



ระเบียบวิธีที่มีต้นทุนการคำนวณต่ำสำหรับทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อม  
กลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline เพื่อนำไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม

Low Computational-Cost Method for Prediction of optical  
Properties of bis-N,N-dimethylaniline-based Dyes for Application  
in Dye-Sensitized Solar Cells

โดย

นางสาวชญาดา อิทธิพรกุล

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

โครงการ ระเบียบวิธีที่มีต้นทุนการคำนวณต่ำสำหรับทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสี้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline เพื่อนำไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี้อม

โดย นางสาวชญาดา อธิธิพรกุล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ | ประธานกรรมการ    |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชฎิล กุลสิงห์ | กรรมการ          |
| 3. ศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข      | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)  
อาจารย์ที่ปรึกษา



.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮเว่น)  
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 27 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564



Project Title                    Low Computational-Cost Method for Prediction of optical Properties of bis-N,N-dimethylaniline-based Dyes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells

Student Name                    Miss Chayada Itthipornkul                    Student ID 6033016223

Advisor Name                    Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

### Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are a good material for harvesting solar energy. However, the limitation of DSSCs is the narrow absorption range from ultra-visible (UV) to near infrared (NIR) regions. To design better DSSCs, quantum chemical calculations were carried out to study properties of the dye. Time dependent density functional theory (TDDFT) were often employed to predict optical properties of the compounds. TDDFT is more computationally intensive and theoretically complicated. A simpler approach that can determine excitation energy and hence optical properties were used in this work. This method can estimate absorption wavelength with high accuracy and comparable to TDDFT method. The charge transfer excitation energy was approximated from the orbital energy at the ground state of the N+1 electrons system. Furthermore, the effects of functional, i.e. B3LYP, CAM-B3LYP, LC-WPBE, and BHandHLYP, as well as basis set, 6-31G(d, p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p) and 6-311+G(d,p), in terms of accuracy and time were investigated. The results showed that an efficient method for determining the excitation energy of charge transfer was the DFT method with BHandHLYP/6-31G(d,p) in N+1 electrons system. This method calculates charge transfer excitation energy close to the TDDFT method and does not take long time to predict optical properties of dyes application in dye-sensitized solar cells.

Keywords: Dye-sensitized solar cells (DSSC), Dye, Density functional theory (DFT), Charge transfer excitation energy, Quantum chemistry

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง ระเบียบวิธีที่มีต้นทุนการคำนวณต่ำสำหรับทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสี้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline เพื่อนำไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี้อม สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีจากความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ แนวทางการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งคอยให้ความช่วยเหลือและแก้ไขข้อบกพร่องมาโดยตลอด ทำให้รายงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชฎิล กุลสิงห์ ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานและกรรมการสอบการวิจัย อีกทั้งตรวจแก้ไขรายงานให้มีความสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่คอยให้ความรู้ คำแนะนำและประสบการณ์ และขอบคุณรุ่นพี่ที่คอยให้คำแนะนำช่วยเหลือจนสามารถดำเนินงานได้อย่างลุล่วง

ชญาดา อธิพิรกุล

ผู้วิจัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	ค
Abstract .....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง .....	ช
สารบัญรูป .....	ญ
สัญลักษณ์และคำย่อ .....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ .....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	2
1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.5.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม.....	2
1.5.2 สารสีย้อมไวแสง (Dye-sensitizer) .....	2
1.5.3 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม.....	3
1.5.4 เคมีเชิงคำนวณ (Computational chemistry).....	4
1.5.5 พลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy) .....	11
1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
<b>บทที่ 2 การทดลอง .....</b>	<b>17</b>
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์.....	17
2.2 ซอฟต์แวร์และโปรแกรมที่ใช้ในงานวิจัย .....	17
2.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	17
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....</b>	<b>19</b>
3.1 การคำนวณหาค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุด้วยระเบียบวิธี TDDFT หรือวิธีอ้างอิงในสารละลายอะซิโตนไตรรล์.....	19
3.2 Frontier molecular orbital ด้วยระเบียบวิธี TDDFT หรือวิธีอ้างอิงในสารละลายอะซิโตนไตรรล์.....	21

3.3 การคำนวณหาค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุด้วยระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน ในสารละลายอะซิโตนไตรล์.....	24
<b>บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....</b>	<b>37</b>
4.1 สรุปผลการทดลอง.....	37
4.2 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับงานวิจัยในอนาคต.....	37
<b>เอกสารอ้างอิง.....</b>	<b>38</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>40</b>
<b>ประวัติผู้วิจัย.....</b>	<b>43</b>



## สารบัญตาราง

### หน้า

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าเปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy) จากการทดลอง และวิธี TDDFT ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์.....	19
ตารางที่ 3.2 ค่าพลังงานการกระตุ้น (Excitation energy), ค่า oscillator strengths ( $f$ ), ประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวเชิงแสง (LHE) และค่า transition assignment ของโมเลกุลสีย้อม B3LYP/6-31G(d,p) โดยใช้ conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์.....	20
ตารางที่ 3.3 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม P1 .....	24
ตารางที่ 3.4 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม P2.....	25
ตารางที่ 3.5 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม P3.....	26
ตารางที่ 3.6 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม P4.....	27
ตารางที่ 3.7 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม AC .....	28
ตารางที่ 3.8 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม AS.....	29
ตารางที่ 3.9 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม AO.....	30
ตารางที่ 3.10 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม AN .....	31
ตารางที่ 3.11 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ของสารสีย้อม AB.....	32
ตารางที่ 3.12 ค่า Mean absolute error (MAE) ของระเบียบวิธี DFT ระบบ N+1 อิเล็กตรอนที่ระดับทฤษฎีต่างๆ.....	33
ตารางที่ 3.13 ค่าความคลาดเคลื่อน (Error) และ MAE ของพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ ระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอนเทียบกับระเบียบวิธี TDDFT ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์.....	34
ตารางที่ 3.15 พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ และความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสีย้อม .	36

ตารางที่ A.1 พลังงาน HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) และช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap,  $E_{\text{gap}}$ ) ของโมเลกุลสี้อม..... 40

ตารางที่ A.2 ค่าพลังงานการกระตุ้น, ค่า oscillator strengts ของโมเลกุลสี้อมระเบียบวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส..... 41

ตารางที่ A.3 ค่าพลังงานการกระตุ้น, ค่า oscillator strengts ของโมเลกุลสี้อม ระเบียบวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) โดยใช้ conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) ในสารละลายอะซิโตไนไตรล์..... 42

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลสี่อ้อมอย่างง่าย.....	3
รูปที่ 1.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี่อ้อม.....	3
รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ยังผล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และโคห์น-ชามออร์บิทัล .....	8
รูปที่ 1.4 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานไอออไนเซชัน (IP), สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (EA) และ frontier orbital eigenvalues ตามทฤษฎี DFT ที่ระดับต่างๆ.....	12
รูปที่ 1.5 โครงสร้างโมเลกุล NKX-2554 (P1).....	14
รูปที่ 1.6 โครงสร้างโมเลกุล NKX-2569 (P2).....	14
รูปที่ 1.7 โครงสร้างโมเลกุลของสารสี่อ้อมที่ศึกษา.....	16
รูปที่ 3.1 Frontier molecular orbital ของโมเลกุลสี่อ้อม P1, P2, P3 และ P4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส (Gas phase).....	22
รูปที่ 3.2 Frontier molecular orbital ของโมเลกุลสี่อ้อม AC, AS, AO, AO, AN และ AB คำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส.....	23
รูปที่ 3.3 เวลาที่ใช้ในการคำนวณ single point ของแต่ละระเบียบวิธี.....	35

## สัญลักษณ์และคำย่อ

CPU	Central processing unit
DFT	Density functional theory
DSSC	Dye-sensitized solar cells
D- $\pi$ -A	Donor group – conjugate $\pi$ -linker – acceptor group
EA	Electron affinity
GGA	Generalised gradient approximation
GTF	Gaussian type functions
GTO	Gaussian type orbitals
H	Highest occupied molecular orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IP	Ionization potential
L	Lowest unoccupied molecular orbital
LACOs	Linear combination of atomic orbitals
LDA	The local-density approximation
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MAE	Mean absolute error
MM	Molecular mechanics
NIR	Near infrared
QM	Quantum mechanics
S	State
STOs	Slater-type orbitals
TCO	Transparent conducting oxide
TDDFT	Time-dependent density functional theory
UV	Ultraviolet
$f$	Oscillator strengths

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมนุษย์มีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้นซึ่งนำไปสู่ปัญหาการขาดแคลนพลังงาน ทำให้มีแหล่งพลังงานทางเลือก เช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานความร้อนใต้พิภพ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น พลังงานแสงอาทิตย์ถือว่าเป็นหนึ่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ อุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าคือ เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) ซึ่งสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

โดยทั่วไปวัสดุที่ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์คือซิลิกอน ซึ่งมีราคาแพงและเตรียมได้ยาก ปัจจุบันได้มีการนำสารพวกสีย้อมอินทรีย์ที่ไม่มีโลหะ (Metal-free organic dye) ที่มีสมบัติดูดกลืนแสงได้นาน ราคาถูก ความเป็นพิษต่ำ สามารถเตรียมและขึ้นรูปได้ง่าย [1] มาใช้ในการผลิตเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ เรียกว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม (Dye-sensitized solar cells; DSSC) แต่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมชนิดที่ไม่มีโลหะยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น เนื่องจากข้อจำกัดของสารสีย้อมที่มีช่วงการดูดกลืนแสงที่แคบ ซึ่งโมเลกุลที่ข้อมที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับพลังงานควรมีช่วงการดูดกลืนแสงกว้างครอบคลุมช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็นรวมถึงช่วงรังสีอินฟราเรด (Near infrared; NIR) ข้อจำกัดดังกล่าวทำให้ในปัจจุบันมีการสร้างและออกแบบโมเลกุลเพื่อพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมให้มีช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้าง ซึ่งมีความเสถียรในการดูดซับบนสารกึ่งโลหะเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี [2]

มีการนำเคมีเชิงคำนวณมาช่วยในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมร่วมกับการทดลองโดยการทำนายสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลสีย้อมร่วมกับการทดลองเพื่อลดระยะเวลา ความผิดพลาด และค่าใช้จ่าย ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณ density functional theory (DFT) ซึ่งเป็นทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมเป็นวิธีการคำนวณที่ถูกนำมาใช้ทำนายสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลสีย้อม ระเบียบวิธีการคำนวณ DFT ใช้ในการแก้ปัญหาในระดับสถานะพื้น (Ground state) ให้ผลการคำนวณคลาดเคลื่อนในระดับสถานะกระตุ้น (Excitation state) [3] จึงได้มีนำทฤษฎี time-dependent density functional theory (TDDFT) มาใช้ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารสีย้อม มีความซับซ้อนและใช้เวลาในการคำนวณนาน

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสาร bis-N,N-dimethylaniline-based dyes เป็นสีย้อมแล้วทำการทำนายสมบัติเชิงแสงของสารโดยคำนวณพลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy) ของอิเล็กตรอนที่ระดับสถานะพื้น ด้วยระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน ที่เป็นระเบียบวิธีที่มีต้นทุนต่ำแต่ให้ผลการคำนวณที่แม่นยำ รวมทั้งใช้ระยะเวลาการคำนวณสั้น นำไปสู่การพัฒนาการสังเคราะห์สารสีย้อมที่มีประสิทธิภาพเชิงแสงที่เหมาะสมกับการทำงานในเซลล์แสงอาทิตย์

## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1.2.1. ศึกษาและคำนวณสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline ด้วยระเบียบวิธีที่มีต้นทุนการคำนวณต่ำ
- 1.2.2. ศึกษาผลของฟังก์ชันนัล (Functional) และเบสิสเซต (Basis set) ที่มีต่อความแม่นยำในการทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาระเบียบวิธีโดย DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอนที่ใช้ในการทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline ด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ที่ระดับทฤษฎี B3LYP, CAM-B3LYP, LC-wPBE หรือ BHandHLYP ร่วมกับ basis set 6-31g(d,p), 6-31+ g(d,p), 6-31++ g(d,p), 6-311 g(d,p) หรือ 6-311+ g(d,p)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ระเบียบวิธีการคำนวณต้นทุนต่ำที่สามารถให้ผลการคำนวณแม่นยำ รวมทั้งใช้ระยะเวลาคำนวณสั้น เพื่อช่วยให้ทราบสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมที่ใช้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม

## 1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 1.5.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม

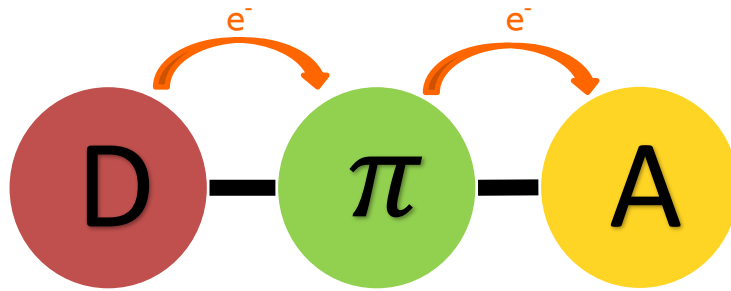
เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์จากสารสีย้อมอินทรีย์ ถูกศึกษาครั้งแรกโดย O'Regan และ Grätzel ในปี 1991 [4] ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode) สารสีย้อมไวแสง สารกึ่งตัวนำ และ สารละลายรีดอกซ์อิเล็กโทรไลต์ (Redox electrolyte)

### 1.5.2 สารสีย้อมไวแสง (Dye-sensitizer)

เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ทำหน้าที่ดูดซับพลังงาน และถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารกึ่งตัวนำต่อไป สารสีย้อมที่นำมาใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ควรมีลักษณะดังนี้

