



รายงานการวิจัย

การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุโพลีเมอร์โดยวิธีการจำลองแบบโมเลกุล ด้วยคอมพิวเตอร์ (Molecular Simulation of Polymer at Surface and Interface)

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. วิสิทธิ์ แวสูงเนิน

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2543

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2546

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกลุ่มวิจัยเคมีคำนวณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่เอื้อเพื่อการใช้เครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงในการทำวิจัยนี้ Prof. Wayne Mattice (Department of Polymer Science, University of Akron, Ohio, USA) ผู้ร่วมเขียนบทความวิจัยและตรวจทานต้นฉบับร่างภาษาอังกฤษเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Macromolecular Theory and Simulations ทั้งสองบทความ Prof. Rahmi Ozisik (Department of Material Science and Engineering, Rensselaer Polytechnique Institute, New York, USA) ผู้ร่วมวิจัยในหัวข้ออนุภาคนาโน Dr.Guoqiang Xu (Department of Chemistry, Cornell University, New York, USA) ผู้ร่วมวิจัยในหัวข้อการตกผลึกในระบบนาโนไฟเบอร์ และขอขอบคุณกองบรรณาธิการวารสาร Macromolecular Theory and Simulations ที่งดเว้นค่าธรรมเนียมในการคัดเลือกผลงานนี้เพื่อลงตีพิมพ์บนปกหน้าของวารสารดังกล่าว นับว่าเป็นเกียรติอย่างสูงสำหรับผู้วิจัยซึ่งได้ดำเนินการวิจัยชุดนี้ทุกขั้นตอนในประเทศไทย

บทคัดย่อ

ได้นำเทคนิคมอนติคาร์โลบนโครงผลึก 2nmd มาใช้ในการจำลองแบบพอลิเอทิลีนนาโนไฟเบอร์ และอนุภาคนาโน โดยการรวมอันตรกิริยาภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลเป็นตัวแทนพลังงานของระบบ นาโนไฟเบอร์และอนุภาคนาโนสร้างขึ้นได้จากการเพิ่มมิติของกล่องจำลองแบบให้ยาวมากพอจนไม่มีแรงกระทำระหว่างกันกับโมเลกุลในกล่องข้างเคียง เช่น กรณีของนาโนไฟเบอร์จะมีเงื่อนไขการเป็นคาบของกล่องจำลองแบบเพียง 1 มิติ เนื่องจากตัวแปรพลังงานระหว่างโมเลกุลมีค่าเป็นลบ ดังนั้นโครงสร้างที่เสถียรสามารถเกิดขึ้นได้จากแรงดึงดูดดังกล่าว พอลิเอทิลีนนาโนไฟเบอร์และอนุภาคนาโนจาก $C_{100}H_{204}$ จำนวน 72 โมเลกุลจะมีรัศมีประมาณ 5.0 nm บนโครงผลึก 2nmd สำหรับอนุภาคนาโนที่ได้ ฟังก์ชันการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีจะมีลักษณะแบบไฮเปอร์โบลิก โดยมีกลุ่มของปลายสายโซ่มารวมกันที่พื้นผิว ในขณะที่ส่วนภายในของโมเลกุลจะพบได้น้อยลงที่บริเวณนี้ การจัดเรียงในทิศทางเฉพาะจะพบทั้งระดับส่วนย่อยของสายโซ่และระดับโมเลกุล พลังงานพื้นผิวคำนวณได้โดยตรงจากพลังงานที่เกิดขึ้นบนโครงผลึกและแสดงเป็นฟังก์ชันกับรัศมี เมื่อเปรียบเทียบอนุภาคนาโนที่มีขนาดต่างกัน (ในช่วง 5.6 ถึง 7.6 nm) โดยมีจำนวนของโมเลกุลเท่ากันที่แตกต่างกันพบว่า มีลักษณะที่เหมือนกัน การจำลองแบบกระบวนการตกผลึกของโมเลกุลพอลิเมอร์ในนาโนไฟเบอร์โดยการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วที่ 298 K พบว่านาโนไฟเบอร์จะประกอบไปด้วยสายโซ่ยึดเกือบทั้งหมดซึ่งจะจัดเรียงขนานไปกับแกนของไฟเบอร์ บริเวณใกล้กับแกนไฟเบอร์จะมีความหนาแน่นน้อยและไร้ระเบียบมากกว่าบริเวณอื่น การเพิ่มอุณหภูมิของไฟเบอร์ให้สูงขึ้นต่ำกว่าจุดหลอมเหลวประมาณ 10 K พบว่าบริเวณที่ไร้ระเบียบนี้จะกำจัดได้ยากเมื่อเทียบกับการตกผลึกของพอลิเมอร์ในระบบฟิล์มบาง

ABSTRACT

Monte Carlo simulations of polyethylene (PE) nanofiber and nanoparticle were performed on the second nearest neighbor diamond (2nnd) lattice by including short and long-range interactions. Both nanofiber and nanoparticle can be obtained from equilibrate melts snapshots by increasing periodic side of two or three perpendicular directions to infinity. There is only one effective periodic boundary condition in the simulation of nanofiber. The presence of the attractive long-range interactions gives cohesion to the structure. PE nanofiber and nanoparticle, which contain up to 72 chains of $C_{100}H_{204}$ and have the radius ~ 5.0 nm, have been produced and equilibrated on the 2nnd lattice. In these nanoparticles, the density profiles are hyperbolic, with end beads being more abundant than the middle beads at the surface. There are orientational preferences at the surface on the scale of individual bond and whole chains. Surface energies can be calculated directly from the on-lattice energies and presented as a function of the nanoparticle radius. Comparison of nanoparticle with different thickness (the range from 5.6 to 7.6 nm), which contain different number of chains, does not indicate any significant differences in local and global equilibrium properties. Simulation of the nanofiber crystallization quenched from the melt to 298 K shows that the nanofiber adopts a configuration dominated by extended chains aligned parallel to the fiber axis. The vicinity of the fiber axis is less dense, and less well ordered, than the portions of the fiber located further from the fiber axis. Annealing at ~ 10 K below its melting temperature finds that this low-density region inside the fiber is not as easily removed, as is the grain boundary that usually develops inside a free-standing thin film upon rapid crystallization.

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
การจำลองแบบ โมเลกุลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	3
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎีของการจำลองแบบ โมเลกุลระบบพอลิเมอร์	
การจำลองแบบ โมเลกุลระบบพอลิเมอร์.....	4
แบบจำลอง โมเลกุลพอลิเมอร์โดยทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง.....	5
แบบจำลอง โมเลกุลพอลิเมอร์โดยเทคนิคมอนติคาร์โลบน โครงผลึกที่มีเลข โคออร์ดิเนชันสูง.....	8
บทที่ 3 การจำลองแบบมอนติคาร์โลสำหรับสมบัติเชิงสถิติและพลวัตของ อนุภาคนาโนจากพอลิเมอร์อสัณฐาน	
บทนำ.....	14
วิธีการจำลองแบบ โมเลกุล.....	14
การจำลองแบบพอลิเอทิลีนบน โครงผลึก 2nm.....	14
การจำลองแบบอนุภาคนาโนจากพอลิเมอร์อสัณฐาน.....	16
ผลการวิจัยและการอภิปราย.....	19

สมบัติเชิงสถิติ.....	19
การกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมี.....	19
สมบัติระดับโมเลกุลและส่วนย่อยโมเลกุล.....	22
การจัดเรียงระดับส่วนย่อยของสายโซ่.....	24
การจัดเรียงระดับ โมเลกุล.....	26
พลังงานพื้นผิว.....	27
สมบัติเชิงพลวัต.....	29
การเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์ระดับหน่วยย่อย.....	29
การจัดเรียงเชิงพลวัตของส่วนย่อยในสายโซ่.....	29
การเคลื่อนที่แบบหมุนรอบ.....	31
การเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่ง.....	34
สรุป.....	39
บทที่ 4 การตกผลึกของโมเลกุลพอลิเมอร์ในระบบฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์	
บทนำ.....	40
วิธีการจำลองแบบโมเลกุล.....	43
ผลการศึกษาและการอภิปราย.....	43
การตกผลึกของนาโนไฟเบอร์.....	43
การเปลี่ยนโครงสร้างของนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิสูง.....	49
สรุป.....	50
บรรณานุกรม.....	51
ภาคผนวก	
ผลงานตีพิมพ์จากงานวิจัยนี้.....	53
ประวัติผู้วิจัย.....	54

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1: การจำแนกกลุ่มของโครงรูปพอลิเอทิลีนในแบบจำลองโครงผลึก 2nnd.....	10
ตารางที่ 2.2: จุดตัวแปรของอันตรกิริยาบนโครงผลึก 2nnd สำหรับพอลิเอทิลีน.....	12
ตารางที่ 3.1: เวลาผ่อนคลายสำหรับการเคลื่อนที่แบบหมุนของ โมเลกุลพอลิเมอร์ (τ_R) และเวกเตอร์ส่วนย่อยของสายโซ่ (τ_c)	33
ตารางที่ 3.2: เลขยกกำลัง 'a' ($MSD \sim t^a$) จากกราฟแบบ log-log ของการขจัดยกกำลังสอง เฉลี่ยกับเวลา.....	33
ตารางที่ 3.3: การเปรียบเทียบเวลาผ่อนคลายของการเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่งสำหรับ ส่วนกลาง ส่วนปลายและจุดศูนย์กลางมวลของ โมเลกุลพอลิเมอร์	38

รูปที่ 3.1: การสร้างแบบจำลองโมเลกุลของพอลิเมอร์
 (a) จากระบบไม่มีพื้นผิว (3D) → อนุภาคนาโน และ
 (b) จากระบบไม่มีพื้นผิว (3D) → फिल्मบาง (2D) → นาโนไฟเบอร์ (1D) → อนุภาคนาโน..... 18

รูปที่ 3.2: ภาพแสดงอนุภาคนาโนของพอลิเอทิลีนที่ประกอบขึ้นจากสายโซ่จำนวน
 36 โมเลกุล โดยแต่ละสายโซ่แทน $C_{100}H_{204}$ 19

รูปที่ 3.3: (a) การกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีโดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่าง
 จากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน (b) เลื่อนข้อมูลจากระบบ d36 เป็น
 ระยะเท่ากับ 0.10 nm เพื่อซ้อนทับกับข้อมูลจากระบบ d72..... 20

รูปที่ 3.4: ความหนาแน่นเชิงรัศมีสัมพัทธ์ของส่วนปลายและส่วนกลางของ
 สายโซ่ในอนุภาคนาโน..... 21

รูปที่ 3.5: การกระจายความหนาแน่นของจุดศูนย์กลางมวล โดยเป็นฟังก์ชันกับ
 ระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 23

รูปที่ 3.6: การเปลี่ยนแปลงของแกนหลักในทรงรีที่แทน โมเลกุลพอลิเมอร์
 โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 23

รูปที่ 3.7: การเปลี่ยนแปลงของรูปทรงโมเลกุล (asphericity และ acylindricity)
 โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 24

รูปที่ 3.8: ฟังก์ชันการจัดเรียงของส่วนย่อยจากสายโซ่ (ส่วนกลาง-, ส่วนปลาย-
 และทุกส่วน) โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 25

รูปที่ 3.9: ฟังก์ชันการจัดเรียงระดับ โมเลกุลของแกนหลักที่ 1 และที่ 3 ของทรงรีที่แทน
 โมเลกุลพอลิเมอร์ โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 26

รูปที่ 3.10: ค่าเฉลี่ยของพลังงานภายในโมเลกุล ระหว่าง โมเลกุลและพลังงานรวม
 ของอนุภาคนาโน โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน..... 27

รูปที่ 3.11: ฟังก์ชันอັคตสหสัมพันธ์ของเวกเตอร์ส่วนย่อยในโมเลกุลพอลิเมอร์ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ).....	30
รูปที่ 3.12: (a) ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดปลายของพอลิเมอร์ ความวนรอบมอนติ คาร์โล ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ) (b) ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดศูนย์กลางอนุภาคนาโนกับจุดศูนย์กลางของแต่ละโมเลกุลความวนรอบมอนติ คาร์โล ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ).....	32
รูปที่ 3.13: กราฟแบบ Log-log ของการจัดยกกกำลังสองแบบต่างๆเทียบกับเวลา (MCS) (a) ระบบ d36 และ (b) ระบบ d72 เทียบกับระบบที่ไม่มีพื้นผิว.....	37
รูปที่ 4.1 ลักษณะของผลึกที่อาจเกิดขึ้นได้ในกรณีของฟิล์มบาง (a, b) และนาโนไฟเบอร์ (c, d).....	42
รูปที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงของการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของนาโนไฟเบอร์ เมื่อลดอุณหภูมิลงจาก 473 K เป็น 298 K ที่จำนวนวนรอบมอนติ คาร์โล (MCS) ต่างๆ	44
รูปที่ 4.3 ฟังก์ชันการจัดเรียงของส่วนย่อยในสายโซ่เทียบกับแกนของนาโนไฟเบอร์ที่จำนวนวนรอบมอนติ คาร์โลต่างๆ หลังการลดอุณหภูมิของระบบลงที่ 298 K	45
รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นและฟังก์ชันการจัดเรียงในบริเวณ 4 Å และ 20 - 24 Å จากแกนไฟเบอร์.....	46
รูปที่ 4.5 ความน่าจะเป็นโดยเฉลี่ยของโครงรูปพอลิเมอร์ (<i>t</i> คือ <i>trans</i> , <i>g</i> คือ <i>gauche</i>) สำหรับพันธะ C-C ที่ 298 K.....	47
รูปที่ 4.6 โครงสร้างของนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 298 K (a) ภาพตามแนวแกนนาโนไฟเบอร์ (b) ภาพตัดขวางของนาโนไฟเบอร์.....	48
รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันการจัดเรียงของนาโนไฟเบอร์และพอลิเมอร์ฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 380 K.....	49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

การจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์จัดเป็นงานวิจัยแขนงใหม่ที่มีความสำคัญมากในปัจจุบัน โดยเป็นเทคนิคที่เชื่อมโยงความเข้าใจและตรวจสอบผลการศึกษาค้นคว้าวิธีการทดลองและทางทฤษฎี การจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ช่วยลดข้อจำกัดบางประการที่ไม่อาจกระทำได้ด้วยวิธีการทดลอง เช่น กรณีที่การทดลองมีความยุ่งยากหรือค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้แล้วยังมีการนำเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลมาใช้เพื่อตรวจสอบผลจากทฤษฎีอีกด้วยเนื่องจากการศึกษาทางทฤษฎีมักถูกจำกัดจากการกำหนดสมมุติฐานเพื่อให้แก้ปัญหาได้ง่ายขึ้นคำตอบที่ได้จึงเป็นเพียงการทำนายแนวโน้มของระบบที่ศึกษา

ได้มีการศึกษาวัสดุพอลิเมอร์โดยวิธีการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ช่วงไม่กี่สิบปีที่ผ่านมาในต่างประเทศ วิธีดังกล่าวจัดเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงที่จะมีความสำคัญอย่างมากในอนาคตสำหรับการสร้างวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติตามต้องการก่อนการสังเคราะห์ขึ้นภายหลังเพื่อลดค่าใช้จ่ายและเวลานับการทดลองหรือเรียกว่า Computer-Aided Material Design (CAMD) ในต่างประเทศ เช่น สหรัฐอเมริกา ได้จัดงานวิจัยแขนงนี้ให้เป็นแผนงานวิจัยเชิงยุทธศาสตร์ในอนาคตทางสาขาวัสดุศาสตร์และได้มีการจัดสรรงบประมาณสนับสนุนการวิจัยที่สูงมาก นอกจากงานวิจัยเชิงวิชาการแล้วยังมีงานวิจัยที่ในส่วนของภาคเอกชนอีกด้วยโดยเฉพาะบริษัทขนาดใหญ่ที่ดำเนินธุรกิจเกี่ยวข้องกับวัสดุพอลิเมอร์ในต่างประเทศก็ได้มีความตื่นตัวในการใช้เทคโนโลยีดังกล่าวในแผนงานวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มศักยภาพในการแข่งขัน [1]

งานวิจัยในหัวข้อนี้ยังไม่มีในประเทศไทยทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าซอฟต์แวร์ที่ใช้ในงานวิจัยแขนงนี้มีราคาสูงหลายล้านบาทและขาดผู้ที่มีความชำนาญเป็นพิเศษ งานวิจัยชุดนี้จึงเป็นงานแรกที่ได้เริ่มต้นขึ้นและเน้นการพัฒนาซอฟต์แวร์ขึ้นใช้เองโดยมีความร่วมมือทางวิชาการกับสาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยอาครอน มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.2 การจำลองแบบโมเลกุลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์

การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์นั้นมีความน่าสนใจทั้งเชิงวิชาการระดับสูงและเชิงประยุกต์ ความเข้าใจปัญหานี้จะมีความสำคัญต่อเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการใช้วัสดุพอลิเมอร์ในชีวิตประจำวัน เช่น การเคลือบผิว การหล่อขึ้น วัสดุคอมพอสิต เป็นต้น [2] ในระยะแรกได้มีการใช้

ทฤษฎีทางฟิสิกส์ [3-6] เพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์ เช่น วิธี Self-consistent mean-field lattice model, scaling theory, pragmatic theory เป็นต้น การวิจัยโดยวิธีทฤษฎีจะมีข้อจำกัดเนื่องจากได้ผลการทำนายสมบัติในเชิงคุณภาพเท่านั้นเนื่องจากมักจำลองโมเลกุลพอลิเมอร์ให้เป็นการแก้ปัญหาเชิงคณิตศาสตร์ของการเดินแบบสุ่ม (random walk problem) ในสิ่งแวดล้อมที่จำกัดโดยพื้นผิวอุดมคติ นอกจากนี้ถึงแม้ได้มีเทคนิคการทดลองใหม่ๆ สำหรับการศึกษาด้านพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์ เช่น X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS), Forward Recoil Spectrometry (FRES), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Neutron Reflectivity (NR), Attenuated Total Reflection FTIR Spectroscopy แต่เทคนิคการทดลองเหล่านี้ค่อนข้างซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูงทำให้ความเข้าใจรายละเอียดระดับอะตอมยังเป็นเรื่องที่กระทำได้ยากในปัจจุบัน [1-3] การศึกษาปัญหานี้โดยเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจเพื่อเสริมกับการศึกษาโดยวิธีทฤษฎีและการทดลองเพื่อลดข้อจำกัดดังกล่าว

โมเลกุลพอลิเมอร์ที่อยู่ใกล้กับพื้นผิวจะมีสมบัติและพฤติกรรมทั้งเชิงสถิตและพลวัตที่แตกต่างจากโมเลกุลในระบบที่ไม่มีพื้นผิว สมบัติสำคัญที่ต่างกัน เช่น รูปทรงของโมเลกุล การจัดเรียงของโมเลกุลแบบมีทิศทาง การเกาะกลุ่มที่พื้นผิวของจุดปลายในสายโซ่ ความเร็วและทิศทาง การแพร่ของโมเลกุล เป็นต้น ความเข้าใจสมบัติเชิงพื้นผิวดังกล่าวจำเป็นต้องทราบรายละเอียดระดับโมเลกุลซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูงในการทดลอง จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าได้มีการนำเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลหลายวิธีเพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวพอลิเมอร์ เช่น เทคนิคเคมีควอนตัมแบบ ab initio และ semi-empirical , โมเลกุลาร์เมคานิกส์, โมเลกุลาร์ไดนามิกส์, มอนติคาร์โล เป็นต้น [1-9]

ระเบียบวิธีข้างต้นมีข้อดีและข้อด้อยที่ต่างกันซึ่งมักเกี่ยวข้องกับขนาดและเวลาของระบบ การตัดสินใจเลือกเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลนั้นต้องคำนึงถึงตัวปัญหาเป็นหลักว่าต้องการคำตอบเช่นใด ตัวอย่างเช่น การใช้เทคนิค โมเลกุลาร์เมคานิกส์ [7] หรือ โมเลกุลาร์ไดนามิกส์ [8-9] ระบบที่ศึกษาต้องมีขนาดไม่เกิน 100 อังสตรอม และเวลานานไม่เกินระดับนาโนวินาที ดังนั้นการคำนวณสมบัติที่อยู่เกินขอบเขตนี้จะต้องใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุลประเภทอื่น เช่น ใช้เทคนิค มอนติคาร์โล ที่ปรับแบบจำลองระดับที่หยาบขึ้น

โครงการนี้จะศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีผิวสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมโดยใช้เทคนิคที่ปรับปรุงเพิ่มเติมจากวิธีที่พัฒนาโดย Mattice et al. [10-11] ระเบียบวิธีนี้ใช้ศึกษาวัสดุพอลิเมอร์จริงแต่ละชนิดได้โดยการแทนหมู่เคมีด้วยพจน์ของแบบจำลองที่ขึ้นกับพลังงาน จากนั้นจึงใช้อัลกอริ

ทีมแบบมอนติคาร์โลบน โครงผลิตเพื่อให้การคำนวณเร็วขึ้น สมบัติต่างๆของระบบหาได้จากค่าเฉลี่ยแบบของ ซอมเบิล

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. การถ่ายทอดเทคโนโลยีและองค์ความรู้จากต่างประเทศของงานวิจัยทางการจำลองแบบ โมเลกุลระบบพอลิเมอร์
2. ศึกษาการสร้างและการพัฒนาซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการจำลองแบบ โมเลกุลระบบพอลิเมอร์เน้น สมบัติเชิงพื้นผิว
3. เป็นโครงการนำร่องเพื่อนำไปสู่การศึกษาระดับ โมเลกุลของสมบัติอื่นๆของวัสดุพอลิเมอร์โดยวิธี การจำลองแบบ โมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์
4. เป็นแนวทางสำหรับการทำวิจัยประกอบวิทยานิพนธ์ของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาของ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีในอนาคต

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยโครงการนี้มุ่งความสนใจในการใช้เทคนิคการจำลองแบบระดับ โมเลกุลกับระบบพอลิเมอร์ที่ยัง ไม่ ได้ศึกษามาก่อนหรือปัญหาวิจัยที่ยังได้คำตอบไม่ชัดเจน โดยเน้นการศึกษาระบบที่มีความสำคัญต่อการประยุกต์ทาง เทคโนโลยี 2 หัวข้อที่ต่อเนื่องกัน ดังนี้

1. การจำลองแบบ โมเลกุลเพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของวัสดุพอลิเมอร์
2. การศึกษากระบวนการตกผลึกของ โมเลกุลพอลิเมอร์ในพื้นที่จำกัด

1.5 ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัย

1. การพัฒนาองค์ความรู้และซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการจำลองแบบ โมเลกุลระบบพอลิเมอร์
2. ทำนายสมบัติวัสดุพอลิเมอร์ที่ศึกษาได้จากการทดลองและทางทฤษฎี
3. ได้ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติโดยใช้ต้นทุนการทำวิจัยน้อย

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎีของการจำลองแบบโมเลกุลระบบพอลิเมอร์

2.1 การจำลองแบบโมเลกุลระบบพอลิเมอร์

การจำลองแบบ โมเลกุลของวัสดุพอลิเมอร์นั้น ได้เริ่มมีการศึกษาในช่วงไม่กี่สิบปีที่ผ่านมาถึงแม้ว่าได้มีงานวิจัยเกี่ยวข้องกับการศึกษาลักษณะเชิง โครงรูปของ โมเลกุลพอลิเมอร์ด้วยคอมพิวเตอร์เป็นเวลานานแล้วก็ตาม ปัญหาหลักของงานวิจัยระบบพอลิเมอร์คือการเป็น โมเลกุลขนาดใหญ่และมีจำนวนองศาความอิสระสูง การคำนวณระบบใหญ่ด้วยคอมพิวเตอร์ยังคงกระทำได้ยากในปัจจุบัน เทคนิคที่ใช้ศึกษาพอลิเมอร์ในปัจจุบัน ได้แก่ การใช้วิธีเคมีควอนตัม โมเลกุลาร์เมคานิกส์ โมเลกุลาร์ไดนามิกส์และมอนติคาร์โล เป็นต้น

การคำนวณแบบเคมีควอนตัมหรืออาจเรียกว่าการคำนวณออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO) เนื่องจากขั้นตอนการคำนวณมักประกอบด้วยการคำนวณซ้ำเป็นวงรอบจนกระทั่งได้โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ดีที่สุด พื้นฐานเชิงทฤษฎีสำหรับการคำนวณระดับควอนตัมนี้จะเริ่มจากการกำหนด Hamiltonian ของระบบจากตำแหน่งของนิวเคลียสโดยไม่ขึ้นกับเวลาและ ไม่มีผลจากสัมพัทธภาพซึ่งทำให้ได้สมการ Schrodinger ที่มีค่าไอเกนฟังก์ชันเป็นโมเลกุลาร์ออร์บิทัล ψ การคำนวณ MO โดยไม่ใช้การประมาณใดๆเรียกว่าการคำนวณแบบ ab initio ซึ่งความแม่นยำของวิธีนี้ขึ้นอยู่กับคุณภาพของ atomic-like orbital หรือ basis function เวลาที่ใช้ในการคำนวณจะแปรตาม N^4 เมื่อ N เป็นจำนวนของ basis function หรือ จำนวนอะตอม วิธีจึงใช้ได้กับระบบที่มีขนาดไม่เกิน 100 อะตอม ในปัจจุบันการคำนวณระดับเคมีควอนตัมยังคงมีจำกัดสำหรับระบบพอลิเมอร์ โดยทั่วไปมักใช้เทคนิคนี้ในการพัฒนาสนามแรงหรือศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของส่วนย่อยขนาดเล็กของพอลิเมอร์เท่านั้น

โมเลกุลาร์เมคานิกส์ (MM) เป็นวิธีอย่างง่ายโดยศึกษาผลที่เกิดขึ้นจากแรงกระทำระหว่างนิวเคลียสเท่านั้นโดยใช้ฟังก์ชันคณิตศาสตร์แทนสนามแรงในระบบ เช่น พลังงานในการยึดพันธะ พลังงานรอบมุมบิดหรือพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค เป็นต้น จากนั้นจะคำนวณหาโครงสร้างและสมบัติเชิงสถิติของโมเลกุลโดยคำนวณจากสนามแรงเหล่านี้ การใช้ระเบียบวิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถศึกษาระบบที่ใหญ่ได้แต่ก็มีข้อจำกัดของการคำนวณ โดยมักมีปัญหาจากเรื่องคุณภาพของสนามแรงที่ใช้

