลำดับดังนี้ $\sigma_s > \sigma_s^* > \sigma_z > \pi_{x,y} > \pi_{x,y}^* > \sigma_z^*$ อย่างไรก็ตามจากข้อมูลการทดลองพบว่า σ_z กับ $\pi_{x,y}$ มักจะสลับกัน



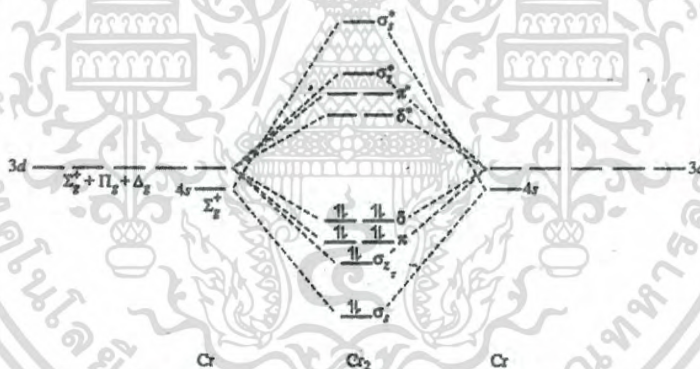
รูปที่ 2.8 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ B_2 [62]

การซ้อนเหลื่อมกันในออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบ d โดยส่วนใหญ่เกิดกับโลหะทรานซิชัน ถ้าพิจารณาโมเลกุลของ Cr_2 จากการทดลองพบว่าวาเลนซ์ออร์บิทัล คือ $4s$ และ $3d$ ออร์บิทัลเชิงอะตอม $4s$ จะซ้อนเหลื่อมกันแบบพันธะซิกมา ส่วนกรณีของออร์บิทัลเชิงอะตอม $3d$ นั้นถ้าแกน z เป็นแกนพันธะ ออร์บิทัลเชิงอะตอม d_{z^2} ของทั้งสองอะตอมจะซ้อนเหลื่อมกันแบบซิกมา ส่วนออร์บิทัลเชิงอะตอม d_{xz} และ d_{yz} ของทั้งสองอะตอมจะซ้อนเหลื่อมกันแบบพาย จะได้ออร์บิทัลแบบหักล้าง 2 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน และออร์บิทัลแบบเสริม 2 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน เช่นกัน ในส่วนของออร์บิทัลเชิงอะตอม d_{xy} และ $d_{x^2-y^2}$ ของทั้งสองอะตอมจะซ้อนเหลื่อมกันแบบเดลต้า เป็นการซ้อนเหลื่อมกันทั้ง 4 พูของออร์บิทัล ได้ออร์บิทัลแบบเสริม 2 ออร์บิทัลและออร์บิทัลแบบหักล้าง 2 ออร์บิทัล



รูปที่ 2.9 การซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม d ของ Br_2 (ก) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{z^2} (ข) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{xz} หรือ d_{yz} (ค) การซ้อนเหลื่อมกันของ d_{xy} หรือ $d_{x^2+y^2}$ [62]

แผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับโมเลกุล 2 อะตอมที่เหมือนกันสำหรับธาตุที่มีออร์บิทัล $3d$ เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล จะสามารถเขียนได้ดังนี้



รูปที่ 2.10 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ Cr_2 [62]

2.1.5 ไฮบริดออร์บิทัล

การใช้หลักการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัล พบว่าบางครั้งไม่สามารถใช้ได้กับโมเลกุลที่ซับซ้อนขึ้น เช่น โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน ซึ่งพบว่าอะตอมคาร์บอนมีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน $2p$ ออร์บิทัล 2 ตัว ดังนั้นควรเกิดพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอื่นได้เพียง 2 พันธะเท่านั้น แต่ความจริงแล้วคาร์บอนสามารถเกิดได้ 4 พันธะ เช่น CH_4 คาร์บอนสามารถสร้างพันธะกับไฮโดรเจนทั้งหมดรวม 4 พันธะ แสดงว่าคาร์บอนต้องมีอิเล็กตรอนในวงนอกสุด 4 อิเล็กตรอน ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ถ้าการจัดเรียงอิเล็กตรอนเปลี่ยนเป็น $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ มีการตั้งสมมติฐานว่าออร์บิทัลทั้งสี่ ($s p_x p_y p_z$) จะผสมรวมกันเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ที่เรียกว่า การไฮบริดไดเซชัน ได้ไฮบริดออร์บิทัล 4 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันแต่มีทิศทางต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การไฮบริดไดเซชัน (Hybridization) เป็นกระบวนการสร้างไฮบริดออร์บิทัล ซึ่งหมายถึง การผสมออร์บิทัลเชิงอะตอมเพื่อสร้างออร์บิทัลชุดใหม่ที่มีรูปร่างและระดับพลังงานเท่ากัน เพื่อให้สามารถอธิบายการสร้างพันธะได้ดีขึ้น ไฮบริดไดเซชัน จะเกิดได้ก็ต่อเมื่อระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมมีค่าใกล้เคียงกัน ออร์บิทัลใหม่ที่เกิดขึ้นเรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล มีรูปร่างลักษณะ สมบัติ และระดับพลังงานเท่ากัน แต่มีทิศทางแตกต่างกัน จำนวนออร์บิทัลของไฮบริดออร์บิทัลจะเท่ากับจำนวนออร์บิทัลของออร์บิทัลเชิงอะตอมเดิม

ชนิดไฮบริดออร์บิทัลขึ้นกับชนิดและจำนวนของออร์บิทัลเชิงอะตอมที่มาผสมกัน เช่น

sp มี 2 ออร์บิทัล

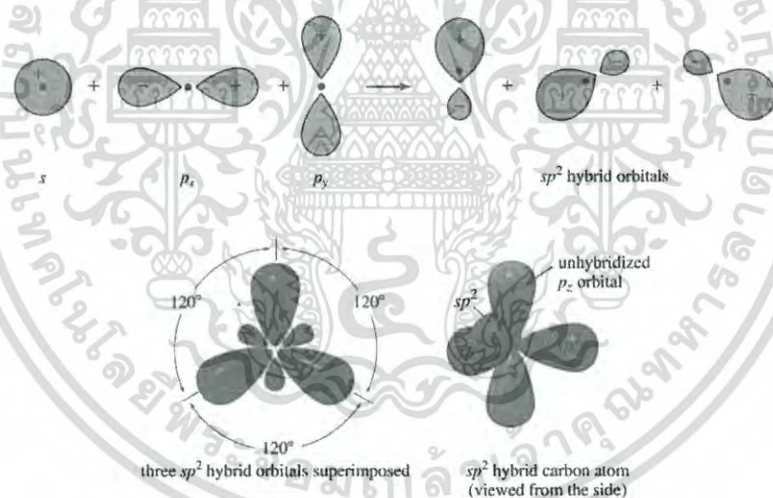
sp^2 มี 3 ออร์บิทัล

sp^3 มี 4 ออร์บิทัล

sp^3d มี 5 ออร์บิทัล

sp^3d^2 มี 6 ออร์บิทัล

ไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2 เกิดจากการผสมกันระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัล และออร์บิทัล p 2 ออร์บิทัล ผสมกันได้ไฮบริดออร์บิทัล 3 ออร์บิทัล จัดเรียงกันเป็นแบบสามเหลี่ยมระนาบ สามารถทำพันธะซิกมาได้ ออร์บิทัล p อีก 1 ออร์บิทัลที่เหลือสามารถทำพันธะไพได้



รูปที่ 2.11 ไฮบริดออร์บิทัลแบบ sp^2 [71]

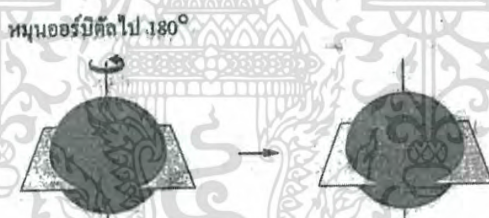
2.1.6 สัญลักษณ์ทางทฤษฎีกลุ่ม (Group Theoretical Symbols)

หลักการของสมมาตรมีบทบาทสำคัญในศึกษาเรื่องโครงสร้างของสาร มนุษย์มีความรู้ทางสมมาตรโดยธรรมชาติซึ่งเพียงพอที่จะเข้าใจพื้นฐานทางโครงสร้างได้ถึงจุดหนึ่ง อย่างไรก็ตาม การศึกษาสมมาตรอย่างมีระบบและวิธีการบ่งบอกถึงสมมาตรด้วยความแม่นยำทางคณิตศาสตร์มีความสำคัญในการศึกษาเรื่องโครงสร้างของสารชั้นสูง เนื่องจากเกี่ยวข้องกับโครงสร้างที่สมมาตรมากมาย หลักการของสมมาตรและทฤษฎีกลุ่มซึ่งเกี่ยวพันอย่างใกล้ชิดกับสมมาตร ช่วยอธิบายเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิจกรรมต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ เช่น การแยกประเภทโครงสร้างโมเลกุล การแยกประเภทออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbitals) ทำนายการแยกระดับของอิเล็กตรอนในสนามไฟฟ้า (electric field) ของ สมมาตรชนิดต่าง ๆ การสร้างไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbitals) การแยกประเภทสถานะอิเล็กตรอน (electronic states) ของโมเลกุล เป็นต้น

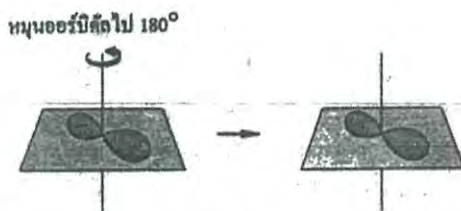
ในหัวข้อนี้จะแนะนำการวิเคราะห์ทางสมมาตร (symmetry analysis) และการประยุกต์ทฤษฎีกลุ่ม เพื่อนำไปสู่ความเข้าใจในหัวข้อต่อ ๆ ไป สำหรับสัญลักษณ์ต่าง ๆ ที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของฟังก์ชันคลื่นเมื่อทำการดำเนินการสมมาตร สัญลักษณ์ที่จะพบต่อไปได้แก่ A_{1g} , A_{2g} , E_g , T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} และ T_{2u} เป็นต้น ซึ่งบางครั้งจะบ่งบอกถึงสถานะสปิน (spin state) ด้วย เช่น $^6A_{1g}$, 2E_g , $^3T_{2g}$ เป็นต้น บางกรณีจะพบสัญลักษณ์เป็นอักษรตัวเล็ก เช่น a_{1g} , a_g , t_{1g} ซึ่งใช้บอกฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดี่ยว (one-electron wave functions) หรือออร์บิทัล สำหรับสัญลักษณ์อักษรตัวใหญ่ใช้อธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic energy levels) ซึ่งมักบ่งบอกถึงสปิน (spin designation) ด้วย ถ้าใช้โดยไม่บ่งถึงสปินอาจหมายถึงสมมาตรเท่านั้น เช่น A_g

เพื่อที่จะให้เข้าใจสัญลักษณ์เหล่านี้ ยกตัวอย่างเช่น s -ออร์บิทัลบนอะตอมโลหะกลางเมื่อหมุนรอบแกน C_2 (two fold rotation operation) เครื่องหมายของออร์บิทัลจะไม่เปลี่ยนแปลง (เป็นบวกเหมือนเดิม) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การหมุน C_2 ของ s -ออร์บิทัล [62]

แต่ถ้าทำ C_2 แบบเดียวกันกับ p -ออร์บิทัล เฟส (phases) ของพู (lobe) ของออร์บิทัลจะเปลี่ยนเครื่องหมายดังรูปที่ 2.13 โดยเหตุนี้จึงมีสัญลักษณ์สมมาตรต่างกัน



รูปที่ 2.13 การหมุน C_2 ของ p -ออร์บิทัล [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

s -ออร์บิทัลจะมีสัญลักษณ์สมมาตร a_{1g} และ p -ออร์บิทัลจะเป็น t_{1u} โดยที่ a บ่งบอกถึงการมีระดับพลังงานเท่ากันเพียงหนึ่งออร์บิทัลเท่านั้น ส่วน t แทนเซต (set) ของสามออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันถ้าเป็นฟังก์ชันคลื่นหลายอิเล็กตรอน (many-electron wave function) ซึ่งอธิบายองค์ประกอบทั้งหมดของอิเล็กตรอนของไอออนตัวกลาง แต่ละฟังก์ชันคลื่นอาจแตกต่างกันโดยสัญลักษณ์สมมาตรซึ่งบ่งบอกถึงสภาพซ้อนสถานะต่าง ๆ ด้วย โดยมีหลักเกณฑ์ดังต่อไปนี้คือ

- (1) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเดียว (singly degenerate หรือ non-degenerate) ใช้สัญลักษณ์เป็น A (หรือ a) และ B (หรือ b) ส่วนจะเป็นตัวใดเมื่อทำ C_n^1 รอบแกน C_n ถ้าเครื่องหมายไม่เปลี่ยน คือเกิดสมมาตร (symmetric) จะใช้สัญลักษณ์ A แต่ถ้าเครื่องหมายเปลี่ยนเกิดเปลี่ยนเกิดปฏิสมมาตร (antisymmetric) จะใช้สัญลักษณ์ B
- (2) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเท่ากันสองระดับ (doubly degenerate) ใช้สัญลักษณ์ E (หรือ e)
- (3) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเท่ากันสามระดับ (triply degenerate) ใช้สัญลักษณ์ T (หรือ t)
- (4) อักษร g และ u แสดงถึงการดำเนินการผกผัน (inversion operation) ผ่านศูนย์ สมมาตร (centre of symmetry) ถ้าผลที่ได้เกิดแบบสมมาตรจะใช้อักษร g (มาจาก gerade = even) แต่ถ้าเป็นแบบปฏิสมมาตร (ungerade = odd)
- (5) เลข 1 หรือ 2 ที่อยู่ได้สัญลักษณ์ A (หรือ a) และ B (หรือ b) หมายถึงการดำเนินการแบบเดียวกันแต่ได้ผลต่างกัน จึงเขียนตัวเลขให้ต่างกันไป

ตัวอย่าง เช่น สัญลักษณ์ t_{2g} หมายถึงกลุ่มของออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน (degenerate orbitals) สามออร์บิทัล t_{2g}^3 บ่งบอกว่ามีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัลเหล่านี้สามตัว $^2T_{2g}$ หมายถึงระดับพลังงานซึ่งออร์บิทัลมีสภาพซ้อนสถานะสามสถานะ นั่นคือมีฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัล 3 ฟังก์ชันที่มีพลังงานเท่ากัน และถ้าแต่ละฟังก์ชันคลื่นนั้นมีสภาพซ้อนสถานะสองสถานะ เรากล่าวได้ว่าไอออนโลหะนั้นอยู่ในสถานะ $^2T_{2g}$ และพลังงานก็เป็นพลังงานของสถานะ $^2T_{2g}$ เป็นต้น จุดสำคัญที่ควรจะเน้นคือ

(1) ถึงแม้ว่าสัญลักษณ์ที่ใช้กับโมเลกุลที่มีสมมาตรต่างกันจะเหมือนกัน แต่ไม่จำเป็นจะต้องมีความเกี่ยวข้องกันในเชิงตรรกศาสตร์ โดยทั่วไปแล้วสัญลักษณ์สมมาตรและสมมาตรมักจะไปด้วยกัน เมื่อใดที่สมมาตรเปลี่ยนไปสัญลักษณ์ก็มักจะเปลี่ยนไปด้วยตัวอย่าง เช่น ในออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ s - และ p -ออร์บิทัลทั้งสามของโลหะจะมีสัญลักษณ์ a_{1g} และ t_{1u} แต่ในเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ สัญลักษณ์จะเป็น a_1 และ t_1

(2) การใช้สัญลักษณ์แบบต่างๆ นั้นจำกัดเฉพาะในโมเลกุลสมมาตรชนิดที่เรากำลังกล่าวถึงเท่านั้น ถ้าเราต้องการพูดถึงเรื่องอื่น ๆ เช่น การสั่นของโมเลกุล (molecular vibrations) เราควรต้องเปลี่ยนแปลงหรือนิยามสัญลักษณ์ใหม่เล็กน้อย

2.1.7 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์

สารอินทรีย์ในรูปแบบบริสุทธิ์ โดยทั่วไปจะเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากมีแถบวาเลนซ์ที่ถูกเติมเต็มอย่างสมบูรณ์และมีแถบการนำที่ว่าง ดังนั้นเพื่อให้มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีความจำเป็นในการสร้างตัวขนส่งประจุ มีวิธีการในการสร้างตัวขนส่งในวัสดุสารอินทรีย์ที่นิยมมากคือการเจือด้วยสาร [63]

โดยทั่วไปขนาดของโมเลกุลสารอินทรีย์มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอะตอมมาก ดังนั้นเมื่อโมเลกุลเรียงตัวเป็นของแข็งเชิงโมเลกุล จึงมีพื้นที่ว่างขนาดใหญ่อยู่ในระหว่างโมเลกุล ในบริเวณช่องว่างนี้ก็มีความเป็นไปได้ที่จะรองรับโมเลกุลขนาดเล็ก อะตอม หรือ ไอออน หลายชนิด โดยไม่ทำลายพื้นฐานของตาข่ายผลึก ในเงื่อนไขของการเจือหรือการแทรก มักจะใช้ในการอธิบายขั้นตอนของการเติมตำแหน่งที่คั่นระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียง สารเจือหรือแทรกสามารถปล่อยประจุไปที่วัสดุที่ถูกแทรกหรือถูกเจือและเพิ่มการนำไฟฟ้าในระดับที่มากขึ้น แม้ว่าสารกึ่งตัวนำทั่วไป เช่น ซิลิกอน การเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าไม่สอดคล้องกับปริมาณสารเจือ แต่สำหรับผลึกเชิงโมเลกุล ความเข้มข้นของการเจือสามารถสร้างการนำไฟฟ้าให้สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ [63]

การเจือสารด้วยตัวรับอิเล็กตรอนหรือการเจือด้วยสารชนิด p ส่งผลให้เกิดออกซิเดชันบางส่วนของวัสดุเชิงโมเลกุลสารอินทรีย์ เหตุนี้ทำให้เกิดการลดจำนวนประชากรของแถบวาเลนซ์ ที่เกิดจากระดับออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสูงสุดที่มีการครอบครอง (Highest Occupied Molecular Orbitals, HOMO) ของโมเลกุล เป็นผลให้เกิดโฮลขึ้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวขนส่งอิสระและก่อให้เกิดการนำไฟฟ้า ตัวนำไฟฟ้าเชิงโมเลกุลจำนวนมากได้มีการพัฒนาไปในทางนี้ รวมถึง โลหะพทาโลไซยาไนน์

โลหะพทาโลไซยาไนน์ (Metal phthalocyanine) ที่มีการนำไฟฟ้าสูง เช่น NiPc CuPc ZnPc FePc CoPc PtPc ได้เกิดการออกซิเดชัน π ลิแกนด์ หลังจากมีอันตรกิริยากับอะตอมไอโอดีน (Iodine) โครงสร้างผลึกของสารดังกล่าวประกอบไปด้วยชั้นของโมเลกุล MPC ที่วางตัวเป็นคอลัมน์และอะตอมไอโอดีนอยู่แทรกในช่องระหว่างคอลัมน์ ในผลึก MPC หนึ่งอิเล็กตรอนถูกถอดออกจาก HOMO ของลิแกนด์และถูกเติมไปที่อะตอมไอโอดีน เป็นเหตุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติจากฉนวนไปเป็นตัวนำไฟฟ้าชนิด p [63]

การเจือสารในวัสดุสารอินทรีย์เชิงโมเลกุลด้วยสารผู้ให้อิเล็กตรอน หรือสารชนิด n โดยทั่วไปทำได้โดยเจือโลหะแอลคาไลหรือแอลคาไลเอิร์ท การถ่ายโอนประจุสามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างสารผู้ให้อิเล็กตรอน และ โมเลกุล ดังนั้นสารผู้ให้อิเล็กตรอนก็จะกลายเป็นไอออนประจุบวกและโมเลกุลกลายเป็นประจุลบ ซึ่งจะส่งผลในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเข้าไปแถบการนำ ซึ่งมาจากระดับ LUMO ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวขนส่งอิสระและก่อให้เกิดการนำไฟฟ้า [63]

2.2 สารโลหะพทาโลไซยาไนน์

การนำสารกึ่งตัวนำไปใช้ประโยชน์ปกติจะต้องทำให้อยู่ในรูปผลึกก่อน สารโลหะพทาโลไซยาไนน์ก็เช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไซยาไนน์ เกิดจากการเรียงตัวกันในรูปแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่าง ๆ ของโมเลกุลและยึดเหนี่ยวโมเลกุลต่าง ๆ ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งจะมีค่ายึดเหนี่ยวที่ต่ำ จากเหตุผลดังกล่าวทำให้โลหะพทาโลไซยาไนน์อาจจะมีการจัดเรียงโมเลกุลในรูปแบบที่แตกต่างกัน จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไซยาไนน์พบว่ามิโครสตรักเจอร์ที่แตกต่างกันมากกว่า 9 รูปแบบ แต่มีเพียง 2 รูปแบบเท่านั้นที่ได้รับความสนใจในการศึกษา [56]

ส่วนสำคัญของวิทยานิพนธ์นี้จะมุ่งความสนใจไปที่คุณสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ (metal phthalocyanine : MPC) โลหะพทาโลไซยาไนน์ ($MC_{32}N_8H_{16}$) เป็นสารเชิงซ้อนอินทรีย์ ประกอบด้วยวงรอบขนาดใหญ่ ล้อมรอบด้วยสี่วงแหวนเบนซีน ช่องว่างตรงกลางของโมเลกุลสามารถรองรับอะตอมของธาตุมากกว่า 17 ธาตุที่แตกต่างกัน ไอออนส่วนใหญ่ไม่ก่อให้เกิดการบิดของวงรอบขนาดใหญ่และโมเลกุลของโลหะพทาโลไซยาไนน์ (MPC) จำนวนมากมีลักษณะเป็นระนาบ [56]

2.2.1 โครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไซยาไนน์

ผลึกเชิงโมเลกุลสารอินทรีย์

ผลึกเชิงโมเลกุลสารอินทรีย์ (Organic molecular crystals: OMC) เป็นของแข็งที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลสารอินทรีย์ แม้ว่าแรงระหว่างพันธะโควาเลนต์ของอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลสารอินทรีย์เป็นพันธะที่แข็งแรงมาก แต่โมเลกุลจะยึดเข้าด้วยกันในตาข่ายผลึกด้วยแรงอ่อน ๆ ระหว่างโมเลกุล เป็นผลทำให้โมเลกุลยังคงรักษารูปร่างของโมเลกุลไว้ได้ในสารอินทรีย์ทำให้โครงสร้างภายในโมเลกุลยังคงไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการก่อตัวเป็นของแข็ง อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในผลึกสารอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็นที่รู้จักกันว่าคือ แรงแวนเดอร์วาลส์ เนื่องจากแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ค่อนข้างอ่อนของผลึกเชิงโมเลกุลสารอินทรีย์ ทำให้มีความแตกต่างอย่างมากระหว่างสมบัติของสารอินทรีย์กับของแข็งอื่น ๆ สมบัติที่แตกต่างกันมากที่สุดคือสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารอินทรีย์อย่างง่ายและสารกึ่งตัวนำมักสามารถอธิบายได้ด้วยโครงสร้างแถบพลังงาน ในทฤษฎีแถบพลังงานของผลึก ที่เป็นอะตอมอิสระจะนำมาารวมกัน ระดับพลังงานของสารเหล่านี้มีการแพร่กระจายในแถบพลังงานอย่างต่อเนื่อง ความกว้างของแถบพลังงานจะถูกกำหนดด้วยความแรงของอันตรกิริยาที่ทับซ้อนกันระหว่างอะตอมข้างเคียง ความแรงคือการทับซ้อนที่กว้างขึ้นคือแถบพลังงาน ดังนั้นอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างอะตอมที่ประกอบขึ้นมาในสารนี้นำไปสู่การก่อตัวของ wide bands ยกตัวอย่างเช่น ในซิลิกอน bandwidth อยู่ในระดับประมาณ 10 eV ในทางตรงกันข้ามในสารอินทรีย์เชิงโมเลกุลแถบพลังงานจะเกิดขึ้นโดยการรวมกันของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโมเลกุลที่เป็นส่วนประกอบ ดังนั้นแถบวาเลนซ์จะเกิดขึ้นโดยการรวมของระดับ HOMO ของแต่ละโมเลกุลโดยที่ LUMO คือ แถบการนำ เนื่องจากการทับซ้อนที่ไม่ดีระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียง แถบพลังงานของสารอินทรีย์แคบมากโดยปกติอยู่ในระดับ 0.1-0.5 eV [56]