- มีความสามารถในการเรืองแสง (Luminescent).
- ดูดกลืนแสงครอบคลุมช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่ตามองเห็น (UV-vis) ช่วงใกล้อินฟราเรด (NIR)
- LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) ออร์บิทัลของสารสีย้อมควรมีระดับพลังงานมากกว่าระดับพลังงานแถบตัวนำ (Conduction band) ของสารกึ่งตัวนำ และ HOMO (Highest occupied molecular orbital) ออร์บิทัลของสารสีย้อมควรมีระดับพลังงานที่ต่ำกว่าระดับพลังงานของสารละลายรีดอกซ์อิเล็กโทรไลต์
- มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งจะช่วยให้เซลล์มีอายุการใช้งานได้นาน
- จับกับสารกึ่งตัวนำหรือโลหะออกไซด์ได้เพื่อนำหน้าที่ส่งผ่านอิเล็กตรอน [5]

โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมอย่างง่าย คือ D- $\pi$ -A โดยประกอบด้วยส่วนให้อิเล็กตรอน (Donor; D) รอยต่อระหว่างส่วนให้อิเล็กตรอนและส่วนรับอิเล็กตรอน (Conjugate  $\pi$ -linker;  $\pi$ ) และส่วนรับอิเล็กตรอน (Acceptor; A) ดังแสดงในรูปที่ 1.1



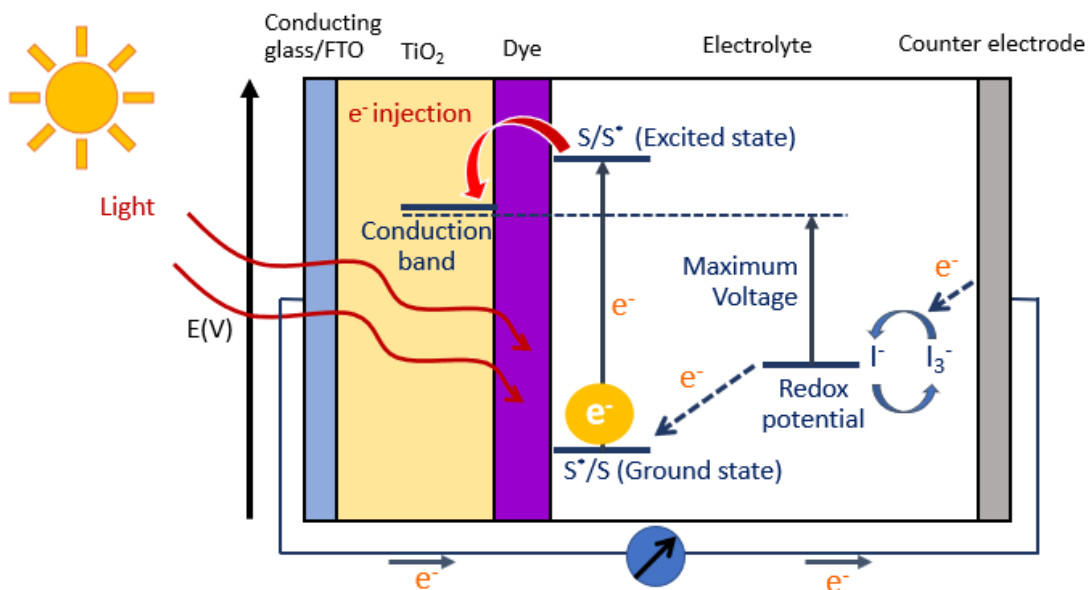
รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมอย่างง่าย

### 1.5.3 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม

หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่

- การดูดกลืนแสง
- การฉีดอิเล็กตรอน (Electron injection)
- การขนส่งของตัวพา
- การรวบรวมกระแส

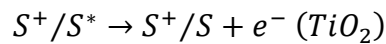
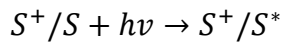
ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม [5]

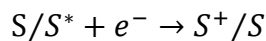
เมื่อแสงอาทิตย์ตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม โมเลกุลสีย้อมจะทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสง (Photosensitizer) และโฟตอน (Photon) ทำให้โมเลกุลสีย้อมได้รับพลังงานอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลสีย้อมที่ระดับสถานะพื้น ( $S^+/S$ ) จึงถูกกระตุ้นไปยังสถานะกระตุ้น ( $S^+/S^*$ ) ภายในโมเลกุลสีย้อม โดยที่การดูดกลืนแสงของสารสีย้อมส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 700 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานโฟตอนที่มีประมาณ 1.72 eV [5]

อิเล็กตรอนที่สภาวะกระตุ้นของโมเลกุลสีย้อมจะอยู่ในสถานะนี้ในระยะเวลาสั้นช่วงนาโนวินาที อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปตกอยู่ในแถบตัวนำ (Conduction band) ในรูปที่ 2 ของสารกึ่งตัวนำหรือโลหะออกไซด์ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับสถานะกระตุ้นของโมเลกุลสีย้อม เมื่อสารกึ่งตัวนำดูดซับพลังงานโฟตอนในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตถึงรังสีย่านใกล้อินฟราเรด ส่งผลให้โมเลกุลสีย้อมเกิดการออกซิไดซ์ (Oxidized) ดังนี้

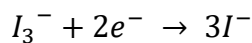


อิเล็กตรอนที่อยู่บนแถบตัวนำจะเคลื่อนที่ผ่านอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำ และเคลื่อนที่กระจายไปยังผิวแผ่นฟิล์มบางออกไซด์โปร่งใส (Transparent conducting oxide; TCO) ออกสู่วงจรภายนอกแล้วเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดอิเล็กโทรด (Counter electrode)

โมเลกุลสีย้อมที่อยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ที่ระดับสถานะพื้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $I^-$  เป็น  $I_3^-$



ในขณะเดียวกันสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกออกซิไดซ์หรือไตรไอโอด์ไอออน ( $I_3^-$ ) จะไปรับอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดอิเล็กโทรดกลายเป็นไอโอด์ไอออน ( $I^-$ ) [5]



#### 1.5.4 เคมีเชิงคำนวณ (Computational chemistry)

เคมีเชิงคำนวณถูกนำมาใช้ในการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลโดยอาศัยหลักการทางคณิตศาสตร์ และฟิสิกส์ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics, QM) และ กลศาสตร์โมเลกุล (Molecular mechanics, MM) ซึ่งปัจจุบันการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลได้นำวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม (Quantum chemical) มาศึกษาสมบัติต่างๆของโมเลกุล ทั้งสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติทางสเปกโทรสโกปี พลังงาน และกลไกการเกิดปฏิกิริยา เพื่ออธิบายการเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ รวมทั้งใช้ในการทำนายสมบัติและออกแบบโครงสร้างโมเลกุลตามวัตถุประสงค์ได้ [6,7]



วิธีการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมสามารถแบ่งออกเป็น semi-empirical, ab initio และทฤษฎี DFT

#### 1.5.4.1 วิธี semi-empirical

เนื่องจากวิธี ab initio มีต้นทุนในการคำนวณที่สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการคำนวณอินทิกรัล ในวิธี semi-empirical คำนวณหาค่าอินทิกรัลโดยใช้ข้อมูลและพารามิเตอร์ (Parameters) ต่างๆจากการทดลอง แทน ทำให้การคำนวณมีความซับซ้อนลดลง ส่งผลให้การคำนวณใช้ระยะเวลาสั้น วิธีการคำนวณแบบ Semi-empirical เช่น AM1, PM3, CNDO และ MNDO ใช้ในการทำนายสมบัติ เช่น สมบัติทางโครงสร้าง เอนทัลปีของการเกิด (Enthalpy of formation) พลังงานไอออไนเซชัน สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity) เป็นต้น เหมาะกับระบบที่มีขนาดใหญ่ [6,7]

#### 1.5.4.2 วิธีแอบอินิซิโอ (ab initio)

เป็นวิธีการคำนวณโดยแก้สมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) ของระบบโมเลกุล ได้มาจากหลักการทางทฤษฎีและฟิสิกส์คำนวณหาค่าอินทิกรัลโดยใช้ข้อมูลจากการทดลอง ทำให้ต้องคำนวณค่าอินทิกรัลในเทอมของการผลึกกันระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัว การคำนวณด้วยวิธีนี้ใช้เวลาคำนวณนานกว่าวิธี semi-empirical ระเบียบวิธีแอบอินิซิโอประกอบด้วยวิธี Hartree-Fock (HF) และวิธีที่คำนึงถึงสหสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละคู่ (Electron correlation) เช่น MP2 และ CCSD สามารถใช้ในการคำนวณหาสมบัติต่างๆ เช่น โครงสร้างที่เสถียร พลังงาน ความถี่การสั่น สมบัติทางสเปกโทรสโกปี พลังงานไอออไนเซชัน สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน และไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) เป็นต้น [7]

วิธี Hartree-Fock เป็นวิธีการประมาณค่าอิเล็กตรอนเดี่ยวในระบบหลายอนุภาค โดยโมเลกุลจะถูกแยกเป็นแฮมิลโตเนียน (Hamiltonian) ของอิเล็กตรอนแต่ละตัว ค่าฟังก์ชันคลื่นของระบบที่มีหลายอิเล็กตรอนเขียนในรูปแบบฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวดังสมการ

$$\psi(1,2, \dots, n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_n(n) \quad (1.1)$$

เมื่อ  $\psi(1,2, \dots, n)$  คือ ฟังก์ชันของพิกัด (Coordinate) ของอิเล็กตรอนทั้งหมดในอะตอม

$\phi_i(k)$  คือ ฟังก์ชันของพิกัดของอิเล็กตรอนตัวที่ k (k = 1, ..., k) ใน spin-orbital ที่ i (i = 1, ..., N)

อย่างไรก็ตามการอธิบายฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอนด้วยสมการ 1.1 ไม่สามารถทำได้ เนื่องจากไม่เป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) ที่ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนควรเป็นแบบ antisymmetric คือ ต้องไม่มีเฟอร์มิออนที่เทียบเท่ากันสองตัวใดๆอยู่ในสถานะควอนตัมเดียวกันในเวลาเดียวกัน แต่จากฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวในสมการข้างต้นสามารถสร้างฟังก์ชันคลื่นของหลายอิเล็กตรอนแบบ antisymmetric ได้ด้วยดีเทอร์มิแนนต์ Slater [8] ดังสมการ

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle$$

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

เมื่อ  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  คือ การ normalization ของฟังก์ชัน  $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$   
 $\vec{x}_N$  คือ spatial-spin coordinate  $(\vec{r}, \omega)$

พลังงานรวม Hartree-Fock หรือ  $E_{HF}$  ของระบบ N อิเล็กตรอนสามารถเขียนประเมินในรูปอินทิกรัลได้ดังนี้

$$E_{HF} = \sum_a^N (a | \hat{h}_1 | a) + \sum_{a,b}^N (aa|bb) - (ab|ba) \quad (1.3)$$

เมื่อ  $a$  และ  $b$  คือ spin-orbital  
 $\hat{h}$  คือ ตัวดำเนินการ  $\omega$ re-Hamiltonian

$$(a | \hat{h}_1 | a) = \int dr \phi_a^*(\vec{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{R-\vec{r}} \right] \phi_a(r) \quad (1.4)$$

$$(ab|ba) = \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) (\vec{r}_{12})^{-1} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.5)$$

#### 1.5.4.3 วิธีทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอาศัยแนวคิดของทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) และสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) เป็นวิธีที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของโมเลกุล โดยคำนวณพลังงานของระบบจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนการคำนวณหาฟังก์ชันคลื่นของแต่ละอิเล็กตรอน สามารถใช้คำนวณหาพลังงานของออร์บิทัลได้

ทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น มี 2 ทฤษฎีบทดังนี้

ทฤษฎีบทที่ 1 กล่าวว่า “พลังงานที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลเฉพาะของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน” กล่าวคือมีเพียงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงค่าเดียวเท่านั้นที่จะทำให้ได้พลังงานที่สถานะพื้น ดังสมการ

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (1.6)$$

ทฤษฎีบทที่ 2 กล่าวว่า “ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทำให้ระบบมีพลังงานต่ำที่สุด ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นเป็นความหนาแน่นที่แท้จริง”

$$E_0 = E [n_0(\vec{r})] \leq E [n(\vec{r})] \quad (1.7)$$

ต่อมาโคห์นและชามได้อาศัยทฤษฎีบทของโฮเซนแบร์ก-โคห์นในการหาพลังงานรวมของระบบ  $E[n(\vec{r})]$  โดยพจน์ที่ได้จะเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน  $n(\vec{r})$  ดังสมการ

$$E [n(\vec{r})] = T_S [n(\vec{r})] + U [n(\vec{r})] + E_{XC} [n(\vec{r})] \quad (1.8)$$

เมื่อ  $T_S [n(\vec{r})]$  คือ พลังงานจลน์ของระบบที่ไม่มีอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างกันในระบบ  
 $U [n(\vec{r})]$  คือ พลังงานศักย์ซึ่งเป็นพลังงานศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในระบบรวมไปถึงพลังงานศักย์จากภายนอก

$E_{XC} [n(\vec{r})]$  คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (Exchange-correction) ของอิเล็กตรอนในระบบ

จากนั้นใช้หลักการแปรผกผัน (Variable potential) ในการแก้สมการ ทำให้ได้เป็นสมการโคห์น-ชาม ซึ่งมีรูปแบบที่คล้ายกับสมการชโรดิงเจอร์

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.9)$$

เมื่อ  $\psi_i(\vec{r})$  คือ โคห์น-ชามออบิทัลของอิเล็กตรอนตัวที่  $i$  และ  $V_{eff}$   
 $V_{eff}(\vec{r})$  คือ ศักย์ยังผล (Effective potential) โดยศักย์ยังผลเขียนได้ดังนี้

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(n) + V_{xc}(n) \quad (1.10)$$