เทคนิค โมเลกูลาร์ไดนามิกส์มีลักษณะคล้ายกับเทคนิค โมเลกูลาร์เมคานิกส์ โดยมีการใช้สนามแรงเพื่อศึกษาระบบ โมเลกุล แต่นำกฎการเคลื่อนที่ เช่น กฎของนิวตัน $F = ma$ มาเป็นกรอบในการกำหนดวิถีการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระดับจุลภาคเพื่อใช้แทนค่าเฉลี่ยของชอมเบิต สมบัติของระบบทั้งเชิงสถิติและเชิงพลวัตจะศึกษาได้โดยใช้เทคนิคนี้ แต่มีข้อเสียคล้ายกับเทคนิค โมเลกูลาร์เมคานิกส์ในเรื่องของสนามแรง นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดในเรื่องขนาดและมิติเวลาของระบบที่ต้องอยู่ในช่วงนาโนเมตรและนาโนวินาที ตามลำดับ

เทคนิคมอนติคาร์โลจะคล้ายกับเทคนิค โมเลกูลาร์ไดนามิกส์ โดยระบบจะมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอนุภาคในแต่ละวงรอบการคำนวณ สิ่งที่แตกต่างจากเทคนิค โมเลกูลาร์ไดนามิกส์คือวิธีการเปลี่ยนตำแหน่งของอนุภาคจะเป็นแบบสุ่มโดยขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระบบเป็นสำคัญ ข้อดีของเทคนิคมอนติคาร์โลจะเป็นเรื่องของการขยายขนาดและมิติเวลาในการจำลองแบบ โมเลกุล โดยการปรับให้แบบจำลอง โมเลกุลในระดับหยาบเพื่อลดองศาความเป็นอิสระของระบบลง ดังนั้น หากระบบที่ต้องการศึกษามีขนาดใหญ่ การเลือกใช้เทคนิคมอนติคาร์โล จะเป็นวิธีที่เหมาะสม

แบบจำลองระดับอะตอมของวัสดุพอลิเมอร์พื้นฐานได้สร้างขึ้นครั้งแรกในปี 1985 ที่ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี Massachusetts Institute of Technology (MIT) [7] อย่างไรก็ตามระเบียบวิธีดังกล่าวยังมีข้อจำกัดจากการใช้ขนาดของแบบจำลอง โมเลกุลที่เล็กและต้องใช้เวลาในการคำนวณนานมากจนกระทั่งไม่สามารถศึกษาสมบัติที่สำคัญบางอย่างของวัสดุพอลิเมอร์ได้ตามต้องการ หลังจากนั้นจึงมีกลุ่มนักวิจัยได้พยายามพัฒนาเทคนิคใหม่ๆ ในการสร้างแบบจำลองวัสดุพอลิเมอร์พื้นฐานด้วยคอมพิวเตอร์ขึ้นมาเพื่อแก้ไขข้อจำกัดดังกล่าว

Mattice et al. [10-11] ได้พัฒนาเทคนิคการจำลองแบบ โมเลกุลวัสดุพอลิเมอร์โดยวิธีมอนติคาร์โล โดยรวมข้อดีจากการใช้แบบจำลอง โครงผลึกและปรับแบบจำลอง โมเลกุลพอลิเมอร์ให้หยาบขึ้นแต่ยังคงลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ข้อดีดังกล่าวทำให้ย่นเวลาในการคำนวณจริงได้มาก โมเลกุลพอลิเมอร์จะแทนด้วยแบบจำลองไอโซเมอร์โครงรูป (RIS) ระดับหยาบที่สร้างขึ้นจากพื้นฐานของกลศาสตร์สถิติ วิธีนี้มีข้อได้เปรียบจากวิธีอื่นๆ เนื่องจากสามารถขยายขอบเขตทางมิติเวลาและขนาดของระบบที่ศึกษาให้ครอบคลุมพอเพื่อในการศึกษาสมบัติต่างๆของวัสดุพอลิเมอร์เนื่องจากการคำนวณระดับอะตอมโดยวิธี โมเลกูลาร์ไดนามิกส์ โมเลกูลาร์เมคานิกส์ หรือ เคมิควอนตัม จะจำกัดอยู่ในช่วงเวลาที่แคบ (ระดับนาโนวินาที) และขนาดที่เล็กมาก (ระดับนาโนเมตร) ระเบียบวิธีนี้ยังมีข้อได้เปรียบ

เมื่อเทียบกับเทคนิคมอนติคาร์โลอื่นซึ่งสามารถทำนายได้เพียงสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์อย่างไม่เจาะจงหรือให้ค่า คอบเชิงแนวโน้มนที่เทียบเคียงกับพอลิเมอร์จริงแต่ละชนิดไม่ได้

2.2 แบบจำลองโมเลกุลพอลิเมอร์โดยทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง

ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างสร้างขึ้นจากหลักการของกลศาสตร์สถิติโดย Flory [12] ผู้ได้รับรางวัล โนเบลสาขาเคมี ปี1974 ผลสำคัญที่ได้จากทฤษฎีนี้คือการประยุกต์เพื่อศึกษาสมบัติที่ขึ้นกับโครงสร้างของพอลิ เมอร์ เช่น การทำนายค่า Intrinsic Viscosity, NMR coupling constant, Dipole Moment, Optical Anisotropy, Optical Activity, Electronic Excitation และ Scattering of Radiation เป็นต้น

หลักการสำคัญของทฤษฎีนี้คือการหาอันตรกิริยาหว่างหมู่เคมีที่กระทำต่อกันเมื่อหมุนมุมบิดและเลือก จำนวนไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำเป็นตัวแทน โครงสร้างที่สำคัญ จากนั้นจึงสร้างชุดตัวแปรเพื่อแทน ความแรงของอันตรกิริยาเหล่านั้นแล้วจัดให้อยู่ในรูปเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (statistical weight matrices) ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนจะมีเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติของแต่ละพันธะ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ เป็น

$$U = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

โดยเมทริกซ์จัตุรัสที่ได้มีขนาด 3x3 ตามจำนวนไอโซเมอร์โครงสร้าง คือ trans, gauche+ และ gauche- ตัวแปร σ และ ω คือ อันตรกิริยาปฐมภูมิและอันตรกิริยาทุติยภูมิซึ่งนิยามจาก $\exp(-E_\sigma/kT)$ และ $\exp(-E_\omega/kT)$ ตาม ลำดับ เมื่อ $E_\sigma \sim 2.1$ และ $E_\omega \sim 7.5$ kJ/mol ที่ 300 K

การคำนวณหาสมบัติที่ขึ้นอยู่กับการโครงสร้างของ โมเลกุลพอลิเมอร์ทำได้โดยวิธีการคูณ super generator matrix (G) ดังนี้

$$\langle A_0 \rangle = Z^{-1} \prod_i G_i \quad (2.2)$$

โดย super generator matrixe เป็นเมทริกซ์ที่ประกอบขึ้นจากค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติและตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสมบัติที่ศึกษาซึ่งนิยามในเชิงคณิตศาสตร์ได้จากการรวม 3 เมทริกซ์ เข้าด้วยกัน ได้แก่ เมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U), เมทริกซ์เอกลักษณ์ (E) และ เมทริกซ์ทะแยงแบบบล็อก $\|F\|$, ดังนี้

$$G_i = (U_i \otimes E_i) \|F_i\| \quad (2.3)$$

สำหรับพาร์ทิชันฟังก์ชันหาได้จากผลคูณของเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U) โดย

$$Z = \prod_i U_i \quad (2.4)$$

ตัวอย่างการประยุกต์ทฤษฎี RIS เช่น การคำนวณระยะห่างของจุดปลายกำลังสองเฉลี่ย (mean-square end-to-end distance) ซึ่งเป็นปริมาณที่เกี่ยวข้องกับความหนืดเฉพาะตัว (intrinsic viscosity, $[\eta]$) ของสารละลายพอลิเมอร์ เจือจาง โดยหาได้จากผลคูณ super generator matrixe (G) ตามสมการ

$$r^2 = G_1 G_2 G_3 \dots G_{n-1} G_n \quad (2.5)$$

โดย

$$G_i = \begin{bmatrix} 1 & 2l^T T & l^2 \\ 0 & T & l \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_i \quad (2.6)$$

เมื่อ l คือ ความยาวพันธะ (1.53 อังสตรอม สำหรับ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) และ T คือ เมทริกซ์การแปลงเชิงเรขาคณิต (transformation matrix) ซึ่งรวมตัวแปรทั้งมุมพันธะ (θ มีค่าประมาณ 112° สำหรับมุม $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) และมุมบิด (ϕ มีค่าประมาณ $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ สำหรับโครงสร้าง trans, gauche+, gauche- ของมุมบิด $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) นิยามโดย

$$T_i = \begin{bmatrix} -\cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta \cos \phi & -\cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ -\sin \theta \sin \phi & -\cos \theta \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

นอกจากการคำนวณสมบัติของพอลิเมอร์โมเลกุลเดี่ยวแล้ว แบบจำลอง RIS ยังนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งของการจำลองแบบระดับโมเลกุลโดยวิธีโมเลกุลาร์เมคานิกส์ โมเลกุลาร์ไดนามิกส์ และมอนติคาร์โลที่มีจำนวนโมเลกุลมากอีกด้วย แบบจำลองดังกล่าวจะทำหน้าที่แทนระดับพลังงาน โครงรูปของแต่ละโมเลกุลหรือแทนการหาพลังงานภายในแต่ละโมเลกุล หัวข้อถัดไปจะเป็นการนำแบบจำลอง RIS เพื่อประยุกต์ในการจำลองแบบโดยเทคนิคมอนติคาร์โลบนโครงผลึกที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง

2.3 แบบจำลองโมเลกุลพอลิเมอร์โดยเทคนิคมอนติคาร์โลบนโครงผลึกที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง

เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีจำนวนองศาความอิสระสูง การจำลองแบบโมเลกุลโดยพิจารณารายละเอียดระดับอะตอมจะทำได้ยากสำหรับการศึกษาสมบัติของวัสดุในบางระบบ การลดทอนจำนวนองศาความอิสระลงจึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อทำให้การจำลองแบบโมเลกุลเป็นไปได้ง่ายมากขึ้น ในงานวิจัยนี้จะกระทำโดยการแทนแบบจำลองระดับอะตอมด้วยแบบจำลองบนโครงผลึกซึ่งโมเลกุลพอลิเมอร์จะเปลี่ยนโครงรูปสอดคล้องกับมุมบิดบางค่าที่เหมาะสมเท่านั้น เมื่อใช้เทคนิคมอนติคาร์โลกับแบบจำลองบนโครงผลึกดังกล่าวจะทำให้ได้วิธีการจำลองแบบโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีความเร็วสูงในการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์

Skolnick [13] ได้ใช้แนวคิดที่คล้ายคลึงนี้เพื่อศึกษาการม้วนพับของโมเลกุลโปรตีนและพอลิเปปไทด์ และประสบความสำเร็จเป็นอย่างดีโดยการจัดโครงสร้างของโมเลกุลพอลิเปปไทด์เรียงตามระยะห่างระหว่างอัลฟาคาร์บอน (C^α) โดยมีมุมพันธะ (θ) และมุมบิด (ϕ) เป็นค่าคงที่ โครงผลึกที่ใช้สำหรับโมเลกุลพอลิเปปไทด์นี้จะเป็นโครงผลึกลูกบาศก์ที่ประกอบขึ้นจากชุดเวกเตอร์เอกฐาน (basis vector) เช่น เวกเตอร์ $[2, 1, 0]$ เป็นต้น เมื่อเพิ่มจำนวนชุดเวกเตอร์เอกฐานให้มากขึ้นจะทำให้ได้แบบจำลองโมเลกุลของพอลิเปปไทด์ที่ใกล้เคียงกับระบบจริงมากขึ้น ทั้งนี้ความละเอียดของแบบจำลองที่ใช้จะขึ้นกับปัญหาที่ต้องการศึกษาเป็นสำคัญ

Mattice [10-11] ได้พัฒนาระเบียบวิธีการจำลองแบบพอลิเมอร์ที่คล้ายกับระบบพอลิเปปไทด์โดยนำแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างเป็นตัวแทนพลังงานของโมเลกุลพอลิเมอร์แต่ละชนิด แบบจำลองนี้จะใช้ตัวแปรพื้นฐาน ได้แก่ จำนวนพันธะ (n), ความยาวพันธะ (l), มุมพันธะ (θ), มุมบิดพันธะ (ϕ) โดยตัวแปรดังกล่าวจะต้องมีการปรับให้ขยายขึ้นตามโครงสร้างที่ใช้เป็น N, L, Θ, Φ ตามลำดับจำนวนของชุดตัวแปรใหม่จะขึ้นกับระดับความขยายของแบบจำลองที่ใช้ ในเบื้องต้น Mattice ได้ลดจำนวนองศาอิสระลงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับแบบจำลองละเอียดระดับอะตอม นั่นคือการแทนหนึ่งหน่วยบนโครงสร้างด้วย CH_2CH_2 สำหรับโมเลกุลพอลิเอทิลีนจริง เมื่อพิจารณาโครงสร้างที่เหมาะสมในการจำลองแบบโมเลกุลพอลิเมอร์ระดับขยายที่ปรับมาจากแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง Mattice พบว่าโครงสร้างแบบเทตระฮีดรัลหรือโครงสร้างเพชรเป็นโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีลักษณะเชิงเรขาคณิตเทียบเคียงได้ใกล้เคียงกับแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง Mattice ได้ตั้งชื่อโครงสร้างที่ใช้กับแบบจำลองนี้ว่า Second Nearest Neighbor Diamond (2nd) lattice และเรียกแบบจำลองโมเลกุลที่ปรับใหม่จากการลดทอนองศาอิสระของไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างว่า 2nd chain

การนำแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างสำหรับพอลิเอทิลีนมาปรับให้เป็น 2nd chain [14] นั้นเริ่มจากการปรับเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติจากแบบจำลองละเอียดระดับอะตอมไปสู่แบบจำลองขยายที่ลดทอนองศาความอิสระครึ่งหนึ่ง ซึ่งทำได้โดยการจำแนกโครงสร้างที่เป็นไปได้ชุดใหม่เมื่อโมเลกุลอยู่บนโครงสร้างและลดทอนจำนวนพันธะลงครึ่งหนึ่ง จากนั้นจึงเป็นการหาเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติของโครงสร้างที่เกิดจาก 4 พันธะที่อยู่คู่เนื่องกัน โดยดัชนีลำดับของแถวและสดมภ์ของเมทริกซ์ขนาด 9×9 ที่ได้จะเรียงลำดับเป็น $tt, tg^+, tg^-, g^+t, g^-t, g^+g^+, g^-g^+, g^+g^-, g^-g^-$ เมทริกซ์ดังกล่าว คือ

$$U = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega\omega \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

เมทริกส์ที่ได้ข้างต้นยังมีขนาดใหญ่เกินไปสำหรับการคำนวณอย่างมีประสิทธิภาพ การลดมิติของเมทริกส์ลงจะช่วยเพิ่มความเร็วของเทคนิคมอนติคาร์โลสูงขึ้นซึ่งกระทำได้โดยการจัดกลุ่ม โครงรูปที่คล้ายกันให้อยู่ในกลุ่มเดียวกัน สำหรับกรณีของพอลิเอทิลีนจะใช้ระยะห่างระหว่างจุดปลายของสายโซ่เป็นตัวกำหนด โดยมีระยะห่างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 4 แบบตามโครงรูปที่แสดงในตารางที่ 2.1 เพื่อลดมิติของเมทริกส์ให้เล็กลงจะต้องจัดกลุ่มสมาชิกให้มีลักษณะคล้ายกัน โดยใช้ค่าเฉลี่ย a , b และ c สำหรับโครงรูปทั้ง 4 กลุ่ม โดยจะได้เมทริกส์ขนาด 9×9 ที่หยาบขึ้นก่อนการยุบขนาดเป็น 4×4 ดังนี้

$$U_{2nd} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma & \sigma\sigma\omega & \sigma\sigma\omega \\ 1 & a & a & a & a & b\sigma & b\sigma & b\sigma\omega & b\sigma\omega \\ 1 & a & a & a & a & b\sigma & b\sigma & b\sigma\omega & b\sigma\omega \\ 1 & a & a & a & a & b\sigma & b\sigma & b\sigma\omega & b\sigma\omega \\ 1 & a & a & a & a & b\sigma & b\sigma & b\sigma\omega & b\sigma\omega \\ 1 & b & b & b & b & c & c & cb\omega & cb\omega \\ 1 & b & b & b & b & c & c & cb\omega & cb\omega \\ 1 & b & b & b & b & c & c & cb\omega & cb\omega \\ 1 & b & b & b & b & c & c & cb\omega & cb\omega \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

เมื่อ a , b และ c เป็นตัวแปรที่ใช้ปรับเมทริกส์ระดับหยาบให้มีสมบัติคล้ายกับเมทริกส์เดิมมากที่สุด โดยพบว่าการใช้ค่าเฉลี่ยแบบเรขาคณิตจะให้ผลดีที่สุด ($a = \sigma\omega^{1/8}$, $b = \sigma\omega^{1/4}$, $c = \sigma^2\omega^{1/2}$)

เมื่อจัดกลุ่มตามระยะห่างระหว่างจุดปลายตามตารางที่ 2.1 จะได้เมทริกส์ที่ลดขนาดลงเป็น 4×4 ดังนี้

$$U_{2nd} = \begin{bmatrix} 1 & 4\sigma & 2\sigma\sigma & 2\sigma\sigma\omega \\ 1 & 4a & 2b\sigma & 2b\sigma\omega \\ 1 & 4b & 2c & 2c\omega \\ 1 & 4b & 2c & 2c\omega \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

เนื่องจากพอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีพลังงานศักย์รอบมุมบิดที่สมมาตรระหว่างโครงสร้าง gauche ทั้งสอง ดังนั้นจึงสามารถรวมกลุ่มสมาชิก $g+g+$, $g-g-$, $g+g-$, $g-g+$ เข้าด้วยกัน ได้เมทริกซ์ใหม่เป็นมิติ 3×3

$$U_{2nd} = \begin{bmatrix} 1 & 4\sigma & 2\sigma\sigma(1+\omega) \\ 1 & 4a & 2b\sigma(1+\omega) \\ 1 & 4b & 2c(1+\omega) \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

ตารางที่ 2.1 การจำแนกกลุ่มของโครงสร้างพอลิเอทิลีนในแบบจำลองโครงผลึก 2nd

หมวด	ระยะขจัดจากหมู่เมทิลที่อยู่ติดไป 2 หมู่ (nm)	โครงสร้างของโมเลกุล พอลิเมอร์
A	0.500	Tt
B	0.433	tg+, tg-, g+t, g-t
C	0.353	g+g+, g-g-
D	0.250	g+g-, g-g+

ขั้นต่อไปของเทคนิคมอนติคาร์โลบนโครงผลึกหลังการสร้างเมทริกซ์เพื่อใช้แทนพอลิเมอร์จากแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างก็คือการหาพลังงานที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล [15]

โดยจะกำหนดให้อยู่ในรูปอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างคู่ของหน่วยย่อยของสายโซ่แบบ Lennard-Jones สำหรับหมู่เอทิลีน $CH_2=CH_2$ ตามลักษณะของแบบจำลองพอลิเมอร์ระดับหยาบที่ไชนัน โครงผลึก วิธีการหาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลบนโครงผลึกจะใช้หลักที่คล้ายกับการหาค่าสัมประสิทธิ์ไวเรียลอันดับสองของแก๊สจริง (B_2) ดังสมการ

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left[\int \{ e^{-\beta u(r)} - 1 \} d\vec{r} \right] = -\frac{1}{2} \left[\int f d\vec{r} \right] \quad (2.12)$$

สมการดังกล่าวจะเป็นรูปที่อยู่ในปริภูมิที่ต่อเนื่อง ดังนั้นจึงต้องมีการปรับรูปสมการให้เข้ากับแบบจำลองพอลิเมอร์ระดับหยาบบนโครงผลึกโดยการแทนเครื่องหมายอินทิเกรตด้วยการกระจายผลรวมในแต่ละชั้นเทียบกับจุดอ้างอิง โดยจะเขียน B_2 ใหม่ในรูปที่สัมพันธ์กับเลขโคออร์ดิเนชัน (z) และ ค่าเฉลี่ยของฟังก์ชันเมเยอร์ (Mayer function) ในแต่ละชั้น ได้เป็น

$$B_2 = \frac{V_c}{2} [1 - z_1 \bar{f}_{1st} - z_2 \bar{f}_{2nd} - z_3 \bar{f}_{3rd} - \dots] \quad (2.13)$$

โดยที่พารามิเตอร์ของอันตรกิริยาในแต่ละชั้น (u_i) มีค่าเป็น

$$\exp(-\beta u_i) - 1 \equiv \bar{f}_{ih} \quad (2.14)$$

ในที่นี้จะใช้ศักย์ระหว่างอนุภาคจากความสัมพันธ์ของ Lennard-Jones (LJ) ในการหาค่า $\langle \epsilon \rangle$ คือ

$$\begin{aligned} u &= \infty & , r < 2.5 \text{ \AA} \\ u &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & , r > 2.5 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (2.15)$$

โดยตัวแปร σ และ ϵ สำหรับ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ มีค่าเป็น $\sigma = 4.2 \text{ \AA}$ และ $\epsilon/k_B = 205 \text{ K}$ ตัวอย่างชุดตัวเลขที่แทนอันตรกิริยาระหว่างแบบจำลองโมเลกุลพอลิเมอร์บนโครงผลึกที่อุณหภูมิต่างๆแสดงในตารางที่ 2.2 ตัวเลขที่ได้ในชั้นที่ 1 พบว่ามีค่ามากกว่าศูนย์อย่างมากแสดงว่าจะมีแรงกระทำที่ผลักดันสูงหากมีเอทิลีนอื่นอยู่ในชั้นลำดับที่หนึ่งหรือในระยะห่าง 2.5-5.0 \AA ส่วนชั้นที่สองจะมีค่ามากกว่าศูนย์เล็กน้อย หลังจากนั้นค่าตัวเลขในชั้นที่สามจะเป็นค่าลบซึ่งแสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างกัน ชั้นอื่นๆจะมีค่าลบเหมือนชั้นที่สามแต่จะมีค่าน้อยกว่า ในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเลขอันตรกิริยาเพียง 3 ตัวแรกเพื่อเพิ่มความเร็วในการคำนวณ

ตารางที่ 2.2 ชุดตัวแปรของอันตรกิริยาบนโครงผลึก 2nm สำหรับพอลิเอทิลีน

ตัวแปร	
ϵ/k (K)	185
σ (nm)	0.44
u_1 (kJ/mol)	14.122
u_2 (kJ/mol)	0.526
u_3 (kJ/mol)	-0.627

ลำดับต่อไปของระเบียบวิธีมอนติคาร์โลก็คือการนำค่าพลังงานที่คำนวณมาจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลและภายใน โมเลกุลเดียวกันมาสร้างเงื่อนไขในการเคลื่อนที่สำหรับแบบจำลอง โมเลกุลพอลิเมอร์บนโครงผลึก โดยอาศัยเงื่อนไข Metropolis ดังนี้

$$p_{move} = \min \left[1, p_{inter} \left(\frac{P_{new}}{P_{old}} \right)_{intra} \right] \quad (2.16)$$

สมการข้างต้นมีหมายความว่า จะยอมรับการเปลี่ยน โครงรูปของพอลิเมอร์ที่มีค่าพลังงานโดยรวมลดลงเสมอ แต่หากการเปลี่ยนแปลงนั้นทำให้พลังงานของระบบเพิ่มขึ้นจะต้องสร้างเงื่อนไขการยอมรับ โดยเปรียบเทียบค่าตัวนำหน้า $p_{inter}(P_{new}/P_{old})$ กับตัวเลขสุ่มที่สร้างขึ้นระหว่าง 0 ถึง 1 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในแต่ละชั้นจะเกิดขึ้น โดยการแทนหน่วยย่อยของสายโซ่ลงตำแหน่งว่างในโครงผลึก สำหรับระเบียบวิธีนี้เปลี่ยนโครงรูปของพอลิเมอร์เพียงตำแหน่งเดียวในแต่ละครั้ง

การจำลองแบบพอลิเมอร์โดยเทคนิคมอนติคาร์โลบนโครงผลึก 2nd นี้ได้เริ่มพัฒนามาตั้งแต่ปี 1995 [16] และประสบความสำเร็จเป็นอย่างดีในการใช้ศึกษาระบบพอลิเมอร์หลายชนิด ตัวอย่างเช่น

- (1) การจำลองแบบพอลิเมอร์หรือสัณฐานชนิดต่างๆ เช่น polyethylene [14-16], polypropylene [17], polystyrene [18] และ polyvinylchloride [19] เป็นต้น
- (2) ศึกษาสมบัติการแพร่ของพอลิเมอร์ [20]
- (3) ศึกษาการเข้ากันได้ของวัสดุพอลิเมอร์ผสม [21]
- (4) การศึกษาพอลิเมอร์ฟิล์มบาง [22] และนาโนไฟเบอร์ [23]

ในงานวิจัยชุดนี้จะเป็นการใช้เทคนิคมอนติ คาร์โลดังกล่าวเพื่อศึกษาปัญหาใหม่ 2 หัวข้อ ได้แก่

(ก) การจำลองแบบโมเลกุลพอลิเมอร์ระบบอนุภาคขนาดนาโน

หัวข้อแรกของงานวิจัยชุดนี้จะเป็นการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทั้งเชิงสถิตย์และพลวัตของพอลิเมอร์ที่ประกอบกันขึ้นเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตร สิ่งที่น่าสนใจในที่นี้คือพอลิเมอร์จะถูกจำกัดในสิ่งแวดล้อมที่เล็กเทียบเท่าขนาดของโมเลกุลและมีพื้นผิวอิสระเป็นที่คาดว่าพอลิเมอร์จะมีโครงสร้างและสมบัติที่ต่างไปจากสภาวะปกติที่ไม่มีผลจากการมีพื้นผิวและปริภูมิจำกัด รายละเอียดของงานวิจัยส่วนนี้จะอยู่ในบทที่ 3

(ข) การจำลองแบบโมเลกุลการตกผลึกของพอลิเมอร์ในนาโนไฟเบอร์

หัวข้อที่สองของโครงการวิจัยชุดนี้จะเป็นการศึกษาเชิงเปรียบเทียบลักษณะการตกผลึกของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีผลมาจากพื้นผิวและการถูกจำกัดในสิ่งแวดล้อมเล็กขนาดโมเลกุลที่มีรูปทรงเรขาคณิตต่างกัน ได้แก่ นาโนไฟเบอร์และฟิล์มบาง ซึ่งมีพื้นผิวจำกัดเป็นรูปทรงเป็นทรงกระบอกและทรงสี่เหลี่ยมพื้นผ้า ตามลำดับ ผลงานวิจัยส่วนนี้จะนำเสนอในบทที่ 4

