

วุฒิสกดิ์ ประชามอญ : การศึกษาต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวเชื่อมด้วยไฮ-ดราซิล โดย ฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DENSITY-FUNCTIONAL STUDY OF HYDRAZINE DOPED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์, 94 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ ได้รายงานการศึกษาเชิงทฤษฎีของต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวเชื่อมด้วยไฮ-ดราซิล โดยใช้การคำนวณแบบฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้เพิ่มความถูกต้องด้วยอันตรกิริยาแบบแวนเดอร์วาลส์ เพื่อใช้หาค่าที่เหมาะสมที่สุดของการซ้กันแบบมีขอบเขตของโครงข่ายพันธะไฮโดรเจน ผลลัพธ์จากการคำนวณแถบพลังงาน แถบพลังงานจากการเชื่อมแยกออกเป็นสามกลุ่ม กลุ่มแรก สถานะเชื่อมต่ำกว่าค่าสูงสุดแถบวาเลนซ์ (ISBMVS) กลุ่มที่สอง สถานะเชื่อมปกติ (ต่ำกว่า) ค่าสูงสุดแถบวาเลนซ์ (ISCMVS) กลุ่มที่สาม สถานะผู้ให้ในแถบพลังงาน (DS)

การลดลงเชิงตำแหน่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน (RDG) และการวิเคราะห์ประจุแบบ Bader ถูกนำมาใช้แสดงให้เห็นว่า โมเลกุลไฮ-ดราซิลที่เป็นเงื่อนไขของการเกิดสถานะผู้ให้ในแถบพลังงานประกอบด้วย โครงข่ายพันธะไฮโดรเจน และการจัดเรียงตัวอย่างมีรูปแบบ การจัดเรียงตัวของไฮ-ดราซิลโมเลกุลนี้ H อะตอมของทั้งสองด้านต้องชี้ไปยัง N อะตอมของโมเลกุลอื่น เงื่อนไขของการส่งผ่านของอิเล็กตรอน พิจารณาจาก PDOS ของแต่ละโมเลกุล

วิธี GIPAW ถูกใช้ในการศึกษานิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) ค่า ^{13}C เคมีคัลซิฟท์ (δ) ถูกนำมาใช้ตรวจสอบอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยว การส่งผ่านของอิเล็กตรอน ขึ้นกับรูปแบบของอันตรกิริยาแบบไม่ใช่โควาเลนต์ของต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวกับไฮ-ดราซิลโมเลกุล ในกรณีที่เกิดสถานะผู้ให้ในแถบพลังงาน ค่า ^{13}C NMR δ เลื่อนไปทางความถี่ต่ำลง (4 ppm) เมื่อเทียบกับต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวบริสุทธิ์ สำหรับกรณีอันตรกิริยาแบบแวนเดอร์วาลส์ ค่า ^{13}C NMR δ จะมีการเลื่อนไปทางความถี่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวบริสุทธิ์ ในกรณีที่เกิดสถานะผู้ให้ในแถบพลังงาน ค่า ^1H NMR δ ใช้บอกถึงการจัดเรียงตัวของไฮ-ดราซิลโมเลกุล และค่า ^1H NMR δ เลื่อนไปทางความถี่สูงขึ้นมากที่สุด (10 ppm เทียบกับ TMS)

แถบการดูดกลืนแสง ศึกษาด้วย TDDFT สถานะผู้ให้ในแถบพลังงานที่เกิดจากการดูดซับทางกายภาพของต่อคาร์บอนนาโนทิวส์เดี่ยวเชื่อมด้วยไฮ-ดราซิลเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดแยกออกของแถบพลังงานที่เท่ากัน จากการแยกออกของแถบพลังงานทำให้เกิดการเปลี่ยน optical transition ของ

E_{11} จาก dark excitons ไปเป็น bright excitons จากการ transition ของ HOMO-0(+) \rightarrow LUMO+3(+) และ HOMO-0(-) \rightarrow LUMO+3(-).



สาขาวิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อนักศึกษา [Signature]
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [Signature]
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม [Signature]

WUTTHISAK PRACHAMON : DENSITY-FUNCTIONAL STUDY OF
HYDRAZINE DOPED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES.

THESIS ADVISOR : PROF. SUKIT LIMPIJUMNONG, Ph.D. 94 PP.

DFT/CARBON NANOTUBES/TDDFT

In this thesis, reported the theoretical study of hydrazine doped single-walled carbon nanotube (SWCNT), the calculation was carried out by using first-principle calculation based on the density functional theory (DFT) corrected by the van der Waals (vdW) interaction. The DFT was used to carry out the periodic boundary condition (PBC) geometry optimization which hydrazine formed the hydrogen bond network (HBN). The electronic band structures are classified according to three group, first, the impurity state below the maximum valence state (ISBMVS), second, the impurity state close to the maximum valence state (ISCMVS) and, third, the DS.

The reduced density gradient (RDG) approach and the Bader charge analysis were used to reveal the hydrazine molecule which cause DS to occur. We found that the case of DS occurrence, it depends on both HBN and configuration of a hydrazine molecule; the molecule a H atom of both side of itself point to a N atom of another molecule (a N atom of itself could pointed by a H atom of another molecule). The condition for electron charge transfer was considered based on projected density of state (PDOS) of each molecule.

The nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shifts (δ) for noncovalent interaction of hydrazine doped SWCNT was studied computationally using gauge-including projector-augmented plane-wave (GIPAW) DFT. The ^{13}C NMR δ for the

case of DS occurrence was described. To confirm the configuration which obtained DS we found ^{13}C NMR δ shifts to a lower frequency (4 ppm) for N-H $\cdots\pi$ interaction when compare to pristine SWCNT, and shifts to a higher frequency for the case of vdW interaction. The local structure signature of ^1H NMR δ of a hydrazine molecule which cause DS to occur was used to identify electronic band structure. For ^1H NMR δ of hydrazine molecules, when HBN occurrence the ^1H NMR δ shifts to a higher frequency when compare to isolated hydrazine (Gauche), and more shifts to a higher frequency (10 ppm compare to TMS) for the molecule that satisfied the condition DS to occur.

The absorption spectra will be calculated by using time-dependent density functional theory (TDDFT). The DS in physisorption of hydrazine doped SWCNT is a cause for change the optical transition of E_{11} and photon absorption energy. When hydrazine caused the degenerate band of SWCNTs to split into nondegenerate bands ((-),(+)), the optical transitions also changed. In the case of DS occurrence the dark excitons changed to bright excitons are the optical transitions from HOMO-0(+) \rightarrow LUMO+3(+) and HOMO-0(-) \rightarrow LUMO+3(-).

School of Physics

Academic Year 2016

Student's Signature Wutthisak Prachanon

Advisor's Signature [Signature]

Co-advisor's Signature [Signature]