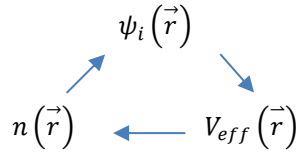
เมื่อ  $V_{ext}(\vec{r})$  คือ ศักย์ภายนอกเนื่องมาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส  
 $V_H(n)$  คือ ศักย์ฮาทรี (Hartree potential) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน

$V_{xc}(n)$  คือ ศักย์แลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนในระบบ  
 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถหาได้ดังสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.11)$$

จากสมการจะเห็นว่า การแก้สมการโคห์น-ชามจำเป็นต้องทราบค่าของศักย์ยังผล  $V_{eff}(\vec{r})$  โดยสามารถคำนวณศักย์ยังผลจากสมการก่อนหน้า ซึ่งจำเป็นต้องทราบค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอน  $n(\vec{r})$  ซึ่งการ

คำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนจำเป็นต้องทราบค่าโคห์น-ชามออร์บิทัล  $\psi_i(\vec{r})$  จากสมการก่อนหน้าสามารถแสดงความสัมพันธ์ของทั้งสามค่าได้ดังรูป



### รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ยังผล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และโคห์น-ชามออร์บิทัล

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวใช้วิธีการคำนวณ self-consistent เริ่มจากการเดาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนออกมาเพื่อทำการคำนวณหาศักย์ยังผล จากนั้นนำค่าศักย์ยังผลที่ได้มาคำนวณหาโคห์น-ชามออร์บิทัล และคำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ ทำการคำนวณซ้ำจนกระทั่งค่าที่ได้จะมีการลู่เข้า และหาค่าพลังงานรวมโดยนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ได้จากการคำนวณแบบ self-consistent ตามรูปที่ 3 มาแทนค่า โดยพจน์ของ  $T_s[n(\vec{r})]$  และ  $U[n(\vec{r})]$  สามารถเขียนกระจายได้ดังนี้

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (1.12)$$

$$U[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (1.13)$$

สำหรับพจน์  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  หรือ  $E_{xc}[\rho]$  ไม่มีรูปแบบที่แน่นอนขึ้นกับวิธีการประมาณค่าของระบบหลายอนุภาค [6]

### ฟังก์ชันการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (Exchange-Correlation Functionals)

พลังงานการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (Exchange-Correlation Energy) หรือ  $E_{xc}[\rho]$  สามารถหาได้จากฟังก์ชันการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ ดังต่อไปนี้

#### - Local-density approximation (LDA) functional

Local-density approximation (LDA) เป็นการแบ่งบริเวณเล็กๆเพื่อประมาณว่าบริเวณเล็กๆนี้จะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสม่ำเสมอ และประมาณค่าพลังงานการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์สามารถหาได้ดังสมการ

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{unif}[\rho_\alpha(r); \rho_\beta(r)] \rho(r) dr \quad (1.14)$$

เมื่อ  $\rho(r)$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

$\varepsilon_{xc}^{unif}$  คือ พลังงานการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ของแต่ละอิเล็กตรอน

$$\varepsilon_{XC}^{unif}[\rho] = -C_X \rho^{\frac{4}{3}}(r) \quad (1.15)$$

เมื่อ  $C_X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$

- Generalised gradient approximation (GGA) functional

Generalised gradient approximation (GGA) ในทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) สามารถหาพลังงานการแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho_\alpha(r), |\nabla\rho_\alpha(r)|; \rho_\beta(r), |\nabla\rho_\beta(r)|] dr \quad (1.16)$$

เมื่อ  $\nabla\rho$  คือ เกรเดียนท์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน

- Hybrid functional

หาพลังงานสหสัมพันธ์การแลกเปลี่ยนจากการรวม non-local Hartree-Fock exchange กับ local/semi-local GGA exchange [9] ได้ดังสมการ

$$E_{XC}^{hybrid} = E_{XC}^{DFT} + \alpha(E_X^{HFX} - E_X^{DFT}) \quad (1.17)$$

เมื่อ  $E_X^{HFX}$  คือ การแลกเปลี่ยน Hartree-Fock (Hartree-Fock exchange)

$\alpha$  คือ fixed fraction ของ exact exchange

- range-separated coulomb potential

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (1.18)$$

เมื่อ  $\operatorname{erf}$  คือ standard error function

$r_{12}$  คือ ระยะระหว่างอิเล็กตรอน

$\omega$  คือ พารามิเตอร์ range-separated ในหน่วย  $\text{bohr}^{-1}$

$\alpha$  คือ fraction ของ exact exchange

$\alpha + \beta$  คือ fraction ของ HF exchange สำหรับ long-range

จากสมการ 1.21 พจน์แรก คือ short-range วิธี DFT และพจน์ที่สอง คือ long-range วิธี fixed fraction of Hartree-Fock (HFT) โดยที่  $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  และ  $0 \leq \beta \leq 1$

### เบสิสเซต (Basis set)

เบสิสเซต คือ เซตของฟังก์ชันนำมาใช้อธิบายออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular orbital) [10]

$$\phi = N \exp(-\alpha r) \quad (1.19)$$

เมื่อ  $\phi$  คือ เบสิสเซต

$\alpha$  คือ exponent ออร์บิทัล

$r$  คือ โคออดิเนตของอิเล็กตรอน

โดยเบสิสฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณเคมีเชิงควอนตัมมี 2 ประเภท ดังนี้

- **Slater-type orbitals (STOs)**

ออร์บิทัลประเภท Slater (STO) เป็นฟังก์ชันที่เลียนแบบผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์ของอะตอมไฮโดรเจนเขียนได้ดังนี้

$$\phi^{STO} = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\zeta r) \quad (1.20)$$

เมื่อ  $\zeta$  คือ exponent

อย่างไรก็ตามการประเมินค่าหาอินทิกรัลของ STO ใช้เวลาคำนวณนานมาก

- **Gaussian type orbitals (GTO)**

Gaussian type orbitals (GTO) หรือ Gaussian type functions (GTF) ใช้คำนวณประเมินค่าฟังก์ชันของระบบหลายอะตอมจากแนวคิดของ Boys และ McWeeny ในปี 1950 [7,11] ดั่งสมการ

$$\phi^{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha r^2) \quad (1.21)$$

**Minimal basis sets**

เบสิสเซตที่ประกอบด้วยเบสิสฟังก์ชันจำนวนน้อยที่สุดที่จำเป็นของแต่ละอะตอม โดยใช้หนึ่ง STO แทนหนึ่งออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ในการคำนวณ STO จะแทนด้วย n GTO เป็น STO-nG ตัวอย่างเช่น STO-3G, STO-4G และ STO-6G เป็นต้น [12]

**Split valence basis sets**

ใช้ GTO แทนออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ 1 ฟังก์ชันต่อ 1 ออร์บิทัล แต่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence) จะใช้มากกว่า 1 ฟังก์ชัน เช่น 3-21G, 4-31G และ 6-31G ใช้ 2 ฟังก์ชันแทนออร์บิทัลในวาเลนซ์ เรียกว่า double-zeta basis set และ 6-311G ใช้ 3 ฟังก์ชันแทนออร์บิทัลในชั้นวาเลนซ์ เรียกว่า triple-zeta basis set [10]

**Polarized basis sets**

เนื่องจาก Split valence basis set สามารถทำให้ออร์บิทัลเปลี่ยนขนาดได้ แต่ไม่มีเปลี่ยนแปลงรูปร่างของออร์บิทัล Polarized basis sets จึงลดข้อจำกัดดังกล่าวโดยมีการพิจารณาเพิ่มฟังก์ชันที่มีโมเมนตัมเชิงมุมสูงกว่าโมเมนตัมเชิงมุมของชั้นวาเลนซ์ เช่น ในชั้นวาเลนซ์ของ C คือ p ออร์บิทัล ฟังก์ชันโพลาริซที่ใช้คือ d orbital ซึ่งแสดงได้ด้วย 6-31G(d) หรือ 6-31G\* [13]

### Diffuse functions

เป็นฟังก์ชันที่ค่า exponent สูงของฟังก์ชัน s- และ p- สำคัญในระบบที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไกลจากนิวเคลียส เช่น โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว เป็นแอนไอออน แสดงด้วยสัญลักษณ์ + ดัง 6-31+G(d,p) [7]

การประเมินค่าด้วยเบสิสเซตขนาดใหญ่จะใช้อธิบายออร์บิทัลในระบบได้แม่นยำเนื่องจากลดข้อจำกัดของตำแหน่งอิเล็กตรอนในพื้นที่ว่าง แต่จะใช้ระยะเวลาในการคำนวณนาน จึงควรเลือกใช้เบสิสเซตที่เหมาะสมกับโมเลกุลที่ศึกษาเพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง

#### 1.5.4.4 วิธีทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นขึ้นกับเวลา (Time-dependent Density Functional Theory, TDDFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นขึ้นกับเวลา (TDDFT) เป็นทฤษฎีทางควอนตัมเชิงกลเพื่อตรวจสอบคุณสมบัติและพลวัตของระบบต่างๆ เมื่อมีศักย์ขึ้นกับเวลา เช่น สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก ที่ส่งผลต่อโมเลกุล ทฤษฎี TDDFT เป็นส่วนขยายของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) และอาศัยหลัก time-dependent perturbation theory ใช้ในการคำนวณหาพลังงานกระตุ้น (Excitation energy), oscillator strengths และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงได้

#### 1.5.5 พลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy)

พลังงานกระตุ้นถ่ายโอนประจุสามารถหาได้จากสมการ

$$E^{CT} = IP(D) - EA(A) - \frac{1}{R} \quad (1.22)$$

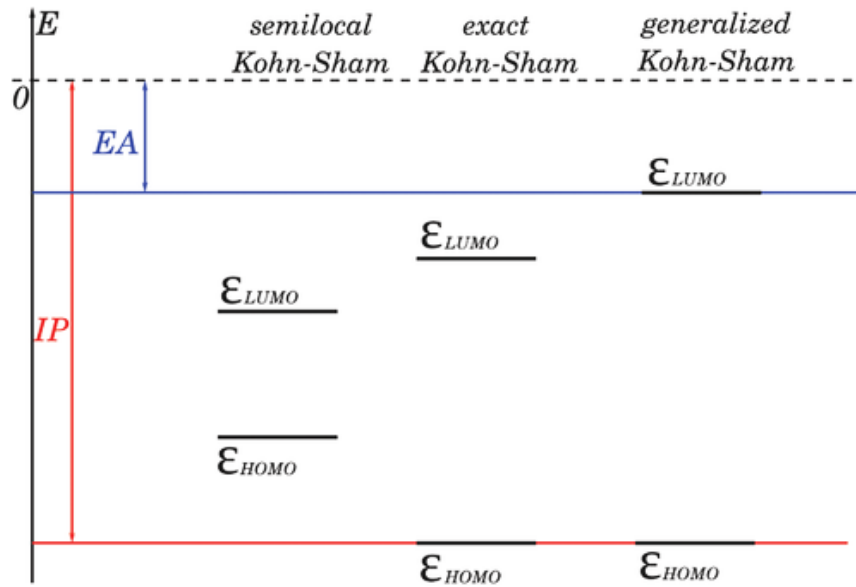
เมื่อ  $E^{CT}$  คือ พลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ

$IP$  คือ พลังงานไอออไนเซชัน (ionization potential) เป็นพลังงานที่น้อยที่สุดในการดึงอิเล็กตรอนวงนอกสุดจากอะตอมหรือโมเลกุลเกิดเป็นไอออนในสถานะแก๊ส

$EA$  คือ สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity) เป็นพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อโมเลกุลรับอิเล็กตรอนเกิดเป็นไอออนในสถานะแก๊ส

$\frac{1}{R}$  คือ เทอมของแรงดึงดูดของคูโลมบ์

จากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของโคห์น-ฮาม (KS-DFT) ที่ใช้ในการแก้ปัญหาในระดับสถานะพื้น ไม่ได้ให้ผลการคำนวณอย่างถูกต้องเมื่อใช้กับสถานะกระตุ้น ซึ่งในปัจจุบันมีการนำทฤษฎี TDDFT มาใช้ในการคำนวณหาพลังงานกระตุ้นแบบ single โดยทฤษฎี TDDFT ยังพบปัญหาในการอธิบายพลังงานกระตุ้นซึ่งได้ค่าต่ำกว่าค่าที่ควรเป็น และประเมินค่าเทอมของแรงดึงดูดของคูโลมบ์ภายในโมเลกุลผิดพลาดเมื่อมีระยะห่างมากขึ้น



รูปที่ 1.4 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานไอออไนเซชัน (IP), สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (EA) และ frontier orbital eigenvalues ตามทฤษฎี DFT ที่ระดับต่างๆ [14]

จากสมการ 1.20 จะเห็นได้ว่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุลดลง เมื่อ  $R$  เพิ่มขึ้น และมีความสัมพันธ์แบบ  $1/R$  decay

จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการศึกษาการถ่ายโอนประจุของโมเลกุลในระดับสถานะพื้นด้วยระเบียบวิธี DFT โดยประเมินจากค่าพลังงาน HOMO และ พลังงาน LUMO ของโคห์น-ชามออร์บิทัลที่ระดับสถานะ สามารถช่วยลดความผิดพลาดในการประมาณค่าไอออไนเซชัน และค่าสัมพรรคภาพได้ จากงานวิจัยก่อนหน้า [15] พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ประมาณค่าด้วยพลังงานออร์บิทัลของระบบ  $N$  อิเล็กตรอนได้ซึ่งมีความแตกต่างจากระบบ  $N-1$  อิเล็กตรอน จึงนำมาใช้ในการอธิบายพลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ โดยพลังงานออร์บิทัลสามารถนำไปประมาณค่าเป็นพลังงานอนุภาคเสมือน (Quasiparticle energy) ในและอธิบายการหาค่าพลังงานการกระตุ้นของระบบ  $N-1$  อิเล็กตรอน [3],[15] และนำมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาปัญหาการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ

$$\epsilon_m(N) \approx \omega_m^+(N) = E_m(N+1) - E_0(N) \quad (1.23)$$

$$\epsilon_n(N) \approx \omega_n^-(N) = E_0(N) - E_n(N-1) \quad (1.24)$$

เมื่อ  $\epsilon_m(N)$  คือ virtual orbital energy หรือค่าสัมพรรคภาพ (Electron affinity) อิเล็กตรอนในระบบ  $N$  อิเล็กตรอน