การจำลองแบบมอนติคาร์โลสำหรับสมบัติเชิงสถิติและพลวัตของอนุภาคนาโนจากพอลิเมอร์อสัณฐาน

1. บทนำ

การศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ในสิ่งแวดล้อมที่มีพื้นผิวได้มีมาเป็นเวลานานพอสมควรเนื่องจากการใช้ประโยชน์จากวัสดุพอลิเมอร์ส่วนมากจะต้องเกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงพื้นผิว โมเลกุลพอลิเมอร์ที่อยู่ใกล้บริเวณพื้นผิวจะมีลักษณะที่ต่างไปจากระบบที่ไม่มีพื้นผิวซึ่งทำให้สมบัติเชิงสถิติและพลวัตแตกต่างออกไป ผลดังกล่าวจะเกิดขึ้นกับโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีระยะห่างจากพื้นผิวประมาณขนาดของโมเลกุล ในอดีตการศึกษาะบบพอลิเมอร์ที่มีพื้นผิวจำกัดจะเป็นเพียงพื้นผิวเรียบ สิ่งที่น่าสนใจต่อไปคือสมบัติดังกล่าวจะแตกต่างหรือไม่หากพื้นผิวมีลักษณะโค้งและระบบมีขนาดเล็กเพียงไม่กี่เท่าของขนาดโมเลกุล ตัวอย่างระบบที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คืออนุภาคระดับนาโนเมตรจากพอลิเมอร์อสัณฐานซึ่งสังเคราะห์ได้จากการทดลอง อนุภาคนาโนเหล่านี้จะมีสมบัติเฉพาะแตกต่างจากระบบอื่นๆเนื่องจากมีความยาววิกฤตเทียบได้กับขนาดของอนุภาค โดยเหตุนี้การประยุกต์อนุภาคนาโนจึงเกี่ยวข้องกับข้อได้เปรียบจากการมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงและมีสมบัติอื่นที่ต่างจากระบบอนุภาคขนาดใหญ่หรือระบบที่ไม่มีพื้นผิว

เนื่องจากอนุภาคนาโนมีขนาดเล็กมาก การศึกษาระบบดังกล่าวโดยเทคนิคการทดลองจึงกระทำได้ยาก อย่างไรก็ตามก็ศึกษาการศึกษาระบบอนุภาคนาโนจะกระทำได้โดยอาศัยเทคนิคการจำลองแบบ โมเลกุลตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Fukui และคณะ [24] ได้ใช้เทคนิคโมเลกุลาร์ไดนามิกส์ขนาดใหญ่กับระบบที่มีจำนวนอะตอมมากถึง 120000 อะตอมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงเพื่อคำนวณสมบัติทางกายภาพของอนุภาคนี้อุณหภูมิต่างๆ ถึงแม้ว่างานดังกล่าวจะให้ข้อมูลที่ที่น่าสนใจพอสมควรแต่ยังมีข้อจำกัดที่ยังไม่สามารถศึกษาสมบัติในขอบเขตของมิติเวลาและปริภูมิได้มากเท่าที่ต้องการ การแก้ข้อจำกัดดังกล่าวกระทำได้โดยการปรับแบบจำลอง โมเลกุลให้หยาบมากขึ้นกว่าระดับอะตอมและเลือกเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลที่เหมาะสม งานวิจัยนี้จะเป็นการนำระเบียบวิธีมอนติ คาร์โล สำหรับแบบจำลองพอลิเมอร์ระดับหยาบบนโครงสร้างผลึกมาใช้ศึกษาระบบดังกล่าวทั้งสมบัติเชิงสถิติและเชิงพลวัต

2. วิธีการจำลองแบบโมเลกุล

2.1 การจำลองแบบพอลิเอทิลีนบนโครงผลึก 2nnd

งานวิจัยนี้จะใช้แบบจำลองโมเลกุลพอลิเมอร์ระดับหยาบ โดยจะแทนแต่ละจุดด้วยเอทิลีนหรือคาร์บอน 2 อะตอมบนโครงผลึกที่เรียกว่า second nearest neighbor diamond (2nnd) ซึ่งเป็นโครงผลึกที่คล้ายกับลูกบาศก์ที่บิดเป็นมุม 60° ทุกด้าน ($\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$) ทำให้มีประสิทธิภาพการบรรจุดีที่สุดเช่นเดียวกับการบรรจุแบบแนบชิดที่พบในผลึกของแข็งทั่วไป พอลิเอทิลีนจะแทนด้วยโมเลกุล $C_{2x}H_{4x+2}$ ที่ไม่มีหมู่

กึ่งด้วยความยาว x หน่วยบนโครงผลึก ระยะห่างระหว่างหน่วยย่อยมีค่าคงที่เท่ากับ 0.25 nm ซึ่งคำนวณมาจากความยาวพันธะ C-C และมุมพันธะ C-C-C เมื่อจำแนกกลุ่มของโครงรูปที่เป็นไปได้บนโครงผลึกพบว่า จะแบ่งได้เป็น 4 แบบตามระยะห่างของหน่วยย่อยที่ i และ $i+2$ หรือความยาวของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุด 2 จุดที่อยู่ชิดกันบนโครงผลึก

อันตรกิริยาภายในโมเลกุลพอลิเอทิลีนนำมาจากแบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงรูปโดยปรับมิติของเมทริกส์ด้วยน้ำหนักเชิงสถิติให้เข้ากับลักษณะแบบจำลองและโครงรูปที่เกิดขึ้นบนโครงผลึกที่ใช้ เมื่อพิจารณาจำนวนโครงรูปที่เกิดขึ้นจากสองพันธะที่อยู่ติดกันพบว่าจะมีโครงรูปทั้งหมดได้ 9 แบบ (tt, tg+, tg-, g+t, g+g+, g+g-, g-t, g-g+, g-g-) ทำให้ได้เมทริกส์ด้วยน้ำหนักมีมิติเป็น 9×9 จากการแบ่งชนิดของโครงรูปตามระยะห่างของหน่วยย่อย ทั้ง 4 แบบจะลดขนาดของเมทริกส์เป็น 4×4 นอกจากนี้แล้วพอลิเอทิลีนยังมีพลังงานเชิงโครงรูปแบบสมมาตรทำให้ลดขนาดของเมทริกส์ดังกล่าวลงได้เป็น 3×3 โดยมีตัวแปรเพิ่มขึ้นในการปรับแต่งเมทริกส์ 3 ตัว ได้แก่ a , b และ c นอกไปจากตัวแปรที่มาจากแบบจำลองเชิงโครงรูปของพอลิเอทิลีน 2 ตัว คือ σ และ ω

$$U_{PE} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix} \rightarrow U_{\text{mod}} = \begin{bmatrix} 1 & 4\sigma & 2\sigma\sigma(1+\omega) \\ 1 & 4a & 2b\sigma(1+\omega) \\ 1 & 4b & 2c(1+\omega) \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

เมื่อ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$, $\omega = \omega_0 \exp(-E_\omega/kT)$ $a = \sigma\omega^{1/8}$, $b = \sigma\omega^{1/4}$ และ $c = \sigma^2\omega^{1/2}$

อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหาได้จากการประมาณสมการศักย์ของ Lennard-Jones (LJ) เนื่องจากการจำลองแบบในงานวิจัยนี้ใช้โครงผลึกซึ่งเป็นปริภูมิที่ไม่ต่อเนื่อง ดังนั้นจึงต้องมีการประมาณชุดตัวแปรจากสมการศักย์ Lennard-Jones แต่ละชั้นในโครงผลึกซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ u_i ซึ่งหาจากกฎเฉลี่ยฟังก์ชันเมเยอร์ (Mayer) ที่ใช้อธิบายกลศาสตร์สถิติของแก๊สจริง โดยตัวแปรพลังงาน u_i ของชั้นที่ i บนโครงผลึกนิยามได้จากสมการ

$$\exp\left(-\frac{u_i}{k_B T}\right) - 1 \equiv \bar{f}_i \quad (3.2)$$

ค่าเฉลี่ยของฟังก์ชันเมเยอร์ที่ชั้น i (\bar{f}_i) หาได้จากการอินทิเกรต $u(r)$ รอบปริภูมิของชั้นที่ i ดังนี้

$$\bar{f}_i = \frac{\int f dr}{\int_{cell} dr} \tag{3.3}$$

ชุดตัวเลขอันตรกิริยาแบบ Lennard-Jones ระหว่างหน่วยย่อยของโมเลกุลจะนำมาจากค่าแปรของเอทิลีน (CH₂=CH₂) ซึ่งมีค่า $\epsilon/k_B = 205$ K และ $\sigma = 4.2$ Å ในงานวิจัยนี้จะใช้ n_i เพียง 3 ชั้นแรกหรือเทียบเท่ากับอันตรกิริยาที่เกิดภายในระยะห่าง 7.5 Å เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการคำนวณ

การเปลี่ยนตำแหน่งของหน่วยย่อยในสายโซ่จะเป็นการเลื่อนเอทิลีนที่ละหน่วยไปยังตำแหน่งที่ว่างในโครงผลึก การเลือกหน่วยย่อยจะเป็นแบบสุ่มและเงื่อนไขการยอมรับการเปลี่ยนตำแหน่งใหม่จะใช้อัลกอริทึมของ เมโทร โพลิส โดยความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนตำแหน่งหาได้จากสมการ

$$P_{move} = \min[1, P_{LR}P_{new}/P_{old}] \tag{3.4}$$

เมื่อ $P_{LR} = \exp(-\Delta E_{LR}/RT)$ เป็นความน่าจะเป็นที่มาจากการเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลและ P_{new}/P_{old} เป็นอัตราส่วนของความน่าจะเป็นจากอันตรกิริยาภายในโมเลกุลระหว่างตำแหน่งใหม่ต่อตำแหน่งเก่า การวนรอบมอนติ คาร์โล Monte Carlo step (MCS) จะนับเมื่อทุกๆ ส่วนย่อยของโมเลกุลได้ทดสอบการเคลื่อนย้าย การเปลี่ยนตำแหน่งแต่ละครั้งของส่วนย่อยนี้เทียบได้กับการเปลี่ยนโครงรูปของพันธะระหว่างคาร์บอน 2-3 พันธะใน โมเลกุลพอลิเอทิลีน

2.2 การจำลองแบบอนุภาคนาโนจากพอลิเมอร์มาตรฐาน

งานวิจัยนี้จะกำหนดให้ความยาวของโซ่พอลิเมอร์มีค่าเท่ากับ 50 หน่วยของโครงผลึกทุกโมเลกุลหรือมีความยาวจริงเทียบได้กับ C₁₀₀H₂₀₄ ขนาดของโครงผลึกที่ใช้ในการจำลองแบบเท่ากับ 63x66x66 และ 63x66x120 สำหรับระบบที่ประกอบด้วยโซ่พอลิเมอร์จำนวน 36 และ 72 โมเลกุล ตามลำดับ ในที่นี้จะแทนระบบทั้งสองด้วยสัญลักษณ์ d36 และ d72 โดยหมายเลขข้างหลังจะแทนจำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่มีอยู่ในอนุภาคนาโน อุณหภูมิที่ใช้ในการจำลองแบบโมเลกุลเท่ากับ 509 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกันกับงานวิจัยครั้งก่อนสำหรับการจำลองแบบพอลิเมอร์ในระบบฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์

โครงสร้างเริ่มต้นของอนุภาคนาโนจะเริ่มจากแบบจำลองพอลิเมอร์มาตรฐานที่สภาวะสม

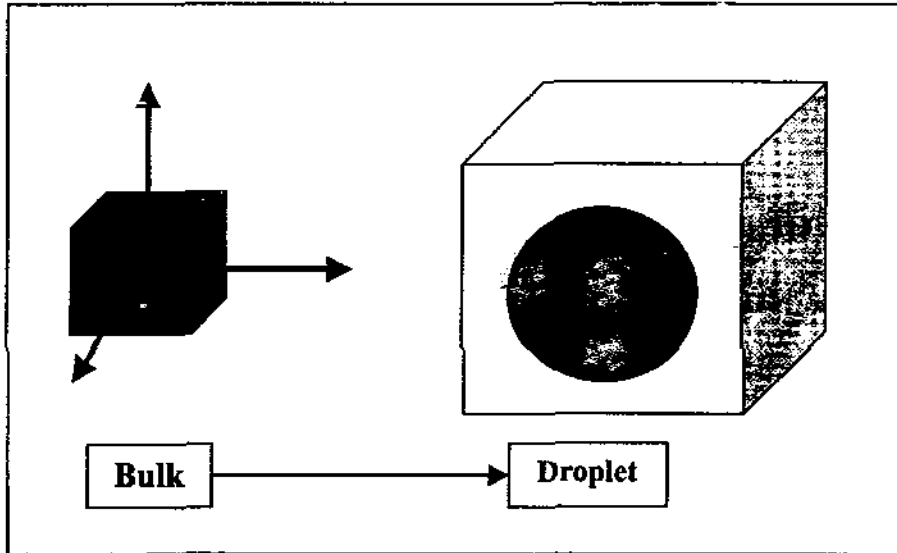
คุณเทอร์โมไดนามิกส์ จากนั้นจึงลดจำนวนด้านข้างของกล่องจำลองแบบลงจนเหลือเพียง 1 มิติ โดยกระทำได้ 2 วิธี คือ วิธีแรก ลดจำนวนด้านข้างของกล่องทันทีจาก 3 มิติสู่ 0 มิติ หรือ วิธีที่ 2 ลดจำนวนด้านข้างของกล่องทีละขั้นจาก 3 มิติ สู่ 2 มิติ สู่ 1 มิติ และสู่ 0 มิติ ดังรูปที่ 3.1