ไม่เพียงแต่สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ แต่ยังมีสมบัติอื่น ๆ ของผลึกเชิงโมเลกุลที่แตกต่างจากสารกลุ่มอื่น การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นผลึกมากกว่าหนึ่งรูปแบบของผลึกเป็นปรากฏการณ์ที่พบบ่อยมากในวัสดุสารอินทรีย์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการปลูกผลึกหรืออุณหภูมิ ผลึกอาจแสดงการเรียงตัวของโมเลกุลในรูปแบบบางอย่าง ความอ่อนของแรงระหว่างโมเลกุลยังนำไปสู่ความแตกต่างของสมบัติเชิงกล และความยืดหยุ่น [56]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์

การศึกษาสารอินทรีย์เชิงโมเลกุลกลายเป็นสิ่งสำคัญของการศึกษาฟิสิกส์ของสารควบแน่นยุคใหม่ ความแตกต่างของสาขานี้ต่างจากสารอินทรีย์ธรรมดา สารอินทรีย์ประกอบไปด้วยอะตอมที่ทำพันธะโควาเลนต์หรือพันธะไอออนิกในผลึก ในทางตรงกันข้ามในสารอินทรีย์เชิงโมเลกุล หน่วยที่เป็นองค์ประกอบเป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ ซึ่งแรงที่เกิดขึ้นในผลึกเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์อ่อน ๆ ระหว่างโมเลกุล นำไปสู่คุณสมบัติที่หลากหลายของผลึกอินทรีย์เชิงโมเลกุล

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นความสนใจไปที่สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์และสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ที่แทรกด้วยโลหะแอลคาไล และมุ่งความสนใจให้กับคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกเชิงโมเลกุล สารอินทรีย์ในรูปแบบที่บริสุทธิ์โดยทั่วไปจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือสารกึ่งตัวนำ กระบวนการเจือและชนิดของสารเจือ ช่วยให้เกิดการสร้างการถ่ายโอนประจุและสามารถเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของสารเหล่านี้ในระดับที่มากขึ้น

โมเลกุลสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอน และอาจจะประกอบไปด้วยส่วนอื่น ๆ อีกปริมาณหนึ่ง เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ หรือ ฮาโลเจน ข้อดีของสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวนมาก เพราะคาร์บอนสามารถทำพันธะแบบโควาเลนต์ที่แข็งแรง สามารถทำพันธะที่เสถียรกับอีกสี่อะตอมในเวลาเดียวกัน เมื่ออะตอมคาร์บอนทำพันธะกับอะตอมคาร์บอนอื่น ๆ สามารถสร้างโซ่ที่มีความยาวต่าง ๆ กันและวงแหวนที่มีขนาดแตกต่างกัน นอกจากนี้อะตอมอื่น ๆ สามารถเชื่อมต่อกับโซ่และแหวนเหล่านี้ ซึ่งสามารถจะสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์เป็นจำนวนมาก ที่สามารถสร้างขึ้นจากอะตอมของคาร์บอน

ท่ามกลางความหลากหลายของโมเลกุลสารอินทรีย์ สารที่น่าสนใจโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลสารอินทรีย์ในวิทยานิพนธ์นี้เป็น conjugated molecules ในส่วนของคำว่า conjugate หมายถึงลำดับสลับกันของพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล อันเป็นผลมาจากการ conjugation โมเลกุลจะเกิดระบบของ π -อิเล็กตรอนที่ไม่ประจำที่ซึ่งจะขยายไปทั่วทั้งโมเลกุล π -อิเล็กตรอนเหล่านี้มีส่วนสำคัญในการเกิดคุณสมบัติของโมเลกุล

เพื่อที่จะกล่าวเกี่ยวกับการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนใน conjugated molecules เราจะเริ่มโดยการพิจารณาที่สถานะอิเล็กตรอนิกส์ของคาร์บอนที่เป็นส่วนประกอบหลักของโมเลกุลสารอินทรีย์ อะตอมคาร์บอนในสถานะพื้นมี 2 อิเล็กตรอนในออร์บิทัล $1s$ 2 อิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2s$ และอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 อิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2p$ เมื่ออะตอมคาร์บอนทำพันธะกับอะตอมคาร์บอนอื่น ๆ จะเกิดการผสมของออร์บิทัล ทำให้เกิดไฮบริดออร์บิทัล ลักษณะของไฮบริดออร์บิทัลของ conjugated molecules จำนวนมากเป็นการไฮบริดกันแบบ sp^2 การไฮบริดแบบ sp^2 สองออร์บิทัลของ $2p$ ออร์บิทัลของคาร์บอนจะผสมกับหนึ่งออร์บิทัลของ $2s$ ออร์บิทัล กลายเป็นรูปแบบของการไฮบริดแบบ sp^2 3 ออร์บิทัล เป็นผลทำให้ sp^2 ออร์บิทัลอยู่บนระนาบเดียวกันและมีมุมระหว่างกัน 120 องศาในแต่ละออร์บิทัล ซึ่ง $2p$ ออร์บิทัลที่เหลืออยู่จะตั้งฉากกับระนาบนี้

เมื่อไฮบริดออร์บิทัลหรืออะตอมออร์บิทัลซ้อนทับกันในรูปแบบพันธะในโมเลกุลสามารถเกิดพันธะสองชนิดในโมเลกุล ชนิดแรกพันธะ σ ซึ่งเป็นออร์บิทัลที่สอดคล้องตามแกนระหว่างอะตอม และพันธะ π เกิดขึ้นโดยการซ้อนทับของ p ออร์บิทัลที่ตั้งฉากกับแกนระหว่างอะตอม ดังนั้นในพันธะคู่ ระหว่างอะตอมคาร์บอน พันธะ σ เป็นพันธะที่มีรูปแบบโดยการซ้อนทับของ sp^2 ออร์บิทัลสองออร์บิทัลจากอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ใกล้กัน นอกจากนี้ $2p$ ออร์บิทัลซึ่งขนานกับออร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บิทัลอื่นๆ ซ้อนทับกันในรูปแบบพันธะ π ในขณะที่ออร์บิทัลของพันธะ σ เป็นออร์บิทัลที่ประจำที่อย่างมั่นคง (strongly localized) ในระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอม ออร์บิทัลในพันธะ π เป็นออร์บิทัลที่ไม่ประจำที่ (delocalized) บนอะตอมคาร์บอนทั้งด้านบนและด้านล่างของระนาบโมเลกุล

2.2.2 สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนน์ MPC

สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล MPC ขึ้นอยู่กับโลหะแกนกลางอย่างมาก ภายในช่องว่างตรงกลางของโมเลกุล ซึ่งเป็นตัวกำหนดความสมมาตรและการซ้อนสถานะของระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

ในกรณีของ CuPc และ NiPc ทั้งสองโมเลกุลมีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลพลังงานต่ำที่ไม่มีออร์บิทัลครอบครอง (LUMO) ที่คล้ายกันประจำที่อยู่บนลิแกนด์ของ Pc ออร์บิทัลของโลหะวางอยู่ห่างจากระดับพลังงานเฟอมี เมื่อเปรียบเทียบกับลิแกนด์ ดังนั้นออร์บิทัลจากโลหะไม่ได้มีส่วนร่วมในการขนส่งประจุ ในทางตรงกันข้ามสำหรับ FePc และ CoPc ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลพลังงานต่ำที่ไม่มีออร์บิทัลครอบครอง (LUMO) อยู่บนไอออนโลหะ เพื่อแสดงให้เห็นการขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล MPC บนธรรมชาติของโลหะแกนกลาง จะพิจารณาระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสำหรับสถานะพื้นของโมเลกุล MPC ที่แตกต่างกัน 5 โมเลกุลที่ประกอบด้วย transition metals

สำหรับโมเลกุล MPC ทุกโมเลกุล ออร์บิทัลประจำที่อยู่บนลิแกนด์ของ Pc คือ a_{2u} , b_{2u} , a_{1u} , b_{1u} และ $2e_g$ ส่วนออร์บิทัลที่มีศูนย์กลางอยู่บนโลหะคือ a_{1g} , b_{1g} , $1e_g$ และ b_{2g} ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มาจากลิแกนด์ มีพลังงานแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยสำหรับโมเลกุล MPC ที่แตกต่างกัน ในทางตรงกันข้ามออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับธาตุโลหะมีพลังงานต่ำลงจาก FePc ถึง ZnPc ด้วยการเพิ่มจำนวนออร์บิทัลในออร์บิทัล d ของโลหะชนิดอะตอมละหนึ่งออร์บิทัล เป็นผลให้ HOMO และ LUMO ของโมเลกุล MPC สามารถที่จะไปอยู่บนโลหะหรือลิแกนด์ ขึ้นอยู่กับอะตอมโลหะ

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลพลังงานต่ำ (LUMO) ของโมเลกุล MPC ยังสามารถมีสภาพซ้อนสถานะที่แตกต่างกันขึ้นกับว่าในขณะที่พวกเขาประจำที่อยู่บนลิแกนด์ หรือบนโลหะ ตัวอย่างเช่น HOMO ของโมเลกุล NiPc และ ZnPc ประจำที่อยู่บนลิแกนด์ และ ออร์บิทัลไม่มีสภาพซ้อนสถานะ ในทางตรงกันข้ามกับโมเลกุล FePc และ CoPc ซึ่งมีสภาพซ้อนสถานะของ HOMO บนอะตอมโลหะทำนองเดียวกับโมเลกุล NiPc ไม่มีสภาพซ้อนสถานะของ LUMO ที่มีศูนย์กลางอยู่บนโลหะ แต่ทว่าโมเลกุล FePc CoPc CuPc และ ZnPc มี LUMO ที่มีสภาพซ้อนสถานะ ประจำที่อยู่บนลิแกนด์[1]

ความแตกต่างระหว่างโมเลกุล MPC กับอะตอมโลหะที่แตกต่างกันเกิดขึ้นจากออร์บิทัลครอบครองระดับพลังงานที่แตกต่างกันประจำที่อยู่บนโลหะ เป็นผลให้โมเลกุล MPC ที่แตกต่างกันมีค่าสปีนเชิงโมเลกุลรวมที่แตกต่างกัน ธาตุโลหะที่มีศูนย์กลางมีอิทธิพลที่แข็งแกร่งไม่เพียงแต่สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล MPC แต่ยังมีอิทธิพลในส่วนของ ของแข็ง MPC ดังนั้นธรรมชาติของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่อยู่ต่ำกว่าใน MPC มีผลกระทบที่เห็นได้ในการนำไฟฟ้าของสาร MPC

2.3 ประวัติความเป็นมาทางทฤษฎี

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการคำนวณแบบเพิสต์พรินซิเพิลภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งดำเนินการด้วยโปรแกรม VASP ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงประวัติความเป็นมาของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นรวมถึงขั้นตอนการคำนวณเพื่อเป็นความรู้พื้นฐานในการทำวิจัย

2.3.1 การประมาณแบบ Hartree Fock

สมมุติว่าระบบที่เราากำลังพิจารณาประกอบด้วย M นิวเคลียส วางอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆ $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_J$ และมีอิเล็กตรอน N อิเล็กตรอนอยู่ในตำแหน่งที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j$ เราสามารถศึกษาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนิกส์ (electronic structure) ของสารโดยสามารถอธิบายจาก Hamiltonian ของระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และระหว่างนิวเคลียสด้วยกัน ในการหาพลังงานรวมของระบบ ดังสมการ

$$\hat{H} = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} - \sum_I \nabla_I^2 + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad 2.6$$

เมื่อ

$$-\sum_i \nabla_i^2 \text{ คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน}$$

$$-\sum_i \frac{2}{r_i} \text{ คือ พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนอันเนื่องมาจากนิวเคลียส}$$

$$\sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} \text{ คือ อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนด้วยกันเอง}$$

$$-\sum_I \nabla_I^2 \text{ คือ พลังงานจลน์ของนิวเคลียส}$$

$$\sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \text{ คือ อันตรกิริยาของนิวเคลียสกับนิวเคลียสด้วยกันเอง}$$

จะเห็นว่าตำแหน่งของนิวเคลียส R จะเป็นตำแหน่งที่คงที่เมื่อเทียบกับตำแหน่งของอิเล็กตรอน r ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสด้วยกันจึงเป็นพลังงานที่มีค่าคงที่ สามารถนำมารวมในภายหลังได้ ส่วนพลังงานจลน์ของนิวเคลียสมีค่าเป็นศูนย์ สามารถเขียนใหม่ได้ว่า

$$\hat{H}^{(elec)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.7$$

$$\text{เมื่อ } \hat{h}(\vec{r}_i) = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2}{r_i}$$

เรียกสมการนี้ว่า Exact Electronic Hamiltonian ซึ่งเป็นของจริงไม่ได้เป็นการประมาณแต่อย่างใด ถ้าเราต้องการหาฟังก์ชันคลื่นของระบบสามารถทำได้โดยแก้สมการดังต่อไปนี้

$$\hat{H}^{(elec)}\Psi_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)} = E_0\Psi_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)} \quad 2.8$$

เนื่องจากสมการนี้ไม่สามารถแก้สมการได้หรือทำได้ก็ยากมากและนานมาก ดังนั้นถ้าเราแก้สมการตรงๆไม่ได้เราจึงต้องอาศัยการคาดเดาฟังก์ชันคลื่นว่ามีลักษณะอย่างไรแล้วหาค่า E_0 ซึ่งเป็นพลังงานรวมที่ได้จากการเดาฟังก์ชันคลื่น หลังจากนั้นเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองโดยฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสม ควรให้ค่า E_0 ที่ใกล้เคียงกับการทดลองมาก ๆ ฟังก์ชันคลื่นรูปแบบหนึ่งที่ได้รับความสะดวกมากคือ determinant wave function ดังนั้นจึงคาดเดาว่าฟังก์ชันคลื่นของระบบจะอยู่ในรูปแบบดังนี้

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)} &= \Psi_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)}^{(det)} \\ \tilde{\Psi}_{(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \dots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \dots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad 2.9$$

สามารถตรวจสอบว่าฟังก์ชันคลื่นดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกับของจริงมากแค่ไหน ทำได้โดยการหาค่า expectation value ของพลังงาน โดยนำฟังก์ชันคลื่นที่เราเดามาประกอบเข้ากับ exact electronic hamiltonian ดังนี้

$$\langle \tilde{\Psi}^{det} | \hat{H}^{elec} | \tilde{\Psi}^{det} \rangle = \tilde{E}_0 \quad 2.10$$

เมื่อแทนค่า exact electronic hamiltonian ลงในสมการแล้วแยกออกเป็นสองเทอมจะได้ว่า

$$\langle \tilde{\Psi}^{det} | \sum_i \hat{h}(\bar{r}_i) | \tilde{\Psi}^{det} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{det} | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\Psi}^{det} \rangle = \tilde{E}_0 \quad 2.11$$

จากสมการจะเห็นได้ว่าเมื่อกระจายสมการออกมาจะปรากฏเทอมต่าง ๆ มากมาย เราสามารถลดจำนวนเทอมต่าง ๆ ลงให้เหลือเทอมน้อยลงให้สามารถแก้สมการได้ โดยมีเงื่อนไขว่าฟังก์ชันคลื่นมีสมบัติ orthogonal และเขียนสมการในรูปแบบ chemist integral notation จะได้ว่า

$$\tilde{E}_0 = \sum_{i=1}^N [i|\hat{h}|j] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \{[ii|jj] - [ij|ji]\} \quad 2.12$$

จากสมการเมื่อได้พลังงานรวมของระบบ E_0 แล้วเราจะทราบได้อย่างไรว่าค่า E_0 นี้มีค่าต่ำจนใกล้เคียงกับพลังงานรวมของระบบจริง เมื่อพิจารณาพบว่า E_0 เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับเซตของ $\{\psi_i(\bar{x})\}$ ดังนั้น เราจึงต้องหาเซตของ $\{\psi_i(\bar{x})\}$ ที่ทำให้ได้ E_0 ที่มีค่าต่ำสุด เมื่อพิจารณาการหาค่าพลังงานรวมในระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยตัวเอง โดยการนำ core hamiltonian มา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ถือว่าผิดกฎหมาย

กระทำ $\hat{h}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r})$ เพียงแค่สมการนี้ให้ออกเราก็จะได้เซตของ $\{\varepsilon_i\}$ และเซตของ $\{\phi_i(\vec{r})\}$ กระบวนการในการแก้สมการนั้น ทำได้โดยการเขียน $\phi_i(\vec{r})$ ในรูป linear combination ของเบซิสฟังก์ชัน เมื่อกลับมาพิจารณาระบบที่มีอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนด้วยกันเอง จะพบว่าเราใช้วิธีแบบเดิมไม่ได้ มีวิธีการอยู่วิธีหนึ่งที่ใช้ในการแก้สมการและยืนยันได้ว่าเมื่อแก้สมการออกมาแล้วจะได้ค่าพลังงานรวมต่ำที่สุด วิธีการนั้นคือการใช้ fock operator ดังนี้

$$\hat{f}\psi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{x}) \quad 2.13$$

รูปแบบสมการคล้ายสมการชเรอดิงเงอร์แต่ความซับซ้อนถูกซ่อนอยู่ใน fock operator \hat{f} สามารถหาค่า \hat{f} โดยการพิจารณาระบบที่มีอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนด้วยกันเองดังนี้

$$\begin{aligned} \hat{h}\psi_i(\vec{x}) + \sum_j \int \frac{d\vec{x}'\psi_j^*(\vec{x}')\psi_j(\vec{x}')\psi_i(\vec{x})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ - \sum_j \int \frac{d\vec{x}'\psi_j^*(\vec{x}')\psi_i(\vec{x}')\psi_j(\vec{x})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \varepsilon_i\psi_i(\vec{x}) \end{aligned} \quad 2.14$$

สมการนี้เรียกว่า hartree-fock equation เป็นสมการที่เมื่อเราหาผลเฉลยของสมการนี้ได้ เราจะได้เซตของค่าไอเก้น $\{\varepsilon_i\}$ ที่มีค่าพลังงานต่ำสุด วิธีการในการแก้สมการในเบื้องต้นเราจะให้ในออร์บิทัลหนึ่ง ๆ มีอิเล็กตรอนอยู่กันเป็นคู่ ๆ (close shell system) สามารถเขียนได้ใหม่ว่า

$$\begin{aligned} \hat{h}\phi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N/2} 2 \int \frac{d\vec{r}'\phi_j^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ - \sum_{j=1}^{N/2} \int \frac{d\vec{r}'\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')\phi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad 2.15$$

$$\text{ถ้าให้ } \hat{J}_j = \int \frac{d\vec{r}'\phi_j^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \text{และ} \quad \hat{K}_j = \int \frac{d\vec{r}'\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$\text{ดังนั้นจะได้ว่า } \hat{h}\phi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{J}_j\phi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N/2} \hat{K}_j\phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad 2.16$$

เมื่อให้ $\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j + \hat{K}_j)$ เรียกว่า fock operator จะได้ว่า

$$\hat{f}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad 2.17$$

สามารถหาเซตของฟังก์ชันคลื่น $\{\phi_i(\vec{r})\}$ โดยการกระจายฟังก์ชันคลื่นในรูปของ linear combination ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad 2.18$$

หาเซตของ $\{C_{i\mu}\}$ โดยการสร้าง overlap matrix $S_{\mu\nu}$ และ $\hat{F}_{\mu\nu}$ ดังนี้

$$\begin{aligned} \hat{S}_{\mu\nu} &= \int d\vec{r} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \\ \hat{F}_{\mu\nu} &= \int d\vec{r} \chi_{\mu} \hat{f} \chi_{\nu} \\ \hat{F}_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \chi_{\mu} \hat{h} \chi_{\nu} + \int d\vec{r} \chi_{\mu} \left(\sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \chi_{\nu} \end{aligned} \quad 2.19$$

$$\begin{aligned} \text{ในเทอม } \int d\vec{r} \chi_{\mu} \sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{J}_j \chi_{\nu} &= \int d\vec{r} \chi_{\mu} \sum_{j=1}^{N/2} 2 \int d\vec{r}' \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') \chi_{\nu}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\lambda\sigma} \left(\sum_{j=1}^{N/2} 2C_{j\lambda}^* C_{j\sigma} \right) \times \int d\vec{r} d\vec{r}' \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) \chi_{\lambda}(\vec{r}') \chi_{\sigma}(\vec{r}') \\ &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda\sigma} \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu) \end{aligned} \quad 2.20$$

หลังจากนั้นแก้สมการ

$$F\vec{C}_i = \epsilon_i S\vec{C}_i \quad 2.21$$

หลังจากแก้สมการแล้วจะได้เซตของ $\{\vec{C}_i, \epsilon_i\}$ แล้วสามารถสร้าง $\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$

สรุปขั้นตอนในการคำนวณ hartree fock method

1. ต้องทราบว่าระบบประกอบด้วยอะตอมอะไรบ้างและอะตอมแต่ละชนิดอยู่ที่ตำแหน่งใด นั่นคือเราจะได้เซตของตำแหน่งของอะตอม $\{\vec{R}_A\}$ และเซตของชนิดอะตอม $\{Z_A\}$ ซึ่งจะทำให้ทราบพลังงานศักย์ของระบบ $V(\vec{r}) = -\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}$
2. สร้างเซตของเบซิสฟังก์ชัน $\{\chi_{\mu}(r')\}$ อยู่ที่เราจะเลือกใช้ฟังก์ชันชนิดใด
3. สร้าง $P_{\lambda\sigma} = \sum_i 2C_{i\lambda}^* C_{i\sigma}$
4. คำนวณ $\hat{F}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}; \hat{S}_{\mu\nu}$
5. หลังจากนั้นแก้สมการ $F\vec{C}_i = \epsilon_i S\vec{C}_i$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 ทฤษฎีฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density functional theory)

แนวคิดเริ่มต้นในการเขียนพลังงานรวมของระบบในรูปความหนาแน่นคือ Thomas-fermi system เริ่มต้นด้วยการศึกษาระบบที่เป็นอิเล็กตรอนแก๊ส พิจารณาระบบที่มีขนาดใหญ่มาก ๆ ภายในประกอบด้วยอิเล็กตรอนเต็มไปหมด N อิเล็กตรอน ถึงแม้มีอิเล็กตรอนจำนวนมากแต่ก็กำหนดว่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีค่าคงที่ $\rho(\vec{r})$ ดังนั้นเริ่มด้วยการศึกษาระบบด้วยการเขียนพลังงานศักย์เป็น $V(\vec{r})$ เป็น external potential hamiltonian ของระบบเขียนได้ว่า $\hat{H} = \sum \hat{h}(\vec{r}) + (e-e)$ เมื่อต้องการแก้สมการจะเขียนได้ว่า $\hat{H}\Psi = E\Psi$ โดยหลักการแล้วสามารถแก้สมการนี้ได้ แต่ในทางปฏิบัติทำได้ลำบากมาก ผลเฉลยจะได้ $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i)$ ซึ่งสามารถหาข้อมูลต่าง ๆ ได้ เช่น พลังงานรวม ปริมาณที่น่าสนใจอันหนึ่งที่สามารถคำนวณได้จากฟังก์ชันคลื่น คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอน และสามารถเขียนพลังงานรวมของระบบในรูปของความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ เป็น

$$E^{(TF)} = E^{(TF)}(\rho(\vec{r})) = C_1 \int d^3r \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + C_2 \int d^3r \rho^{4/3}(\vec{r}) \quad 2.22$$

เมื่อ $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ และ $C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ สมการด้านบนเป็น Thomas-fermi ฟังก์ชันนอลของพลังงานของอิเล็กตรอนในระบบอิเล็กตรอนแก๊ส จะเห็นได้ว่าเป็นการเขียนพลังงานของระบบให้เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งมีข้อดีคือความหนาแน่นเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับ 3 ตัวแปร เมื่อเปรียบเทียบการเขียนพลังงานรวมตามแบบวิธี hartree-fock แบบเทอมต่อเทอมได้ดังนี้

$$E^{HF}[\{\phi_i(\vec{x})\}] = \sum_i \int d\vec{x} \phi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right) \phi + \sum_i \int d\vec{x} \phi^* V(\vec{r}) \phi + \frac{1}{2} \sum_{ij} [ii|jj] - \frac{1}{2} \sum_{ij} [ij|ji] \quad 2.23$$