$\epsilon_n(N)$  คือ occupied orbital energy หรือค่าไอออไนเซชัน (Ionization energy) ในระบบ  $N$  อิเล็กตรอน

$\omega_m^+$  คือ พลังงาน quasiparticle



- $\omega_m^+$  คือ พลังงาน quasihole  
 $E_m$  คือ พลังงานของสถานะกระตุ้นที่ m  
 $E_0$  คือ พลังงานของสถานะพื้น

ค่าพลังงานการกระตุ้นจึงสามารถหาได้ดังสมการ

$$\begin{aligned}\Delta E_m(N) &= E_m(N) - E_0(N) \\ &= [E_m(N) - E_0(N-1)] - [E_0(N) - E_0(N-1)] \\ &= \omega_m^+(N-1) - \omega_{min}^+(N-1)\end{aligned}$$

$$\Delta E_m(N) \approx \omega_m^+(N-1) - \omega_{min}^+(N-1) \quad (1.25)$$

ในระบบ N-1 อิเล็กตรอน สามารถหาค่าพลังงานได้ดังนี้

$$E^{singlet}(N) = 2E_{\uparrow\downarrow}(N) - E_{\uparrow\uparrow}(N) \quad (1.26)$$

$$\Delta E_m^{singlet}(N) \approx [2\varepsilon_m^\beta(N)\varepsilon_m^\alpha(N-1)] - \varepsilon_{LUMO}^\beta(N-1) \quad (1.27)$$

$$\Delta E_{CT}(N-1) = [2\varepsilon_{LUMO}^\beta(N) - \varepsilon_{LUMO}^\alpha(N)] - \varepsilon_{HOMO}(N) \quad (1.28)$$

เมื่อ  $E^{singlet}$  คือ พลังงานในสถานการณ์กระตุ้นแบบซิงเกรต

$\varepsilon_m$  คือ พลังงานของออร์บิทัลที่ชั้น m โดยที่  $\alpha$  และ  $\beta$  แสดงถึงอิเล็กตรอนตัวที่  $\alpha$  หรือ  $\beta$  ในออร์บิทัล

ผู้วิจัยศึกษาการถ่ายโอนประจุของโมเลกุลในระดับสถานะพื้นด้วยระเบียบวิธี DFT โดยประเมินจากค่าพลังงานออร์บิทัลที่ระดับสถานะพื้น (KS orbital energy) ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน

ในระบบ N อิเล็กตรอนการทรานสิชันจากระดับชั้นพลังงานรองจากระดับพลังงานสูงที่สุดที่ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ หรือ HOMO-1 ไปยัง LUMO พลังงานกระตุ้นสามารถประเมินได้จาก

$$\Delta E_{CT} = \varepsilon_{LUMO}(N) - [2\varepsilon_{HOMO-1}^\beta(N) - \varepsilon_{HOMO-1}^\alpha(N)] \quad (1.29)$$

ซึ่งหากเปรียบเทียบเป็นระบบ N+1 อิเล็กตรอนจะได้

$$\Delta E_{CT} = \varepsilon_{HOMO}(N+1) - [2\varepsilon_{HOMO-2}^\beta(N+1) - \varepsilon_{HOMO-2}^\alpha(N+1)] \quad (1.30)$$

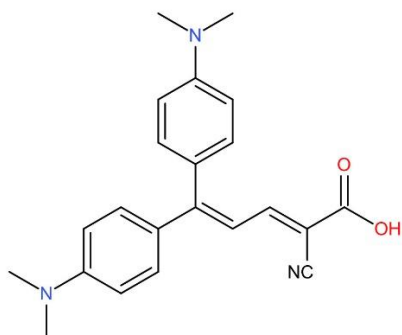
และอิเล็กตรอนการทรานสิชันจาก HOMO ไปยัง LUMO ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน พลังงานกระตุ้นจะประเมินได้จาก

$$\Delta E_{CT} = \varepsilon_{HOMO}(N + 1) - \left[ 2\varepsilon_{HOMO-1}^{\beta}(N + 1) - \varepsilon_{HOMO-1}^{\alpha}(N + 1) \right] \quad (1.31)$$

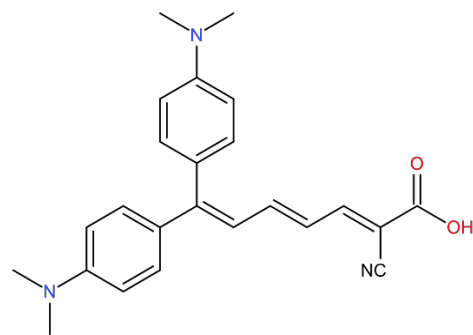
เนื่องจากตามทฤษฎีพลังงาน LUMO จะมีความคลาดเคลื่อนสูงกว่า ผู้วิจัยจึงเลือกคำนวณจากระบบ N+1 อิเล็กตรอนแทน

## 1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Asmaa B., El-Meligy และคณะ (2018) [1] ได้ทำการศึกษาผลของ  $\pi$ -linker ต่อสมบัติเชิงแสงของ สารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline จำนวน 9 โครงสร้างที่มีการปรับเปลี่ยน  $\pi$ -linker ด้วยวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัล B3LPY และ 6-31G(d,p) เป็นเบสิสเซต และศึกษาช่วงการดูดกลืนแสงของสารสีย้อม ด้วยวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัล B3LPY และ 6-31G(d,p) เป็นเบสิสเซตในสารละลายอะซิโตนไตรรล์เพื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณกับผลจากการทดลองที่ใช้อะซิโตนไตรรล์เป็นสารละลาย ทำให้ทราบได้ว่าโครงสร้าง สารสีย้อมใดเหมาะสมนำมาผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม จากผลการศึกษาพบว่าการศึกษาสมบัติเชิงแสง ของสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline สามารถศึกษาวิธี DFT และทฤษฎี TDDFT ได้เมื่อเทียบนำ ค่าพลังงานการกระตุ้นที่คำนวณได้เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้าพบว่า สารสีย้อมกลุ่ม NKX-2554 หรือ P1 และสารสีย้อม NKX-2569 หรือสาร P2 มีค่าใกล้เคียงกัน โดยจากการทดลอง P1 มีค่า พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุเท่ากับ 2.67 eV และ P2 มีค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ เท่ากับ 2.47 eV [16] ค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT มีค่า 2.64 eV และ 2.42 eV ตามลำดับ [1] ซึ่งมีค่าต่ำกว่าการทดลอง 0.03 eV และ 0.05 eV ตามลำดับ



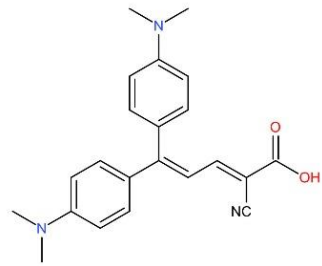
รูปที่ 1.5 โครงสร้างโมเลกุล NKX-2554 (P1)



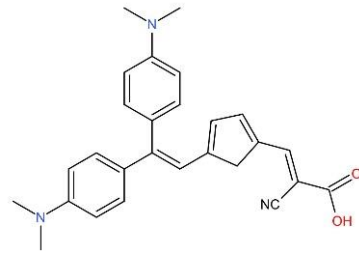
รูปที่ 1.6 โครงสร้างโมเลกุล NKX-2569 (P2)

Yucai Mei และคณะ (2019) [3] ได้ศึกษาระเบียบวิธี DFT ที่เป็นการคำนวณพลังงานกระตุ้นในการถ่ายเทประจุ ซึ่งให้ผลแม่นยำและต้นทุนการคำนวณต่ำ โดยจากการศึกษาพบว่าการคำนวณพลังงานกระตุ้นในการถ่ายเทประจุด้วยระเบียบวิธี DFT ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการคำนวณพลังงานกระตุ้นในการถ่ายเทประจุด้วยระเบียบวิธี DFT มีต้นทุนการคำนวณต่ำกว่า เนื่องคำนวณในระดับสถานะพื้น จากผลการทดลองพบว่าการหาค่าพลังงานกระตุ้นการถ่ายโอนประจุของระบบ N อิเล็กตรอน จากการคำนวณพลังงานโคห์น-ชามออร์บิทัลระบบ N-1 อิเล็กตรอนที่สถานะพื้น วิธีนี้เป็นวิธีที่มีต้นทุนต่ำเนื่องจากคำนวณเพียงที่ระดับสถานะพื้นและมีแนวโน้มที่ดีในการใช้อธิบายปัญหาการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุที่คำนวณจาก TDDFT

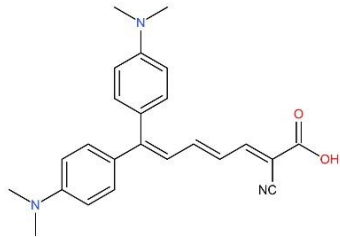
ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาการถ่ายโอนประจุของโมเลกุลโดยประเมินจากค่าพลังงานออร์บิทัลที่ระดับสถานะพื้นในระบบ N+1 อิเล็กตรอน จุดมุ่งหมายเพื่อให้ได้ระเบียบวิธีการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารสี้อมที่มีต้นทุนต่ำ ถูกต้องแม่นยำ และใช้ระยะเวลาไม่นาน ทำให้สามารถทำนายได้ว่าโครงสร้างของสารใดมีสมบัติเชิงแสงเหมาะสมนำไปใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี้อม โดยศึกษาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากโครงสร้างสารสี้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline จำนวน 9 โครงสร้างที่ทำการปรับเปลี่ยน conjugate  $\pi$ -linker โดยที่ศึกษาผลของความยาวของ  $\pi$ - conjugation และผลของ cyclic linker ดังงานวิจัยก่อนหน้า [1] ดังรูปที่ 1.7 เพื่อใช้เป็นระเบียบวิธีอ้างอิงเปรียบเทียบผลการทดลอง



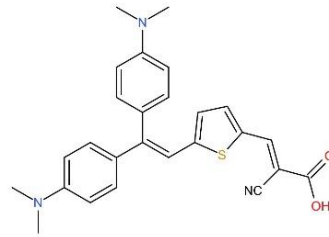
P1



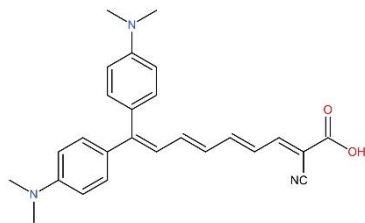
AC



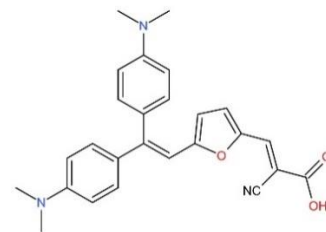
P2



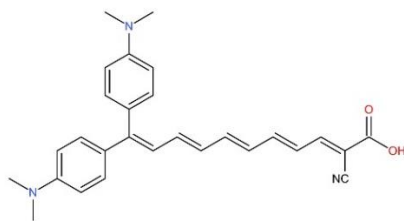
AS



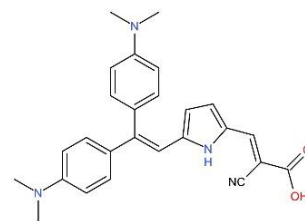
P3



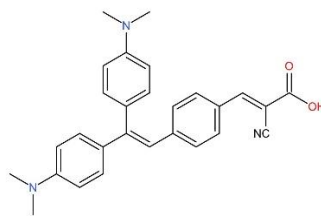
AO



P4



AN



AB

รูปที่ 1.7 โครงสร้างโมเลกุลของสารสีย้อมที่ศึกษา

## บทที่ 2 วิธีดำเนินงาน

### 2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์

2.1.1 คอมพิวเตอร์ส่วนตัว

2.1.2 คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (Server) ของ Center of Excellent in Computational Chemistry (CECC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 2.2 ซอฟต์แวร์และโปรแกรมที่ใช้ในงานวิจัย

2.2.1 Gaussian09 software

ซอฟต์แวร์สำหรับการคำนวณทางเคมีเชิงควอนตัม ด้วยทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม เพื่อศึกษาสมบัติทางพลังงาน ข้อมูลสเปกโทรสโกปี และการคำนวณขั้นสูงอื่นๆ ของโมเลกุล

2.2.2 GaussView

โปรแกรมสร้างและปรับแต่งแบบจำลองโมเลกุล ตั้งค่าวิธีการคำนวณ ระบุพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องเพื่อคำนวณผ่านคอมพิวเตอร์แม่ข่าย สามารถแสดงผลการคำนวณเกาส์เซียนในรูปแบบกราฟิกได้ ทั้งโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสม ออร์บิทัลระดับโมเลกุล ประจุ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน สเปกตรัม ภาพเคลื่อนไหวของโหมดปกติที่สอดคล้องกับความถี่การสั่น เป็นต้น

2.2.3 GaussSum

โปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์ไฟล์ที่ได้จากการคำนวณเกาส์เซียน ดึงข้อมูลและคำนวณข้อมูลอื่นๆ รวมทั้งแสดงผลต่างๆ เช่น โครงสร้างที่เสถียร สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงที่ตามองเห็น (UV-Vis spectrum) อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) รามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ระดับออร์บิทัลของโมเลกุล (Molecular orbital level) และ molecular orbital contributions เป็นต้น