วิธีที่ 1: BULK (1D) → DROPLET

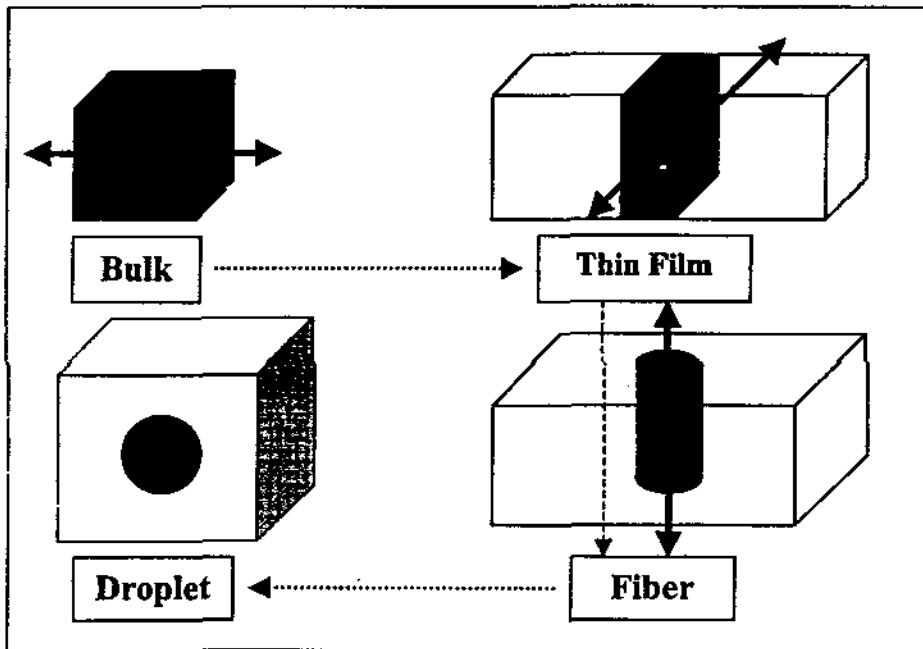
วิธีที่ 2: BULK (3D) → THIN FILM (2D) → FIBER (1D) → DROPLET

ขนาดของกล่องในแต่ละขั้นจะเพิ่มขึ้นประมาณ 3-4 เท่าจากขนาดเดิมในทิศการยัดที่ดึงจากซึ่งกัน และกันทำให้สายโซ่หลักที่อยู่ในกล่องต้นแบบไม่สามารถส่งแรงกระทำกับสายโซ่อื่นๆที่อยู่ภายนอกได้ เนื่องจาก โมเลกุลที่อยู่ในกล่องต้นแบบมีแรงดึงดูดแบบวานเดอร์วาลส์ระหว่างสายโซ่ทำให้โครงสร้างมีการยุบตัวและเข้าสู่สมดุลที่มีโครงสร้างใหม่โดยใช้จำนวนรอบมอนติคาร์โลประมาณ 50,000 -100,000 MCS เพื่อให้ได้โครงสร้างอนุภาคนาโนที่สภาวะสมดุลอย่างแท้จริงซึ่งตรวจสอบได้จากการกระจายของโมเลกุลพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอและระบบมีพลังงานคงที่ การวิเคราะห์สมบัติเชิงสถิติได้จากค่าเฉลี่ยแบบของซอมเบลในช่วง 1,000,000 MCS หลังจากระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลโดยจะเฉลี่ยจากโครงสร้างที่ได้ทุกๆ 1,000 MCS สำหรับการวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตนั้นจะใช้ช่วงเวลาที่นานกว่า ในงานวิจัยนี้จะใช้จำนวนรอบมอนติคาร์โลเท่ากับ 10,000,000 MCS

Method 1: Box expansion in x, y, z direction simultaneously.



Method 2: Box expansion in x, y, z direction consecutively.



รูปที่ 3.1: การสร้างแบบจำลองโมเดลของพอลิเมอร์

(a) อจากระบบไม่มีพื้นผิว (3D) → อนุภาคนาโน และ

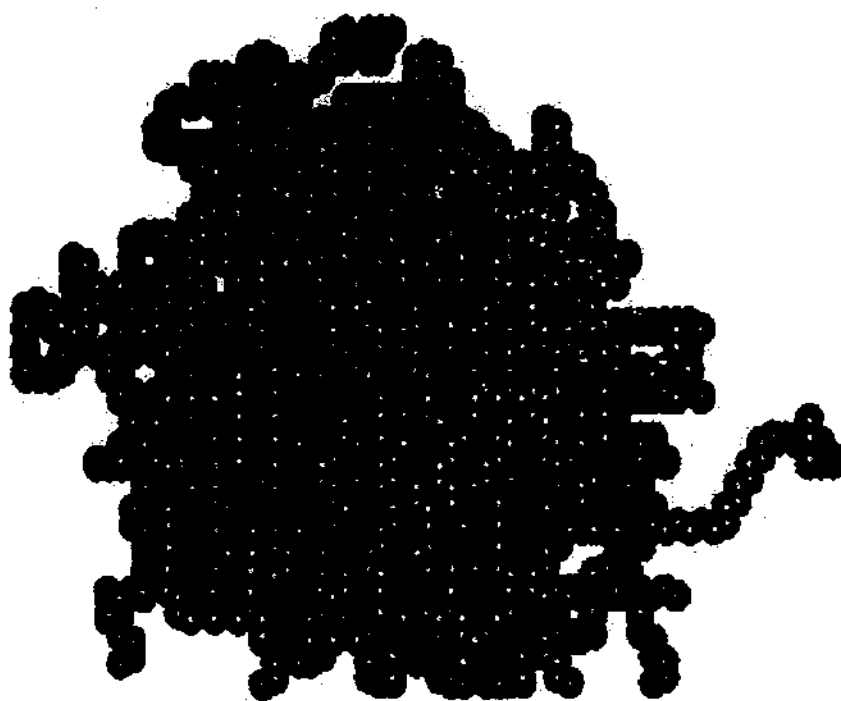
(b) อจากระบบไม่มีพื้นผิว (3D) → ฟิล์มบาง (2D) → นาโนไฟเบอร์ (1D) → อนุภาคนาโน

3. ผลการวิจัยและการอภิปราย

3.1 สมบัติเชิงสถิติ

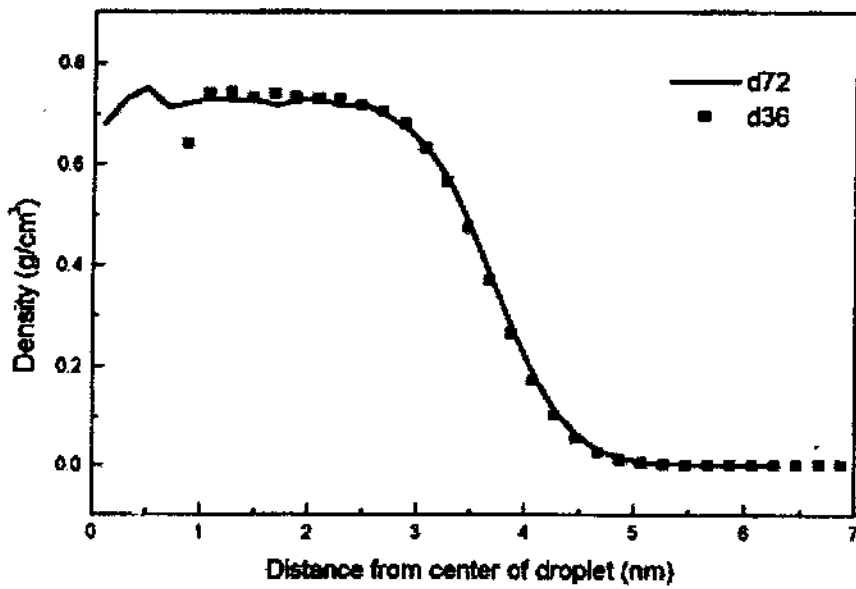
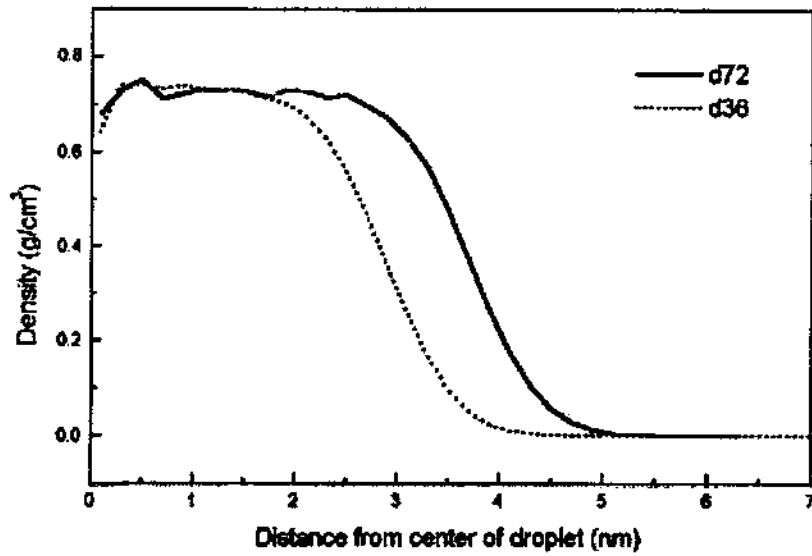
3.1.1 การกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมี

รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างของอนุภาคนาโนที่สภาวะสมดุลของการจำลองแบบโมเลกุลนี้ รูปที่ได้มีลักษณะเกือบเป็นทรงกลมซึ่งประกอบด้วยสายโซ่ที่มีโครงรูปไร้ระเบียบ ความหนาแน่นของอนุภาคนาโนที่ได้จะมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับจำนวนสายโซ่ที่มีอยู่โดยมีข้อแม้ว่าจำนวนสายโซ่ต้องมากพอ การกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของโครงสร้างนิยามจากน้ำหนักของส่วนสายโซ่พอลิเมอร์ในแต่ละชั้นของเปลือกทรงกลมที่มีขนาดแปรตามรัศมีที่มีจุดศูนย์กลางตรงจุดกึ่งกลางของอนุภาค รูปที่ 3.3 แสดงการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของอนุภาคนาโนทั้งสองตัวอย่าง (d36 และ d72) ซึ่งพบว่าอนุภาคทั้งสองจะมีความหนาแน่นที่บริเวณภายในเท่ากันประมาณ 0.7 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 509 K



รูปที่ 3.2: ภาพแสดงอนุภาคนาโนของพอลิเอทิลีนที่ประกอบขึ้นจากสายโซ่จำนวน 36 โมเลกุลโดยแต่ละสายโซ่แทน





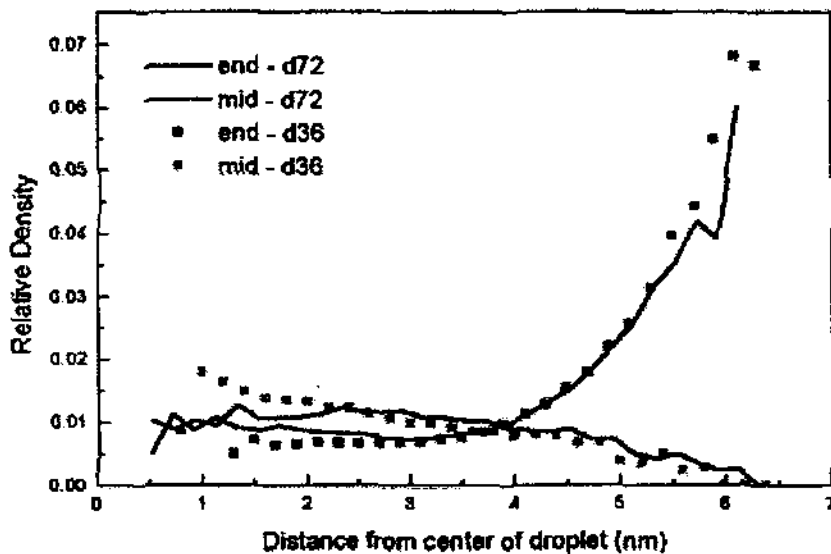
รูปที่ 3.3: (a) การกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีโดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน (b) เลื่อนข้อมูลจากระบบ d36 เป็นระยะเท่ากับ 0.10 nm เพื่อซ้อนทับกับข้อมูลจากระบบ d72

ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาเทียบกับสมการที่ใช้อธิบายสมบัติเชิงพื้นผิวจากทฤษฎี ดังนี้

$$\rho(r) = \frac{1}{2}\rho_{\text{bulk}} \left[1 - \tanh\left(\frac{r}{\xi}\right) \right] \quad (3.5)$$

โดย ρ_{bulk} เป็นความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในส่วนที่ไม่ใช่บริเวณพื้นผิว เมื่อเทียบสมการดังกล่าวกับผลการจำลองแบบที่ได้ข้างต้นจะได้ค่าความหนาแน่นของพื้นผิว (interfacial width) เท่ากับ 0.712 nm (d36) และ 0.727 nm (d72) โดยนิยามค่าความหนาแน่นของพื้นผิวจากระยะห่างที่ทำให้ความหนาแน่นจากเส้นกราฟลดลงจาก 90% เป็น 10% เมื่อเทียบกับ ρ_{bulk} ค่าที่ได้ในระบบ d72 จะมีค่าสูงกว่า d36 เพียงเล็กน้อย สำหรับความยาวสหสัมพันธ์ (correlation length, ξ) ที่ได้จากการเทียบข้อมูลกับสมการข้างต้นมีค่า 0.648 ± 0.008 nm และ 0.622 ± 0.012 nm สำหรับระบบ d36 และ d72 ตามลำดับ

