

การศึกษาด้วยวิธีควอนตัมเชิงคำนวณเพื่อแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงอาทิตย์ ของวัสดุแกรฟีนนาโนฟิลลาร์

The Computational Quantum Study in Performing the Feasibility Properties as a Solar Absorption of the Graphene Nanopillars

อรอนงค์ ชุมพล¹ และอนรรักษ์ อุดมเวช^{2*}

Onanong Chumpon¹ and Anurak Udomvech^{2*}

บทคัดย่อ

แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ (Graphene Nanopillar) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติของแกรฟีน (Graphene) และท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes) รวมอยู่ด้วยกันจากการเชื่อมต่ออย่างไรรอยต่อด้วยพันธะโคเวเลนต์ โดยได้ศึกษาถึงลักษณะโครงสร้างเชิงเรขาคณิตที่ส่งผลต่อโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์รวมถึงพลังงานการก่อรูป (Formation Energy) และการดูดกลืนแสง (Optical Absorption) จากการจำลองแบบและคำนวณบนคอมพิวเตอร์ด้วยระเบียบวิธีเชิงควอนตัมแบบ Density Functional Tight-Binding (DFTB) ของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์แบบสองท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเชื่อมต่อท่อนาโนคาร์บอนแบบ zigzag (6,0) แบบ armchair (6,6) และแบบผสม zigzag(6,0)+armchair(6,6) ระหว่างแผ่นแกรฟีนสองแผ่นทำให้สามารถเพิ่มความกว้างความยาวและความสูงเกิดเป็นการขยายปริมาตรของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่แตกต่างกันได้ พบว่าพลังงานการก่อรูปของทุกโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์เป็นแบบคายความร้อนจึงสามารถก่อรูปได้เองโดยไม่ต้องพลังงานจากสิ่งแวดล้อม มีคุณสมบัติของโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ที่ค่อนข้างเป็นเอกลักษณ์คือการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงเรขาคณิตไม่ทำให้โครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์โดยรวมเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยยะสำคัญ ในขณะที่ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy Gap) ซึ่งบ่งบอกถึงความยากง่ายในการกระโดดข้ามระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนอยู่ในลักษณะง่ายไปยากดังเงื่อนไข $\text{zigzag}(6,0)+\text{armchair}(6,6) > \text{zigzag}(6,0) > \text{armchair}(6,6)$ และเมื่อศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่ามีความถี่ในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 1,600 nm – 23,000 nm (ช่วงความถี่ 10^{12} - 10^{15} Hz) ซึ่งเป็นช่วงคลื่นอินฟราเรด (Infrared) ถึงย่านแสงที่ตามองเห็น (Visible) เป็นการยืนยันว่าแกรฟีนนาโนฟิลลาร์น่าจะนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของการใช้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบอินทรีย์ (Organic Solar Photovoltaic Cell) ได้

คำสำคัญ: แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ การดูดกลืนแสง เซลล์แสงอาทิตย์ DFTB

¹ นิสิตปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์-ฟิสิกส์ ในความร่วมมือของคณะวิทยาศาสตร์และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ สงขลา 90000

² อ.ดร., Research Laboratory for Intelligent Materials Design, Discovery and Developments (RLIMD)³ สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ สงขลา 90000

¹ B.S.c. Student, Science-Physics Program, in Associated between Faculty of Education and Faculty of Science, Thaksin University, 90000

² Lecturer, Dr., Research Laboratory for Intelligent Materials Design, Discovery, and Developments (RLIMD)³, Department of Educational Science, Faculty of Science, Thaksin University, Songkhla, 90000