เทอมแรกเป็นพลังงานของอิเล็กตรอน เทอมที่สองเป็นพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน เทอมที่สามเป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกัน เทอมที่สี่เป็นพลังงาน exchange จะเห็นได้ว่าการเขียนพลังงานรวมแบบ hartree-fock จะเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน ถ้าระบบมี N อิเล็กตรอน ฟังก์ชันก็จะขึ้นกับ $3N$ ตัวแปร จะเห็นได้ว่าการเขียนพลังงานรวมในรูปแบบ hartree-fock จะมีความยุ่งยากกว่าการเขียนพลังงานรวมแบบ Thomas-fermi ในการเขียนพลังงานรวมแบบ Thomas-fermi เมื่อได้พลังงานรวมแล้วสามารถคำนวณย้อนกลับไปหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\rho(\vec{r})$ ได้ โดยการ optimize $E^{(TF)}(\rho(\vec{r}))$ จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทำให้พลังงานรวมของระบบมีค่าน้อยที่สุด โดยมีเงื่อนไข $\int d^3r \rho(\vec{r}) = N$ ทำได้โดยการสร้างลากรางฟังก์ชันจะได้ว่า

$$L[\rho] = E^{TF}[\rho] - \lambda(N - \int d^3r \rho) \quad 2.24$$

สามารถ optimize พลังงานได้โดยใช้เงื่อนไขว่า $\frac{\delta L}{\delta \rho} = 0$ จะได้ว่า

$$0 = \frac{5}{3} C_1 \rho^{2/3}(\vec{r}) + V(\text{ext}) + \int \frac{d^3r' \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{4}{3} C_2 \rho^{1/3}(\vec{r}) - \lambda \quad 2.25$$

ซึ่งโดยหลักการสามารถแก้สมการหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\rho(\vec{r})$ ได้

Hohenberg-Korn Theorem

แนวความคิดเดิมถ้าเราจะศึกษาระบบเราจะต้องทราบ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ก่อนแล้วสร้างสมการ $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ เมื่อแก้สมการจะได้เซตของฟังก์ชันคลื่น $\{\psi_n(\vec{r})\}$ ถ้าต้องการทราบความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จาก $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ หรือใช้ $\psi(\vec{r})$ เป็นตัวแปรหลักในการหาค่าต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าต้นทางที่จะได้ $\psi(\vec{r})$ คือเราต้องรู้ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ก่อน ในขณะเดียวกันถ้าหา $\rho_0(\vec{r})$ ได้เราสามารถสร้างสะพานในการคำนวณ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ได้ โดย Hohenberg-Korn ได้กล่าวว่าจะต้องมีสะพานในการเชื่อมโยงระหว่าง $\rho_0(\vec{r})$ กับ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ได้อย่างแน่นอน แต่ยังไม่มีการทราบรูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่แน่นอน แต่ก็ยังสามารถหาค่าได้โดยการใช้วิธีการประมาณ

Kohn-sham ได้เสนอวิธีการประมาณโดยพิจารณาระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนใน effective potential $V_{\text{eff}}(\vec{r})$

แนวความคิดเดิมถ้าเราจะศึกษาระบบเราจะต้องทราบ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ก่อนแล้วสร้างสมการ $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ เมื่อแก้สมการจะได้เซตของฟังก์ชันคลื่น $\{\psi_n(\vec{r})\}$ ถ้าต้องการทราบความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จาก $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ หรือใช้ $\psi(\vec{r})$ เป็นตัวแปรหลักในการหาค่าต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าต้นทางที่จะได้ $\psi(\vec{r})$ คือเราต้องรู้ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ก่อน ในขณะเดียวกันถ้าหา $\rho_0(\vec{r})$ ได้เราสามารถสร้างสะพานในการคำนวณ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ได้ โดย Hohenberg-Korn ได้กล่าวว่าจะต้องมีสะพานในการเชื่อมโยงระหว่าง $\rho_0(\vec{r})$ กับ $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ได้อย่างแน่นอน แต่ยังไม่มีการทราบรูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่แน่นอน แต่ก็ยังสามารถหาค่าได้โดยการใช้วิธีการประมาณ

Kohn-Sham ได้เสนอวิธีการประมาณโดยพิจารณาระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนใน effective potential $V_{\text{eff}}(\vec{r})$

แนวความคิดเดิมถ้าเราจะศึกษาระบบเราจะต้องทราบ $V_{ext}(\vec{r})$ ก่อนแล้วสร้างสมการ $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ เมื่อแก้สมการจะได้เซตของฟังก์ชันคลื่น $\{\psi_n(\vec{r})\}$ ถ้าต้องการทราบความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จาก $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ หรือใช้ $\psi(\vec{r})$ เป็นตัวแปรหลักในการหาค่าต่างๆ จะเห็นได้ว่าต้นทางที่จะได้ $\psi(\vec{r})$ คือเราต้องรู้ $V_{ext}(\vec{r})$ ก่อน ในขณะที่เดียวกันถ้าหา $\rho_0(\vec{r})$ ได้ เราสามารถสร้างสะพานในการคำนวณ $V_{ext}(\vec{r})$ ได้ โดย Hohenberg-Korn ได้กล่าวว่าจะต้องมีสะพานในการเชื่อมโยงระหว่าง $\rho_0(\vec{r})$ กับ $V_{ext}(\vec{r})$ ได้อย่างแน่นอน แต่ยังไม่มีการทราบรูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่แน่นอน แต่ก็ยังสามารถหาค่าได้โดยการใช้วิธีการประมาณ

Kohn-Sham ได้เสนอวิธีการประมาณโดยพิจารณาระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนใน effective potential $V_{eff}(\vec{r})$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2.26$$

จะเห็นได้ว่ามีเทอมที่เพิ่มเข้ามาสองเทอมจากเดิมมีแค่ $V_{ext}(\vec{r})$ เท่านั้น โดยตั้งสมมุติฐานไว้ว่าเมื่อเพิ่มเทอมทั้งสองเข้ามาจะทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนเท่ากับกับระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน ฟังก์ชันคลื่นที่ได้จะยังไม่ใช่ของจริงแต่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นเท่ากับของจริง

การคำนวณ Kohn-Sham จะเห็นได้ว่าในระบบที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนใน effective potential $V_{eff}(\vec{r})$ สามารถคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้จาก

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.27$$

จากสมการจะเห็นได้ว่าจะคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ต้องทราบฟังก์ชันคลื่น $\psi_i(\vec{r})$ ฟังก์ชันคลื่นสามารถคำนวณได้จากฟังก์ชัน one electron hamiltonian

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

โดยที่ $V_{eff}(\vec{r})$ สามารถคำนวณได้จาก

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2.28$$

แทนในสมการ one electron hamiltonian จะได้ว่า

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{d^3r' \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 2.29$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก้สมการโดย เริ่มด้วยการกระจาย $\psi_i(\vec{r})$ เป็น basis function และเปลี่ยนจากสมการอนุพันธ์เป็นแมทริกซ์ โดยหัวใจสำคัญคือเทอม $V_{xc}(\vec{r})$ ต้องรู้ว่ามีความรูปแบบทางคณิตศาสตร์อย่างไร เช่น ของ slater มีค่าเท่ากับ

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left\{ \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right\}^{1/2} \quad 2.30$$

นอกจากนี้ยังมี Dirac

$$V_{LDA}(\vec{r}) = -\left(\frac{3}{\rho} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad 2.31$$

เทอมที่เป็น $V_{xc}(\vec{r})$ จะใช้เทคนิคที่ต่างจากเทอมอื่น ๆ คือใช้วิธี numerical technique

2.4 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

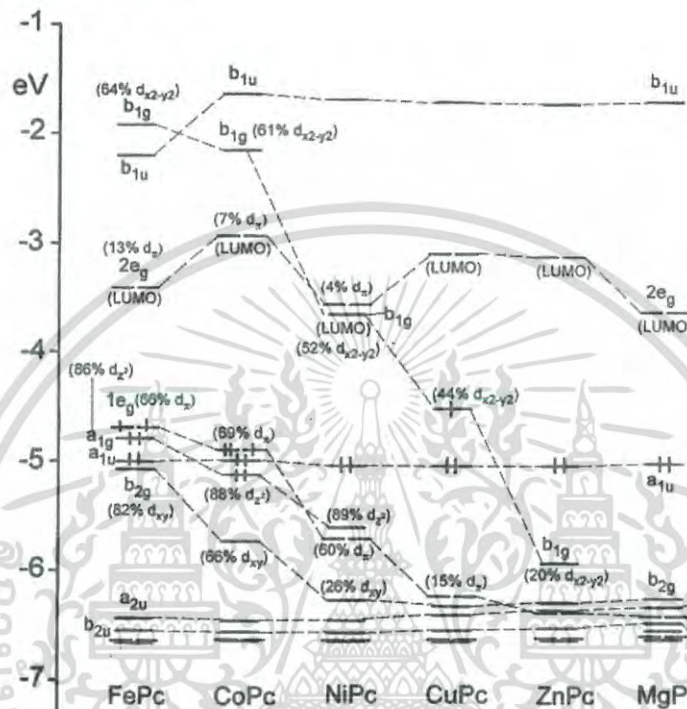
M. Liao และ S. Scheiner [50] ได้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล MPC (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg แสดงในรูป 2.14 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลแถบบนที่ถูกครอบครองและแถบว่างที่ว่างของสถานะพื้นของโมเลกุล MPC ทั้ง 6 ชนิดที่มีส่วนผสมของโลหะทรานซิชัน ระดับพลังงานเหล่านี้ได้รับการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ออร์บิทัลถูกระบุแทนด้วยลักษณะความสมมาตรกลุ่ม D_{4h} ของโมเลกุล MPC

สำหรับทุก ๆ โมเลกุล MPC เหล่านี้ ออร์บิทัลที่ประจำที่บนลิแกนด์คือ a_{2u} , b_{2u} , a_{1u} , b_{1u} , $2e_g$ และในส่วนของ a_{1g} , b_{1g} , $1e_g$, b_{2g} เป็นออร์บิทัลที่มาจากธาตุโลหะแกนกลาง ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มาจากลิแกนด์มีระดับพลังงานที่แตกต่างกันเล็กน้อยเท่านั้นสำหรับโมเลกุล MPC ต่างๆ ในทางตรงกันข้ามออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับธาตุโลหะระดับพลังงานลดลงจาก FePc ไปสู่ ZnPc กล่าวคือ เป็นการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของโลหะเป็นผลให้ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสูงสุดที่ถูกครอบครอง (High Occupied Molecular Orbital, HOMO) และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลต่ำสุดที่ไม่ถูกครอบครอง (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO) ของโมเลกุล MPC สามารถที่จะเป็นออร์บิทัลที่มาจากโลหะหรือลิแกนด์ก็ได้ขึ้นอยู่กับธาตุโลหะ [50]

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลพลังงานต่ำของโมเลกุล MPC สามารถมีสภาพซ้อนสถานะที่แตกต่างกัน ขณะที่ออร์บิทัลเหล่านี้อยู่บนลิแกนด์หรือบนโลหะ ตัวอย่างเช่น ออร์บิทัล HOMO ของโมเลกุล NiPc และ ZnPc เป็นออร์บิทัลที่ประจำที่บนลิแกนด์ และเป็นออร์บิทัลที่ไม่มีสภาพซ้อนสถานะ ในขณะที่กรณีของโมเลกุล FePc และ CoPc ซึ่งมีออร์บิทัลที่มีสภาพซ้อนสถานะประจำที่อยู่บนธาตุโลหะ ในทำนองเดียวกันโมเลกุล NiPc มีออร์บิทัล LUMO ที่มีสภาพซ้อนสถานะประจำที่อยู่บนโลหะ ในขณะที่

โมเลกุล FePc CoPc CuPc และ ZnPc มีออร์บิทัล LUMO ที่มีสภาพซ้อนสถานะประจำที่อยู่บน ลิแกนด์

ความแตกต่างของโมเลกุล MPC กับอะตอมโลหะที่แตกต่างกันเกิดจากการครอบครองของ อิเล็กตรอนที่แตกต่างกันบนออร์บิทัลที่ประจำที่บนโลหะ เป็นผลให้โมเลกุลของ MPC แตกต่างกันมีค่า สปินเชิงโมเลกุลรวมที่แตกต่างกัน

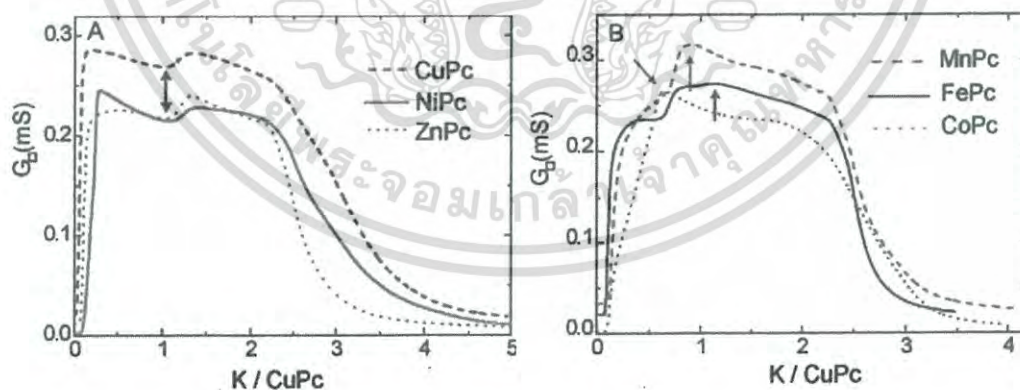


รูปที่ 2.14 การกำหนดสถานะพื้นของระดับพลังงานสำหรับโมเลกุลเดี่ยว MPC ที่แตกต่างกัน [50]

Monica F. และคณะ [63] ได้ทำการวัดการนำไฟฟ้าของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ 6 ชนิด ได้แก่ MnPc FePc CoPc NiPc CuPc และ ZnPc ภายใต้ความเข้มข้นของการเจืออะตอมโพแทสเซียม การวัดบ่งชี้ว่าอิเล็กตรอนถ่ายโอนจากอะตอมโพแทสเซียมไปยังโมเลกุลเพื่อที่จะเติมออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ลำดับแรกสามารถสรุปลักษณะที่เหมือนกันของการนำไฟฟ้าของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 6 ชนิด ดังนี้ เริ่มต้นการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นและยังคงสูงขึ้นในช่วงกว้างและลดลงในระดับเดียวกับสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ดั้งเดิม ซึ่งแสดงว่าสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 6 ชนิด ในสถานะการนำไฟฟ้าสูงและเป็นฉนวนในการนำไฟฟ้าต่ำที่ความเข้มข้นของการเจือต่ำและสูง เมื่อมุ่งความสนใจไปที่ความเหมือนกันและความต่างกันระหว่างรูปร่างของเส้นโค้งการเจือ จากรูปที่ 2.15 แสดงว่า NiPc CuPc และ ZnPc มีลักษณะของการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับการเจือที่เหมือนกัน โดยเฉพาะบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าสูงของเส้นโค้งการเจือประกอบด้วย 2 ช่วง ทั้ง 2 ช่วงถูกแยกจากกันด้วยลักษณะเส้นโค้งที่มีลักษณะเป็นหลุมตื้น ซึ่งเกิดขึ้นที่บริเวณความเข้มข้นการเจือเดียวกันของสารทั้ง 3 ชนิด ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงเส้นโค้งการเจือนี้แตกต่างจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดเห็นว่าเป็นประโยชน์ในการนำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

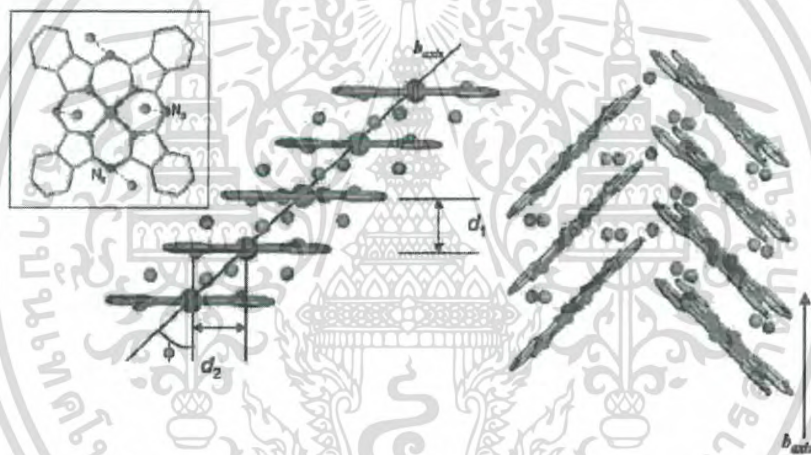
ที่สังเกตได้จาก MnPc FePc และ CoPc เส้นโค้งการเจือของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 3 ชนิด แสดงค่าสูงสุดของการนำไฟฟ้าที่จุดเดียว ค่าสูงสุดนี้แตกต่างกันในสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 3 ชนิด นอกจากนี้ลักษณะของเส้นโค้งของสารทั้ง 3 ชนิด ยังแตกต่างกันเองด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง FePc กับ MnPc มีลักษณะเริ่มต้นของการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับการเจือที่เหมือนกัน ในขณะที่ค่าการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าเริ่มต้นช้าลงสำหรับ CoPc นอกจากนี้ การนำไฟฟ้าของ MnPc ยังเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนแปลงความชันของเส้นโค้งก่อนที่จะถึงค่าสูงสุด ในขณะที่ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นของ FePc มีจุดสูงสุด 2 ช่วง ความคล้ายคลึงกันและความแตกต่างกันในเส้นโค้งการเจือนี้ มีความเกี่ยวข้องกับการที่อิเล็กตรอนเติมในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแต่ละโมเลกุล สำหรับ NiPc CuPc และ ZnPc อิเล็กตรอนมีการเติมในออร์บิทัล $2e_g$ ของลิแกนด์ การเติมในออร์บิทัลที่เหมือนกันนี้ ส่งผลให้เส้นโค้งการเจือมีลักษณะเหมือนกันที่สังเกตได้จากการทดลองของทั้งสามโมเลกุล ในทางตรงกันข้าม CoPc และ FePc ผลการคำนวณแสดงว่าอิเล็กตรอน 1 และ 2 อิเล็กตรอน ตามลำดับ ถูกเติมไปที่ออร์บิทัลของโลหะแกนกลาง หลังจากออร์บิทัลเหล่านี้ถูกเติมเต็ม อิเล็กตรอนถูกเพิ่มลงใน $2e_g$ ออร์บิทัลของลิแกนด์ นี่คือเหตุผลว่าทำไมเส้นโค้งการเจือของ CoPc และ FePc นั้นแตกต่างจากในกรณีของ CuPc NiPc และ ZnPc นอกจากนี้ยังเป็นเหตุผลอีกด้วยว่าทำไมเส้นกราฟการเจือของ CoPc และ FePc จึงแตกต่างกันเองอีกด้วย สำหรับในกรณีของ CoPc มีเพียง 1 อิเล็กตรอนเท่านั้นที่ถูกเพิ่มเข้าไปในออร์บิทัล $1e_g$ ซึ่งเป็นออร์บิทัล d ของโลหะแกนกลาง ในขณะที่ในกรณีของ FePc มี 2 อิเล็กตรอนที่เติมเข้าไปในออร์บิทัล $1e_g$ และ a_{1g} ของโลหะแกนกลาง ส่วนในกรณีของ MnPc นั้น อิเล็กตรอน 3 อิเล็กตรอนแรกถูกเพิ่มเข้าไปในออร์บิทัลของโลหะ ดังนั้นเส้นโค้งการเจือก็จะแตกต่างจากทุก ๆ โมเลกุลอื่น ๆ ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 กราฟความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้ากับปริมาณการเจือโพแทสเซียม [63]

Marta Filibian [54] ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของ Li_xMnPc ด้วยวิธี high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้เผยให้เห็นถึงความคล้ายคลึงระหว่างโครงสร้างของ MnPc แบบดั้งเดิมกับแบบที่มีสารเจือที่เปลี่ยนแปลงระหว่าง 0 ถึง 4 อะตอมต่อโมเลกุล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสาร MnPc มีลักษณะของโครงสร้างผลึกแบบเฟสเดียว เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างผลึกแบบปีตาของ MnPc มีโครงสร้างแบบ monoclinic ซึ่งวงรอบขนาดใหญ่ที่มีลักษณะเป็นระนาบวางเรียงซ้อนกันเป็นคอลัมน์เดียวตามแนวแกน b ระยะระหว่างโมเลกุล (d_1) ในชั้นเดียวกันเท่ากับ 3.16 อังสตรอม ระยะการเลื่อนของโมเลกุล (d_2) เท่ากับ 3.55 อังสตรอมและมุมการเลื่อนของโมเลกุล (ϕ) เท่ากับ 48.2 องศา การวางตัวของโมเลกุล MnPc พบว่าอะตอมไนโตรเจน (N_1) 2 อะตอม วางตัวอยู่ในตำแหน่งที่เกือบจะตรงด้านบนหรือด้านล่างกับอะตอม Mn ห่างจากอะตอม Mn ประมาณ 3.16 Å ตำแหน่งของอะตอมลิเทียมได้รับการตรวจสอบอย่างต่อเนื่องตลอดการเจือ ซึ่งสรุปได้ว่าสำหรับปริมาณการเจือลิเทียมระหว่าง 0 ถึง 2 อะตอม ตำแหน่งของลิเทียมที่แทรกในยูนิตเซลล์เป็นบริเวณที่ว่างระหว่างคอลัมน์ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งที่อยู่บนหรือล่างของอะตอมไนโตรเจน n_2 ที่ระยะประมาณ 2 อังสตรอมและประสานกับอะตอม Mn ของโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียง ดังแสดงในรูป 2.16 เป็นตำแหน่งเดียวกับตำแหน่งของอะตอมซีเซียม สำหรับปริมาณของลิเทียมระหว่าง 3 ถึง 4 อะตอม ตำแหน่งของลิเทียมจะอยู่ในตำแหน่งที่ห่างจาก n_1 ประมาณ 2 Å ซึ่งเป็นตำแหน่งของอะตอมซีสมพุดังรูป 2.16



รูปที่ 2.16 ทรงกลมสีเขียวยและสีชมพูแสดงตำแหน่งของอะตอมลิเทียมที่ทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจน N_1 และ N_2 ตามลำดับ [54]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

เนื้อหาในบทที่ผ่านมาได้กล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการทำวิจัย ในบทนี้จะกล่าวถึงเทคนิคและวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำวิจัย มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการวิเคราะห์ ตรวจสอบ สมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ ของสารกึ่งตัวนำโลหะพหาลอโซยาไนน์ ด้วยเทคนิควิธีแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล

3.1 วิธีการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

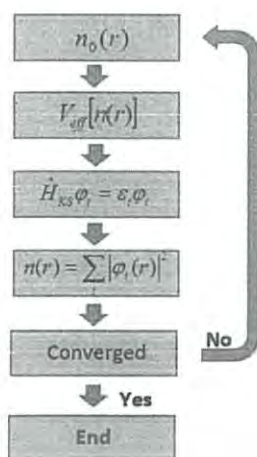
ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการคำนวณแบบเฟิสต์พริ้นซิเพิล บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเพื่อศึกษาสมบัติทางทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพหาลอโซยาไนน์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ โดยใช้โปรแกรมที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับใช้คำนวณชื่อว่า VASP (Vienna ab-initio simulation package) [66] ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นมีหลักการคำนวณจากสมการ Kohn-Sham [67] และใช้การนิยามสมบัติของกลุ่มอิเล็กตรอนที่ศึกษาอยู่นั้นมีพลังงานของระบบเป็นฟังก์ชันของค่าความหนาแน่นซึ่งอันตรกิริยาต่าง ๆ ของกระบวนการแก้ปัญหา ระบบหลายอนุภาคได้ถูกกำหนดและอธิบายด้วยคลื่นระนาบและมีฟังก์ชันคลื่นแบบ Projector augmented wave (PAW) [70] ร่วมกับการประมาณค่าตัวแปรต่าง ๆ โดยใช้วิธีศักย์เทียม (Pseudopotential) [68] แบบ Generalized gradient approximation (GGA) [67] แผนผังการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.1 เป็นแผนผังการคำนวณที่เรียกว่า Self-consistency ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของโปรแกรม VASP เป็นกระบวนการคำนวณเพื่อหาค่าพลังงานรวมของระบบหรือค่าพารามิเตอร์อื่น ๆ ที่สามารถนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบที่สนใจได้