2.2.4 Mobaxterm

โปรแกรมควบคุมคอมพิวเตอร์ระยะไกลสำหรับระบบปฏิบัติการ Microsoft Window สามารถส่งและรับไฟล์ รวมทั้งส่งงานระหว่างคอมพิวเตอร์ส่วนตัวและคอมพิวเตอร์แม่ข่าย

2.2.5 Editplus

โปรแกรมแก้ไขข้อความ (Text editor) ใช้ในการเขียนและแก้ไขสคริปต์ต่างๆ HTML, PHP, ASP, JAVA เป็นต้น สำหรับระบบปฏิบัติการ Microsoft Window

### 2.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

2.3.1 ติดตั้งโปรแกรมที่ใช้สร้างแบบจำลองโมเลกุลและโปรแกรมที่เกี่ยวข้องลงในคอมพิวเตอร์ส่วนตัว

- 2.3.2 เตรียมโครงสร้างสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline ที่ต้องการศึกษาสำหรับเป็น input ไฟล์ที่ใช้ในการคำนวณ
- 2.3.2.1 สร้างโครงสร้างสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline ด้วยโปรแกรม GaussView
- 2.3.2.2 กำหนดระเบียบวิธีการคำนวณที่ใช้ในการศึกษา
- 2.3.2.3 นำ input ไฟล์ของแต่ละโครงสร้างไปคำนวณผ่าน Gaussian09 software
- 2.3.3 การคำนวณ
- 2.3.3.1 นำโครงสร้างไปคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียร (Geometry optimization) ด้วยระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎี ฟังก์ชันัล B3LYP เบสิสเซต 6-31G(d,p)
- การคำนวณ geometry optimization เป็นการคำนวณเพื่อหาโครงสร้างของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำที่สุด โดยการหาฟังก์ชันคลื่นและหาพลังงานของโครงสร้างจากการตั้งข้อมูลโครงสร้างโมเลกุลมาคำนวณ [17]
- 2.3.3.2 นำโครงสร้างที่ได้ไปคำนวณหาพลังงานการกระตุ้นด้วยวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันัล B3LYP เบสิสเซต 6-31G(d,p) เพื่อหาความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสารสีย้อมเพื่อนำผลการคำนวณมาเปรียบเทียบกับวิธีที่ศึกษา
- 2.3.3.3 นำโครงสร้างที่ผ่านการคำนวณ geometry optimization แล้ว มาศึกษาด้วยระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน ที่ระดับสถานะพื้น โดยปรับเปลี่ยนฟังก์ชันัลจำนวน 4 ฟังก์ชันัล ดังนี้ B3LYP, CAM-B3LYP, LC-wPBE หรือ BHandHLPY และปรับเปลี่ยนเบสิสเซตจำนวน 5 เบสิสเซต ดังนี้ 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p) หรือ 6-311+G(d,p)
- 2.3.3.5 นำค่าพลังงานออร์บิทัลที่ได้มาประเมินหาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ และหาความยาวคลื่นการดูดกลืนแสง
- 2.3.4 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผล

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 3.1 การคำนวณค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy) ด้วยระเบียบวิธี TDDFT หรือวิธีอ้างอิงในสารละลายอะซิโตไนโตรล์

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าเปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer excitation energy) จากการทดลอง และวิธี TDDFT ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์

สาร	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคาดเคลื่อน (Error)
	การทดลอง	TDDFT <sup>1</sup>	
P1	2.67	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.52	0.15
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.64	0.03
P2	2.47	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.28	0.19
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.42	0.05
P3	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.07	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.30	-
P4	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 1.90	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.22	-
AC	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.04	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.34	-
AS	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.08	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.32	-
AO	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.18	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.41	-
AN	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.30	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.59	-
AB	-	$S_0 \rightarrow S_1$ 2.07	-
		$S_0 \rightarrow S_2$ 2.33	-

<sup>1</sup> วิธีการคำนวณ TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์ เมื่อ  $S_0$  คือ สถานะพื้น,  $S_1$  คือ สถานะกระตุ้นแรก และ  $S_2$  คือ สถานะกระตุ้นที่สอง

จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT ให้ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ 2 ค่า คือ พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจาก  $S_0$  ไปยัง  $S_1$  และพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจาก  $S_0$  ไปยัง

$S_2$  เมื่อนำค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุที่คำนวณได้มาเทียบกับค่าจากผลการทดลองของสารสีย้อม P1 และ P2 พบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากจาก  $S_0$  ไปยัง  $S_2$  มีค่าคลาดเคลื่อนจากค่าจากการทดลอง 0.03 และ 0.05 ตามลำดับ ซึ่งคลาดเคลื่อนน้อยกว่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากจาก  $S_0$  ไปยัง  $S_1$  ดังตารางที่ 3.1 แสดงว่าสามารถหาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุด้วยระเบียบวิธี TDDFT จาก  $S_0$  ไปยัง  $S_2$  ได้และนำไปใช้เปรียบเทียบพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากวิธี DFT ที่ศึกษาต่อไป

ตารางที่ 3.2 ค่าพลังงานการกระตุ้น (Excitation energy), ค่า oscillator strengths ( $f$ ), ประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวเชิงแสง (LHE) และค่า transition assignment ของโมเลกุลสีย้อม B3LYP/6-31G(d,p) โดยใช้ conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) ในสารละลายอะซิโตนไตรรล์

สาร	excited state	$\Delta E_{ex}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$f$	LHE	transition assignment	
						Major contributions	Minor contributions
P1	$S_0 \rightarrow S_2$	2.64	470	0.8138	0.8465	H-1 $\rightarrow$ L (40%)	H $\rightarrow$ L (61%)
P2	$S_0 \rightarrow S_2$	2.42	511	0.6195	0.7598	H-1 $\rightarrow$ L (85%)	H $\rightarrow$ L (15%)
P3	$S_0 \rightarrow S_2$	2.30	539	0.4136	0.6142	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H-1 $\rightarrow$ L (4%)
P4	$S_0 \rightarrow S_2$	2.22	558	0.2949	0.4929	H-1 $\rightarrow$ L (98%)	-
AC	$S_0 \rightarrow S_2$	2.34	529	0.3023	0.5015	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (3%)
AS	$S_0 \rightarrow S_2$	2.32	535	0.2953	0.4934	H-1 $\rightarrow$ L (95%)	H $\rightarrow$ L (4%)
AO	$S_0 \rightarrow S_2$	2.41	514	0.2304	0.4117	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (3%)
AN	$S_0 \rightarrow S_2$	2.59	479	0.2041	0.3750	H-1 $\rightarrow$ L (98%)	-
AB	$S_0 \rightarrow S_2$	2.33	531	0.2441	0.4300	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (4%)

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของออร์บิทัลทรอน (Transition assignment) ของสารสีย้อมด้วยวิธี TDDFT ดังตารางที่ 2 พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากสถานะ  $S_0$  ไปยัง  $S_2$  ที่ให้ค่าใกล้เคียงกับค่าจากการทดลอง จะเห็นได้ว่าสารสีย้อมทุกโมเลกุลเกิดการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากสถานะ  $S_0$  ไปยัง  $S_2$  โดยการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานหลัก (Major contributions) เกิดจากระดับชั้นพลังงานรองจากระดับพลังงานสูงที่สุดที่มีออร์บิทัลทรอนบรรจุอยู่หรือ HOMO-1 (H-1) ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO (L) ซึ่งสารสีย้อมมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การเกิดมาก และการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานรอง (Minor contributions) เกิดจากระดับชั้นพลังงาน HOMO (H) ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ซึ่งสารสีย้อมมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การเกิดมากซึ่งสารสีย้อมมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การเกิดมากซึ่ง สารสีย้อมมีแนวโน้มเปอร์เซ็นต์การเกิดน้อย แต่จากการคำนวณจะเห็นได้ว่าสารสีย้อม P1 เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจาก HOMO-1 ไปยัง LOMO น้อยกว่าการเปลี่ยนจากระดับพลังงานจาก HOMO ไปยัง LOMO ส่วนสารสีย้อม P4 และ AN ไม่แสดง



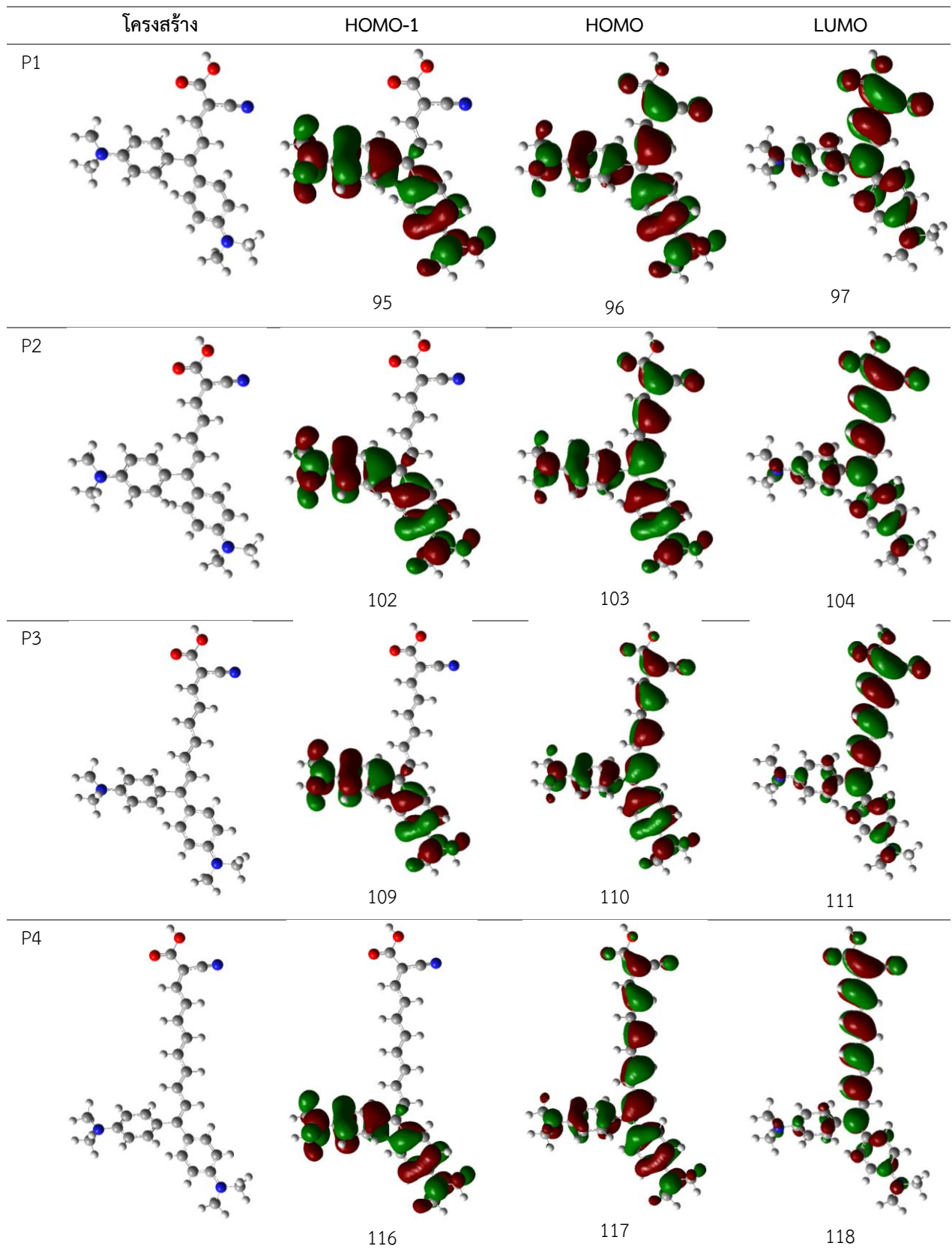
เปอร์เซ็นต์ Minor contributions เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงจากระดับพลังงาน HOMO ไปยัง LUMO น้อยมากจนอาจไม่เกิด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอิเล็กตรอนของสารสีย้อมส่วนใหญ่ที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะ  $S_0$  ไปยัง  $S_2$  เกิดการเปลี่ยนแปลงจากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO

### 3.2 Frontier molecular orbital ด้วยระเบียบวิธี TDDFT หรือวิธีอ้างอิงในสารละลายอะซิโตนไตรล์

การออกแบบโมเลกุลสีย้อมตามโครงสร้าง D- $\pi$ -A โครงสร้างที่ดีควรมีอิเล็กตรอนควรมีการเคลื่อนที่ได้ตลอดทั้งโมเลกุลจากส่วนให้อิเล็กตรอน (Donor group) ผ่านส่วนรอยต่อระหว่างส่วนให้อิเล็กตรอนและส่วนรับอิเล็กตรอน ( $\pi$ -linker) ไปยังส่วนรับอิเล็กตรอน (Acceptor group) เพื่อให้อิเล็กตรอนของโมเลกุลถูกส่งไปยังสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกไปสู่วงจรได้ตามหลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อม จึงมีศึกษาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุลสีย้อม ในงานวิจัยนี้โครงสร้างส่วนให้อิเล็กตรอน คือ bis-N,N-dimethylaniline ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มี  $\pi$  conjugation เยอะทำให้ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนได้ดี และโครงสร้างส่วนรับอิเล็กตรอน คือ cyanoacetic acid ซึ่งมีหมู่ดึงอิเล็กตรอน 2 ตำแหน่ง คือหมู่ -CN (Cyano group) และ หมู่ -COOH (Carboxyl group)