* Corresponding author: E-mail address: nu_fermit@yahoo.com

Abstract

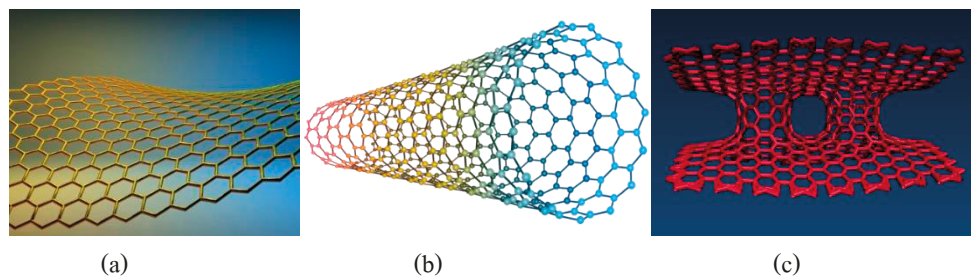
Graphene nanopillars is a hybrid carbon materials between graphene and carbon nanotubes which were seamlessly combined through C-C bonding with covalent bonds. This work is considered the geometric features affecting the electronic structure and including the formation energy and the optical absorption have been examined from the molecular modeling and computation by density functional tight-binding (DFTB) methods. The two-carbon nanotubes in graphene nanopillar with zigzag(6,0), armchair(6,6), and mixed carbon nanotube zigzag(6,0)+armchair(6,6) between the two graphene sheets have been constructed for making it possible to increase the width, length and height. The results enlarge the amplitudes in the different sizes of graphene nanopillars. It was found that the formation energy of all graphene nanopillars was exothermic, *i.e.*, forming itself without the need of energy from environment. It has a rather unique electronic structure since the changing in geometric features does not effects the electronic structure (HOMO and LUMO) of graphene nanopillars. While the energy gap, which can indicates the difficulty of electronic transition, has performs a the condition: zigzag(6,0)+armchair(6,6) > zigzag(6,0) > armchair(6,6). Finally, the optical absorption of graphene nanopillars showed a tendency to absorb light in the range of wavelengths 1,600 - 23,000 nm (or frequency range 10^{12} - 10^{15} Hz), which is the spectrum of infrared to visible light. This useful information could support the graphene nanopillars to be used as material for boost more efficiency in the organic solar photovoltaic cells.

Keywords: Graphene nanopillars, Optical Absorption, Photovoltaic Cells, DFTB

บทนำ

พลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานสะอาดและไม่มีหมดไปในชั่วชีวิตคนหนึ่งคน แต่การจะนำพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้นั้นจะต้องมีอุปกรณ์ที่เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cells) ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์จะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ในปัจจุบันนั้นทำมาจากซิลิคอนเป็นส่วนใหญ่ที่มีราคาไม่สูงมากนัก แม้จะมีที่ทำจากวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นอยู่บ้างแต่ก็ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีราคาค่อนข้างสูง รวมถึงมีการใช้สารที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น dye-sensitized solar cell เป็นต้น แต่ยังให้ประสิทธิภาพที่ไม่มากเท่ากับเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างจากวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำ และจริงอยู่ว่าพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานสะอาด แต่ขั้นตอนในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นั้นเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีต้นทุนที่สูงอยู่แม้จะได้รับความนิยมมากขึ้นในปัจจุบัน [1]

เมื่อไม่นานมานี้มีการค้นพบวัสดุใหม่เรียกว่า “แกรฟีน” [2] ซึ่งเกิดจากอะตอมคาร์บอนเรียงตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งต่อกันบนระนาบเดียวกัน มีความหนาเพียง 1 อะตอมดังภาพที่ 1(a) ค้นพบโดยองเดร ไกม์ (Andre Geim) และคอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) ด้วยการแยกแกรฟีนออกจากแกรไฟต์ด้วยสก็อตเทป [3] เมื่อนำมา้วนเป็นท่อรูปทรงกระบอกจะเรียกว่า “ท่อนาโนคาร์บอน” [4] ดังภาพที่ 1(b) โดยโครงสร้างระดับนาโนของท่อนาโนคาร์บอนนี้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1991 โดยศาสตราจารย์ชาวญี่ปุ่นชื่อซูมิโอะ อิจิมะ (Sumio Ijima) [5] ซึ่งมีคุณสมบัติทางควอนตัมที่พิเศษแตกต่างกัน คือ อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่บนแผ่นแกรฟีนแบบ 2 มิติ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน ส่วนท่อนาโนคาร์บอนทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ใน 1 มิติ จึงได้มีการนำวัสดุสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบของทั้งแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนขึ้นเป็น “แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ (Graphene Nanopillars)” [6] ซึ่งเป็นโครงสร้าง 3 มิติที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมคาร์บอนเกิดเป็นวัสดุที่ไวรอยต่อดังภาพที่ 1(c) ซึ่งทำให้แกรฟีนนาโนฟิลลาร์มีคุณสมบัติพิเศษของแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนและสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับปัญหาที่หลากหลาย เช่น ใช้กักเก็บประจุความจุสูง



ภาพที่ 1 (a) แกรฟีน (b) ท่อนาโนคาร์บอน (c) แกรฟีนนาโนฟิลลาร์

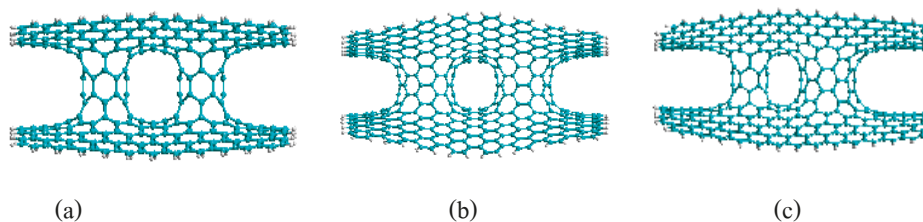
ใช้เป็นเยื่อกรองสำหรับกรองของเสียหรือกรองน้ำทะเลเป็นน้ำจืด และอาจจะเป็นไปได้ที่จะนำมาเป็นส่วนประกอบหนึ่งในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ในอนาคต