จากแผนผังการคำนวณ Self-consistency ในรูปที่ 3.1 โปรแกรม VASP จะเริ่มต้นการคำนวณด้วยการคาดเดาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(r)$ แล้วคำนวณค่าศักย์ยังผล (effective potential) $v_{eff}(n(r))$ หลังจากนั้นก็ทำการคำนวณฮามิลโตเนียนของสมการโคห์น-ชาม

$$H_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}[n(r)]$$
 แล้วทำการแก้สมการโคห์น-ชาม ผลของการแก้สมการโคห์น-ชามจะได้

ไอเก้นฟังก์ชัน (Eigen function) และพลังงานไอเก้น (Eigen energy) ไอเก้นฟังก์ชันสามารถนำไปคำนวณค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้และเมื่อได้ค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนโปรแกรมก็ทำการตรวจสอบว่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณจากค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่คำนวณได้กับค่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณจากค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่คาดเดาว่าแตกต่างกันในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่ ถ้าไม่ โปรแกรมจะทำการแทนค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้กลับเข้าไปเพื่อเริ่มการคำนวณค่าศักย์ยังผลใหม่จนกว่าค่าพลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้ในรอบปัจจุบันกับรอบก่อนหน้าจะแตกต่างกันในระดับที่ยอมรับได้ก็จะสิ้นสุดการคำนวณแบบ Self-consistency

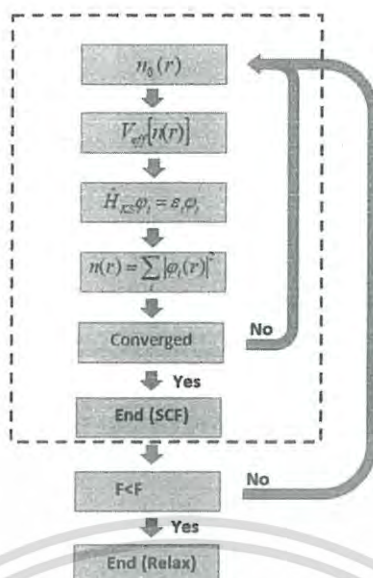
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แผนผังการคำนวณ Self-consistency

การคำนวณในบางกรณี เช่น การคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียร เป็นการคำนวณที่จำเป็นต้องมีการเคลื่อนตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง เพื่อลดแรงลัพธ์ที่กระทำระหว่างอะตอมไปอยู่ในตำแหน่งที่เสถียรกว่า นอกจากการเคลื่อนตำแหน่งของอะตอมแล้วยังรวมถึงการปรับขนาดและรูปร่างของโครงสร้างเซลล์เพื่อให้โครงสร้างมีความเสถียรที่สุด กระบวนการดังกล่าวเรียกว่าการผ่อนคลายเชิงโครงสร้าง (Structural relaxation) แผนผังการคำนวณแสดงดังรูปที่ 3.2 จากรูปจะเห็นได้ว่าการคำนวณการผ่อนคลายเชิงโครงสร้างจะต้องให้การคำนวณแบบ Self-consistency สิ้นสุดก่อนแล้วนำพลังงานไอ้แก่นมาคำนวณแรงลัพธ์ระหว่างอะตอมโดยคำนวณจากเกรเดียนของพลังงานหลังจากนั้นโปรแกรมจะทำการเคลื่อนตำแหน่งอะตอมเพื่อเริ่มการคำนวณแบบ Self-consistency ใหม่ เมื่อทำการเปรียบเทียบแรงลัพธ์ที่กระทำระหว่างอะตอมในรอบปัจจุบันกับรอบก่อนหน้าว่าอยู่ในระดับที่ยอมรับได้หรือไม่ ถ้าไม่ โปรแกรมจะทำการเคลื่อนตำแหน่งอะตอมเพื่อเริ่มกระบวนการคำนวณใหม่ ถ้ายอมรับได้ ก็จะสิ้นสุดการคำนวณการผ่อนคลายเชิงโครงสร้าง โครงสร้างที่ได้จะเป็นโครงสร้างที่เสถียรและจะใช้โครงสร้างที่เสถียรนี้เป็นโครงสร้างในการคำนวณหาสมบัติอื่น ๆ ต่อไป

จากแผนผังวิธีการคำนวณดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการคำนวณการแก้สมการโคห์น-ฮาม เราต้องทราบตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง ดังนั้น การจำลองโครงสร้าง ซึ่งจะประกอบไปด้วยการกำหนดขนาดและรูปร่างของเซลล์และตำแหน่งของอะตอม จึงมีความสำคัญ ก่อนที่เราจะศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ ของสารเราจำเป็นต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับ การจำลองโครงสร้าง เพื่อใช้ในการคำนวณ



รูปที่ 3.2 แผนผังการคำนวณโครงสร้างที่เสถียร

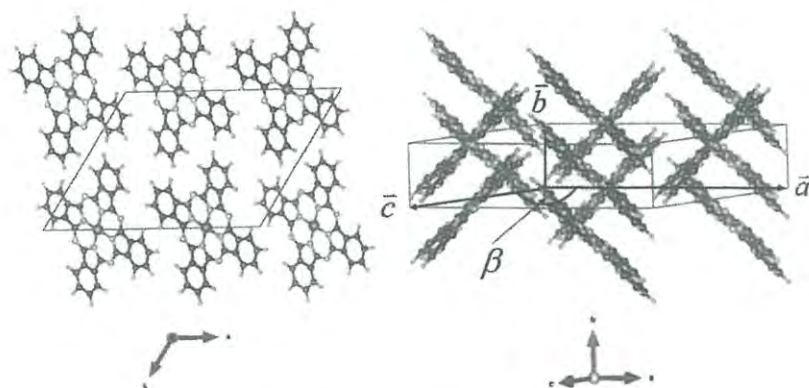
3.2 สารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ที่ใช้ในงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะใช้โครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไฮยาไนน์ที่มีโครงสร้างแบบบีตา ซึ่งจะมีรูปผลึกแบบโมโนคลินิกและมีจำนวน 2 โมเลกุลต่อหนึ่งยูนิตเซลล์ แสดงดังรูปที่ 3.3 อะตอมโลหะแกนกลางของโมเลกุลที่ใช้ในการคำนวณมีทั้งหมด 6 ชนิดอะตอม คือ โลหะทรานซิชัน เหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co), นิกเกิล (Ni), ทองแดง (Cu), สังกะสี (Zn) และโลหะที่เป็นตัวแทนของโลหะที่ไม่ได้เป็นโลหะทรานซิชันคือโลหะแมกนีเซียม (Mg) และข้อมูลจากการทดลองด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [43] โครงสร้างผลึกของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ดังที่กล่าวมา มีขนาดของค่าคงที่โครงสร้างแสดงดังตารางที่ 3.1 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะใช้ค่าเหล่านี้เป็นค่าเริ่มต้นในการคำนวณ นอกจากนี้จะมีการคำนวณโดยใช้โครงสร้างแบบมอนอเมอร์ เพื่อใช้สำหรับการเปรียบเทียบความยาวพันธะและมุมพันธะด้วย โครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยมมีขนาดกว้าง 20 อังสตรอม ยาว 20 อังสตรอม และสูง 7 อังสตรอม และมีโมเลกุลโลหะพทาโลไฮยาไนน์ อยู่ที่ตรงกลางกล่อง ดังรูปที่ 3.4

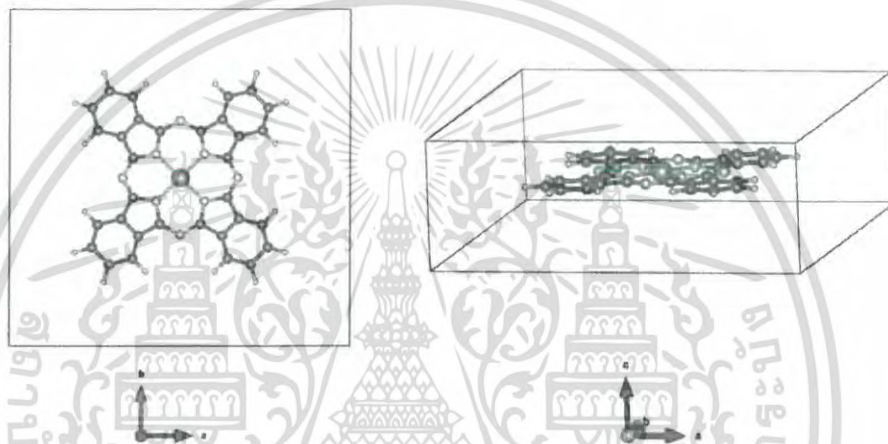
ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของโลหะพทาโลไฮยาไนน์จากการคำนวณของ N. Sh. Lebedeva และคณะ [43]

โลหะพทาโลไฮยาไนน์	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Beta (degree)
FePc	19.392	4.755	14.604	120.9
CoPc	19.352	4.773	14.542	120.8
NiPc	19.900	4.710	14.900	121.9
CuPc	19.407	4.790	14.628	120.9
ZnPc	19.274	4.854	14.553	120.5
MgPc	19.002	4.913	14.417	119.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 โครงสร้างผลึกแบบปีตา



รูปที่ 3.4 โครงสร้างผลึกแบบมอนอเมอร์

3.3 การคำนวณภายใต้ความดันสูง

การคำนวณสมบัติของสารเมื่ออยู่ภายใต้ความดันจะอาศัยความสัมพันธ์ของพลังงานรวมกับ ปริมาตรของสารดังสมการ $P = -\frac{dE}{dV}$ เมื่อ P คือ ความดันภายนอก E คือ พลังงานรวมของสาร ต่อหนึ่งยูนิตเซลล์ V คือ ปริมาตรยูนิตเซลล์ของสาร เมื่อคำนวณการผ่อนคลายเชิงโครงสร้างของสาร ที่ความดันภายนอกเท่ากับศูนย์แล้วหลังจากนั้นจะคำนวณการผ่อนคลายเชิงโครงสร้างภายใต้ความดัน สูงโดยการลดปริมาตรของสารที่ปริมาตรต่าง ๆ กัน ตัวอย่างเช่น สารซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์ (ZnPc) มี ปริมาตรที่ความดันศูนย์เท่ากับ 1397.99 ลูกบาศก์อังสตรอม หลังจากนั้นจะทำการลดปริมาตรเพื่อ คำนวณหาความดันที่สัมพันธ์กับปริมาตรนั้น ๆ โดยจะทำการลดปริมาตรที่ค่าต่าง ๆ ดังนี้ 1295.74 1198.60 1106.44 1019.13 977.26 และ 936.54 ลูกบาศก์อังสตรอม หลังจากนั้นจะทำการคำนวณ การผ่อนคลายเชิงโครงสร้างแล้วจะได้พลังงานรวมของสารที่ปริมาตรต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 ปริมาตร พลังงานรวมและความดันที่สัมพันธ์กับปริมาตรนั้น ๆ ของสารซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์ (ZnPc)

ปริมาตร(\AA^3)	พลังงานรวม(eV)	ความดัน(GPa)
1397.99	- 832.68	0.00
1295.74	- 832.43	0.28
1198.60	- 831.87	0.97
1106.44	- 830.82	2.39
1019.13	- 828.80	4.86
977.26	- 827.24	6.57
936.54	- 825.22	8.65

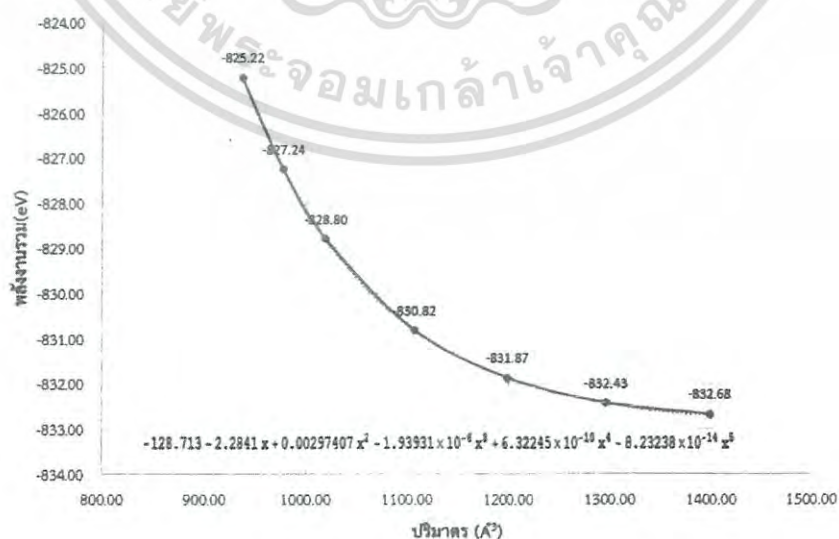
เมื่อพล็อตกราฟระหว่างพลังงาน E กับปริมาตร V โดยให้พลังงาน E เป็นแกน y และปริมาตร V เป็นแกน x พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน E กับปริมาตร V มีลักษณะเป็นเส้นโค้ง ดังรูปที่ 3.5 จากนั้นจะคำนวณหาสมการของเส้นโค้งที่เหมาะสมได้ดังนี้

$$y = -128.713 - 2.2841x + 0.00297407x^2 - 1.93931 \times 10^{-10}x^4 - 8.23238 \times 10^{-14}x^5$$

ทำการคำนวณ $\frac{dE}{dV}$ จาก $\frac{dy}{dx}$ จะได้ว่า

$$\frac{dy}{dx} = -2.2841 + 0.00594814x - 5.81792 \times 10^{-6}x^2 + 2.52898 \times 10^{-9}x^3 - 4.11619 \times 10^{-13}x^4$$

จากความสัมพันธ์ $P = -\frac{dE}{dV} = -\frac{dy}{dx}$ เมื่อแทนค่าปริมาตรต่าง ๆ ลงในสมการด้านบนจะได้ความดันของสารที่ปริมาตรต่าง ๆ ดังตาราง 3.2



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรของซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์ (ZnPc)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์อื่นใด การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ขั้นตอนการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

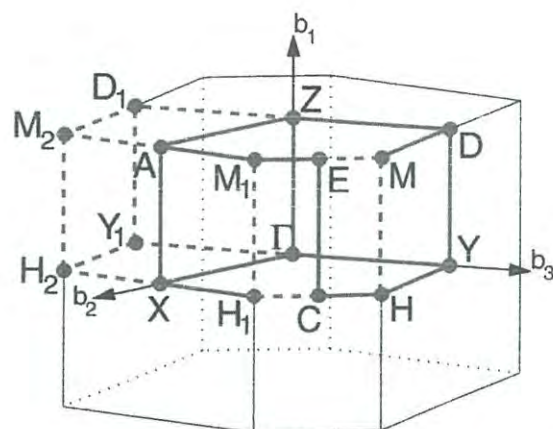
ในการศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในสารโลหะพอลิไซยาไนน์ ในงานวิจัยนี้ จะประกอบด้วยการคำนวณความหนาแน่นสถานะ (Density of states; DOS) และการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

3.4.1 ความหนาแน่นสถานะ (Density of states)

ความหนาแน่นสถานะ (DOS) จะบ่งบอกถึงการมีอยู่และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ว่ามีการกระจายตัวเป็นอย่างไร รวมถึงบ่งบอกถึงการสร้างพันธะในโครงสร้าง ผลึกที่เกิดจากอิเล็กตรอนของอะตอมชนิดใด โดยมีขั้นตอนการคำนวณดังนี้ คือ หลังจากได้โครงสร้างทางทฤษฎีที่เหมาะสมแล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการคำนวณแบบ SC calculation เพื่อให้ได้ converged charge density (CHGCAR files) หลังจากนั้นทำการคำนวณแบบ Non-SC calculation กับ high k-point density โดยใช้ charge density ที่ได้จาก SC calculation (CHGCAR files) ในการคำนวณแบบ Non-SC calculation ไฟล์ CHGCAR POTCAR และ POSCAR ยังคงไม่ต้องเปลี่ยนแปลงไปจากการคำนวณ SC calculation ส่วนไฟล์ KPOINTS ใช้ความหนาแน่นกริดที่ $3 \times 3 \times 3$ ในไฟล์ INCAR เปลี่ยนค่า ICHARG=11 เพิ่มค่า EDIAG=1.0E-8

3.4.2 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure)

โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band structure) จะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและสามารถระบุได้ว่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ที่ปรากฏในโครงสร้างแถบพลังงานนั้นเป็นแบบตรง (Direct band gap) หรือแบบไม่ตรง (Indirect band gap) ในการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน จะคำนวณพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระจายตัวไปตามเส้นทางที่ระบุในแต่ละจุดใน Brillouin zone ของโครงสร้างผลึกที่ศึกษา ซึ่งรูปร่าง Brillouin zone ของโครงสร้างผลึกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยได้คำนวณพลังงานของอิเล็กตรอนผ่านจุดที่มีความสมมาตรทางโครงสร้างสูงจำนวนเจ็ดจุด ได้แก่ A (0.5 0.5 0.0) G (0.0 0.0 0.0) X (0.5 0.0 0.0) L (0.5 0.5 0.5) Y (0.0 0.5 0.0) G (0.0 0.0 0.0) L (0.5 0.5 0.5) และ M (0.0 0.5 0.5) โดยขั้นตอนการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานจะคล้ายกับขั้นตอนการคำนวณความหนาแน่นสถานะ แต่แตกต่างกันเล็กน้อยกล่าวคือทำการคำนวณแบบ SC calculation เพื่อให้ได้ converged charge density (CHGCAR files) หลังจากนั้นทำการคำนวณแบบ Non-SC calculation กับ high k-point density ตามเส้นทางของความสมมาตรสูงโดยใช้ charge density ที่ได้จาก SC calculation ในการคำนวณ Non-SC calculation การกำหนดค่าพารามิเตอร์ในไฟล์ CHGCAR POTCAR และ POSCAR ยังคงไม่ต้องเปลี่ยนแปลงไปจากการคำนวณ SC calculation ส่วนไฟล์ KPOINTS ใช้การตั้งค่าความหนาแน่นกริดตามเส้นทางของความสมมาตรสูง ในไฟล์ INCAR เปลี่ยนค่า ICHARG=11 เพิ่มพารามิเตอร์ LORBIT=11



รูปที่ 3.6 Brillouin zone สำหรับโครงสร้างแบบโมนอคลินิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ [64]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของผลึกเชิงโมเลกุลของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ไว้ 3 กรณี กรณีแรกเปรียบเทียบผลการแทรกอะตอมโพแทสเซียมตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอม ในสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ 6 ชนิด คือ FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc กรณีที่สอง เปรียบเทียบผลการแทรกอะตอมโลหะแอลคาไล ได้แก่ Li Na K Rb และ Cs ในสารเชิงค์พทาโลไฮยาไนน์ ZnPc และในกรณีสุดท้ายเป็นการศึกษาผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ภายใต้ความดันสูงของสาร FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ใช้ฟังก์ชันนอลแบบ GGA ทำให้สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสาร CuPc ที่คำนวณได้คลาดเคลื่อนไปจากงานอื่น ๆ มาก ดังนั้น จึงขอไม่รายงานผลสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ CuPc แต่ก่อนที่จะศึกษาสมบัติต่าง ๆ ทั้ง 3 กรณี จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ทั้ง 6 ชนิด ในกรณีที่ยังไม่มีการแทรกอะตอมอื่นหรืออยู่ภายใต้ความดันเพื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาที่มีอยู่ก่อนแล้ว ผลการศึกษาในกรณีต่าง ๆ มีรายละเอียดดังนี้

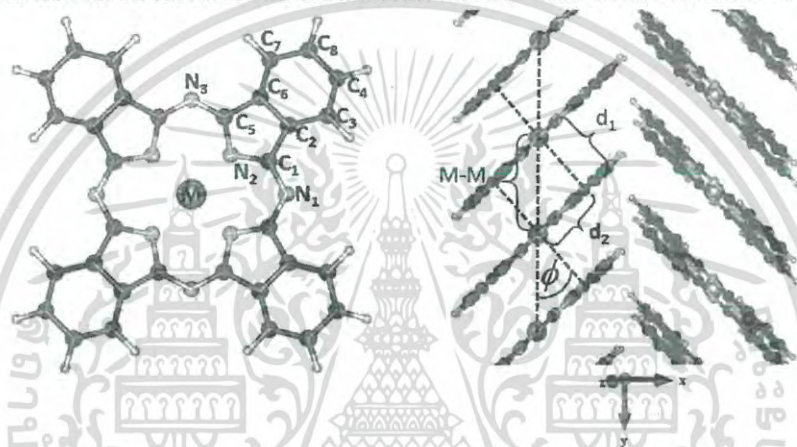
4.1 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPC

โครงสร้างผลึกเกิดจากการเรียงตัวกันของโมเลกุลโลหะพทาโลไฮยาไนน์ บริเวณตรงกลางของโมเลกุลสามารถบรรจุอะตอมชนิดต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จะศึกษาอะตอมที่สามารถบรรจุอยู่บริเวณตรงกลางโมเลกุล 6 ชนิดอะตอม คือ Fe Co Ni Cu Zn และ Mg เนื่องจากขนาดที่แตกต่างกันของอะตอมทั้ง 6 ชนิด ส่งผลให้ความยาวพันธะและมุมพันธะของโมเลกุลมีขนาดที่แตกต่างกัน ผลการคำนวณการผ่อนคลายเชิงโครงสร้างของโลหะพทาโลไฮยาไนน์ ที่มีโลหะแกนกลางทั้ง 6 ชนิดอะตอม ได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc (ตาราง 4.1) โดยค่าที่ได้จากการคำนวณมีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการทดลองด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ก่อนหน้า [43] เล็กน้อย เช่น ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ FePc ที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 19.392 อังสตรอม b เท่ากับ 4.786 อังสตรอม c เท่ากับ 14.604 อังสตรอม และมุมบีตา (β) เท่ากับ 120.85 องศา ค่าที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้ ได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 20.54 อังสตรอม b เท่ากับ 5.26 อังสตรอม c เท่ากับ 15.29 อังสตรอม และมุมบีตา (β) เท่ากับ 121.5 องศา

ผลการคำนวณความยาวพันธะและมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์โครงสร้างแบบบีตา (β) ทั้ง 6 ชนิดแสดงดังตารางที่ 4.2 ค่าความยาวพันธะ M-N₂ ของ FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc ได้เท่ากับ 1.920 1.910 1.909 1.966 2.001 และ 2.008 อังสตรอม ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้มีความแตกต่างกับค่าจากการคำนวณที่ได้จากโครงสร้างแบบมอนอเมอร์เล็กน้อย แต่เมื่อเปรียบเทียบกับงานอื่นที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Zhongqiang Liu และคณะ [47] ที่ทำการคำนวณบนโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ของ FePc CoPc NiPc CuPc และ ZnPc พบว่าค่าที่คำนวณได้ในงานนี้ของ FePc และ CoPc ได้ค่าความยาวพันธะ M-N₂ มากกว่าและได้น้อยกว่าในกรณีของ NiPc CuPc และ ZnPc ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากการใช้ฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างสารโลหะพทาโลไซยาไนน์สองกลุ่มโดย Zhongqiang Liu และคณะ ได้ใช้ฟังก์ชันนอล UB3LYP กับ CoPc และ CuPc และใช้ฟังก์ชันนอล B3LYP กับ FePc NiPc และ ZnPc โดยให้เหตุผลว่าทั้ง CoPc และ CuPc มีอิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัล HOMO นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Meng-Sheng Liao และคณะ[50] ที่คำนวณบน FePc CoPc NiPc CuPc ZnPc และ MgPc พบว่าผลการคำนวณที่ได้ในงานวิจัยนี้ได้ค่าน้อยกว่าเล็กน้อยในทุก ๆ สารโลหะพทาโลไซยาไนน์ ซึ่ง Meng-Sheng Liao และคณะได้ใช้ฟังก์ชันนอล Vosko–Wilk–Nusair (VWN) ในการคำนวณสำหรับทุกสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ ทำให้ผลที่ได้มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน ซึ่งขนาดของความยาวพันธะ M-N₂ จะแปรผันตามขนาดของอะตอมโลหะแกนกลาง กล่าวคือ ถ้าอะตอมโลหะแกนกลางมีขนาดใหญ่ ความยาวพันธะ M-N₂ จะมีขนาดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดของอะตอมโลหะแกนกลางยังมีผลกับขนาดของความยาวพันธะ C₁-N₂ N₁-C₁ และ C₁-C₂ ด้วย มุมพันธะที่คำนวณได้ก็จะแปรเปลี่ยนไปตามค่าความยาวพันธะที่ส่งผลมาจากขนาดของ



รูปที่ 4.1 ตำแหน่งของอะตอมที่ใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ FePc, CoPc NiPc CuPc ZnPc และ NiPc