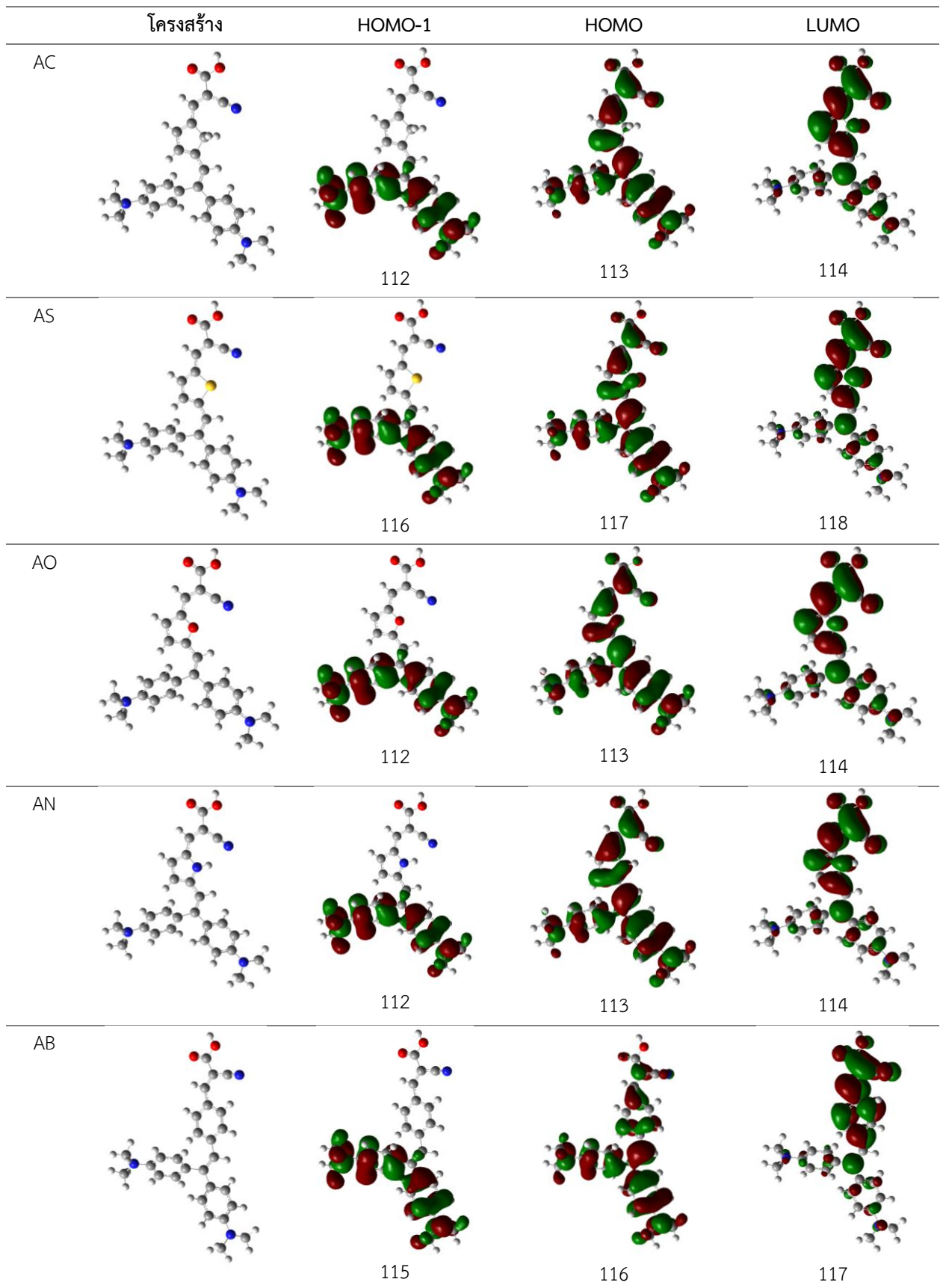
จาก Frontier molecular orbital ดังรูปที่ 3.1-3.2 เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโครงสร้างสีย้อมดังแสดงเป็นบริเวณสีเขียวและสีแดง พบว่าสารสีย้อมทุกโมเลกุลมีแนวโน้มเดียวกัน คือ ที่ระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 พบว่ามีอิเล็กตรอนอยู่เพียงบริเวณโครงสร้างส่วนให้อิเล็กตรอนบริเวณเดียว ระดับชั้นพลังงาน HOMO มีอิเล็กตรอนมีการกระจายอยู่ทั่วโมเลกุลทั้งส่วนให้อิเล็กตรอน ส่วน  $\pi$ -linker และส่วนรับอิเล็กตรอน และระดับชั้นพลังงาน LUMO พบว่ามีอิเล็กตรอนหนาแน่นที่บริเวณโครงสร้างส่วนรับอิเล็กตรอน มีอิเล็กตรอนกระจายอยู่บริเวณส่วน  $\pi$ -linker บางส่วน และมีอิเล็กตรอนอยู่บริเวณส่วนให้อิเล็กตรอนเพียงเล็กน้อย ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างจะสอดคล้องกับความสามารถให้อิเล็กตรอน และความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของส่วนรับอิเล็กตรอน รวมทั้งระยะห่างระหว่างส่วนให้อิเล็กตรอนและส่วนรับอิเล็กตรอน ซึ่งจากการที่โมเลกุลสีย้อมมีหน้าที่ส่งผ่านอิเล็กตรอนให้สารกึ่งตัวนำ

จากการศึกษาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและ Frontier molecular orbital ด้วยระเบียบวิธี TDDFT ผู้วิจัยศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมด้วยระเบียบวิธี DFT ที่สถานะพื้นในระบบ N+1 อิเล็กตรอน เนื่องจากเป็นประเมินพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุที่ออร์บิทัล HOMO-1 ไปยัง LUMO



รูปที่ 3.1 Frontier molecular orbital ของโมเลกุลสี่ย้อม P1, P2, P3 และ P4 คำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส (Gas phase)

เมื่อสีแดงและสีเขียวแสดงถึงเฟสฟังก์ชันคลื่น



รูปที่ 3.2 Frontier molecular orbital ของโมเลกุลสี่ข้อม AC, AS, AO, AN และ AB คำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

### 3.3 การคำนวณหาค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุด้วยระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนไตรล์

ตารางที่ 3.3 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตไนไตรล์ของสารสีย้อม P1

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.72	2.38	0.92	0.26
	6-31+G(d,p)	1.70	2.22	0.94	0.42
	6-31++G(d,p)	1.70	2.22	0.94	0.42
	6-311G(d,p)	1.69	2.31	0.95	0.33
	6-311+G(d,p)	1.69	2.22	0.95	0.42
B3LYP	6-31G(d,p)	1.69	2.21	0.95	0.43
	6-31+G(d,p)	1.66	2.06	0.98	0.58
	6-31++G(d,p)	1.66	2.06	0.98	0.58
	6-311G(d,p)	1.67	2.14	0.97	0.50
	6-311+G(d,p)	1.65	2.06	0.99	0.58
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.78	2.47	0.86	0.17
	6-31+G(d,p)	1.78	2.31	0.86	0.33
	6-31++G(d,p)	1.78	2.31	0.86	0.33
	6-311G(d,p)	1.75	2.39	0.89	0.25
	6-311+G(d,p)	1.76	2.30	0.88	0.34
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.80	2.43	0.84	0.21
	6-31+G(d,p)	1.80	2.28	0.84	0.36
	6-31++G(d,p)	1.80	2.28	0.84	0.36
	6-311G(d,p)	1.77	2.36	0.87	0.28
	6-311+G(d,p)	1.78	2.27	0.86	0.37
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$	2.64	-	-

ตารางที่ 3.4 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม P2

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.50	2.28	0.92	0.14
	6-31+G(d,p)	1.50	2.13	0.92	0.29
	6-31++G(d,p)	1.50	2.13	0.92	0.29
	6-311G(d,p)	1.49	2.21	0.93	0.21
	6-311+G(d,p)	1.49	2.12	0.93	0.30
B3LYP	6-31G(d,p)	1.44	2.09	0.98	0.33
	6-31+G(d,p)	1.42	1.95	1.00	0.47
	6-31++G(d,p)	1.42	1.95	1.00	0.47
	6-311G(d,p)	1.43	2.03	0.99	0.39
	6-311+G(d,p)	1.42	1.95	1.00	0.47
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.64	2.34	0.78	0.08
	6-31+G(d,p)	1.64	2.19	0.78	0.23
	6-31++G(d,p)	1.64	2.19	0.78	0.23
	6-311G(d,p)	1.61	2.26	0.81	0.16
	6-311+G(d,p)	1.62	2.18	0.80	0.24
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.62	2.32	0.80	0.10
	6-31+G(d,p)	1.61	2.18	0.81	0.24
	6-31++G(d,p)	1.61	2.18	0.81	0.24
	6-311G(d,p)	1.59	2.25	0.83	0.17
	6-311+G(d,p)	1.60	2.17	0.82	0.25
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$	2.42	-	-

ตารางที่ 3.5 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม P3

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.37	2.23	0.93	0.07
	6-31+G(d,p)	1.36	2.08	0.94	0.22
	6-31++G(d,p)	1.36	2.08	0.94	0.22
	6-311G(d,p)	1.35	2.16	0.95	0.14
	6-311+G(d,p)	1.35	2.07	0.95	0.23
B3LYP	6-31G(d,p)	1.27	2.02	1.03	0.28
	6-31+G(d,p)	1.25	1.89	1.05	0.41
	6-31++G(d,p)	1.25	1.89	1.05	0.41
	6-311G(d,p)	1.26	1.96	1.04	0.34
	6-311+G(d,p)	1.25	1.88	1.05	0.42
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.56	2.25	0.74	0.05
	6-31+G(d,p)	1.57	2.10	0.73	0.20
	6-31++G(d,p)	1.56	2.10	0.74	0.20
	6-311G(d,p)	1.54	2.18	0.76	0.12
	6-311+G(d,p)	1.55	2.10	0.75	0.20
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.50	2.25	0.80	0.05
	6-31+G(d,p)	1.50	2.12	0.80	0.18
	6-31++G(d,p)	1.50	2.12	0.80	0.18
	6-311G(d,p)	1.48	2.19	0.82	0.11
	6-311+G(d,p)	1.48	2.10	0.82	0.20
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.30		-	-

ตารางที่ 3.6 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม P4

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.28	2.19	0.94	0.03
	6-31+G(d,p)	1.27	2.04	0.95	0.18
	6-31++G(d,p)	1.27	2.04	0.95	0.18
	6-311G(d,p)	1.26	2.12	0.96	0.10
	6-311+G(d,p)	1.26	2.04	0.96	0.18
B3LYP	6-31G(d,p)	1.14	1.97	1.08	0.25
	6-31+G(d,p)	1.13	1.84	1.09	0.38
	6-31++G(d,p)	1.13	1.84	1.09	0.38
	6-311G(d,p)	1.13	1.91	1.09	0.31
	6-311+G(d,p)	1.13	1.84	1.09	0.38
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.52	2.19	0.70	0.03
	6-31+G(d,p)	1.52	2.04	0.70	0.18
	6-31++G(d,p)	1.52	2.05	0.70	0.17
	6-311G(d,p)	1.49	2.12	0.73	0.10
	6-311+G(d,p)	1.50	2.04	0.72	0.18
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.43	2.21	0.79	0.01
	6-31+G(d,p)	1.42	2.07	0.80	0.15
	6-31++G(d,p)	1.42	2.07	0.80	0.15
	6-311G(d,p)	1.40	2.14	0.82	0.08
	6-311+G(d,p)	1.41	2.06	0.81	0.16
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.22		-	-

ตารางที่ 3.7 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม AC

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.31	2.32	1.03	0.02
	6-31+G(d,p)	1.32	2.18	1.02	0.16
	6-31++G(d,p)	1.32	2.18	1.02	0.16
	6-311G(d,p)	1.30	2.26	1.04	0.08
	6-311+G(d,p)	1.31	2.18	1.03	0.16
B3LYP	6-31G(d,p)	1.22	2.11	1.12	0.23
	6-31+G(d,p)	1.22	1.99	1.12	0.35
	6-31++G(d,p)	1.22	1.99	1.12	0.35
	6-311G(d,p)	1.22	2.05	1.12	0.29
	6-311+G(d,p)	1.22	1.98	1.12	0.36
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.46	2.36	0.88	0.02
	6-31+G(d,p)	1.48	2.21	0.86	0.13
	6-31++G(d,p)	1.48	2.21	0.86	0.13
	6-311G(d,p)	1.45	2.29	0.89	0.05
	6-311+G(d,p)	1.47	2.21	0.87	0.13
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.39	2.34	0.95	0.00
	6-31+G(d,p)	1.40	2.21	0.94	0.13
	6-31++G(d,p)	1.40	2.21	0.94	0.13
	6-311G(d,p)	1.38	2.28	0.96	0.06
	6-311+G(d,p)	1.39	2.20	0.95	0.14
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.34		-	-



ตารางที่ 3.8 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม AS

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.48	2.34	0.84	0.02
	6-31+G(d,p)	1.44	2.21	0.88	0.11
	6-31++G(d,p)	1.44	2.21	0.88	0.11
	6-311G(d,p)	1.46	2.29	0.86	0.03
	6-311+G(d,p)	1.43	2.21	0.89	0.11
B3LYP	6-31G(d,p)	1.39	2.12	0.93	0.20
	6-31+G(d,p)	1.36	2.00	0.96	0.32
	6-31++G(d,p)	1.36	2.00	0.96	0.32
	6-311G(d,p)	1.38	2.07	0.94	0.25
	6-311+G(d,p)	1.36	2.00	0.96	0.32
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.59	2.39	0.73	0.07
	6-31+G(d,p)	1.57	2.26	0.75	0.06
	6-31++G(d,p)	1.57	2.26	0.75	0.06
	6-311G(d,p)	1.57	2.34	0.75	0.02
	6-311+G(d,p)	1.55	2.26	0.77	0.06
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.53	2.35	0.79	0.03
	6-31+G(d,p)	1.50	2.23	0.82	0.09
	6-31++G(d,p)	1.50	2.23	0.82	0.09
	6-311G(d,p)	1.51	2.30	0.81	0.02
	6-311+G(d,p)	1.49	2.23	0.83	0.09
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.32		-	-