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงความเป็นไปได้เชิงกายภาพของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ในระดับควอนตัมด้วยวิธีทฤษฎีเชิงคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัมของ Density Functional Tight Binding (DFTB) สำหรับใช้เป็นวัสดุหนึ่งในองค์ประกอบของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสารอินทรีย์ (Organic Solar Photovoltaic Cell) โดยศึกษาโครงสร้างระดับนาโนของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีชนิดของท่อนาโนคาร์บอน ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนและระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนแตกต่างกัน เพื่อศึกษาพลังงานรวม (Total Energy) พลังงานการก่อรูป (Formation Energy) รวมถึงสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุระดับนาโนที่มีโครงสร้างซับซ้อน

วิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างแบบจำลองโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ด้วยคอมพิวเตอร์ โดยได้สร้างแบบจำลองโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ [7-8] ที่มีชนิดของท่อนาโนคาร์บอนที่แตกต่างกัน 3 แบบ คือ แบบ zigzag (6,0) ใช้สัญลักษณ์เป็น GNP (6,0) [nly][kdiv] แบบ armchair (6,6) ใช้สัญลักษณ์เป็น GNP (6,6) [nly][kdiv] และแบบผสม zigzag (6,0) + armchair (6,6) ใช้สัญลักษณ์เป็น GNP (6,0)+(6,6) [nly][kdiv] ดังภาพที่ 2 เมื่อ n คือ ความยาวของท่อนาโนคาร์บอน และ k คือ ระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน นั่นคือแต่ละโครงสร้างจะมีการเปลี่ยนแปลงความยาวของ ท่อนาโนคาร์บอน 1 2 3 4 และ 5 layers และมีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเป็น 1 2 3 4 และ 5 วงหกเหลี่ยมตามลำดับ นำมาคำนวณหาโครงสร้างที่มีความเสถียรเบื้องต้น (Optimization) โดยใช้วิธีการกลศาสตร์นิวตันเชิงโมเลกุล (Molecular Mechanics: MM+) [9] และคำนวณหาโครงสร้างที่มีความเสถียร (Optimized Structure) โดยวิธีการกลศาสตร์ควอนตัมแบบ Density Functional Tight Binding (DFTB) [10] ซึ่งมีความถูกต้องแม่นยำในระดับผลของความเป็นควอนตัมของอิเล็กตรอนชั้นพลังงาน (Energy State) วงนอกสุดของอะตอมเท่านั้น (Valence Electron) และเป็น code แบบเปิด (Open Source) เนื่องจากโครงสร้างแบบจำลองแกรฟีนนาโนฟิลลาร์มีขนาดใหญ่ (ประมาณ $20.5 \times 35.8 \times 17.6 \text{ \AA}^3$ และมีจำนวนอะตอมเฉลี่ยทั้งหมด 857 อะตอม) จึงไม่เหมาะสมต่อการใช้วิธีการคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัมที่มีความถูกต้องแม่นยำสูงได้เนื่องจากต้องใช้ทรัพยากรในการคำนวณสูงและใช้เวลานาน โดยการหาโครงสร้างที่ดีที่สุด (Optimized Structure) ซึ่งมีค่าพลังงานรวมต่ำสุด (Minimized Total Energy) ของแกรฟีน ท่อนาโนคาร์บอนและ แกรฟีนนาโนฟิลลาร์เพื่อนำไปใช้คำนวณสำหรับศึกษาพลังงานการก่อรูป (Heat of formation: ΔH) จากสมการ:

$$\Delta H = \frac{-E_{\text{total}} + (n_1 E_{\text{graphene}} + n_2 E_{\text{junction}} + n_3 E_{\text{tube}})}{N_C} \quad (1)$$



ภาพที่ 2 แบบจำลองโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ (a) armchair (6,6), (b) zigzag (6,0) และ (c) zigzag (6,0) + armchair (6,6)

และศึกษาสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties) ของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์โดยศึกษาพลังงานสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่ระดับขั้นสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนเต็มเต็ม (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) และค่าพลังงานสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่ระดับขั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนเต็มเต็ม (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) และช่องว่างพลังงาน (Energy Gap) รวมไปถึงการศึกษาช่วงความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสง (Absorption Wavelength) และช่วงความถี่ของการดูดกลืนแสง (Absorption Frequency) จากสมการ:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \text{ และ } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