รูปที่ 3.4 แสดงการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของอะตอมคาร์บอนที่อยู่ส่วนปลายและบริเวณตรงกลางของสายโซ่ จากกราฟพบว่าความหนาแน่นของอะตอมคาร์บอนทั้งสองชนิดที่บริเวณภายในอนุภาคนาโนจะมีค่าไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาที่บริเวณพื้นผิวพบว่าปริมาณของส่วนปลายของสายโซ่จะเพิ่มสูงขึ้นมากขณะที่อะตอมคาร์บอนตำแหน่งกลางมีจำนวนลดลง ลักษณะที่ได้นี้เป็นผลจากเอนโทรปีซึ่งตรงข้ามกับผลจากเอนทาลปีซึ่งทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของศูนย์กลางมวลโมเลกุลที่บริเวณพื้นผิว ผลที่ได้ดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยครั้งก่อนในระบบพอลิเมอร์ฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์และผลที่ได้จากทั้งสองระบบ (d36 และ d72) พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

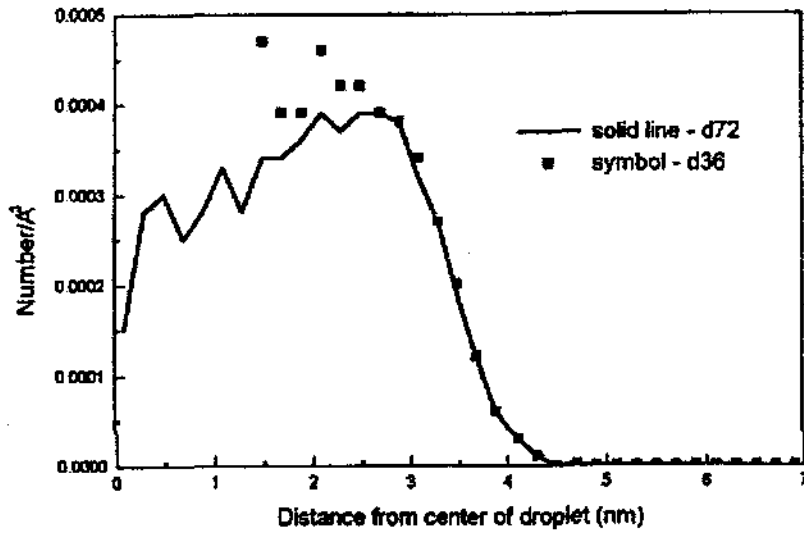


รูปที่ 3.4: ความหนาแน่นเชิงรัศมีสัมพันธ์ของส่วนปลายและส่วนกลางของสายโซ่ในอนุภาคนาโน

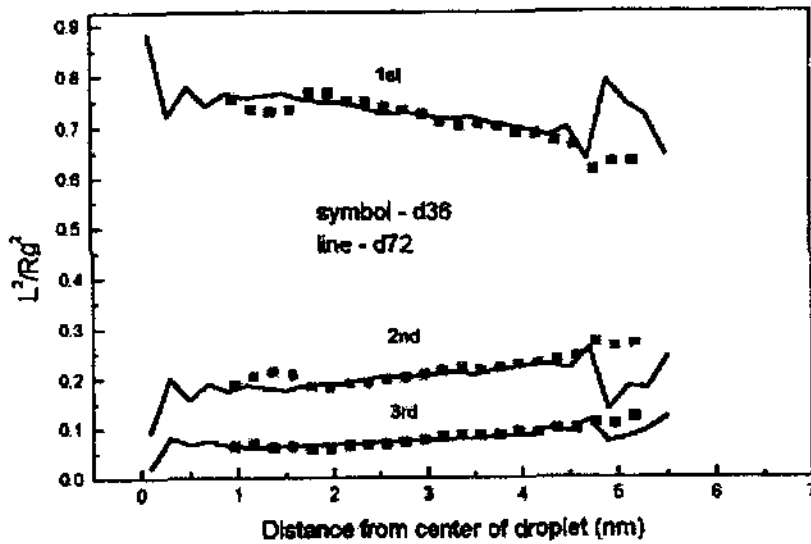
3.1.2 สมบัติระดับโมเลกุลและส่วนย่อยโมเลกุล

รัศมีไจเรชันเฉลี่ยยกกำลังสอง ($\langle Rg^2 \rangle$) และระยะห่างระหว่างจุดปลายของสายโซ่ยกกำลังสอง ($\langle R^2 \rangle$) ของระบบ d72 (d36) มีค่าเท่ากับ $1.68 \pm 0.26 \text{ nm}^2$ ($1.62 \pm 0.21 \text{ nm}^2$) และ $10.21 \pm 2.33 \text{ nm}^2$ ($9.71 \pm 1.89 \text{ nm}^2$) ตามลำดับ อัตราส่วนของตัวแปรทั้งสอง $\langle R^2 \rangle / \langle Rg^2 \rangle$ มีค่าเป็น 6.08 (5.99) ใกล้เคียงกับ 6.5 ซึ่งเป็นตัวเลขจากทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างสำหรับพอลิเอทิลีนที่มีความยาวสายโซ่เท่ากัน อัตราส่วนจำเพาะ (characteristic ratio) $\langle R^2 \rangle / nl^2$ มีค่าเป็น 4.45 ± 1.02 (4.24 ± 0.82) แสดงว่าโมเลกุลพอลิเมอร์เมื่ออยู่ในอนุภาคนาโนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะปกติ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานในที่นี้เป็นความกว้างในการกระจายของตัวแปร R^2 และ Rg^2 ซึ่งเปรียบเทียบได้กับค่าจากทฤษฎีสำหรับสายโซ่แบบเกาส์เซียน คือ $\langle R^4 \rangle / \langle R^2 \rangle^2 = 5/3$ และ $\langle Rg^4 \rangle / \langle Rg^2 \rangle^2 = 19/15$ ตามลำดับ อัตราส่วนเหล่านี้จะทำนายค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าประมาณ 82% และ 52% สำหรับ $\langle R^2 \rangle$ และ $\langle Rg^2 \rangle$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการจำลองแบบโมเลกุลจะมีค่าน้อยกว่าค่าที่ทำนายจากทฤษฎีซึ่งเป็นผลจากโมเลกุลพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลงในสิ่งแวดล้อมจำกัดนี้

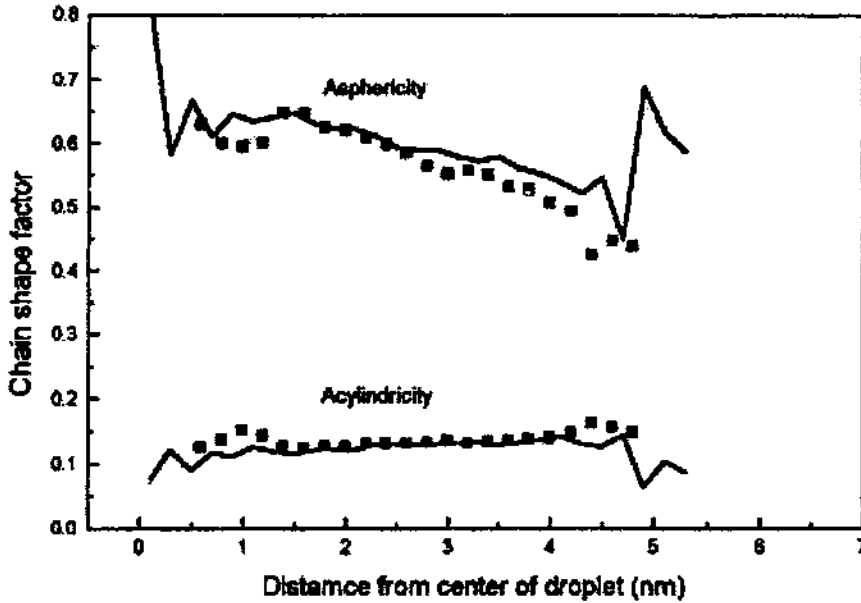
การกระจายจุดศูนย์กลางมวลของแต่ละโซ่พอลิเมอร์แสดงในรูปที่ 3.5 โดยกำหนดให้อยู่ในรูปของจำนวนโมเลกุลต่อปริมาตร ข้อมูลจากรูปที่ 3.5 ทำให้สรุปได้ว่าอนุภาคนาโนทั้งสองตัวอย่างจะมีการกระจายของโมเลกุลในลักษณะที่คล้ายกันโดยไม่ขึ้นกับขนาดของอนุภาค เมื่อพิจารณารูปร่างของโมเลกุลพบว่าสามารถใช้รูปทรงรีแทนได้ โดยมีแกนหลัก 3 แกน ($L_1 > L_2 > L_3$) ในการจำแนกรูปทรงรีที่ได้ แกนหลักทั้งสามจะเป็นส่วนประกอบที่หาได้จากเทนเซอร์ของรัศมีไจเรชัน (radius of gyration tensor) ความสัมพันธ์ระหว่างชุดตัวแปรทั้งสอง คือ $L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = Rg^2$ หรือหมายถึงผลรวมยกกำลังสองของแกนหลักทั้งสามของทรงรีจะเท่ากับกำลังสองของรัศมีไจเรชันของโมเลกุล รูปที่ 3.6 แสดงผลการคำนวณของค่าดังกล่าวทั้งสามแกนหารด้วยกำลังสองของรัศมีไจเรชัน ค่าดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงในบริเวณใกล้พื้นผิว นอกจากนี้รูปทรงโมเลกุลยังนิยามได้จากการใช้ตัวแปรเรียกว่า คำนีความเบี่ยงเบนจากทรงกระบอก (acylindricity) และ คำนีความเบี่ยงเบนจากทรงกลม (asphericity) จากสมการ $c = (L_2^2 - L_3^2)$ และ $b = L_1^2 - 1/2(L_2^2 + L_3^2)$ ตามลำดับ เหตุที่ใช้ตัวแปรเหล่านี้เนื่องจากโมเลกุลพอลิเมอร์จะมีรูปทรงอยู่ในระหว่างทรงกลมและทรงกระบอก รูปที่ 3.7 แสดงให้เห็นว่ารูปทรงของโมเลกุลพอลิเมอร์จะเปลี่ยนแปลงเมื่อโมเลกุลอยู่ในใกล้บริเวณพื้นผิวโดยโมเลกุลจะมีรูปทรงคล้ายทรงกลมมากขึ้น คำนีความเบี่ยงเบนจากทรงกลมจะมีค่าเพิ่มขึ้นและการคำนีความเบี่ยงเบนจากทรงกระบอกจะมีค่าลดลงที่บริเวณพื้นผิว



รูปที่ 3.5: การกระจายความหนาแน่นของจุดศูนย์กลางมวลโดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน



รูปที่ 3.6: การเปลี่ยนแปลงของแกนหลักในทรงรีที่แทนโอมเลกุลพอลิเมอร์โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน



รูปที่ 3.7: การเปลี่ยนแปลงของรูปทรงโมเลกุล (asphericity และ acylindricity) โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน

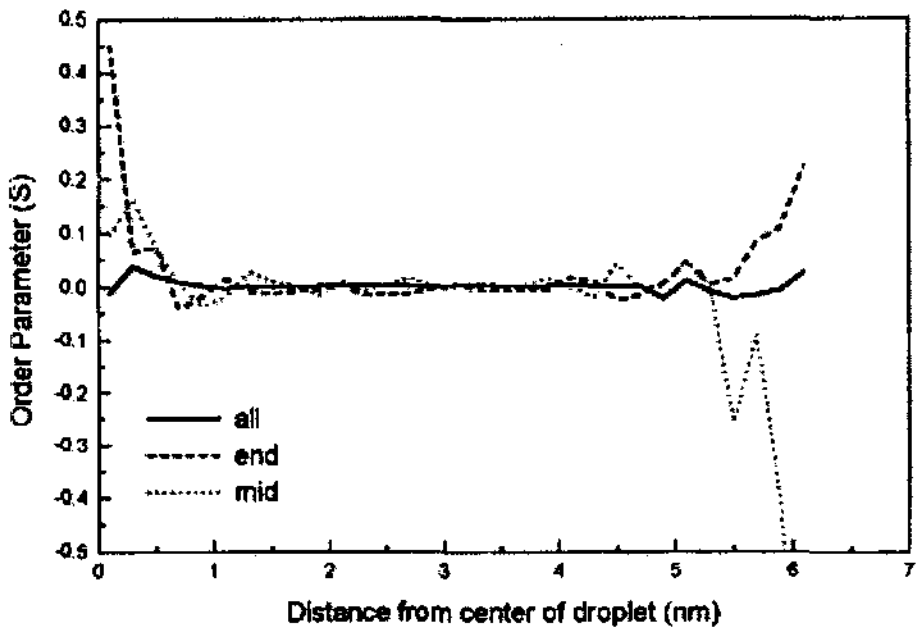
3.1.3 การจัดเรียงระดับส่วนย่อยของสายโซ่

ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาลักษณะการจัดเรียงของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่อยู่ติดกัน แต่เนื่องจากโครงสร้างที่ใช้ในที่นี้จะแทนแต่ละจุดบนโครงสร้างด้วยเอทิลีนซึ่งมีคาร์บอน 2 อะตอม ทำให้ต้องนิยามการจัดเรียงระดับส่วนย่อยของสายโซ่ใหม่โดยใช้เวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างเอทิลีนสองหน่วยเทียบเท่าระยะที่อะตอมคาร์บอนอยู่ห่างกันสองพันธะ คำนีการจัดเรียง (order parameter) นิยามจากสมการ

$$S_b = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \tag{3.6}$$

เมื่อ θ เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างส่วนย่อยของสายโซ่กับเวกเตอร์อ้างอิง ในที่นี้จะใช้เวกเตอร์อ้างอิงที่นิยามโดยเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโนและจุดศูนย์กลางมวลของส่วนย่อยนั้นๆ วงเล็บที่แสดงในสมการหมายถึงการเฉลี่ยแบบของซอมเบลล์ คำนีการจัดเรียงจะมีค่าเป็น -0.5 หรือ 1.0 เมื่อเวกเตอร์ทั้งสองมีทิศตั้งฉากหรือขนานกันอย่างสมบูรณ์ และมีค่าเท่ากับ 0 เมื่อเป็นการจัดเรียงแบบไร้ระเบียบอย่างสมบูรณ์ เมื่อพิจารณาการจัดเรียงเทียบกับพื้นผิวพบว่าค่าคำนีดังกล่าวจะเท่ากับ 1 เมื่อเวกเตอร์ของส่วนย่อยจากสายโซ่ตั้งฉากกับพื้นผิว