ตารางที่ 3.9 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม AO

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.50	2.47	0.91	0.06
	6-31+G(d,p)	1.46	2.29	0.95	0.12
	6-31++G(d,p)	1.46	2.30	0.95	0.11
	6-311G(d,p)	1.48	2.39	0.93	0.02
	6-311+G(d,p)	1.45	2.28	0.96	0.13
B3LYP	6-31G(d,p)	1.44	2.25	0.97	0.16
	6-31+G(d,p)	1.40	2.10	1.01	0.31
	6-31++G(d,p)	1.40	2.10	1.01	0.31
	6-311G(d,p)	1.42	2.18	0.99	0.23
	6-311+G(d,p)	1.39	2.09	1.02	0.32
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.59	2.52	0.82	0.11
	6-31+G(d,p)	1.57	2.35	0.84	0.06
	6-31++G(d,p)	1.57	2.35	0.84	0.06
	6-311G(d,p)	1.57	2.44	0.84	0.03
	6-311+G(d,p)	1.56	2.34	0.85	0.07
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.52	2.46	0.89	0.05
	6-31+G(d,p)	1.51	2.31	0.90	0.10
	6-31++G(d,p)	1.51	2.31	0.90	0.10
	6-311G(d,p)	1.50	2.39	0.91	0.02
	6-311+G(d,p)	1.50	2.29	0.91	0.12
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.41		-	-

ตารางที่ 3.10 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและค่าความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรล์ของสารสีย้อม AN

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.52	2.68	1.07	0.09
	6-31+G(d,p)	1.48	2.50	1.11	0.09
	6-31++G(d,p)	1.48	2.51	1.11	0.08
	6-311G(d,p)	1.50	2.60	1.09	0.01
	6-311+G(d,p)	1.47	2.49	1.12	0.10
B3LYP	6-31G(d,p)	1.51	2.44	1.08	0.15
	6-31+G(d,p)	1.46	2.29	1.13	0.30
	6-31++G(d,p)	1.46	2.29	1.13	0.30
	6-311G(d,p)	1.49	2.37	1.10	0.22
	6-311+G(d,p)	1.46	2.29	1.13	0.30
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.46	2.29	1.13	0.30
	6-31+G(d,p)	1.49	2.37	1.10	0.22
	6-31++G(d,p)	1.46	2.28	1.13	0.31
	6-311G(d,p)	1.57	2.73	1.02	0.14
	6-311+G(d,p)	1.54	2.57	1.05	0.02
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.54	2.57	1.05	0.02
	6-31+G(d,p)	1.54	2.66	1.05	0.07
	6-31++G(d,p)	1.52	2.56	1.07	0.03
	6-311G(d,p)	1.51	2.68	1.08	0.09
	6-311+G(d,p)	1.49	2.53	1.10	0.06
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.59		-	-

ตารางที่ 3.11 ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและความคลาดเคลื่อน ระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนในสารละลายอะซิโตนไตรรล์ของสารสีย้อม AB

Functional	Basis set	$\Delta E_{CT}$ (eV)		ความคลาดเคลื่อน (Error)	
		H→L	H-1→L	H→L	H-1→L
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	1.82	2.48	0.51	0.15
	6-31+G(d,p)	1.70	2.30	0.63	0.03
	6-31++G(d,p)	1.70	2.30	0.63	0.03
	6-311G(d,p)	1.76	2.39	0.57	0.06
	6-311+G(d,p)	1.69	2.29	0.64	0.04
B3LYP	6-31G(d,p)	1.65	2.22	0.68	0.11
	6-31+G(d,p)	1.55	2.06	0.78	0.27
	6-31++G(d,p)	1.55	2.06	0.78	0.27
	6-311G(d,p)	1.61	2.14	0.72	0.19
	6-311+G(d,p)	1.54	2.05	0.79	0.28
LC-wPBE	6-31G(d,p)	1.95	2.53	0.38	0.20
	6-31+G(d,p)	1.84	2.36	0.49	0.03
	6-31++G(d,p)	1.84	2.36	0.49	0.03
	6-311G(d,p)	1.88	2.45	0.45	0.12
	6-311+G(d,p)	1.82	2.35	0.51	0.02
BHandHLYP	6-31G(d,p)	1.85	2.49	0.48	0.16
	6-31+G(d,p)	1.76	2.33	0.57	0.00
	6-31++G(d,p)	1.76	2.33	0.57	0.00
	6-311G(d,p)	1.80	2.41	0.53	0.08
	6-311+G(d,p)	1.74	2.31	0.59	0.02
ระเบียบวิธี TDDFT/B3LYP	6-31G(d,p)	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.33		-	-

จากการศึกษาระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน สามารถหาพลังงานการหาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุได้ โดยพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ได้จากสมการ 1.30 โดยพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระดับชั้นพลังงาน HOMO ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ได้จากสมการ 1.31 เมื่อพิจารณาความคลาดเคลื่อนโดยหาจากสมการ  $|TDDFT - DFT|$  เทียบกับพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุด้วยระเบียบวิธี TDDFT พบว่าการคำนวณพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุระเบียบวิธี DFT จากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระดับชั้นพลังงาน HOMO ไป

ยังระดับชั้น LUMO ดังตารางที่ 3.3-3.11 ซึ่งสอดคล้องกับผล Frontier molecular orbital จากระเบียบวิธี TDDFT

เมื่อพิจารณาสารสีย้อม P1 และ P2 จะพบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ด้วยระเบียบวิธี DFT มีความคลาดเคลื่อนมากเมื่อเทียบกับระเบียบวิธี TDDFT เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของสารสีย้อม P1 เกิดจากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO น้อยเมื่อเทียบกับสารสีย้อมโมเลกุลอื่นดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.12 ค่า Mean absolute error (MAE) ของระเบียบวิธี DFT ระบบ N+1 อิเล็กตรอนที่ระดับทฤษฎีต่างๆ

Functional	Basis set	MAE
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	0.09
	6-31+G(d,p)	0.18
	6-31++G(d,p)	0.18
	6-311G(d,p)	0.11
	6-311+G(d,p)	0.19
B3LYP	6-31G(d,p)	0.24
	6-31+G(d,p)	0.38
	6-31++G(d,p)	0.38
	6-311G(d,p)	0.30
	6-311+G(d,p)	0.38
LC-wPBE	6-31G(d,p)	0.11
	6-31+G(d,p)	0.16
	6-31++G(d,p)	0.17
	6-311G(d,p)	0.11
	6-311+G(d,p)	0.14
BHandLPY	6-31G(d,p)	0.07
	6-31+G(d,p)	0.15
	6-31++G(d,p)	0.14
	6-311G(d,p)	0.10
	6-311+G(d,p)	0.16

เมื่อพิจารณาความแม่นยำในการทำนายผลของระเบียบวิธี DFT ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัลและเบสิสเซตต่างๆในระบบ N+1 อิเล็กตรอนของสารสีย้อม จากค่า MAE จากพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระดับชั้นพลังงาน HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ดังตารางที่ 3.12 พบว่าระเบียบวิธี DFT ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัล BHandHLYP เบสิสเซต 6-31G(d,p) มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดโดยเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากระเบียบวิธี TDDFT แสดงค่าความคลาดเคลื่อนของสารสีย้อมแต่ละโมเลกุล เพื่อ

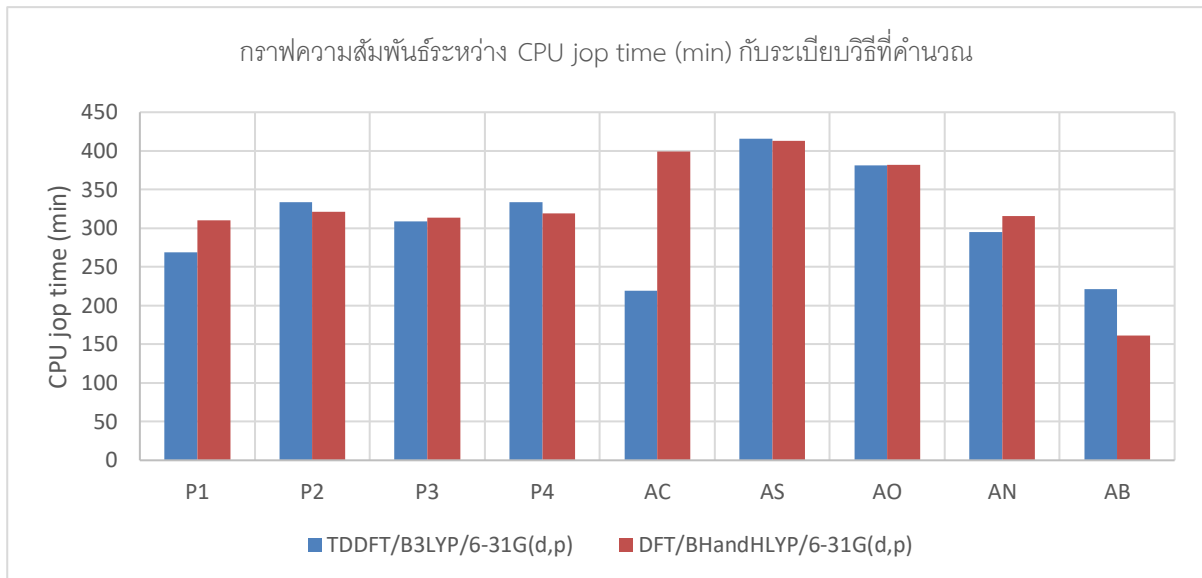
หา MAE ได้ดังตาราง 3.13 และเมื่อพิจารณาโมเลกุล P1 เปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอน ประจุจากการทดลองมีค่า 2.67 eV [1] จากระเบียบวิธี DFT มีค่า 2.43 eV ซึ่งมีค่าความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง 0.0 0.24 eV และโมเลกุล P2 มีค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากการทดลอง 2.47 eV [1] เปรียบเทียบข้อมูลค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอน จากการทดลองมีค่า 2.67 eV [1] จากระเบียบวิธี DFT มีค่า 2.32 eV ซึ่งมีค่าความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง 0.35 eV ซึ่งยังคลาดเคลื่อนค่อนข้างมาก สอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานหลัก (Major contributions) เกิดจากระดับชั้นพลังงานรองจากระดับพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่หรือ HOMO-1 ไปยังระดับชั้นพลังงาน LUMO ที่มีเปอร์เซ็นต์น้อย

**ตารางที่ 3.13** ค่าความคลาดเคลื่อน (Error) และ Mean absolute error (MAE) ของพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ ระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอนเทียบกับระเบียบวิธี TDDFT ในสารละลายอะซิโตไนไตรล์

สาร	$\Delta E_{CT}$ (eV)			ความคลาดเคลื่อน (Error)
	การทดลอง	TDDFT B3LPY/6-31G(d,p)	DFT BHandHLPY/6-31G(d,p)	
P1	2.67	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.64	H-1 $\rightarrow$ L 2.43	0.21
P2	2.47	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.42	H-1 $\rightarrow$ L 2.32	0.10
P3	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.30	H-1 $\rightarrow$ L 2.25	0.05
P4	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.22	H-1 $\rightarrow$ L 2.21	0.01
AC	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.34	H-1 $\rightarrow$ L 2.34	0.00
AS	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.32	H-1 $\rightarrow$ L 2.35	0.03
AO	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.41	H-1 $\rightarrow$ L 2.46	0.05
AN	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.59	H-1 $\rightarrow$ L 2.57	0.02
AB	-	$S_0 \rightarrow S_2$ 2.33	H-1 $\rightarrow$ L 2.49	0.16
				MAE 0.07

จากการศึกษาผลของฟังก์ชันนัลด้วยฟังก์ชันนัล 4 ฟังก์ชันนัล ได้แก่ CAM-B3LYP, B3LYP, LC-wPBE และ BHandHLYP ในระดับเบสิสเซตเดียวกัน เมื่อพิจารณา % exchange ของฟังก์ชัน CAM-B3LYP เป็น long-range correction (LC) มีค่า exchange 30%, B3LYP ซึ่งไม่เป็น long-range correction (LC) มีค่า exchange 30%, LC-wPBE ซึ่งเป็น long-range correction (LC) มีค่า exchange 20 % และ BHandHLYP ไม่มี long-range correction (LC) มีค่า exchange 50 % พบว่าฟังก์ชันนัล LC-wPBE ที่มี long-range correction (LC) และมีเปอร์เซ็นต์การ exchange น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับฟังก์ชันนัลอื่น ซึ่งให้ค่าพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุคลาดเคลื่อนน้อยดังค่า MAE ในตารางที่ 3.13 เนื่องจากฟังก์ชันนัลมี long-range correction (LC) ทำให้มีพจน์ที่เพิ่มขึ้นเพื่อช่วยลดความคลาดเคลื่อน ดังสมการ 1.18 และการ self-interaction ของ exchange integral ช่วยทำให้การประเมินค่าพลังงานออร์บิทัล และช่องว่างพลังงานแม่นยำ

ขึ้น [18] สามารถพิจารณาได้จาก **สมการ 1.17** ในขณะที่ CAM-B3LYP ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์ exchange มากกว่าฟังก์ชันนัล LC-wPBE และมี long-range correction (LC) เช่นกัน ผลการคำนวณก็มีคลาดเคลื่อนน้อยเช่นกัน แต่ B3LYP ซึ่งมีค่าเปอร์เซ็นต์ exchange เท่ากันกับ CAM-B3LYP แต่ไม่มี long-range correction (LC) จึงให้ผลการคำนวณที่มีแนวโน้มคลาดเคลื่อนมากที่สุด ส่วน BHandHLYP ที่ไม่มี long-range correction (LC) แต่มีเปอร์เซ็นต์การ exchange มาก ก็สามารถให้ผลการคำนวณคลาดเคลื่อนน้อยได้