เมื่อ $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ และ $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ และ $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

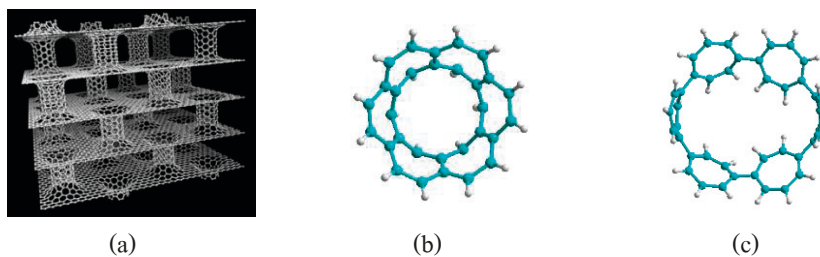
การศึกษาเชิงทฤษฎีการคำนวณของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์โดยใช้กลศาสตร์นิวตันเชิงโมเลกุล (Molecular Mechanics) และกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics) ทำให้สามารถศึกษาถึงคุณสมบัติเชิงกายภาพของโครงสร้างและคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ในระดับควอนตัมแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ซึ่งได้แบ่งอภิปรายเป็นหัวข้อดังนี้

1. ลักษณะเชิงโครงสร้าง (Geometrical Features)

1.1 โครงสร้างของรอยต่อ (Interface Structures)

แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ถือว่าเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ (Macromolecule) มีจำนวนอะตอมคาร์บอนมากกว่า 10,000 อะตอมจัดเรียงต่อเนื่องเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ลักษณะเป็นชั้นซ้อนกันหลายชั้น โดยระหว่างชั้นเชื่อมต่อกันด้วยท่อนาโนคาร์บอนหลายท่อ ดังภาพที่ 3(a) แต่ในการวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่ประกอบด้วยท่อนาโนคาร์บอนเพียงสองท่อหรือสองเสา ดังรูปที่ 2 และได้แบ่งโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ออกเป็น 3 รูปแบบ คือ แบบ zigzag (6,0) (หรือ GNP(6,0)-[nly][kdiv]) แบบ armchair (6,6) (หรือ GNP(6,6)-[nly][kdiv]) และแบบผสม zigzag (6,0) + armchair (6,6) (หรือ GNP(hyb)(6,0)+(6,6)-[nly][kdiv]) ดังภาพที่ 2 เมื่อ n คือ ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนและ k คือ ระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน จากแบบจำลองที่ได้สร้างตามขั้นตอนในวิธีการวิจัยพบว่า

- โครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ zigzag (6,0) มีรอยต่อ (Junction) ที่ประกอบด้วยวงเจ็ดเหลี่ยม (Heptagon Ring) เรียงชิดติดกัน ดังภาพที่ 3(b)
 - โครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ armchair (6,6) จะมีรอยต่อ (Junction) ที่ประกอบด้วยวงเจ็ดเหลี่ยม (Heptagon Ring) วางสลับกับวงหกเหลี่ยม (Hexagon Ring) ดังภาพที่ 3(c)
- สำหรับแกรฟีนนาโนฟิลลาร์แบบผสม zigzag (6,0) + armchair (6,6) มีทั้งรอยต่อของทั้งสองแบบข้างต้นในโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์เดียวกัน ดังภาพที่ 2(c)



ภาพที่ 3 (a) แสดงแบบจำลองรูปร่างโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ และรอยต่อของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มี
 ท่อนาโนคาร์บอน (b) แบบ zigzag (6,0) (c) armchair (6,6)

1.2 พลังงานการก่อรูป (Formation Energy)