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	แอลฟา (degree)	บีตา (degree)	แกมมา (degree)	ปริมาตร (Å) ³
FePc	20.54 ^a	5.26 ^a	15.29 ^a	90.0 ^a	121.5 ^a	90.0 ^a	1408.6 ^a
	19.392 ^b	4.786 ^b	14.604 ^b		120.85 ^b		1167.3 ^b
CoPc	20.47 ^a	5.20 ^a	15.14 ^a	90.0 ^a	121.8 ^a	90.0 ^a	1370.0 ^a
	19.352 ^b	4.773 ^b	14.542 ^b		120.84 ^b		1153.5 ^b
NiPc	20.61 ^a	5.14 ^a	15.32 ^a	90.0 ^a	122.1 ^a	90.0 ^a	1375.3 ^a
	19.9 ^b	4.71 ^b	14.9 ^b		121.9 ^b		1186.0 ^b
CuPc	20.42 ^a	5.35 ^a	15.19 ^a	90.0 ^a	121.1 ^a	90.0 ^a	1420.5 ^a
	19.407 ^b	4.79 ^b	14.628 ^b		120.9 ^b		1166.0 ^b
	21.8222 ^c	4.6942 ^c	13.4934 ^c		123.477 ^c		1152.92 ^c
	19.515 ^d	4.8109 ^d	14.668 ^d	90 ^d	121.04 ^d	90 ^d	1179.9 ^d
ZnPc	20.52 ^a	5.27 ^a	15.14 ^a	90.0 ^a	121.3 ^a	90.0 ^a	1398.2 ^a
	19.274 ^b	4.854 ^b	14.553 ^b		120.48 ^b		1173.4 ^b
MgPc	20.43 ^a	5.28 ^a	15.18 ^a	90.0 ^a	121.3 ^a	90.0 ^a	1399.9 ^a
	19.002 ^b	4.913 ^b	14.417 ^b		119.85 ^b		1167.4 ^b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

^a โครงสร้างแบบปีตาในงานวิจัยนี้ ^b ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดย N. Sh. Lebedeva และคณะ [43] ^c ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดย B.N. Achar และคณะ [44] ^d ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดย Daocheng Xia และคณะ [45]

อะตอมโลหะแกนกลางนั่นเอง นอกจากความยาวพันธะแล้วในโครงสร้างแบบปีตายังได้มีการคำนวณระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 ระยะการเลื่อนของโมเลกุล d_2 และมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ ดังรูปที่ 4.1 เพื่อที่จะดูผลกระทบของการแทรกอะตอมว่าส่งผลอย่างไรกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างแบบปีตา (β)

ตารางที่ 4.2 ความยาวพันธะ (Å) และมุมพันธะ (Degree) ของสารโลหะพทาไลโซยานินโครงสร้างแบบปีตาและมอนอเมอร์

	M-N ₂	C ₁ -N ₂	N ₁ -C ₁	C ₁ -C ₂	C ₁ -N ₂ -C ₅	N ₁ -C ₁ -N ₂	N ₂ -C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₂ -C ₆	C ₁ -N ₁ -C ₂₉
FePc	1.920 ^a	1.391 ^a	1.321 ^a	1.452 ^a	106.6 ^a	127.2 ^a	110.1 ^a	106.5 ^a	122.1 ^a
	1.921 ^b	1.390 ^b	1.320 ^b	1.451 ^b	106.8 ^b	127.4 ^b	110.1 ^b	106.5 ^b	122.1 ^b
	1.939 ^c	1.380 ^c	1.323 ^c	1.455 ^c	107.5 ^c	127.4 ^c	109.8 ^c	106.4 ^c	122.7 ^c
	1.918 ^d	1.391 ^d	1.322 ^d	1.450 ^d	106.7 ^d	127.6 ^d	110.1 ^d		
CoPc	1.910 ^a	1.388 ^a	1.320 ^a	1.454 ^a	106.4 ^a	127.5 ^a	110.4 ^a	106.3 ^a	121.4 ^a
	1.913 ^b	1.386 ^b	1.319 ^b	1.452 ^b	106.7 ^b	127.6 ^b	110.2 ^b	106.4 ^b	121.5 ^b
	1.923 ^c	1.380 ^c	1.320 ^c	1.454 ^c	107.1 ^c	127.5 ^c	110.1 ^c	106.3 ^c	122.0 ^c
	1.934 ^e	1.392 ^e	1.325 ^e	1.465 ^e	105.6 ^e	127.3 ^e	109.3 ^e	106.9 ^e	121.2 ^e
	1.923 ^f	1.380 ^f	1.320 ^f	1.453 ^f	107.1 ^f	127.6 ^f	110.1 ^f		
	1.942 ^g	1.381 ^g	1.323 ^g	1.455 ^g	107.6 ^g	127.6 ^g	109.9 ^g		
	1.923 ^h	1.386 ^h	1.322 ^h	1.458 ^h	107.0 ^h	127.8 ^h	110.0 ^h		
NiPc	1.909 ^a	1.385 ^a	1.319 ^a	1.453 ^a	106.7 ^a	127.7 ^a	110.2 ^a	106.4 ^a	121.2 ^a
	1.908 ^b	1.386 ^b	1.318 ^b	1.452 ^b	106.7 ^b	127.8 ^b	110.2 ^b	106.4 ^b	121.2 ^b
	1.905 ^c	1.380 ^c	1.318 ^c	1.452 ^c	106.5 ^c	127.7 ^c	110.5 ^c	106.3 ^c	121.2 ^c
	1.871 ^h	1.391 ^h	1.296 ^h	1.460 ^h	106.3 ^h	127.9 ^h			
	1.883 ⁱ	1.377 ⁱ	1.310 ⁱ	1.437 ⁱ	106.1 ⁱ	127.7 ⁱ			
	1.923 ^s	1.384 ^s	1.320 ^s	1.455 ^s	107.2 ^s	128.0 ^s	110.0 ^s		
	1.938 ^j	1.398 ^j	1.331 ^j	1.460 ^j	106.8 ^j	127.3 ^j	110.0 ^j	106.6 ^j	122.3 ^j
	1.933 ^l	1.367 ^l	1.443 ^l	1.460 ^l	108.2 ^l	128.1 ^l			
CuPc	1.966 ^a	1.378 ^a	1.327 ^a	1.459 ^a	108.6 ^a	127.7 ^a	109.1 ^a	106.5 ^a	123.2 ^a
	1.966 ^b	1.379 ^b	1.326 ^b	1.459 ^b	108.6 ^b	127.7 ^b	109.2 ^b	106.5 ^b	123.3 ^b
	1.954 ^k	1.375 ^k	1.325 ^k	1.457 ^k	108.2 ^k	127.6 ^k	109.5 ^k	106.4 ^k	123.0 ^k
	1.954 ^c	1.375 ^c	1.325 ^c	1.457 ^c	108.2 ^c	127.6 ^c	109.5 ^c	106.4 ^c	123.0 ^c
	1.932 ^h	1.335 ^h	1.459 ^h	105.6 ^h	127.4 ^h				
	1.933 ^l	1.367 ^l	1.443 ^l	1.460 ^l	108.2 ^l	128.1 ^l			
	1.976 ^s	1.377 ^s	1.328 ^s	1.460 ^s	109.1 ^s	128.1 ^s	108.8 ^s		
ZnPc	2.001 ^a	1.376 ^a	1.333 ^a	1.462 ^a	109.6 ^a	127.4 ^a	108.6 ^a	106.6 ^a	124.7 ^a
	2.003 ^b	1.377 ^b	1.332 ^b	1.463 ^b	109.7 ^b	127.4 ^b	108.5 ^b	106.6 ^b	124.8 ^b
	1.991 ^c	1.373 ^c	1.330 ^c	1.460 ^c	109.4 ^c	127.5 ^c	108.8 ^c	106.5 ^c	124.3 ^c
	2.012 ^s	1.376 ^s	1.334 ^s	1.464 ^s	110.0 ^s	127.9 ^s	108.3 ^s		
	1.991 ^l	1.371 ^l	1.331 ^l	1.461 ^l	109.5 ^l	127.5 ^l	108.8 ^l	106.5 ^l	124.3 ^l
MgPc	2.008 ^a	1.375 ^a	1.336 ^a	1.462 ^a	109.6 ^a	127.3 ^a	108.6 ^a	106.5 ^a	124.9 ^a
	2.008 ^b	1.377 ^b	1.335 ^b	1.463 ^b	109.7 ^b	127.3 ^b	108.6 ^b	106.6 ^b	125.0 ^b
	1.991 ^m	1.359 ^m	1.317 ^m	1.445 ^m	109.9 ^m	127.1 ^m	108.4 ^m		
	2.008 ^s	1.377 ^s	1.335 ^s	1.465 ^s	109.7 ^s	127.5 ^s	108.6 ^s		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

^aโครงสร้างแบบบิตาในงานวิจัยนี้, ^bโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ในงานวิจัยนี้ ^cโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Zhongqiang Liu และคณะ [47] ^dโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Meng-Sheng Liao และคณะ[33] ^eโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Fang Li และคณะ [48] ^fโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Satadeep Bhattacharjee และคณะ [49] ^gโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Meng-Sheng Liao และคณะ [50] ^hการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแก๊ส (GED) โดย Natalya V. และคณะ [23] ⁱโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Zhongqiang Liu และคณะ [51] ^jโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Daocong Li และคณะ [52] ^kโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Sukh Dev Dogra และคณะ [29] ^lโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ที่คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นโดย Jaroslav Tobik และคณะ [32]

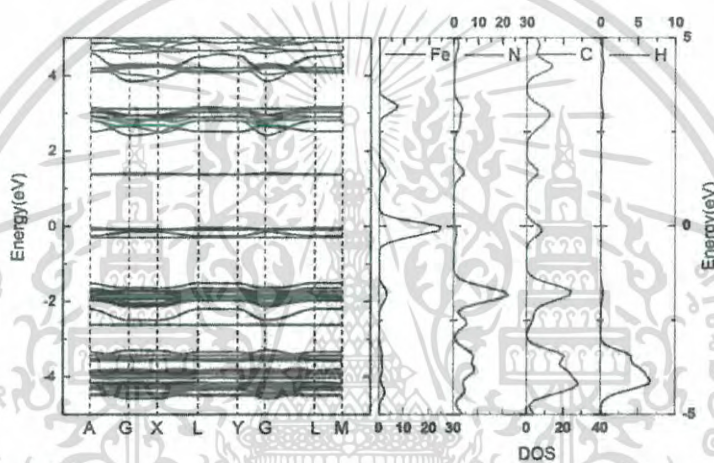
ตารางที่ 4.3 ระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 (Å) ระยะการเลื่อนของโมเลกุล d_2 (Å) และมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ (degree) ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์

โลหะพทาโลไซยาไนด์	FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc	MgPc
ระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 (Å)	3.720	3.737	3.532	3.614	3.700	3.849
ระยะการเลื่อนของโมเลกุล d_2 (Å)	3.732	3.736	3.776	3.864	3.751	3.658
มุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ (degree)	44.9	45.0	43.1	43.1	44.6	46.4

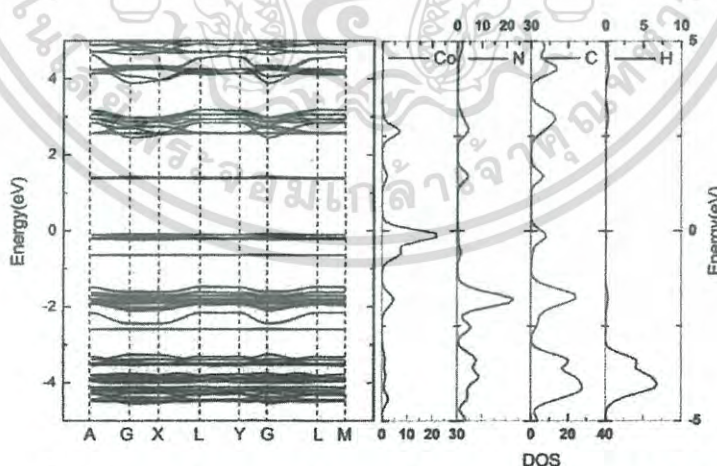
จากผลการคำนวณความยาวพันธะและมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ทั้ง 6 ชนิดในตาราง 4.2 นั้นพบว่าค่าที่คำนวณได้จากโครงสร้างแบบบิตาได้ค่าที่ใกล้เคียงกันอย่างมากกับโครงสร้างมอนอเมอร์ แสดงว่ารูปร่างของโครงสร้างโมเลกุลของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ที่มีโครงสร้างแบบบิตายังคงมีรูปร่างที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างแบบมอนอเมอร์ แม้สารโลหะพทาโลไซยาไนด์จะมีการจัดเรียงโมเลกุลในรูปแบบโครงสร้างผลึก ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 ดังตารางที่ 4.3 พบว่าระยะห่างระหว่างโมเลกุลของ NiPc มีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 3.532 อังสตรอม และระหว่างห่างระหว่างโมเลกุลของ MgPc มีค่ามากที่สุด 3.849 อังสตรอม ผลการคำนวณระยะเลื่อนของโมเลกุล d_2 พบว่าระยะเลื่อนของโมเลกุล MgPc มีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 3.658 อังสตรอม และของ CuPc มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 3.864 อังสตรอม ซึ่งผลการคำนวณระยะห่างระหว่างโมเลกุลและระยะเลื่อนของโมเลกุลนี้สัมพันธ์กับค่ามุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ ซึ่งโมเลกุลที่มีค่าระยะห่างระหว่างโมเลกุลมากที่สุดและระยะการเลื่อนของโมเลกุลน้อยที่สุด คือ MgPc ทำให้ค่ามุมการเลื่อนของโมเลกุลมากที่สุดด้วยเช่นกัน ส่วนสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ที่มีมุมการเลื่อนของโมเลกุลน้อยที่สุดคือ NiPc

สำหรับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ ในงานวิจัยนี้ได้แสดงผลการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะ โดยได้แยกเป็นความหนาแน่นของสถานะแบบรวมและความหนาแน่นของสถานะของแต่ละอะตอมของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเห็นใจขอขอบคุณอาจารย์ผู้สอนทุกท่านที่ช่วยสอนและให้คำแนะนำเป็นอย่างดี

โครงสร้างผลึกแบบบิตา ดังแสดงในรูปที่ 4.2 4.3 4.4 4.5 และ 4.6 สำหรับสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ FePc CoPc NiPc ZnPc และ MgPc ตามลำดับ จากผลการคำนวณพบว่า FePc และ CoPc มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect energy band gap) เท่ากับ 1.391 eV และ 1.462 eV ตามลำดับ ส่วน NiPc ZnPc และ MgPc มีค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct energy band gap) เท่ากับ 1.383 eV 1.327 eV และ 1.257 eV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ทั้ง 5 ในงานวิจัยนี้กับผลที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้า ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลการคำนวณจากงานวิจัยอื่น สารทั้ง 5 ชนิดจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกันเล็กน้อย [65] ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการเลือกใช้ฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่า สารทุกตัวจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้ต่ำกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง [72] เนื่องมาจากฟังก์ชันนอลที่ใช้ในการคำนวณในงานวิจัยนี้คือแบบ GGA ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าจะให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานที่น้อยกว่าความเป็นจริง

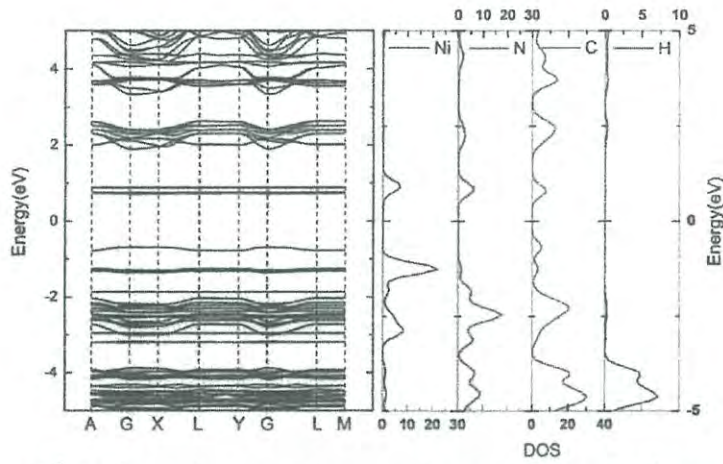


รูปที่ 4.2 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะพทาโลไฮยาไนน์ FePc

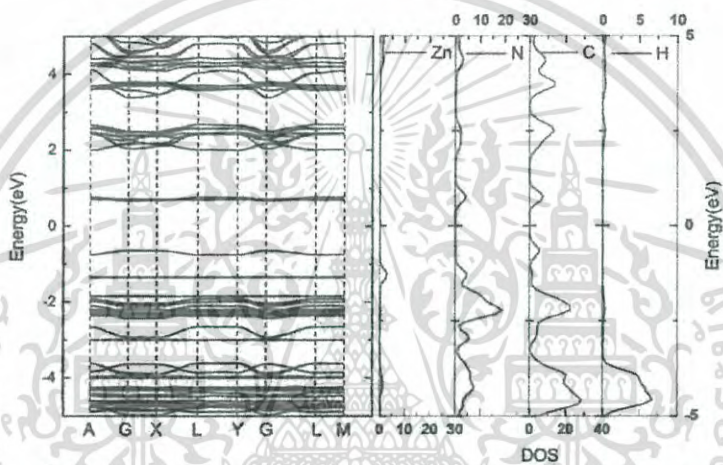


รูปที่ 4.3 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะพทาโลไฮยาไนน์ CoPc

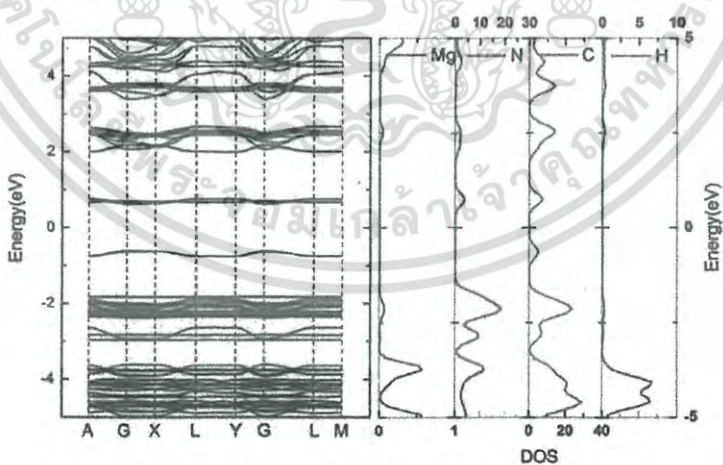
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะพทาโลไซยาไนน์ NiPc



รูปที่ 4.5 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะพทาโลไซยาไนน์ ZnPc



รูปที่ 4.6 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะพทาโลไซยาไนน์ MgPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 4.4 ค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ ที่มีโครงสร้างแบบบีตา

	งานวิจัยนี้	ผลการคำนวณ		ผลการทดลอง
		[65]	[47]	[72]
FePc	1.391	1.380	1.7290	2.63
CoPc	1.462	1.960	2.2439	
NiPc	1.383	1.470	2.2431	
ZnPc	1.327	1.910	2.1878	2.88
MgPc	1.257	1.380		2.6

สำหรับผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะในงานวิจัยนี้พบว่าออร์บิทัล HOMO ของสาร FePc และ CoPc เป็นออร์บิทัลที่มาจากโลหะแกนกลาง ซึ่งสังเกตได้จาก DOS ของ Fe ในรูปที่ 4.2 และ DOS ของ Co ในรูปที่ 4.3 ในขณะที่ส่วนผลการคำนวณในส่วนของ NiPc ZnPc และ MgPc พบว่าออร์บิทัล HOMO เป็นออร์บิทัลที่มาจากลิแกนด์ ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ และในส่วนของออร์บิทัล LUMO จากผลการคำนวณพบว่า สารทั้ง 5 ชนิด มีออร์บิทัล LUMO ที่มาจากลิแกนด์ ซึ่งผลการคำนวณนี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้านี้ [50]

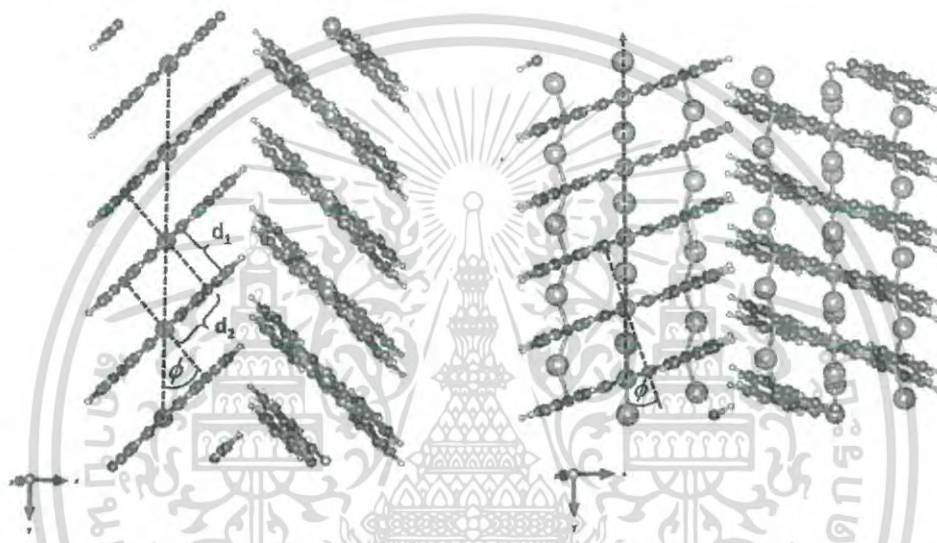
4.2 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPc เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล

จากข้อมูลการทดลองพบว่าสารโลหะพทาโลไซยาไนน์บริสุทธิ์ที่ยังไม่ถูกแทรกด้วยสารอื่นจะมีคุณสมบัติเป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำ แต่เมื่อแทรกอะตอมโลหะแอลคาไล ทำให้สารโลหะพทาโลไซยาไนน์เปลี่ยนคุณสมบัติเป็นโลหะซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายโอน 1 อิเล็กตรอนจาก 1 อะตอมของโลหะแอลคาไลไปยัง LUMO ของโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนน์และมีคุณสมบัติเปลี่ยนกลับเป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำอีกครั้งเมื่อปริมาณการเจือโลหะแอลคาไลเป็น 4 อะตอมต่อ 1 โมเลกุลของโลหะพทาโลไซยาไนน์ เนื่องจาก LUMO ถูกอิเล็กตรอนเติมเต็มพอดี [54] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาและเปรียบเทียบผลเชิงโครงสร้างและผลเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะพทาโลไซยาไนน์เมื่อถูกแทรกด้วยโลหะแอลคาไล โดยโลหะแอลคาไลจะเข้าไปแทรกในพื้นที่ว่างระหว่างโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนน์ ที่ระยะห่างจาก N_1 ประมาณ 2 อังสตรอม

4.2.1 ผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ MPc เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอม K

สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โลหะพทาโลไซยาไนน์จะมีความน่าสนใจมากขึ้นเมื่อแทรกอะตอมโลหะแอลคาไล อะตอมโพแทสเซียม K เป็นโลหะแอลคาไลที่นิยมมากชนิดหนึ่งที่ใช้ในการแทรกเพื่อทำให้สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะพทาโลไซยาไนน์เปลี่ยนคุณสมบัติตามที่ต้องการ ดังนั้นในหัวข้อนี้จะเป็นผลการคำนวณผลกระทบของการแทรกอะตอมโพแทสเซียมในสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่มีโลหะแกนกลาง 6 ชนิด คือ Fe Co Ni Cu Zn และ Mg ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์

แม้ว่าสารโลหะพทาโลไซยาไนน์จะมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นโครงสร้างผลึกแบบบีตา แต่โครงสร้างโมเลกุลจะยังคงมีรูปร่างที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง ดังนั้นในการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างจะมีการคำนวณพารามิเตอร์เชิงโครงสร้างเพื่อพิจารณาถึงผลกระทบที่เกิดขึ้น เช่น ความยาวพันธะ M-N₂ C₁-N₂ N₁-C₁ และ C₁-C₂ และมุมพันธะ C₁-N₂-C₅ N₁-C₁-N₂ N₂-C₁-C₂ และ C₁-C₂-C₆ เนื่องจากพารามิเตอร์เหล่านี้เกิดจากอะตอมที่ยึดวงแหวนเบนซินทั้ง 4 วงแหวนเข้าด้วยกัน โดยมีช่องว่างตรงกลางสำหรับบรรจุโลหะหลากหลายชนิด นอกจากพารามิเตอร์ดังกล่าวแล้วจะมีการคำนวณระยะห่างระหว่างโลหะแกนกลางของโมเลกุลในชั้นเดียวกัน M-M ระยะระหว่างโมเลกุล d₁ ระยะเลื่อนของโมเลกุล d₂ และมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ ดังรูป 4.7 พารามิเตอร์เหล่านี้จะศึกษาถึงผลกระทบของการแทรกอะตอมโพแทสเซียมที่มีต่อการจัดเรียงโมเลกุลของโลหะพทาโลไซยาไนน์