**รูปที่ 3.3** เวลาที่ใช้ในการคำนวณ single point ของแต่ละระเบียบวิธี

จากรูปที่ **3.14** ระยะเวลาในการคำนวณ (CPU time) ใช้ในการพิจารณาร่วมกับความแม่นยำในเลือกฟังก์ชันนัลและเบสิสเซต ซึ่งพบว่าที่ระดับเบสิสเซต 6-31G(d,p) ใช้ระยะเวลาการคำนวณสั้นเมื่อเทียบกับเบสิสเซตอื่น และระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัล BHandHLYP เบสิสเซต 6-31G(d,p) ที่มีความคลาดเคลื่อนในการคำนวณพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุน้อยใช้เวลาการคำนวณ single point มากกว่าระเบียบวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัล B3LYP เบสิสเซต 6-31G(d,p)

จากผลการศึกษาที่กล่าวมาสามารถระบุได้ว่าระเบียบวิธี DFT ฟังก์ชัน BHandHLYP เบสิสเซต 6-31G(d,p) ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน สามารถใช้ศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมหาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและหาความคลื่นการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสีย้อมได้ดังตารางที่ **3.15**

ตารางที่ 3.14 พลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ และความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสีย้อม

สาร	$\Delta E_{CT}$ (eV)				$\lambda$ (nm)	
	TDDFT <sup>1</sup>		BHandHLPY/6-31G(d,p)		TDDFT <sup>1</sup>	BHandHLPY/6-31G(d,p)
P1	$S_0 \rightarrow S_2$	2.64	H-1 $\rightarrow$ L	2.43	470	511
P2	$S_0 \rightarrow S_2$	2.42	H-1 $\rightarrow$ L	2.32	511	535
P3	$S_0 \rightarrow S_2$	2.30	H-1 $\rightarrow$ L	2.25	539	551
P4	$S_0 \rightarrow S_2$	2.22	H-1 $\rightarrow$ L	2.21	558	562
AC	$S_0 \rightarrow S_2$	2.34	H-1 $\rightarrow$ L	2.34	529	530
AS	$S_0 \rightarrow S_2$	2.32	H-1 $\rightarrow$ L	2.35	535	528
AO	$S_0 \rightarrow S_2$	2.41	H-1 $\rightarrow$ L	2.46	514	504
AN	$S_0 \rightarrow S_2$	2.59	H-1 $\rightarrow$ L	2.57	479	483
AB	$S_0 \rightarrow S_2$	2.33	H-1 $\rightarrow$ L	2.49	531	499

<sup>1</sup> วิธีการคำนวณ TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) ในสารละลายอะซิโตไนไตรล์



## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

#### 4.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาระเบียบวิธีที่มีต้นทุนการคำนวณต่ำสำหรับทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมด้วยระเบียบวิธี DFT ในระบบ N+1 อิเล็กตรอนประเมินพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุจากออร์บิทัลสถานะพื้น พบว่าระเบียบวิธี DFT ฟังก์ชันนัล BHandHLYP ซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลที่มีเปอร์เซ็นต์ exchange มากที่สุดเมื่อเทียบกับฟังก์ชันนัลอื่น แต่ไม่มี long-range correction (LC) เบสิสเซต 6-31G(d,p) ในระบบ N+1 อิเล็กตรอน เป็นระเบียบวิธีที่เหมาะสมในการทำนายสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อม เนื่องจากพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุใกล้ที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับระเบียบวิธี TDDFT และมีค่า MAE น้อยสุดเมื่อเทียบกับระดับทฤษฎีอื่นๆที่ศึกษา รวมทั้งระยะเวลาในการคำนวณไม่แตกต่างจากระเบียบวิธี TDDFT มาก จึงน่าจะสามารถนำไปใช้ศึกษาพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุและช่วงการดูดกลืนแสงของสารสีย้อมได้

เมื่อศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารสีย้อมกลุ่ม bis-N,N-dimethylaniline ด้วยระเบียบวิธี DFT ที่ระดับทฤษฎี ฟังก์ชันนัล BHandBLYP เบสิสเซต 6-31G(d,p) พบว่า สารสีย้อม P1, P2, P3, P4, AC, AS, AO, AN, AB มีพลังงานการกระตุ้นการถ่ายโอนประจุ 2.43 eV, 2.32 eV, 2.25 eV, 2.21 eV, 2.34 eV, 2.35 eV, 2.46 eV, 2.57 eV และ 2.49 eV ตามลำดับ ความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงที่ 511 nm, 535 nm, 551 nm, 562 nm, 530 nm, 528 nm, 504 nm, 483 nm และ 499 nm ตามลำดับ

#### 4.2 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับงานวิจัยในอนาคต

ทำการคำนวณเทียบกับโมเลกุลที่ทราบค่าจากการทดลองมากขึ้นเพื่อให้ทราบแนวโน้มความคลาดเคลื่อนจากค่าการทดลองจริง รวมทั้งอาจลองศึกษาผลของฟังก์ชันนัล long-range correction (LC) และเบสิสเซตอื่นๆต่อไป เพื่อให้ได้ระเบียบวิธีที่มีต้นทุนต่ำ ถูกต้องแม่นยำ และระยะเวลาคำนวณสั้นมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

1. El-Meligy, A.B.; Koga, N.; Luchi, S.; Yoshida, K; Hirao, K; Mangood, A.H.; El-Nahas, A.M. DFT/TD-DFT calculations of the electronic and optical properties of bis-N,N-dimethylaniline-based dyes for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2018**, *367*, 332-346.
2. Li, M.; Kou, L; Diao, L.; Zhang, Q.; Li, Z.; Wu, Q.; Lu, W.; Pan, D.; Wei, Z. Theoretical study of WS-9-based organic sensitizers for unusual vis/NIR absorption and highly efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2015**, *119*(18), 9782-9790.
3. Mei, Y.; Yang, W. Charge transfer excitation energies from ground state density functional theory calculations. *The Journal of Chemical Physics*. **2019**, *150*(14), 144109.
4. O'regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*. **1991**, *353*, 737-740.
5. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S.S. Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale Research Letter*. **2018**, *13*, 1-46.
6. Lewars, E.G., Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. *Springer Netherlands*. **2011**.
7. Jensen, F. Introduction to computational chemistry. *Wiley*. **2017**. 150-193.
8. Piela, L. Ideas of Quantum Chemistry (3<sup>rd</sup> ed.). *Elsevier*. **2020**, 457-587.
9. Lutsker, V. Range-separated hybrid functionals in the density functional-based tight-binding method. **2015**, 1-19.
10. Èvarestov, R.A. Theoretical modeling of inorganic nanostructures: Symmetry and ab-initio calculations of nanolayers, nanotubes and nanowires. *Springer*. **2015**.
11. Anslyn, E.V.; Dougherty, D.A. Modern physical organic chemistry. *Journal of Chemical Education*. **2006**. <https://doi.org/10.1002/anie.200585348>
12. McDouall, J.J. Computational quantum chemistry: molecular structure and properties in silico. *Royal Society of Chemistry*. **2013**, *5*, 1-62.
13. Bachrach, S.M. Computational organic chemistry (2<sup>nd</sup> ed.). *Wiley*. **2014**.
14. Kümmel, S. Charge-transfer excitations: a challenge for time-dependent density functional theory that has been met. *Advanced Energy Materials*. **2017**, *7*(16), 1700440.

15. Mei, Y.; Chen, L.; Su, N.Q.; Yang, W. Approximating quasiparticle and excitation energies from ground state generalized Kohn–Sham calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2018**, *123*(3), 666-673.
16. Hara, K.; Sato, T.; Katoh R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*. **2005**, *15*(2), 246-252.
17. Tomberg, A. Gaussian 09w tutorial an introduction to computational chemistry using G09w and avogadro software. [online]. Available from: <https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf> [2021, March 20]
18. Tsuneda, T.; Hirao, K. Long-range correction for density functional theory. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2014**, *4*(4), 375-390.

## ภาคผนวก

ตารางที่ A.1 พลังงาน HOMO ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ), LUMO ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) และช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap,  $\epsilon_{\text{gap}}$ ) ของโมเลกุลสี่ย้อม

สาร	สถานะแก๊ส <sup>1</sup>			สารละลายอะซิโตไนโตรล์ <sup>2</sup>			สารละลายอะซิโตไนโตรล์ <sup>3</sup>		
	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{gap}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{gap}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\epsilon_{\text{gap}}$ (eV)
P1	-5.07	-2.08	2.99	-5.22	-2.39	2.83	-6.43	-1.38	5.04
P2	-4.95	-2.30	2.65	-5.05	-2.56	2.49	-6.21	-1.60	4.61
P3	-4.84	-2.45	2.39	-4.92	-2.68	2.24	-6.03	-1.75	4.28
P4	-4.75	-2.56	2.19	-4.81	-2.77	2.04	-5.90	-1.86	4.04
AC	-4.73	-2.31	2.41	-4.86	-2.57	2.29	-6.01	-1.60	4.40
AS	-4.86	-2.33	2.53	-4.96	-2.63	2.33	-6.13	-1.67	4.46
AO	-4.80	-2.19	2.61	-4.95	-2.52	2.43	-6.12	-1.53	4.59
AN	-4.73	-2.02	2.71	-4.86	-2.31	2.55	-6.03	-2.30	3.73
AB	-4.89	-2.30	2.59	-4.94	-2.59	2.36	-6.14	-1.55	4.60

<sup>1</sup> วิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

<sup>2</sup> วิธีการคำนวณ B3LYP/6-31G(d,p) ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์

<sup>3</sup> วิธีการคำนวณ CAM-B3LYP/6-31G(d,p) ในสารละลายอะซิโตไนโตรล์

ตารางที่ A.2 ค่าพลังงานการกระตุ้น, ค่า oscillator strengths ของโมเลกุลสี่ข้อมระเปียบวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) ในสถานะแก๊ส

สาร	excited state	$E_{ex}(eV)$	$\lambda$ (nm)	$f$
P1	$S_0 \rightarrow S_1$	2.82	440	0.4111
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.95	420	0.6019
P2	$S_0 \rightarrow S_1$	2.57	482	0.8932
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.77	447	0.4272
P3	$S_0 \rightarrow S_1$	2.37	524	1.3512
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.65	468	0.3045
P4	$S_0 \rightarrow S_1$	2.19	567	1.7426
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.56	484	0.2256
AC	$S_0 \rightarrow S_1$	2.29	541	0.9519
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.67	464	0.2091
AS	$S_0 \rightarrow S_1$	2.37	523	0.8827
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.69	461	0.1895
AO	$S_0 \rightarrow S_1$	2.46	503	0.8626
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.80	443	0.1413
AN	$S_0 \rightarrow S_1$	2.56	484	0.9138
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.92	425	0.1517
AB	$S_0 \rightarrow S_1$	2.35	528	0.6675
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.67	465	0.1861

ตารางที่ A.3 ค่าพลังงานการกระตุ้น, ค่า oscillator strengts ของโมเลกุลสี่อ้อม ระเบียบวิธี TDDFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP/6-31G(d,p) โดยใช้ conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) ในสารละลายอะซิโตไนไตรล์

สาร	excited state	$\Delta E_{\text{ex}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$f$	LHE	transition assignment	
						Major contribs	Minor contribs
P1	$S_0 \rightarrow S_1$	2.52	491	0.3696	0.5730	H-1 $\rightarrow$ L (60%)	H $\rightarrow$ L (40%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.64	470	0.8138	0.8465	H-1 $\rightarrow$ L (40%)	H $\rightarrow$ L (61%)
P2	$S_0 \rightarrow S_1$	2.28	545	0.8597	0.8619	H-1 $\rightarrow$ L (14%)	H $\rightarrow$ L (86%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.42	511	0.6195	0.7598	H-1 $\rightarrow$ L (85%)	H $\rightarrow$ L (15%)
P3	$S_0 \rightarrow S_1$	2.07	599	1.3954	0.9598	H $\rightarrow$ L (96%)	H-1 $\rightarrow$ L (4%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.30	539	0.4136	0.6142	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H-1 $\rightarrow$ L (4%)
P4	$S_0 \rightarrow S_1$	1.90	651	1.8351	0.9854	H $\rightarrow$ L (98%)	-
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.22	558	0.2949	0.4929	H-1 $\rightarrow$ L (98%)	-
AC	$S_0 \rightarrow S_1$	2.04	607	0.9914	0.8980	H $\rightarrow$ L (97%)	H-1 $\rightarrow$ L (3%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.34	529	0.3023	0.5015	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (3%)
AS	$S_0 \rightarrow S_1$	2.08	597	0.8949	0.8726	H $\rightarrow$ L (96%)	H-1 $\rightarrow$ L (4%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.32	535	0.2953	0.4934	H-1 $\rightarrow$ L (95%)	H $\rightarrow$ L (4%)
AO	$S_0 \rightarrow S_1$	2.18	569	0.8684	0.8646	H $\rightarrow$ L (97%)	H-1 $\rightarrow$ L (3%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.41	514	0.2304	0.4117	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (3%)
AN	$S_0 \rightarrow S_1$	2.30	539	0.9321	0.8831	H $\rightarrow$ L (98%)	-
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.59	479	0.2041	0.3750	H-1 $\rightarrow$ L (98%)	-
AB	$S_0 \rightarrow S_1$	2.07	600	0.7031	0.8019	H $\rightarrow$ L (96%)	H-1 $\rightarrow$ L (4%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	2.33	531	0.2441	0.4300	H-1 $\rightarrow$ L (96%)	H $\rightarrow$ L (4%)

### ประวัติผู้วิจัย

นางสาวชญาดา อิทธิพรกุล เกิดเมื่อวันที่ 15 เดือนมีนาคม พ.ศ. 2542 ที่จังหวัดนครปฐม สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสิรินธรราชวิทยาลัย จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2559 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 25-27 แขวง ดินแดง เขตดินแดง จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10400 อีเมล chayada.itt@hotmail.com