พลังงานการก่อรูป (Formation Energy: ΔH) เป็นค่า enthalpy เพื่อศึกษาโอกาสการเกิดขึ้นของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์จากแบบจำลองที่ได้สร้างขึ้น ซึ่งได้แสดงผลของพลังงานการก่อรูปดังภาพที่ 4 พบว่าค่าพลังงานการก่อรูปของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์แบบ armchair GNP(6,6)-[nly][kdiv] แบบ zigzag GNP(6,0)-[nly][kdiv] และแบบผสม GNP(hyb)(6,0)+(6,6)-[nly][kdiv] (ดังตารางที่ 1) มีค่าลบซึ่งแสดงว่าทุกโครงสร้างมีการก่อรูปแบบคายพลังงานความร้อน (exothermal) จึงทำให้แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ทั้งสามรูปแบบสามารถก่อรูปได้เองโดยไม่ต้องอาศัยพลังงานภายนอก เช่น จากสิ่งแวดล้อมหรือต้องคอยเติมพลังงานให้กับระบบ และเมื่อแกรฟีนนาโนฟิลลาร์มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น นั่นคือการเพิ่มค่า n และ k (หรือ $[n][k]$) จาก 1 – 5 จะมีการคายพลังงานในการก่อรูปที่ลดน้อยลงตามลำดับดังภาพที่ 4 นั่นอาจจะทำให้การสังเคราะห์แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีโครงสร้างของปริมาตรของช่องว่างขนาดใหญ่ทำได้ยากมากยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นการจำกัดขนาดของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ไปโดยปริยาย โดยข้อจำกัดดังกล่าวไม่ส่งผลต่อการนำแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ไปประยุกต์ใช้งาน เช่น อุปกรณ์กักเก็บประจุความจุสูง หรือใช้ทำเยื่อกรองน้ำทะเลเป็นน้ำจืด หรือแม้แต่ใช้เป็นส่วนประกอบในเซลล์แสงอาทิตย์แบบอินทรีย์ เหมือนกับที่มีการนำฟูลเลอรีนหรือคาร์บอน 60 มาสร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

2. สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties)

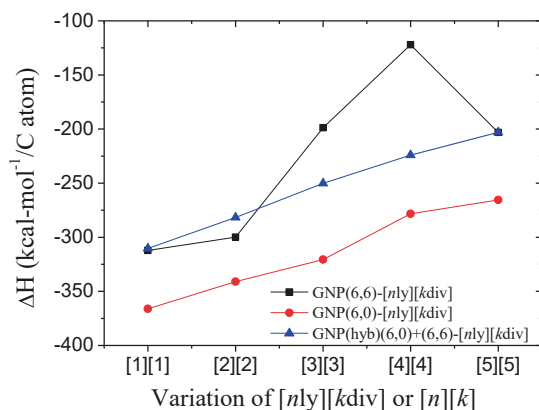
2.1 โครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Structure)

ผลการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมของ DFTB ทำให้ทราบสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties) ของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ armchair (6,6) zigzag (6,0) และแบบผสม zigzag (6,0) + armchair (6,6) ดังแสดงในภาพที่ 5 พบว่าระดับชั้นสถานะพลังงาน LUMO (จุดวงกลมและเส้นกราฟสีน้ำเงิน) ซึ่งเป็นชั้นพลังงานแรกหรือต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนเติมเต็ม และ HOMO (จุดสี่เหลี่ยมและเส้นกราฟสีเขียว) ซึ่งเป็นชั้นพลังงานสุดท้ายหรือสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนเติมเต็มของทั้งสาม โครงสร้างที่มีการเพิ่มค่า n และ k จาก 1 – 5 มีการกวัดแกว่งอยู่ในช่วงสถานะพลังงาน -4.50 ถึง -4.10 eV ซึ่งถือได้ว่าเป็นช่วงที่แคบมาก (ประมาณ 0.40 eV) จนไม่ส่งผลให้เห็นความแตกต่างของโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ทั้งสามแบบ แต่ถึงอย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเฉพาะผลของโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ HOMO หรือ LUMO จะเห็นว่าทั้งสองระดับชั้นพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงเป็นรูปแบบเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน ตามการขยายขนาดค่า n และ k จาก 1 – 5 โดยพิจารณาร่วมกับรูปแบบบริเวณรอยต่อระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับแผ่นแกรฟีนที่ต่างกัน จึงเป็นผลกระทบจากความเป็นโครงสร้างระดับควอนตัมของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ต่อโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ทั้งสอง แต่หากพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงความยาว (n) และระยะห่าง (k) ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนโดยรวมแล้ว ผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวถือได้ว่าไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์หรือจะมีผลก็เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งเป็นผลยืนยันแรกที่ทำให้แกรฟีนนาโนฟิลลาร์น่าจะนำไปใช้เป็น

ส่วนประกอบหนึ่งในการใช้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบสารอินทรีย์ได้ไม่ว่าจะมีขนาดหรือรูปแบบโครงสร้างของแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์เป็นแบบใดก็ตาม

ตารางที่ 1 แสดงค่าพลังงานการก่อรูป (ΔH) ของแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทั้งสามแบบ

n และ k ของโครงสร้าง แกรฟีนนาโนฟิลเลอร์	พลังงานการก่อรูป (ΔH) (kcal-mol ⁻¹ /C atom)		
	GNP(6,6)-[nly][kdiv]	GNP(6,0)-[nly][kdiv]	GNP(hyb)(6,0)+(6,6)- [nly][kdiv]
[1ly][1div] หรือ [1][1]	-366.138	-312.271	-310.311
[2ly][2div] หรือ [2][2]	-341.014	-299.849	-281.706
[3ly][3div] หรือ [3][3]	-320.582	-198.750	-250.163
[4ly][4div] หรือ [4][4]	-278.270	-122.016	-224.081
[5ly][5div] หรือ [5][5]	-265.523	-203.120	-202.931