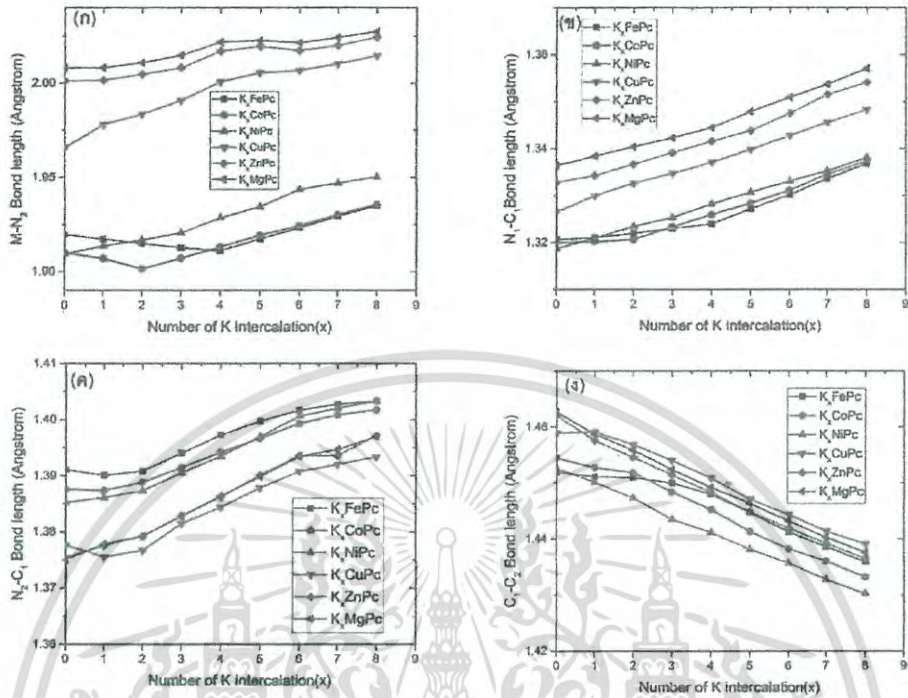
รูปที่ 4.7 พารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ใช้อธิบายการจัดเรียงโมเลกุลภายในโครงสร้างผลึก

ผลการคำนวณความยาวพันธะ M-N₂ C₁-N₂ N₁-C₁ และ C₁-C₂ และมุมพันธะ C₁-N₂-C₅ N₁-C₁-N₂ N₂-C₁-C₂ และ C₁-C₂-C₆ เมื่อเริ่มแทรกอะตอมโพแทสเซียม แสดงในรูปที่ 4.9 ความยาวพันธะ M-N₂ C₁-N₂ และ N₁-C₁ มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง CuPc ZnPc และ MgPc มีลักษณะการเพิ่มขึ้นที่แทบจะไม่แตกต่างกัน มีเพียงความยาวพันธะ C₁-C₂ ที่มีขนาดลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าระยะระหว่างอะตอมโลหะแกนกลางของโมเลกุลที่อยู่ติดกันในชั้นเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยกับการเพิ่มขึ้นของระยะระหว่างอะตอม d₁ มีเพียง ZnPc เพียงชนิดเดียวเท่านั้นที่มีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างจาก MPC ชนิดอื่น ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งระยะการเลื่อนโมเลกุล d₂ และมุมการเลื่อนโมเลกุล ϕ ที่มีค่าลดลงอย่างมาก ผลกระทบนี้ส่งผลให้มุมการวางตัวของโมเลกุลมีแนวโน้มตั้งฉากกับแกน b ของโครงสร้างผลึกมากขึ้น

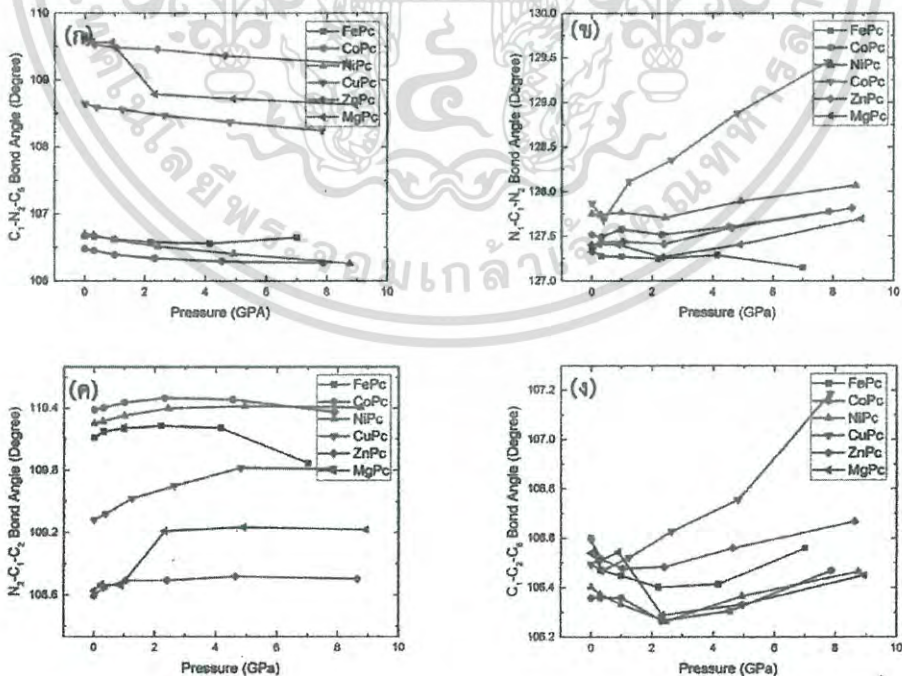
ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานดังรูป 4.11 พบว่าเมื่อปริมาณการแทรกอะตอมโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นช่องว่างแถบพลังงานของ NiPc ZnPc และ MgPc มีค่าลดลงใกล้เคียงศูนย์ที่มีเพียง CoPc และ FePc เพียง 2 ชนิดที่ค่อย ๆ ลดลง ที่เป็นเช่นนี้เพราะออร์บิทัลที่เป็น HOMO ของ CoPc และ FePc ไม่ถูกเติมเต็มอย่างสมบูรณ์ทำให้อิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนจากอะตอมโพแทสเซียมหนึ่ง และสอง อิเล็กตรอนแรกถูกเติมไปที่ออร์บิทัล HOMO ของ FePc และ CoPc ตามลำดับ หลังจากนั้นอิเล็กตรอนตัวถัดไปจะถูกถ่ายโอนไปเติมออร์บิทัล LUMO ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Monica

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นชอบให้เผยแพร่ขอสงวนสิทธิ์ในการนำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

F. และคณะ [63] ซึ่งได้มีการอธิบายเกี่ยวกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากอะตอมโพแทสเซียมดังกล่าวไว้ด้วย

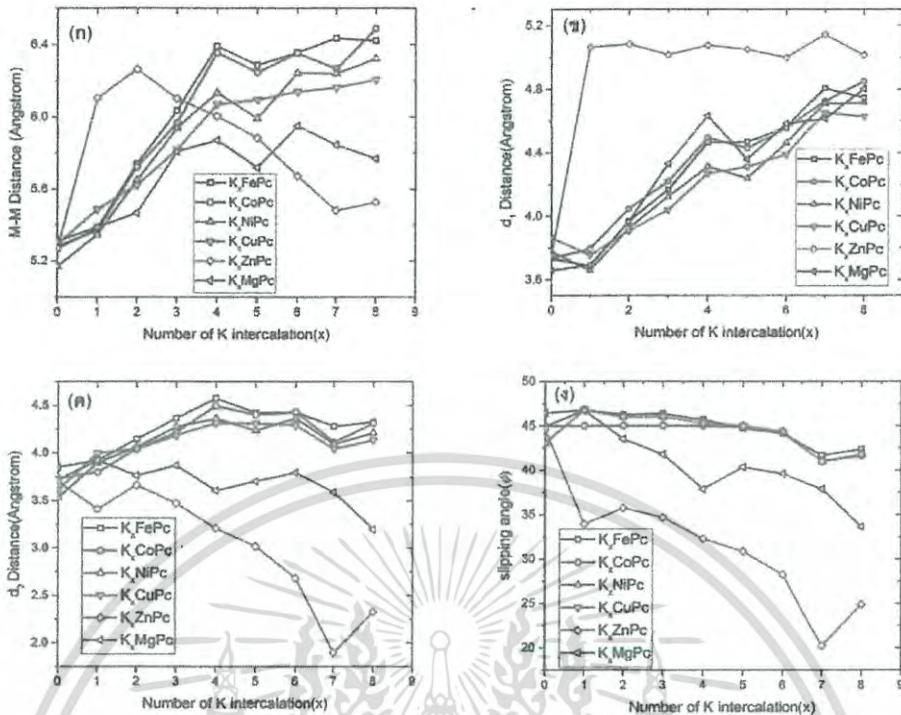


รูปที่ 4.8 ผลกระทบที่มีต่อความยาวพันธะของโลหะพทาโลไซยานีน เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไซยานีน

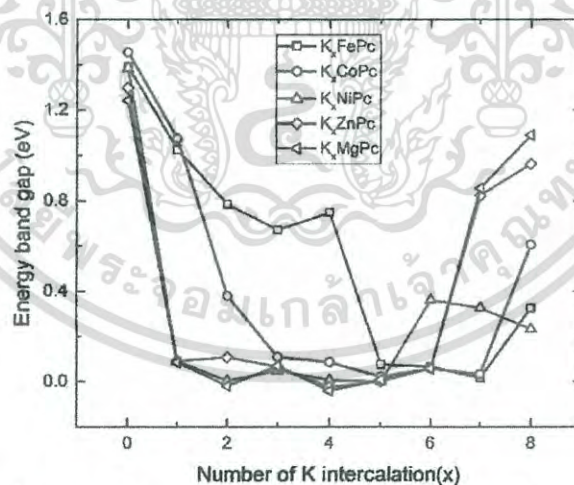


รูปที่ 4.9 ผลกระทบที่มีต่อมุมพันธะของโลหะพทาโลไซยานีน เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไซยานีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ผลกระทบที่มีต่อระยะ M-M, d₁, d₂ และ θ เมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไซยาไนน์



รูปที่ 4.11 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อแทรกอะตอม K ในสารโลหะพทาโลไซยาไนน์

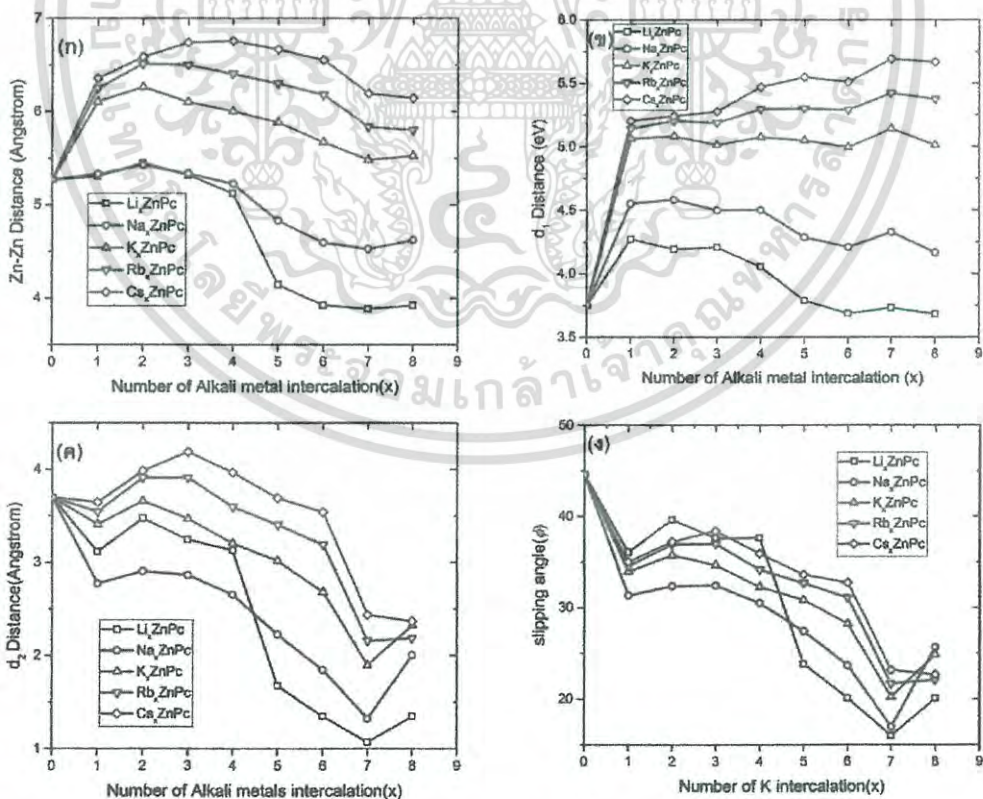
4.2.2 ผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc เมื่อถูกแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs

การแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลได้รับความนิยมในการปรับสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสาร แม้ว่าโพแทสเซียมจะได้รับความนิยมอย่างมากเมื่อดูจากจำนวนรายงานวิจัยที่ตีพิมพ์ แต่โลหะชนิดอื่นๆ ในหมู่โลหะแอลคาไล เช่น Li Na Rb และ Cs ก็ได้รับความนิยมมากเช่นกัน ความเหมือนกันของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะเหล่านี้คือโลหะแอลคาไลหมู่หนึ่งเป็นธาตุพร้อมจะสละอิเล็กตรอนหนึ่งตัวให้กับโมเลกุลโลหะพทาโลไซยาไนด์ แต่เนื่องจากขนาดที่แตกต่างกันอย่างมากระหว่างโลหะแต่ละชนิดทำให้ส่งผลกระทบต่อการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างผลึกของสารเมื่อแทรกอะตอมเหล่านี้เข้าไป ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสมบัติอื่น ๆ ของสารด้วยเช่นกัน ดังนั้นในหัวข้อนี้จะทำการเปรียบเทียบผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ ZnPc เมื่อแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล Li Na K Rb และ Cs

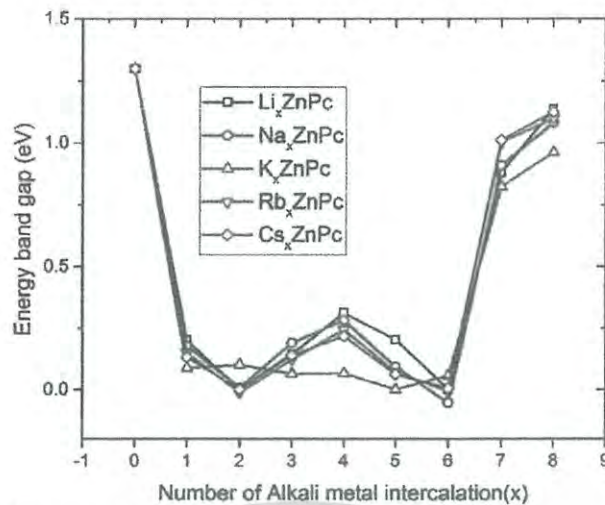
ผลการคำนวณเมื่อเริ่มแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง พบว่าการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับระยะห่างระหว่างโมเลกุล d_1 ระยะการเลื่อนของโมเลกุล d_2 และมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ ดังรูปที่ 4.12 บ่งชี้ว่าการเรียงตัวของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยระยะห่างของโมเลกุลมีแนวโน้มที่จะตั้งฉากกับแกน b โดยสังเกตจากการลดลงของมุมการเลื่อนของโมเลกุล ϕ

ในการศึกษาสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของ ZnPc ที่มีโครงสร้างแบบปีตา พบว่าขณะยังไม่แทรกอะตอมโลหะแอลคาไล ช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้เท่ากับ 1.327 eV เมื่อเริ่มแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้และจำนวนของอะตอมโลหะแอลคาไลแสดงดังรูป 4.13 ผลการคำนวณสามารถสังเกตได้ว่าอะตอมโลหะแอลคาไลที่แทรกซึ่กนําให้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญต่อช่องว่างแถบพลังงานของ ZnPc ซึ่งสัมพันธ์กับสมบัติการนำไฟฟ้า โลหะแอลคาไลทุกชนิดที่แทรกใน ZnPc ให้ลักษณะของการเปลี่ยนช่องว่างแถบพลังงานที่คล้ายกันเมื่อเพิ่มจำนวนการแทรก ช่องว่างแถบพลังงานเริ่มต้นลดลงสู่บริเวณพลังงานต่ำและเพิ่มขึ้นใกล้กับช่องว่างแถบพลังงานของ ZnPc ในขณะที่ยังไม่แทรกอะตอมโลหะแอลคาไล ลักษณะที่พบนี้เหมือนกับที่ได้มีการวิเคราะห์ไว้ในหัวข้อ 2.4



รูปที่ 4.12 ผลกระทบที่มีต่อระยะ M-M, d_1 , d_2 และ ϕ เมื่อแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลในซิงค์พทาโลไซยาไนด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

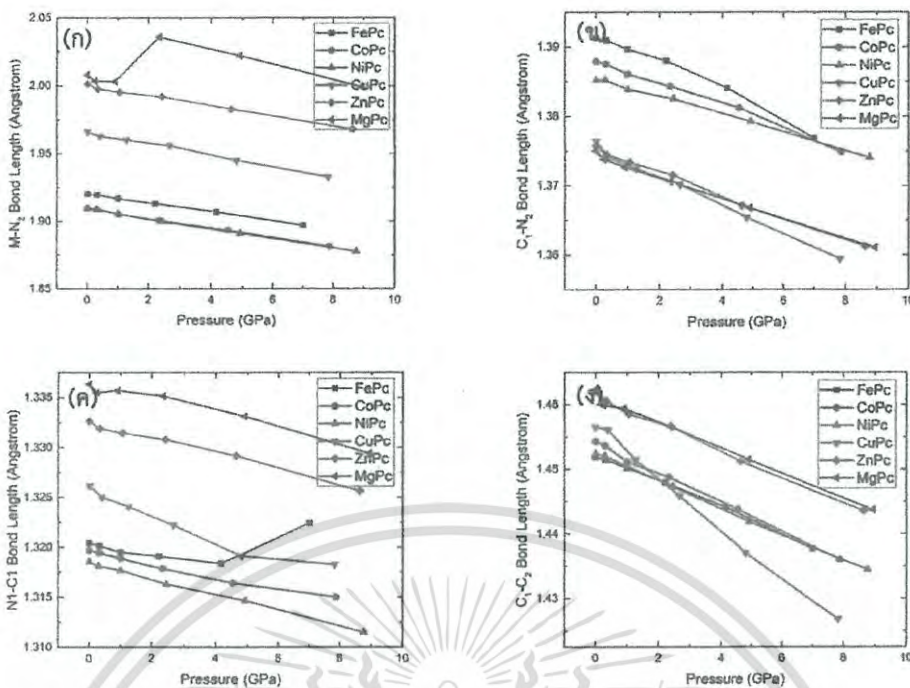


รูปที่ 4.13 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลในซิงค์พทาโลไฮยาไนน์

4.3 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ MPc (M=Cu Mg Zn Ni Fe) เมื่ออยู่ภายใต้ความดันสูง

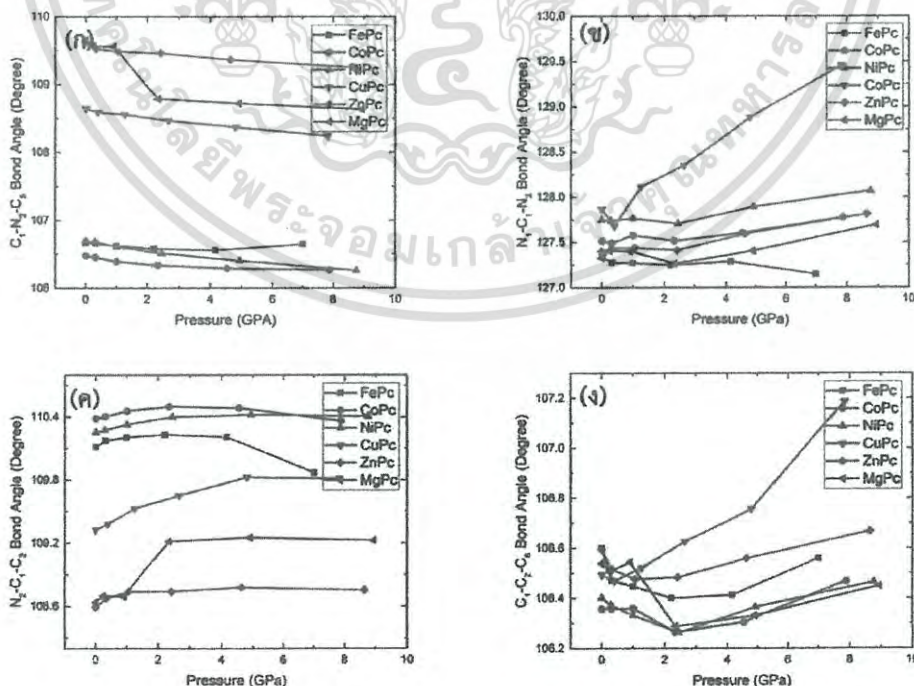
ในปัจจุบันสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ได้รับความสนใจในการประยุกต์ใช้ในสิ่งประดิษฐ์ที่หลากหลาย และสิ่งประดิษฐ์บางชนิดถูกนำไปใช้ในเงื่อนไขภายใต้ความดันสูง ดังนั้นในหัวข้อนี้จะทำการคำนวณเปรียบเทียบผลกระทบกับสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ทั้ง 6 ชนิด ภายใต้ความดันสูง

ผลการคำนวณภายใต้ความดันสูงพบว่าความยาวพันธะมีขนาดสั้นลงเมื่อความดันมากขึ้นและมีแนวโน้มที่คล้ายกันกับสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ทั้ง 6 ชนิด มีเพียง MgPc ชนิดเดียวเท่านั้นที่ความยาวพันธะ M-N₂ มีขนาดเพิ่มขึ้นในช่วงแรกแล้วลดลงในลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่คล้ายกับสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ชนิดอื่น ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่าจากขนาดของ Mg ที่ใหญ่กว่าอะตอมแกนกลางชนิดอื่นๆทำให้เมื่อความดันเพิ่มขึ้นอะตอม Mg มีลักษณะการออกนอกระนาบของโมเลกุล ส่งผลให้ความยาวพันธะเพิ่มขึ้นในระยะแรกและลดลงเมื่อความดันมากขึ้น ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานของสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์พบว่าแนวโน้มลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง FePc และ CoPc ช่องว่างแถบพลังงานมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างจากสารโลหะพทาโลไฮยาไนน์ชนิดอื่น ๆ กล่าวคือมีอัตราการลดลงที่มากกว่า ส่งผลให้สารโลหะพทาโลไฮยาไนน์มีแนวโน้มที่จะมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีมากขึ้น แนวโน้มนี้สอดคล้องกับการทดลองของ I. Shirovani และคณะ [69] ซึ่งได้ศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ภายใต้ความดันและพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์มีแนวโน้มดีขึ้น



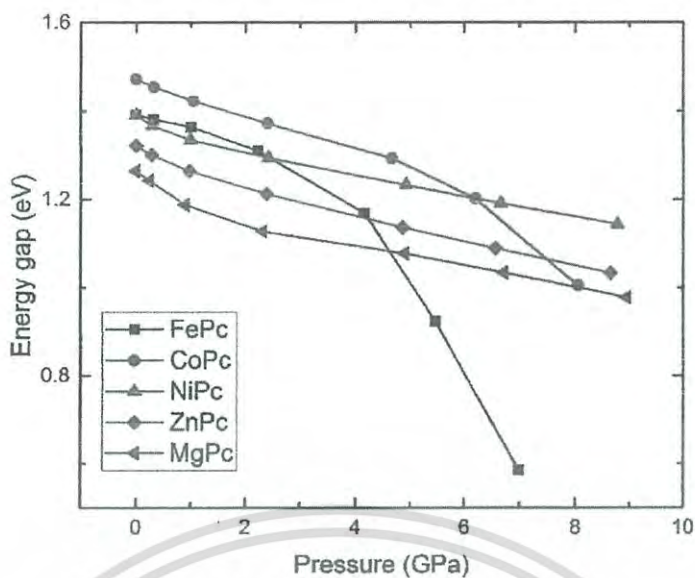
รูปที่ 4.14 ผลกระทบที่มีต่อความยาวพันธะของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน

ผลกระทบที่มีต่อความยาวพันธะ (รูปที่ 4.14) และมุมพันธะ (รูปที่ 4.15) ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน พบว่านอกจาก FePc ที่มีผลกระทบต่อความยาวพันธะ N_1-C_1 และ MgPc ที่มีผลกระทบต่อความยาวพันธะแล้วสาร CuPc ก็ได้รับผลกระทบเมื่ออยู่ภายใต้ความดัน โดยสังเกตที่การเปลี่ยนแปลงของมุมพันธะ $N_1-C_1-N_2$ และมุมพันธะ $C_1-C_2-C_6$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของมุมทั้งสองนี้ส่งผลให้ CuPc เกิดการบิดเบี้ยวของโมเลกุลมากที่สุดในงานวิจัยทั้งหมด



รูปที่ 4.15 ผลกระทบที่มีต่อมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์เมื่ออยู่ภายใต้ความดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการวิจัยเท่านั้น มิอนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ขึ้นด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 ผลกระทบที่มีต่อช่องว่างแถบพลังงานเมื่อสารโลหะพทาโลไซยานีนอยู่ภายใต้ความดัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้มีการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ (Metal phthalocyanine, MPC: M = Fe Co Ni Cu Zn และ Mg) ที่มีโครงสร้างแบบปีตา โดยวิธีการคำนวณแบบเฟิสต์พริซิเพิลบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น โดยใช้การประมาณค่าฟังก์ชันนอลแบบ generalized gradient approximation (GGA) เพื่ออธิบายพลังงานการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ร่วม และวิธี projector-augmented wave (PAW) ค่าคงที่ผลึก ความยาวพันธะและมุมพันธะของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่ได้จากการคำนวณ มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการคำนวณจากงานอื่นและข้อมูลจากการทดลอง

ผลการคำนวณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์พบว่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าต่ำกว่าผลการทดลอง เป็นที่ทราบกันดีว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันนอลแบบ GGA จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่ำ นอกจากนี้ ผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ภายใต้ความดันสูง กล่าวคือทำให้โครงสร้างโมเลกุลมีลักษณะที่บิดเบี้ยวไปจากเดิม โดยสารโลหะพทาโลไซยาไนน์เดิมมีลักษณะของโมเลกุลเป็นระนาบเดียวกัน ส่วนผลต่อสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์พบว่าสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 6 ชนิดมีแนวโน้มของการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยเฉพาะ FePc และ CoPc เนื่องจากเมื่อสารอยู่ภายใต้ความดันทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลใกล้กันมากขึ้นทำให้การประสานกันระหว่างออร์บิทัลของโลหะแกนกลางและไนโตรเจนของโมเลกุลที่ติดกันมีมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง FePc และ CoPc ที่มีออร์บิทัล HOMO เป็นออร์บิทัลจากโลหะแกนกลาง

สำหรับการศึกษาเรื่องสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่แทรกด้วยอะตอมโพแทสเซียม ตำแหน่งของโพแทสเซียมที่แทรกเป็นตำแหน่งที่ว่างระหว่างโมเลกุล และห่างจากอะตอมไนโตรเจน N₁ หรือ N₂ ประมาณ 2 อังสตรอม ผลการแทรกอะตอมโพแทสเซียมในสารโลหะพทาโลไซยาไนน์ทั้ง 6 ชนิดพบว่าลักษณะการเปลี่ยนแปลงช่องว่างแถบพลังงานเมื่อปริมาณการแทรกอะตอมโพแทสเซียมเพิ่มขึ้น แบ่งเป็น 2 กลุ่ม ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ การเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงานเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากอะตอมโพแทสเซียมไปครอบครองที่ออร์บิทัลของสารพทาโลไซยาไนน์ โดยกลุ่มแรกคือ FePc และ CoPc อิเล็กตรอน 2 และ 1 อิเล็กตรอนตามลำดับ ถูกเติมไปที่ออร์บิทัล HOMO จนเต็ม หลังจากนั้นอิเล็กตรอนตัวถัดไปจึงถูกเติมไปที่ออร์บิทัล LUMO กลุ่มที่สองคือ NiPc ZnPc และ MgPc ออร์บิทัล HOMO ถูกอิเล็กตรอนเติมเต็มอยู่แล้ว ดังนั้น อิเล็กตรอนตัวแรกที่ถ่ายโอนมาจากอะตอมโพแทสเซียมจะถูกเติมไปที่ออร์บิทัล LUMO แทนที่

ในกรณีของการศึกษาซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่ถูกแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไล อะตอมของโลหะแอลคาไลที่ถูกเลือกได้แก่ Li Na K Rb และ Cs ผลการคำนวณพบว่าลักษณะการเปลี่ยนแปลงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ทางด้านการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของช่องว่างแถบพลังงานเมื่อปริมาณการแทรกอะตอมโลหะแอลคาไลเพิ่มขึ้น มีการเปลี่ยนแปลงที่คล้ายกัน แต่เนื่องจากขนาดของอะตอมโลหะแอลคาไลที่แตกต่างกัน ทำให้มีผลต่อการจัดเรียงโมเลกุลในโครงสร้างผลึก ซึ่งจะส่งผลต่อการประสานกันของออร์บิทัลโลหะแกนกลางกับออร์บิทัลของไนโตรเจนของโมเลกุลที่ติดกัน ซึ่งจะส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของสารโลหะพทาโลไซยาไนด์

5.2 ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

1. เนื่องจากสารโลหะพทาโลไซยาไนด์ที่มีโครงสร้างแบบปีตามีจำนวนอะตอม 114 อะตอมต่อยูนิทเซลล์และในโครงสร้างมี 4 ชนิดอะตอม นอกจากนั้นถ้าแทรกด้วยอะตอมโลหะแอลคาไลจะมีจำนวนอะตอมและชนิดของอะตอมเพิ่มขึ้นไปอีก ทำให้ต้องใช้ทรัพยากรด้านการคำนวณหรือเครื่องคำนวณที่มีประสิทธิภาพสูง ไม่เช่นนั้นต้องใช้เวลาในการคำนวณและรอผลการคำนวณที่ค่อนข้างนาน

2. การคำนวณภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น มีการประมาณด้วยฟังก์ชันนอลที่หลากหลาย ฟังก์ชันนอลที่ให้ผลการคำนวณมีความแม่นยำสูงส่วนใหญ่ต้องใช้เวลาในการคำนวณสูงด้วย แต่ถ้าต้องการศึกษาเพียงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงสมบัติบางอย่างที่สนใจ การเลือกใช้ฟังก์ชันนอลที่ใช้เวลาในการคำนวณไม่นานมากก็จะเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

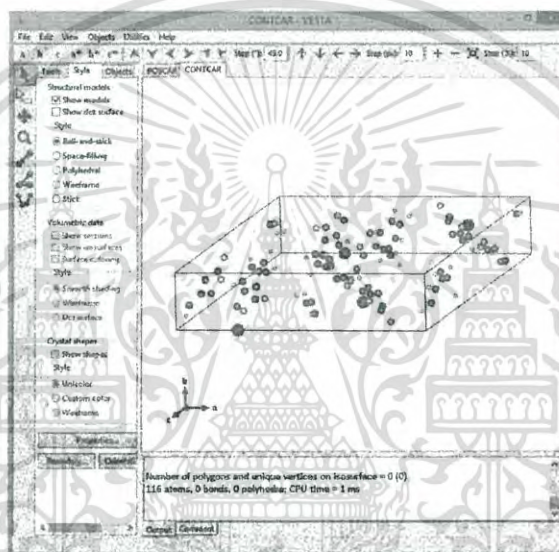


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ

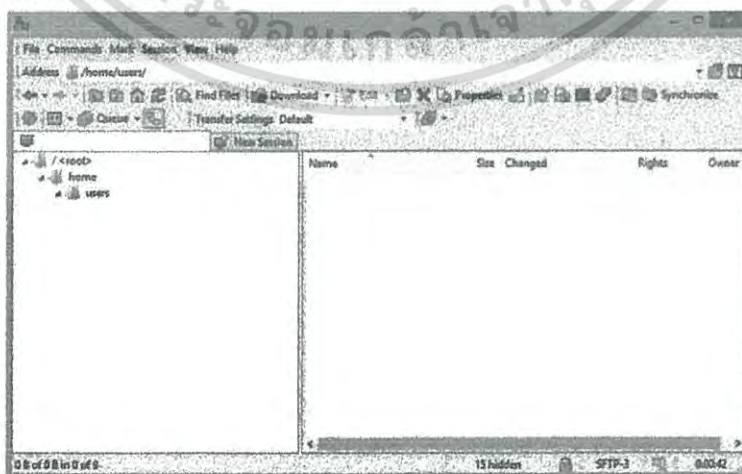
ในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม VASP เป็นโปรแกรมหลักในการคำนวณเพื่อหาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ใช้โปรแกรม VESTA ในการเตรียมไฟล์โครงสร้างเพื่อใช้ในการคำนวณ ใช้โปรแกรม WinSCP เพื่อส่งไฟล์ที่จำเป็นในการคำนวณเข้าสู่เครื่องเซิร์ฟเวอร์ที่ติดตั้งโปรแกรม VASP และใช้โปรแกรม PuTTY เพื่อใช้คำสั่งรันโปรแกรม VASP เพื่อการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องทราบรายละเอียดการใช้งานโปรแกรมต่างๆก่อนที่จะทำการคำนวณ

โปรแกรม VESTA เป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับเปิดไฟล์ POSCAR และ CONTCAR เพื่อดูรูปร่างโครงสร้าง ตำแหน่งอะตอม ชนิดของอะตอม นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าความยาวพันธะ มุมพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆ ในโครงสร้าง



รูปที่ ก.1 โปรแกรม VESTA

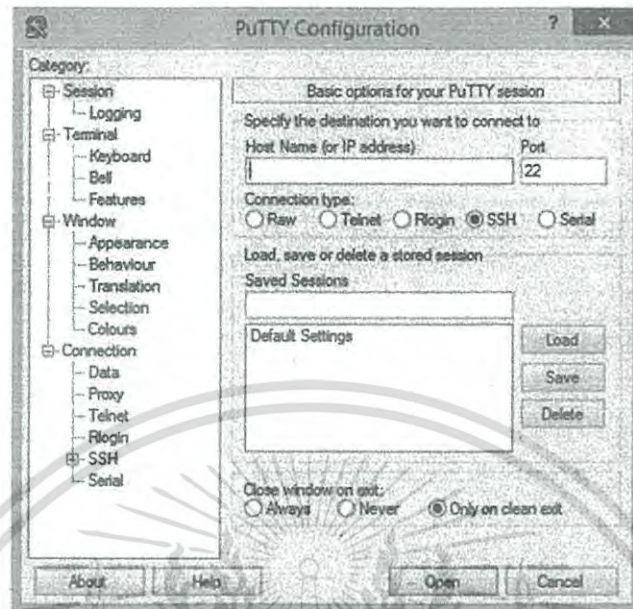
โปรแกรม WinSCP เป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับส่งไฟล์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณเข้าสู่เครื่องเซิร์ฟเวอร์ที่ติดตั้งโปรแกรม VASP



รูปที่ ก.2 โปรแกรม WinSCP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โปรแกรม PuTTY เป็นโปรแกรมที่ใช้ติดต่อกับเครื่องเซิร์ฟเวอร์ที่ติดตั้งโปรแกรม VASP เพื่อส่งคำสั่งต่าง ๆ โดยเฉพาะการสั่งให้โปรแกรม VASP เริ่มการคำนวณ



รูปที่ 3 โปรแกรม WINSCP

โปรแกรม VASP เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับสร้างแบบจำลองของสารในระดับอะตอมโมเลกุล และโครงสร้างผลึก เพื่อคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ โปรแกรม VASP คำนวณผลการประมาณของสมการชเรอดิงเงอร์สำหรับระบบหลายอนุภาค ไม่ว่าจะเป็นทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) การแก้สมการโคห์น-ฮามหรือใช้ฟังก์ชันไฮบริดที่ผสมผสานแนวทางฮาร์รี-ฟอกก์เข้ากับทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเข้าด้วยกัน

2. ไฟล์เริ่มต้นและการกำหนดค่าตัวแปรต่างๆ

การใช้งานโปรแกรม VASP จำเป็นต้องใช้ไฟล์เริ่มต้นอย่างน้อย 4 ไฟล์เพื่อกำหนดการทำงานและระบุค่าตัวแปรต่างๆที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย ดังนี้ INCAR KPOINTS POSCAR และ POTCAR

ไฟล์ INCAR เป็นไฟล์ศูนย์กลางที่ใช้ในการระบุค่าตัวแปรต่างๆที่เป็นตัวกำหนดว่าจะคำนวณอะไรและคำนวณอย่างไร ไฟล์ INCAR ประกอบไปด้วยพารามิเตอร์ที่สัมพันธ์กันจำนวนมากและพารามิเตอร์เหล่านี้ส่วนใหญ่มีค่าเริ่มต้นที่สะดวกต่อการใช้งานและค่าเหล่านี้ส่วนใหญ่ไม่จำเป็นต้องเปลี่ยนแปลงใดๆ สำหรับตัวแปรที่สำคัญที่จะต้องมีการกำหนดค่าให้สอดคล้องกับการคำนวณในงานวิจัยนี้ มีดังนี้ ENCUT IBRION EDIFF ISMEAR LREAL ISIF NSW ICHARG LORBIT การกำหนดค่าของตัวแปรเหล่านี้จะกล่าวถึงในหัวข้อที่ต้องมีการระบุค่าของไฟล์ INCAR

ไฟล์ KPOINTS ประกอบด้วยพิกัดของจุด k และ น้ำหนัก หรือ ขนาดของตาข่ายสำหรับสร้างตารางของจุด k ในงานวิจัยนี้จะใช้ไฟล์ KPOINTS สองรูปแบบ แบบแรกคือ Automatic k -mesh generation แบบที่สองคือ Strings of k -points สำหรับการคำนวณ band structure

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้กับโรงเรียนโพธิสารพิทยากรเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดที่นำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ขออนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟล์ POSCAR ประกอบด้วยรูปทรงของแลตทิซและตำแหน่งของไอออน รูปแบบของไฟล์นี้แสดงดังรูปที่ 3.6 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้บรรทัดแรกเป็นบรรทัดของความคิดเห็น ซึ่งควรจะเป็นชื่อของระบบ บรรทัดที่สองคือ universal scaling factor ซึ่งโดยทั่วไปก็คือค่าคงที่แลตทิซนั่นเอง โดยจะใช้เป็นตัวปรับขนาดของทุกๆแลตทิซเวกเตอร์และพิกัดของอะตอมทั้งหมด บรรทัดที่สามสี่ และ ห้า เป็นแลตทิซเวกเตอร์ที่หนึ่ง สอง และ สาม ตามลำดับ ซึ่งเป็นเวกเตอร์ที่กำหนดรูปร่างของยูนิตเซลล์ของระบบ บรรทัดที่หกคือจำนวนอะตอมต่อชนิดอะตอมกล่าวคือตัวเลขหนึ่งตัวสำหรับแต่ละชนิดของอะตอม ลำดับของอะตอมต้องสอดคล้องกับลำดับของอะตอมในไฟล์ POTCAR และ INCAR ด้วย บรรทัดที่เจ็ดเป็นบรรทัดสำหรับการสลับ Selective dynamics ระหว่าง cartesian lattice และ direct lattice ตั้งแต่บรรทัดที่แปดเป็นต้นไปเป็นบรรทัดที่ระบุตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างโดยลำดับและชนิดของอะตอมต้องสอดคล้องกับการระบุค่าในบรรทัดที่ หก และในไฟล์ POTCAR และ INCAR ด้วย

ไฟล์ POTCAR ประกอบด้วย pseudopotential สำหรับแต่ละชนิดของอะตอมที่ใช้ในการคำนวณ ถ้าจำนวนของชนิดอะตอมมากกว่าหนึ่งสามารถนำข้อมูลในไฟล์ POTCAR ของอะตอมแต่ละชนิดมาต่อกันโดยลำดับของไฟล์ POTCAR ของอะตอมแต่ละชนิดต้องสอดคล้องกับลำดับของอะตอมในไฟล์ POSCAR และ INCAR

นอกจาก 4 ไฟล์ที่จำเป็นข้างต้นแล้ว บางขั้นตอนของการคำนวณยังจำเป็นต้องมีไฟล์เริ่มต้นที่จำเป็นเพิ่มเติมอีกเช่น CHGCAR ซึ่งเป็นไฟล์ที่ประกอบไปด้วย แลตทิซเวกเตอร์ พิกัดของอะตอม ความหนาแน่นประจุทั้งหมดคูณด้วยปริมาตรและ PAW one-center occupancies ซึ่งเป็นไฟล์ที่จำเป็นต้องใช้ในขั้นตอนการคำนวณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์

ผลที่ได้จากการคำนวณแต่ละครั้งโปรแกรมจะสร้างไฟล์ต่างๆที่ได้จากการคำนวณ เช่น CONTCAR CHGCAR EIGENVALUE DOSCAR OUTCAR ไฟล์เหล่านี้สามารถนำไปใช้ในการคำนวณขั้นต่อไปหรือ นำค่าต่างๆที่ได้ไปวิเคราะห์ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

3. ขั้นตอนการคำนวณโครงสร้างผลึกทางทฤษฎีที่เหมาะสม

ก่อนที่จะทำการคำนวณสมบัติอื่นๆของสารจำเป็นที่จะต้องทำการคำนวณโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมก่อนเพื่อให้ได้โครงสร้างที่มีพลังงานน้อยที่สุด รายละเอียดการระบุค่าตัวแปรต่างๆในไฟล์เริ่มต้นมีดังนี้

ไฟล์ INCAR มีการกำหนดค่าตัวแปรที่สำคัญๆดังนี้ค่าพลังงาน cut-off ของอิเล็กตรอน (ENCUT) เท่ากับ 500 อิเล็กตรอนโวลต์(eV) ทำการหยุด SC-loop เมื่อค่าไอเกนระหว่างสองลูบมีค่าน้อยกว่า $10E-5$ (EDIFF) และเนื่องจากโครงสร้างของสารที่ใช้ในการทำงานวิจัยนี้เป็นผลึกเชิงโมเลกุล ดังนั้นจึงใช้ค่า ISIF เท่ากับ 3 กล่าวคือนอกจากจะทำการคำนวณ force และ stress tensor แล้ว จะมีการขยับไอออน เปลี่ยนรูปร่างของยูนิตเซลล์ และ เปลี่ยนปริมาตรของยูนิตเซลล์ อีกด้วยไฟล์ KPOINTS ใช้แบบ Automatic k-mesh generation ความหนาแน่นเท่ากับ $3 \times 3 \times 3$ ดังแสดงในรูป

3.5 ไฟล์ POSCAR ในรูปที่ 3.6 จะใช้ค่า universal scaling factor เท่ากับ 14.634 ซึ่งมีขนาดเท่ากับ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่แลตทิซ c และตามด้วย แลตทิซเวกเตอร์ที่หนึ่ง 1.3.29609 0.000 0.000 แลตทิซเวกเตอร์ที่สอง 0.000 0.328379 0.000 และ แลตทิซเวกเตอร์ที่สาม -0.508570 0.000 0.861022 จำนวนอะตอมของโลหะแกนกลาง M เท่ากับ 2 อะตอม อะตอมคาร์บอน C เท่ากับ 64 อะตอม อะตอมไฮโดรเจน H เท่ากับ 32 อะตอม อะตอมไนโตรเจน N เท่ากับ 16 อะตอม ไฟล์ POTCAR ประกอบด้วย pseudopotential ของอะตอม $M C H N$ ตามลำดับ

```
System = MPC
ENCUT = 500
IBRION = 2
EDIFF = 1E-5
ISMEAR = 0
LREAL = Auto
ISIF = 3
NSW = 200

K-Points
0
Monkhorst Pack
3 3 3
0 0 0
```

รูปที่ ก.4 ตัวอย่างการกำหนดค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณไฟล์ INCAR และไฟล์ KPOINTS

```
FePc
14.634000
1.329609 0.000000 0.000000
0.000000 0.328379 0.000000
-0.508570 0.000000 0.861022
Fe C H N
2 64 32 16
Direct
0.7499764957122520 0.5001196409553437 0.9999455779189893
0.2500109336018523 0.000000294204733 0.0000362861952437
0.8472308820226550 0.6080094715032655 0.2250239270651488
0.1527098658071367 0.1879921205876464 0.7749639206254634
0.0506151628529232 0.7511321905704325 0.1727008865092164
0.9493175844200471 0.2517892508197749 0.8274647545210354
0.8494381590356147 0.7680274610913079 0.3049044665223697
0.1505507132146157 0.2678277870457779 0.69507481444675643
0.6006159530595600 0.8780397473976967 0.5830626661032763
0.7400000000000000 0.7400000000000000 0.7400000000000000
```

รูปที่ ก.5 ตัวอย่างการกำหนดค่าพารามิเตอร์ไฟล์ POSCAR ที่ใช้ในการคำนวณ

```
PAM_GGA Fe 03Mar1998
8.000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIH -Fe: d7 s1
LEXCH = 91
EATOM = 595.5622 eV, 43.7726 Ry

TITEL = PAM_GGA Fe 03Mar1998
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUMSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.000 partial core radius
POMASS = 55.847; ZVAL = 8.000 mass and valenz
RCORE = 2.300 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.460; RWIGS = 1.302 wigner-seitz radius (au A)
ENPMAX = 267.907; ENPMIN = 200.930 eV
RCLOC = 1.701 cutoff for local pot
LCOR = T correct aug charges
LPAN = T paw PP
EAUG = 511.368
DEXC = -.007
RMAX = 2.817 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.442 core radius for depl-charge
OCUT = -4.437; OGAM = 8.875 optimization parameters
```

รูปที่ ก.6 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ที่ใช้ในการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ

ตีพิมพ์เรื่อง First Principles Study on Structural and Electronic Properties of Li, Na, and K -Intercalated Zinc Phthalocyanine ในวารสาร Key Engineering Materials Vols. 675-676 (2016) pp 35-38

ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์เรื่อง Structural and Electronic Properties of β -CuPc: First Principles Study ในวารสาร Key Engineering Materials



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structural and Electronic Properties of β – CuPc: First Principles Study

Witoon Nuleg^{1, 4, a} Pitiporn Thanomngam^{1, 2, 3, b}
 and Kanoknan Sarasamak Phacheerak^{1, 2, 3, c}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE, 328 Si Ayutthaya Rd, Bangkok 10400, Thailand

³NANOTEC-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

⁴Faculty of Science and Technology, Rambhai Barni Rajabhat University, Chanthaburi 22000, Thailand

^awitoon_nuleg@hotmail.com, ^bt_pitiporn@hotmail.com, ^ckanoknans@gmail.com

Keywords: Pressure; First principles calculations; Copper phthalocyanine; Electronic structure properties

Abstract. Structural and electronic properties of CuPc in β structure (β – CuPc) were investigated by first principles calculations. The generalized gradient approximation (GGA) was used to describe the exchange-correlation with the projector-augmented wave (PAW) method. Under ambient pressure, the calculated structural parameters were calculated and found to be in good agreement with other experimental and theoretical values. The calculated direct band gap was found to be 0.683 eV. The results of electronic properties under various pressures were presented. To investigate the properties under pressure, β – CuPc was calculated at several reduced volumes. It was found that the energy gap decreases when the pressure increases. The behaviors of electronic properties under pressure were also discussed.

Introduction

In recent years, there has been extensive interest in the development of semiconductor electronic devices based on organic molecules. Copper phthalocyanine (CuPc) is one of organic semiconductors widely used in many applications, for example, in optical and electronic devices, due to its thermal and chemical stability [1]. CuPc is crystallized in two structures, α - and β - structure [1]. The β - structure is more stable in thermal and chemical than α -structure [1, 2]. There are many experimental and theoretical works on structural and electronic properties of CuPc. However most studies have paid attention to these properties under ambient pressure [3]. The effect of pressure on structural and electronic properties of CuPc is very interesting. For example, Shirovani *et al.* [4] studied the effect of pressure on electrical conduction of organic semiconductors (CuPc is one of materials studied here) and they found that as pressure increases the conductivity of these materials increases related to the decreasing of the band gap. However there are only few theoretical works on these properties under pressure and more studies are needed. Therefore, the purpose of this work is to study structural and electronic properties of CuPc in β structure (β – CuPc structure) under various pressures using first principles calculations. The calculated structural parameters and electronic structures of β – CuPc were presented. The behaviors of this material under various pressures were discussed.