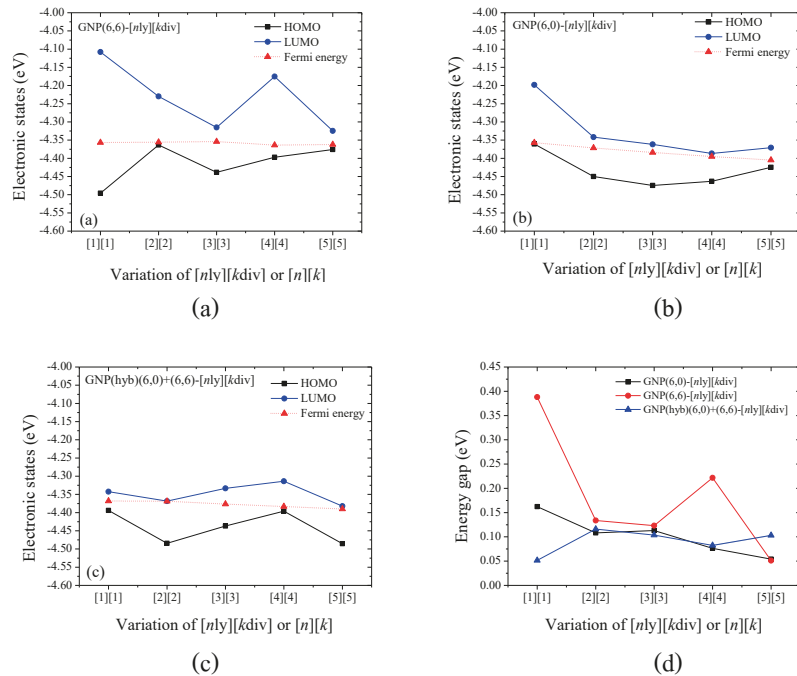


ภาพที่ 4 พลังงานการก่อรูปของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ (a) armchair (6,6) หรือ GNP(6,6)-[nly][kdiv] (b) zigzag (6,0) หรือ GNP(6,0)-[nly][kdiv] และ (c) zigzag (6,0) + armchair (6,6) หรือ GNP(hyb)(6,0)+(6,6)-[nly][kdiv]

2.2 ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy Band Gap)

เมื่อพิจารณาช่องว่างพลังงานของแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทั้งสามแบบที่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดของโครงสร้างตามค่า n และ k จาก 1 – 5 พบว่าแต่ละโครงสร้างมีค่าช่องว่างพลังงานเปลี่ยนไปแตกต่างกันตามลักษณะของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์นั้นๆ (ดูภาพที่ 5(d)) โดยช่องว่างสถานะพลังงานสามารถบอกถึงประสิทธิภาพของการกระโดดข้ามชั้นพลังงาน (transition) ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้นพลังงานสถานะ HOMO และ LUMO ภายในโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ได้ว่าเกิดได้ง่ายหรือยาก เช่น เมื่อพิจารณาค่าช่องว่างสถานะพลังงานของแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์แบบผสม zigzag (6,0)+ armchair (6,6) พบว่ามีช่องว่างสถานะพลังงานเฉลี่ย (ค่า n และ k จาก 1 – 5) ประมาณ 0.05 eV ซึ่งใกล้เคียงกับแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์แบบ zigzag (6,0) ซึ่งมีค่าประมาณ 0.1 eV ส่วนแบบ armchair (6,6) มีค่าช่องว่างสถานะพลังงานเฉลี่ย ประมาณ 0.35 eV และได้รับผลกระทบเชิงโครงสร้างอย่างชัดเจน (ลักษณะกราฟมีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างมาก) โดยจะเห็นว่าแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทั้งหมดมีพฤติกรรมเชิงอิเล็กตรอนเป็นแบบกึ่งโลหะ (Semi-Metallic) ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดข้ามระดับชั้นสถานะพลังงานได้จากง่ายไปยากโดย zigzag (6,0)+armchair (6,6) > zigzag (6,0) > armchair (6,6) แม้จะเป็นผลจากความถูกต้องแม่นยำที่ค่อนข้างต่ำ (Underestimate) จากวิธี DFTB เมื่อเปรียบเทียบกับแบบ (a) armchair(6,6) (b) zigzag(6,0)

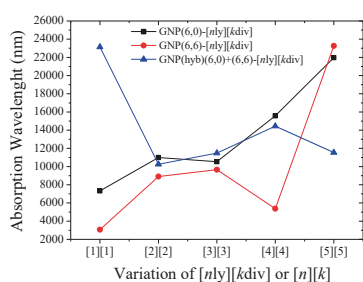
(c) zigzag(6,0)+armchair(6,6) และ (d) ช่องว่างพลังงาน (Energy Gap) กับระเบียบวิธีของ Density Functional Theory (DFT) [11-12] แต่ที่เพียงพอต่อการยืนยันถึงความเป็นไปได้ของการใช้แกรฟีนนาโนฟิลเลอร์เป็นส่วนประกอบของการใช้สร้างเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบอินทรีย์ได้ในระดับหนึ่ง



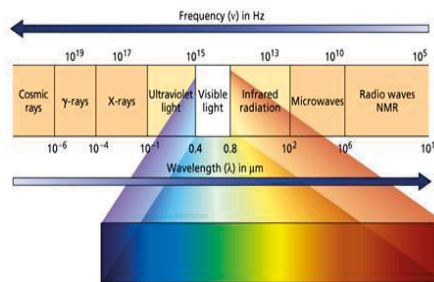
ภาพที่ 5 ค่าพลังงานสถานะ HOMO, LUMO และ Fermi Energy ของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอน

2.3 การดูดกลืนแสง (Optical Absorption)

ในการศึกษาการดูดกลืนแสงของโครงสร้างแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ที่มีท่อนาโนคาร์บอนแบบ zigzag (6,0) แบบ armchair (6,6) และแบบผสม zigzag (6,0) + armchair (6,6) โดยใช้สมการที่ (2) ในการคำนวณค่าความยาวคลื่น (λ) และความถี่ (ν) จากสมการ $\nu = c/\lambda$ ของแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทั้งสามแบบระหว่างระดับชั้นสถานะพลังงาน HOMO และ LUMO ซึ่งแสดงไว้ในภาพที่ 6(a) พบว่าแกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทั้งสามแบบมีแนวโน้มดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 1,600 nm – 23,000 nm หรืออยู่ช่วงความถี่ 10^{12} - 10^{15} Hz ดังภาพที่ 6(b) ซึ่งเป็นในช่วงคลื่นแสงในย่านอินฟราเรด (Infrared) ถึงช่วงคลื่นแสงที่ตามองเห็นได้ (Visible Light) นอกจากนี้แกรฟีนนาโนฟิลเลอร์ทุกโครงสร้างเมื่อพิจารณาในระดับชั้นสถานะพลังงานที่ไม่มีอิเล็กตรอนเต็มเต็มที่สูงขึ้น (LUMO+n เมื่อ n เป็นลำดับชั้นสถานะพลังงานใดๆ ที่อยู่เหนือชั้น LUMO) พบว่าช่วงความถี่ของการดูดซับแสงขยายเพิ่มมากขึ้น (ค่าความยาวคลื่นมีค่าน้อยลง) ซึ่งยังอยู่ในช่วงคลื่นแสงอินฟราเรดถึงย่านแสงที่ตามองเห็นได้ แต่จะเลื่อนไปทางช่วงย่านแสงที่ตามองเห็นได้มากขึ้นจึงทำให้แกรฟีนนาโนฟิลเลอร์น่าจะสามารถนำไปใช้เป็นวัสดุสำหรับพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ (Photovoltaic Cells) ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานของแสง (Photon) ในช่วงความยาวคลื่นหรือความถี่ในช่วงแถบแสง (Light Spectrum) ที่กว้างขึ้นกว่าช่วงย่านแสงที่ตามองเห็นได้



(a)



(b)

ภาพที่ 6 (a) ช่วงความยาวคลื่นในการดูดซับเชิงแสงและ (b) แสดงการเปรียบเทียบแถบสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (แสง) ระหว่างความยาวคลื่นและความถี่ (ที่มา: <http://www.neutron.rmutphysics.com/physics-glossary>)