Computational detail

In this work, we present the structural and electronic properties of CuPc in β structure (β -CuPc structure) under pressure. We used first principles calculations within the Generalized Gradient Approximation (GGA) [5] to describe the exchange-correlation function as implemented in Vienna

ab initio Simulation Package (VASP) code [6]. The electron-ion interactions were treated by projector augmented wave (PAW) method [7]. The cutoff energy for expanding the plane wave basis set was set at 500 eV. For unit cell, we used k-point sampling mesh of $3 \times 3 \times 3$ according to the Monkhorst-Pack scheme [8]. The total energy (E) of β -CuPc structure was optimized to obtain the equilibrium volume (V_0). In order to investigate the properties under pressure, β -CuPc was calculated at several reduced volumes, each of which corresponds to the system under pressure from this relation, $P = -dE/dV$.

The molecular structure and atomic numbering scheme of CuPc are shown in Fig.1. This structure has a planar structure with D_{4h} point symmetry. The molecule consists of the Cu atom surrounded by 4 nitrogen atoms (isoindole, N_2); 4 other nitrogen atoms (azamethine bridges, N_1); 32 carbon atoms (the isoindole (C_1) and the benzenes (C_2 , C_3 , and C_4)). CuPc is usually thermodynamically stable in the β -crystal structure. The β -CuPc structure has monoclinic structure with P21/a space group symmetry which contains 2 CuPc molecules (or equivalently 114 atoms).

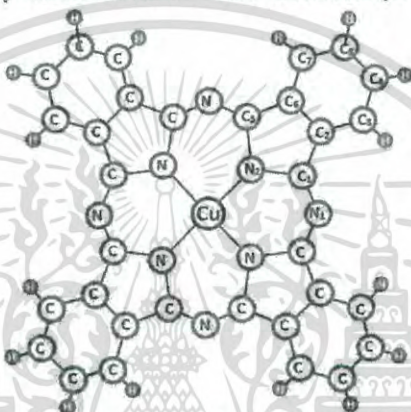


Figure 1 Molecular structure and atomic numbering of CuPc.

Table 1 The calculated bond lengths and bond angles of β -CuPc structure.

Bond length(A)				Bond angle(degree)			
Cu-N ₂	C ₁ -N ₂	N ₁ -C ₁	C ₁ -C ₂	C ₁ -N ₂ -C ₅	N ₁ -C ₁ -N ₂	N ₂ -C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₂ -C ₆
1.967	1.377	1.327	1.460	108.7	127.7	109.2	106.5
1.976 ^a	1.377 ^a	1.328 ^a	1.460 ^a	109.1 ^a	128.1 ^a	108.8 ^a	
1.954 ^b	1.376 ^b	1.325 ^b	1.457 ^b	108.2 ^b	127.7 ^b	109.5 ^b	106.4 ^b
1.932 ^c	1.335 ^c		1.459 ^c	105.6 ^c	127.4 ^c	112.4 ^c	104.8 ^c

^aDensity functional calculation on monomer by M.-S. Liao and S. Scheiner[9]

^bDensity functional UB3YP level on monomer by Z. Liu *et al.*[10]

^cGas phase electron diffraction by V. Mastryukov *et al.*[11]

Results and discussions

The calculated structural parameters are $a = 20.32 \text{ \AA}$, $b = 5.17 \text{ \AA}$, $c = 15.03 \text{ \AA}$ and $\beta = 121.2$ degree which are in good agreement with other studies [1, 2]. The calculated bond length and bond angle of β -CuPc are also listed in Table I. The calculated results showed a good agreement with other calculations and experiment data. Fig. 2 shows the calculated bond lengths and bond angles under pressure. The calculated points and the quadratic fitting lines for the calculated results were also presented. It can be seen that all bond lengths decrease as the pressure increases as shown in Fig. 2(a). C_1-N_2 and N_1-C_1 bond lengths are less sensitive to pressure than $Cu-N_2$ and C_1-C_2 bond lengths. For the change of bond angles under pressure, it can be seen that all bond angles, except $C_1-N_2-C_5$ angle, increase under pressure as shown in Fig. 2(b). $C_1-N_2-C_5$, $N_2-C_1-C_2$ and $C_1-C_2-C_6$ bond angles are much less sensitive to pressure when compared with $N_1-C_1-N_2$ bond angle.

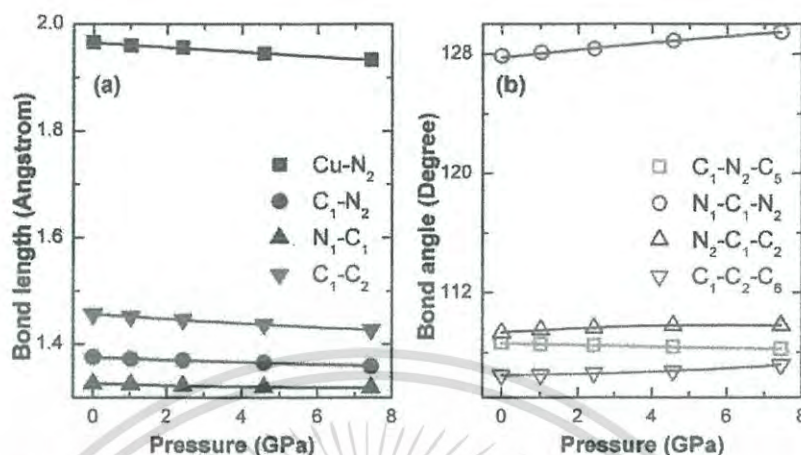


Figure 2 The calculated bond lengths (a) and bond angles (b) of β -CuPc structure as a function pressure.

The calculated band structure along the various symmetry lines of β -CuPc is presented in Fig 3(a). The band profiles are in agreement with other theoretical results [12]. The calculated band gap is direct band gap with the value of 0.683 eV, which is lower than the experimental value of 1.42 eV [9]. This is due to the well-known underestimation in band gap from the GGA functional used in our calculation. We also presented the electronic properties under pressure. Fig. 3(b) shows the relation of the calculated energy band gaps as a function of pressure for β -CuPc. It can be seen that the energy band gap decreases with the increasing pressure. This result agrees well with the previous study [4] which reported that for the organic semiconductors, the energy band gaps decrease under pressure. The behavior of the energy band gap under pressure is related to the electrical conductivity of the materials. For β -CuPc, while the energy band gap decrease under pressure, the electrical conductivity increase.

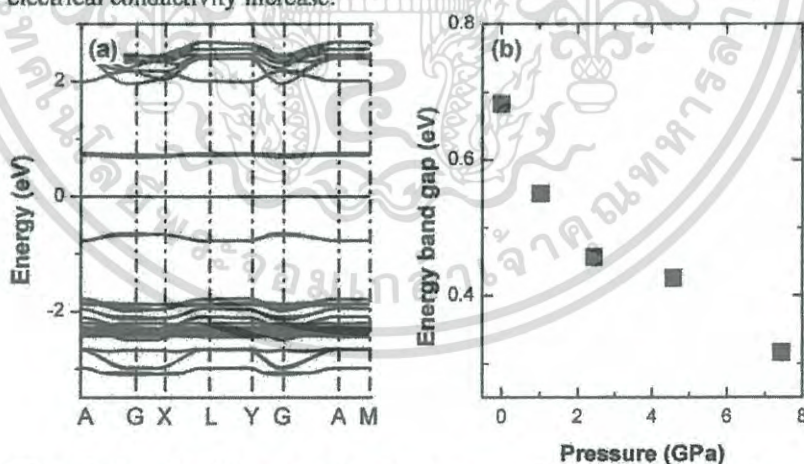


Figure 3 The calculated band structure at ambient pressure (a) and the calculated energy band gap as a function of pressure (b) of β -CuPc.

Conclusions

The first principles calculations were performed to study the structural and electronic properties of β -CuPc. At ambient pressure, the calculated lattice parameters are consistent with available

previous studies. The calculated direct energy band gap was found to be 0.683 eV which is still lower than the experimental values. This is because GGA functional is well known to give good values for lattice parameters but underestimates the energy band gap of semiconductors. The effect of pressure on structural and electronic properties was also presented. It was found that, as pressure increases, all bond lengths decrease while all bond angles, except C₁-N₂-C₃ angle, increase. For electronic properties, we found that, when the pressure increases the energy band gap decreases which corresponds to the increasing in electrical conductivity.

Acknowledgments

This work has partially been supported by NANOTEC-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices. One of the authors (W.N.) was supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University project of Thailand, Office of the Higher Education Commission.

References

- [1] R. Hiesgen, M. Rabisch, H. Bottcher, D. Meissner, STM investigation of the growth structure of Cu-phthalocyanine films with submolecular resolution, *Solar energy materials & solar cells*, 21 (2000) 73-85
- [2] B.N. Achar, K.S. Lokesh, Studies on polymorphic modification of copper phthalocyanine, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1987-1993
- [3] N. Touka, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Coppe phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization, *Journal of the Association of Arab Urab Universities for Basic and Applied Sciences*, (2012)
- [4] I. Shirotani, H. Inokuchi, S. Minomura, electrical conduction of organic semiconductors under high pressure, *Bulletin of the chemical society of japan*, 39 (1966) 386-390
- [5] W. kohn, L. J. sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 4A (1965) A1133-A1138
- [6] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical reviews*, 47 1 (1993) 558-561
- [7] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Physical review B*, 50 24 (1994) 953-979
- [8] Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B*, 13 12 (1976) 5188-5192
- [9] M. S. Liao, S. Scheiner, Electronic structure and bonding in metal phthalocyanine, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, *Journal of Chemical Physics*, 114 22 (2001) 9780-9791
- [10] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 1232-1246
- [11] V. Mastyukov, Chong-yu Ruan, M. Fink, Z. Wang, R. Pachter, The molecular structure of copper- and nickel-phthalocyanine as determined by gas-phase electron diffraction and ab initio/DFT computations, *Journal of Molecular Structure* 556 (2000) 225-237
- [12] G. Giovannetti, G. Brocks, J. V. D. Brink, Ab initio electronic structure and correlations in pristine and potassium-doped molecular crystals of copper phthalocyanine, *Physical review B* 77, (2008) 035133-1-8

First Principles Study on Structural and Electronic Properties of Li, Na, and K – Intercalated Zinc Phthalocyanine

Witoon Nuleg^{1, 4, a, *}, Pitiporn Thanomngam^{1, 2, 3, b} and Kanoknan Sarasamak Phacheerak^{1, 2, 3, c}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE, 328 Si Ayutthaya Rd, Bangkok 10400, Thailand

³NANOTEC-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

⁴Faculty of Science and Technology, Rambhai Barni Rajabhat University, Chanthaburi 22000, Thailand

*witoon_nuleg@hotmail.com, ^bpitiporn.th@kmitl.ac.th, ^ckanoknan.ph@kmitl.ac.th

Keywords: Zinc phthalocyanine. First principles. Alkali metal.

Abstract. Recently, alkali metals doped zinc phthalocyanine (ZnPc) was found to be an effective method for tuning electronic properties of ZnPc. In this research, the effect of alkali metal atoms (Li, Na, and K) intercalation on structural and electronic properties of ZnPc in β structure was investigated by first principles calculations based on density function theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) was used describe the exchange-correlation with the projector-augmented wave (PAW) method. The calculated lattice constants, bond lengths and bond angles of pristine ZnPc are in good agreement with other calculations and experimental data. The calculated band gap energy of pristine ZnPc is found to be 1.327 eV. The lattice constants, molecular arrangement, bond lengths and bond angles are sensitive to intercalating alkali metal atoms. It is found that intercalating alkali metal atoms induce significant changes in the band gap energy of ZnPc. The changes in band gap energy with intercalating alkali metal atoms are discussed.

Introduction

Doping of alkali metals in metal phthalocyanines (MPc) has been intensively studied because of their tunable electronic and magnetic properties which give them a high potential in developing of various organic electronic devices such as organic light-emitting diodes, organic field-effect transistors and organic photo voltaic cells [1]. It was found that doping of potassium to MPc where M is Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, and Co, could change conductivity of these materials [2]. In addition, doping of some alkali metals such as Na, K, and Li to MPc can significantly change magnetic properties of the materials [3-5]. Although there are many experimental studies of the alkali metal doped MPc, there are very few theoretical studies about this issue. The most important question that occurs when we studied about the doped semiconductor materials is how do their properties change when the materials were doped? To answer this important question, this work focused on a theoretical study of structural and electronic properties of MPc with alkali metal atoms intercalation. In this work, structural and electronic properties of ZnPc doped with Li, Na and K were theoretically studied using first principles calculations method. The changes in these properties with the intercalating alkali metal atoms are discussed.

Materials and methods

In this work, structural and electronic properties of ZnPc in β structure (β -ZnPc) intercalated by different alkali metals including Li, Na, and K were theoretically studied. First principles calculations within the Generalized Gradient Approximation (GGA) [6] were used to describe the exchange-correlation function as implemented in Vienna ab initio Simulation Package (VASP) code [7]. The electron-ion interactions were treated by projector augmented wave (PAW) method [8]. The cutoff energy for expanding the plane wave basis set was set at 500 eV. For unit cell, k -point sampling mesh of $3 \times 3 \times 3$ according to the Monkhorst-Pack scheme [9] was used. Sites of intercalated alkali metal atoms used in this work are located near the azamethine bridges nitrogens N_1 of the metal phthalocyanines according to Molodtsova *et al.*[1] and Filibian *et al.*[4]. Since the β -crystal structure of ZnPc which contains two ZnPc molecules was used in this calculation so total numbers of the possible intercalating alkali metal sites are fully 8 sites.

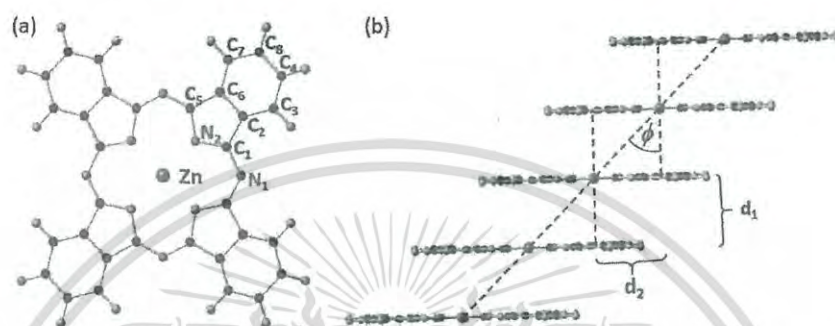


Fig. 1 (a) Molecular structure of zinc phthalocyanine and (b) intrastack separation d_1 , slipping distance d_2 , and the slipping angle ϕ .

The molecular structure and atomic numbering scheme of ZnPc are shown in Fig. 1(a). This structure has a planar structure with D_{4h} point symmetry. The molecule consists of the Zn atom surrounded by 4 nitrogen atoms (isoindole, N_2); 4 other nitrogen atoms (azamethine bridges, N_1); 32 carbon atoms (the isoindole (C_1) and the benzenes (C_2 , C_3 , and C_4)). ZnPc is usually thermodynamically stable in the β -crystal structure. Therefore, this structure was used in the calculations. The β -ZnPc crystal structure has monoclinic structure with $P2_1/a$ space group symmetry which contains two ZnPc molecules (or equivalently 114 atoms).

Table 1 The calculated bond lengths (Angstrom) and bond angles (degree) of pristine Zinc phthalocyanine.

Zn- N_2	N_2 - C_1	C_1 - N_1	C_1 - C_2	C_1 - N_2 - C_5	N_1 - C_1 - N_2	N_2 - C_1 - C_2
2.001 ^a	1.375 ^a	1.333 ^a	1.462 ^a	109.6 ^a	127.4 ^a	108.6 ^a
2.012 ^b	1.376 ^b	1.334 ^b	1.464 ^b	110.0 ^b	127.9 ^b	108.3 ^b
1.991 ^c	1.373 ^c	1.330 ^c	1.461 ^c	109.4 ^c	127.5 ^c	108.8 ^c
1.980 ^d	1.369 ^d	1.331 ^d	1.455 ^d	109.1 ^d	125.4 ^d	108.8 ^d

^aThis work

^bDensity functional calculation on monomer by M.-S. Liao and S. Scheiner[10]

^cDensity functional UB3YP level on monomer by Z. Liu *et al.*[11]

^dX-ray diffraction data by W. R. Scheidt and W. Dow [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Results and discussion

The calculated structural parameters of pristine β -ZnPc are $a = 20.516 \text{ \AA}$, $b = 5.269 \text{ \AA}$, $c = 15.137 \text{ \AA}$ and $\beta = 121.3 \text{ degree}$ and the unit cell volume is 1398.24 \AA^3 . These values are in good agreement with other studies [2,3]. The calculated bond lengths and bond angles for pristine β -ZnPc are also presented and listed in Table 1 along with other calculations and experimental values. Our calculated results are in good agreement with others. In order to investigate how the intercalating alkali metal atoms affect the structural properties, the changes in the intrastack distance (d_1), the slipping distance (d_2), and the slipping angle (ϕ) as a function of number of alkali metal atoms are presented as shown in Fig. 2(a), (b), and (c), respectively. It was found that all 3 parameters decreased with the number of alkali metal intercalation atoms. When the numbers of the intercalating alkali metal sites in β -ZnPc are fully intercalated with 8 atoms, we found that the intrastack distance (d_1) and the slipping distance (d_2) from the three intercalating alkali metal atoms ($d_{1(2)}^n$ where n is Li, Na, and K) follow the order of $d_{1(2)}^{\text{Li}} < d_{1(2)}^{\text{Na}} < d_{1(2)}^{\text{K}}$. As all 3 intercalating alkali metal atoms (Li, Na, and K) are univalent cations, the Coulomb interactions between these alkali metal atoms and β -ZnPc are mainly considered from the distances (d_1 and d_2), and thus the strong in the interactions follow the order of $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ interaction in the β -ZnPc. The changes in the slipping distance (d_2) are more sensitive to the number of alkali metal intercalation atoms than the changes in the intrastack distance (d_1). Since the changes in both d_1 and d_2 are related to the changes in the slipping angle (ϕ), it can be concluded that the changes in the d_2 have greater effect on the changes in the slipping angle ϕ than the changes in the d_1 .

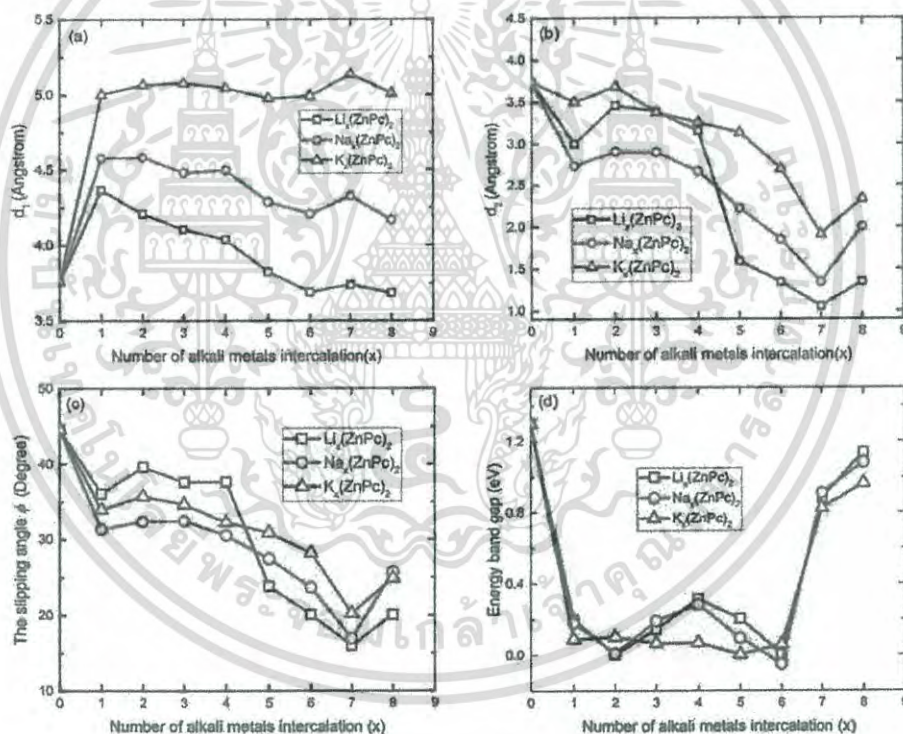


Fig. 2 (a) The intrastack distance (d_1), (b) The slipping distance (d_2), (c) The slipping angle (ϕ), and (d) Energy band gap of zinc phthalocyanine as a function of number of alkali metals intercalation.

In order to study the electronic properties of β -ZnPc, the band gap energy of pristine β -ZnPc was calculated and found to be 1.327 eV, which is lower than the experimental value of 1.97 eV [13]. This is due to the well-known underestimation in band gap from the GGA functional used in our calculation. Then we further analyzed the electronic properties affected from the intercalating alkali metal atoms by presenting the relationship between the calculated band gap and the numbers of alkali metal intercalation atoms (Li, Na, and K) as shown in Fig. 2(d). It can be seen that the intercalating alkali metal atoms induce significant changes in the band gap energy of ZnPc relating to the electrical conductivity (low in the band gap energy, high in the electrical conductivity). All 3 intercalating alkali metal atoms give similar behavior in the changes of band gap energy with the numbers of alkali metal intercalation atoms. The band gap energies first decrease to the lower energies, they remain low in the broad region, and then increase to the energy values near the band gap energy of pristine β -ZnPc. These behaviors are consistent with the previous study [2] which reported the relation between K-doping dependence of electrical conductivity for metal-phthalocyanine compounds and the similar trend are observed in this work.

Summary

The effect of alkali metal atoms (Li, Na, and K) intercalation on structural and electronic properties of ZnPc in β structure was investigated by first principles calculations based on density function theory (DFT). The calculated structural parameters including lattice constants, bond lengths and bond angles of pristine ZnPc are in good agreement with available previous studies. It was found that, as the numbers of alkali metal intercalation atoms increase, all structural parameters decrease. For electronic properties, we found that, the changes in the band gap energies (which correspond to the electrical conductivity) depending on the numbers of alkali metal intercalation atoms.

Acknowledgements

This work has partially been supported by NANOTEC-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices. One of the authors (W.N.) was supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University project of Thailand, Office of the Higher Education Commission.

References

- [1] O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, V. Yu. Aristov, M. Knupfer, Electronic properties of potassium-doped CuPc, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 093702.
- [2] M. F. Craciun, S. Rogge, A. F. Morpurgo, Correlation between molecular orbitals and doping dependence of the electrical conductivity in electron-doped metal-phthalocyanine compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 3313.
- [3] A. S. Manukyan, P. A. Varderesyan, A. A. Mirzakhanyan, E. G. Sharoyan, Preparation and magnetic properties of zinc phthalocyanines homogeneously doped with alkaline metals, *Journal of Contemporary Physics*, 43 (2008) 190-195.
- [4] M. Filibian, P. Carretta, T. Miyake, Y. Taguchi, Y. Iwasa, G. Zoppellaro, M. Ruben, Low-energy excitations in electron-doped metal phthalocyanines, *Physica B*, 403 (2008) 1523-1525.
- [5] M. Filibian, Electronic properties of novel alkali-doped metal phthalocyanines molecular crystals, *Scientifica Acta*, 1 (2007) 133-136.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) 1133-1138.
- [7] G. Kresse and J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47 (1993) 558-561.

- [8] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50 (1994) 953-979.
- [9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [10] M. S. Liao, S. Scheiner, Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, *The Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 9780-9791.
- [11] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A*, 67 (2007) 1232-1246.
- [12] W. R. Scheidt W. Dow, Molecular stereochemistry of phthalocyanine (II) *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1101.
- [13] S. Senthilarasu, S. Velumani, R. Sathyamoorthy, A. Subbarayan, J.A. Ascencio, G. Canizal, P.J. Sebastian, J.A. Chavez, R. Perez, Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications, *Applied Physics A*, 77 (2003) 383-389.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายวิฑูรย์ หนูเล็ก
วัน เดือน ปี เกิด	29 มิถุนายน 2521 ที่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์
ที่อยู่	71 หมู่ 8 ตำบลธงชัย อำเภอบางสะพาน จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ 77190
ประวัติการศึกษา	2546 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยทักษิณ 2553 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประสบการณ์ทำงาน	พ.ศ. 2546-ปัจจุบัน พนักงานมหาวิทยาลัยสายวิชาการ มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้