สรุปผลการวิจัย

แกรฟีนนาโนฟิลลาร์เป็นโครงสร้าง 3 มิติที่มีอะตอมคาร์บอนจัดเรียงต่อกันโดยได้สร้างแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีชนิดของท่อนาโนคาร์บอนสองท่อหรือสองเสาแตกต่างกัน 3 แบบ คือ แบบ zigzag (6,0) แบบ armchair (6,6) และแบบผสม zigzag (6,0)+armchair (6,6) โดยปรับเปลี่ยนโครงสร้างของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ด้วยการขยายขนาดความยาวของท่อนาโนคาร์บอนและระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน ทำให้ได้แกรฟีนนาโนฟิลลาร์ที่มีรอยต่อของท่อนาโนคาร์บอนกับแกรฟีนที่แตกต่างกันสองแบบ คือ แบบที่มีรอยต่อเป็นวงเจ็ดเหลี่ยมเรียงชิดติดกันและแบบที่มีรอยต่อเป็นวงเจ็ดเหลี่ยมวางสลับกับวงหกเหลี่ยม โดยพบว่าแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ทุกโครงสร้างสามารถก่อรูปได้โดยจะเกิดปฏิกิริยาแบบคายพลังงานความร้อน (Exothermal) เมื่อศึกษาด้วยระเบียบวิธีควอนตัมเชิงคำนวณของ DFTB ซึ่งทำให้สามารถศึกษาถึงสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties) ได้อีกด้วย และพบว่าความยาวของท่อนาโนคาร์บอนและระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่ขยายออกไม่ทำให้โครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (HOMO และ LUMO) ของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์โดยรวมเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยยะสำคัญแต่อย่างใด และเมื่อศึกษาการดูดกลืนแสงของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์พบว่ามีความไวต่อการดูดซับแสงในช่วงความยาวคลื่น 1,600 nm – 23,000 nm (ช่วงความถี่ 10^{12} - 10^{15} Hz) ซึ่งอยู่ในช่วงคลื่นแสงในย่านอินฟราเรด (Infrared) ถึงย่านแสงที่ตามองเห็น (Visible)

ข้อมูลของผลกระทบเชิงโครงสร้างเชิงเรขาคณิตที่มีต่อโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ในแกรฟีนนาโนฟิลลาร์ทั้งสามรูปแบบเป็นการยืนยันว่าแกรฟีนนาโนฟิลลาร์น่าจะนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของการใช้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบอินทรีย์ (Organic Solar Photovoltaic Cell) ได้ไม่ว่าจะมีขนาดหรือรูปแบบโครงสร้างของแกรฟีนนาโนฟิลลาร์เป็นแบบใดก็ตาม

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากสาขาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์พื้นฐาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตสงขลา

เอกสารอ้างอิง

- [1] สำนักถ่ายทอดและเผยแพร่เทคโนโลยี. (2551). *พลังงานทดแทน*. สืบค้นเมื่อ 15 ธันวาคม 2558, จาก <http://www.ku.ac.th/e-magazine/jun51/know/know3.htm>.
- [2] สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. (2553). “แกรฟีน” วัสดุแห่งโลกอนาคต. สืบค้นเมื่อ 1 ธันวาคม 2558, จาก <http://www.nstda.or.th/news/2398-2010-11-01-02-36-30>.

- [3] วิชาการ.คอม. (2553). **กราฟีนวัสดุมหัศจรรย์**. สืบค้นเมื่อ 15 ธันวาคม 2558 , จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle>.
- [4] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้. (2559). **ท่อนาโนคาร์บอน**. 15 ธันวาคม 2558, จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit3-8.html>.
- [5] Sumio Ijima. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. 354. 56-58.
- [6] Yu Zhu, Lei Li and other. (2012). “A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material”, **Nature communication**. 3, 1-7.
- [7] พิภู ฟูแล้ว และ อนุรักษ์ อุดมเวช. (2557). “กราฟีนนาโนฟิลลา: การศึกษาดัวยทฤษฎีเชิงคำนวณระดับเบื้องต้นของสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงอิเล็กทรอนิกส์”, **วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ**. 17(3), 185-193.
- [8] เพชรวิทย์ นรินทร์รัตน์ และ อนุรักษ์ อุดมเวช. (2558). “การศึกษาดัวยทฤษฎีเชิงคำนวณโครงสร้างเชิงเรขาคณิตและเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีนนาโนฟิลลาร์: แบบนาโนคาร์บอนชนิดสองท่อ”, **ในการประชุมวิชาการระดับชาติ มหาวิทยาลัยทักษิณ ครั้งที่ 25 ประจำปี 2558**. 1339-1346. วันที่ 10 - 12 มิถุนายน 2558. ณ หอประชุมปาริชาติ มหาวิทยาลัยทักษิณ วิทยาเขตสงขลา.
- [9] U. Berkert and N.L. Allinger. (1982). “Molecular Mechanics”, **American Chemical Society Monograph**. 177. Washington, D.C.
- [10] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. (2009). “Density-functional tight-binding for beginners”, **Computational Materials Science**. 47. 237–253.
- [11] Zheng, G., Irle, S. and Morokuma, K. (2005). “Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C20–C86 fullerene isomers”, **Chemical Physics Letters**. 412. 210-216.
- [12] Li, W., Kotsisa, K. and Manzhos, S. (2016). “Comparative density functional theory and density functional tight binding study of arginine and arginine-rich cell penetrating peptide TAT adsorption on anatase TiO₂”, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 18. 19902-19917.