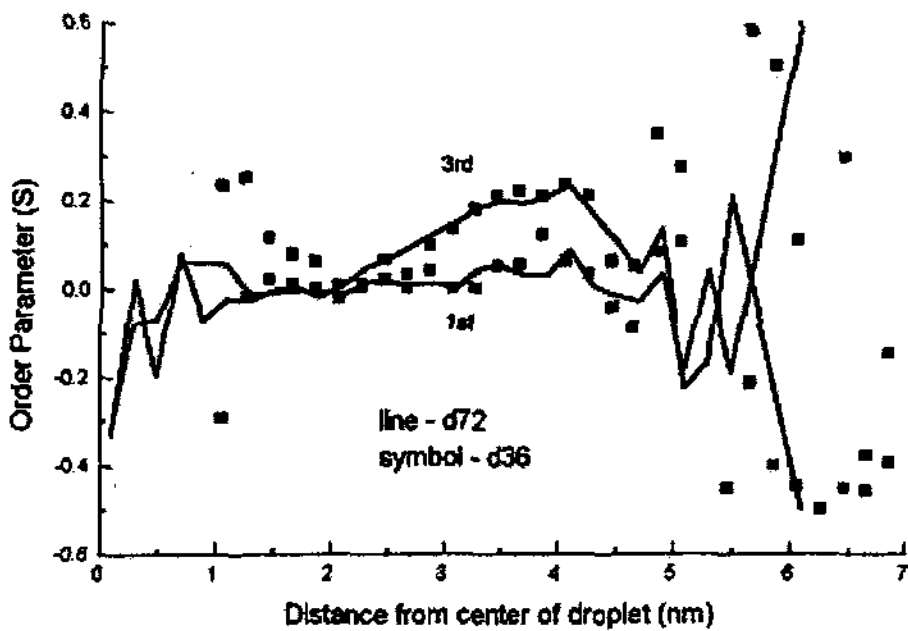
รูปที่ 3.8 แสดงการกระจายดัชนีการหักเหเชิงควมรีสมิกของอนุภาคนาโน โดยพิจารณาแยกส่วนของเวกเตอร์จากส่วนปลายและกึ่งกลางในสายโซ่เทียบกับการเฉลี่ยของเวกเตอร์ทั้งหมดในโมเลกุล ผลที่ได้พบว่าจะไม่มีการหักเหที่เป็นระเบียบบริเวณภายในอนุภาคนาโนซึ่งแสดงจากค่า $S = 0$ การเปลี่ยนแปลงที่บริเวณใกล้จุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนั้นจะไม่นำมาพิจารณาเพราะมีจำนวนตัวอย่างน้อยทำให้เกิดการเบี่ยงเบนเชิงสถิติ สำหรับบริเวณใกล้พื้นผิวพบว่าเวกเตอร์จากบริเวณกึ่งกลางของโมเลกุลจะหักเหในทิศทางกับพื้นผิวขณะที่เวกเตอร์จากส่วนปลายของสายโซ่จะหักเหในทิศตั้งฉาก เมื่อพิจารณาผลเฉลี่ยทั้งหมดพบว่าผลตรงข้ามทั้งสองจะหักล้างกันที่บริเวณพื้นผิวทำให้ดัชนีการหักเหเชิงควมรีสมิกโดยรวมของทุกเวกเตอร์มีค่าใกล้ศูนย์ ข้อมูลที่ได้จากระบบอนุภาคนาโนนี้คล้ายกับงานวิจัยครั้งก่อนในระบบฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์



รูปที่ 3.8: พังค์ชันการหักเหเชิงควมรีสมิกของส่วนย่อยจากสายโซ่ (ส่วนกลาง-, ส่วนปลาย- และทุกส่วน) โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน

3.1.4 การจัดเรียงระดับโมเลกุล

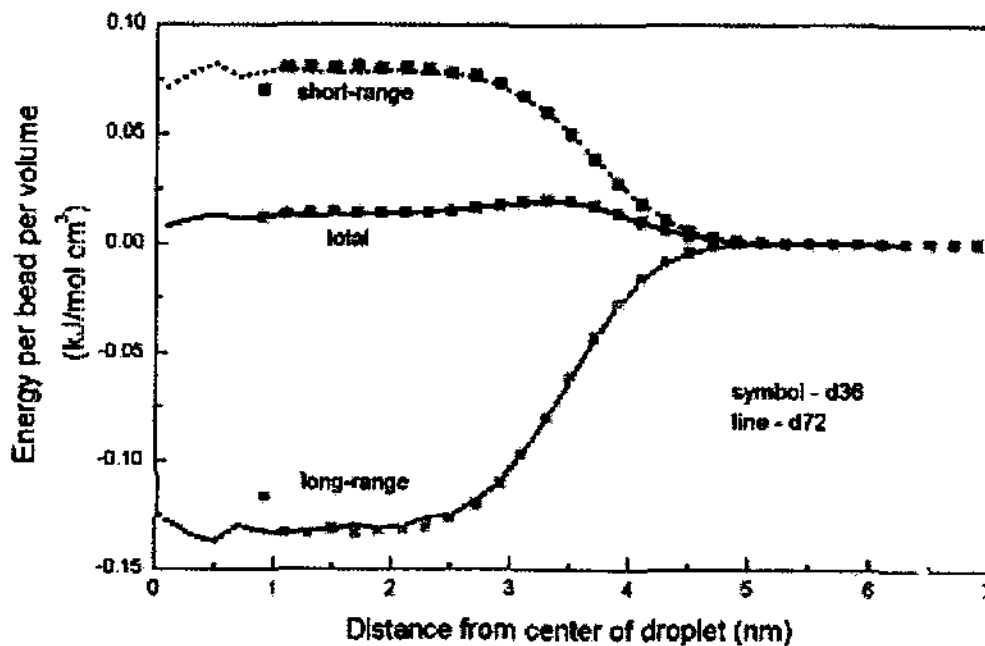
รูปที่ 3.9 แสดงการจัดเรียงของไอแกนเวกเตอร์ที่คำนวณมาจากแกนหลักทั้งสามของทรงรีที่แทนรูปทรงของโมเลกุลพอลิเมอร์ (L_1 และ L_3 แทนแกนหลักของทรงรีที่ยาวและสั้นที่สุดตามลำดับ) นิยามของดัชนีการจัดเรียงและเวกเตอร์อ้างอิงจะเหมือนหัวข้อ 3.1.3 แต่จะใช้เวกเตอร์ระดับโมเลกุลในการพิจารณา ผลที่ได้พบว่าเวกเตอร์ทั้งสองจะจัดเรียงแบบไร้ระเบียบบริเวณส่วนในของอนุภาคนาโนจากนั้นจะจัดเรียงแบบมีทิศทางจำเพาะเมื่อ โมเลกุลอยู่ใกล้บริเวณพื้นผิวเป็นระยะห่าง ไม่เกิน $2R_g$ ในทิศที่ขนานกับพื้นผิว



รูปที่ 3.9: ฟังก์ชันการจัดเรียงระดับโมเลกุลของแกนหลักที่ 1 และที่ 3 ของทรงรีที่แทนโมเลกุลพอลิเมอร์โดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน

3.1.5 พลังงานพื้นผิว

พลังงานพื้นผิวของอนุภาคนาโนคำนวณได้จากการเปรียบเทียบระหว่างพลังงานรวมของอนุภาคเทียบกับพลังงานในส่วนที่ไม่มีพื้นผิวปรากฏอยู่ พลังงานในส่วนหลังนี้หาได้จากบริเวณภายในของอนุภาคซึ่งมีค่าพลังงานคงที่ ดังรูปที่ 3.10 พลังงานรวมแยกออกได้สองส่วน คือ พลังงานภายในโมเลกุล (intramolecular energy) และพลังงานระหว่างโมเลกุล (intermolecular energy) พลังงานภายในโมเลกุลหาได้จากแบบจำลองไฮโซเมอร์เชิงโครงสร้าง ส่วนพลังงานระหว่างโมเลกุลหาได้จากการผลรวมของพลังงานศักย์จากอันตรกิริยาแบบ Lennard-Jones บนโครงสร้าง ผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.10 ซึ่งพบว่าพลังงานทั้งสองจะเปลี่ยนแปลงในลักษณะตรงข้ามกันที่บริเวณใกล้พื้นผิว คือ พลังงานภายในโมเลกุลมีค่าลดลงแต่พลังงานระหว่างโมเลกุลจะมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าโครงสร้างโมเลกุลจะเป็นแบบทรานส์นากขึ้นบริเวณพื้นผิวและนี้แรงผลักระหว่างกันเพิ่มขึ้น พลังงานรวมของระบบบริเวณพื้นผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยแสดงว่าผลจากพลังงานระหว่างโมเลกุลจะเด่นกว่า



รูปที่ 3.10: ค่าเฉลี่ยของพลังงานภายในโมเลกุล ระหว่างโมเลกุลและพลังงานรวมของอนุภาคนาโนโดยเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน

ส่วนที่เป็นพลังงานศักย์ของพลังงานพื้นผิว (ส่วนที่เป็นพลังงานจลน์ไม่สามารถหาได้จากการจำลองแบบโมเลกุลโดยเทคนิคมอนติ คาร์โลนี้) หาได้จากสมการ

$$\gamma = (E_{\text{droplet}} - \langle E_{3D} \rangle) / 4\pi R^2 \quad (3.7)$$

เมื่อ E_{droplet} และ $\langle E_{3D} \rangle$ คือ พลังงานศักย์เฉลี่ยของอนุภาคนาโนและพลังงานของโครงสร้างที่ไม่มีพื้นผิวตามลำดับ E_{droplet} หาได้โดยตรงจากพลังงานรวมของอนุภาค ส่วน $\langle E_{3D} \rangle$ ประมาณได้จากพลังงานในบริเวณส่วนกลางของอนุภาคนาโน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.10 พบว่าสามารถใช้ค่าพลังงานบริเวณรัศมีที่น้อยกว่า 1 nm เป็นตัวแทนของ $\langle E_{3D} \rangle$ ได้ การกำหนดรัศมี (R) ของอนุภาคนาโนไม่ชัดเจนเนื่องจากมีพื้นผิวที่กว้าง ดังนั้นการเปรียบเทียบพลังงานพื้นผิวระหว่างอนุภาคทั้งสอง (d36 และ d72) จะใช้รัศมีที่ความหนาแน่นของอนุภาคลดลงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับบริเวณภายใน จากข้อกำหนดดังกล่าวทำให้ได้พลังงานพื้นผิวเท่ากับ 21.5 erg.cm^{-2} ที่ $R = 2.9 \text{ nm}$ และ 25.2 erg.cm^{-2} ที่ $R = 3.7 \text{ nm}$ สำหรับระบบ d36 และ d72 ตามลำดับ ค่าที่ได้ใกล้เคียงกับระบบฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์ โดยระบบพอลิเมอร์ฟิล์มบางทั้งจากการทดลองและการจำลองแบบโมเลกุลให้ค่าเท่ากับ 22.2 erg.cm^{-2} และ 23.4 erg.cm^{-2} ตามลำดับ [22-23]

3.2 สมบัติเชิงพลวัต

3.2.1 การเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์ระดับหน่วยย่อย

อัตราการยอมรับ (accepted rate) ในการเคลื่อนที่ของหน่วยย่อยบริเวณภายในของอนุภาคนาโนที่ไกลจากส่วนพื้นผิวในแง่ของมอนติ คาร์โล ที่อุณหภูมิ 509 K มีค่าประมาณ 17.5 % ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับผลจากระบบพอลิเมอร์ที่ไม่มีพื้นผิวที่อุณหภูมิและความหนาแน่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม อัตราการยอมรับจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 22.0% ที่บริเวณพื้นผิว (บริเวณที่ความหนาแน่นลดลงจาก 0.7 g.cm^{-2} เป็น 0 g.cm^{-2} ในช่วงระยะประมาณ 2.5 nm) การเพิ่มขึ้นของอัตราการยอมรับที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโนจะคล้ายกับพฤติกรรมของโมเลกุลพอลิเมอร์ในระบบฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์

3.2.2 การจัดเรียงเชิงพลวัตของส่วนย่อยในสายโซ่

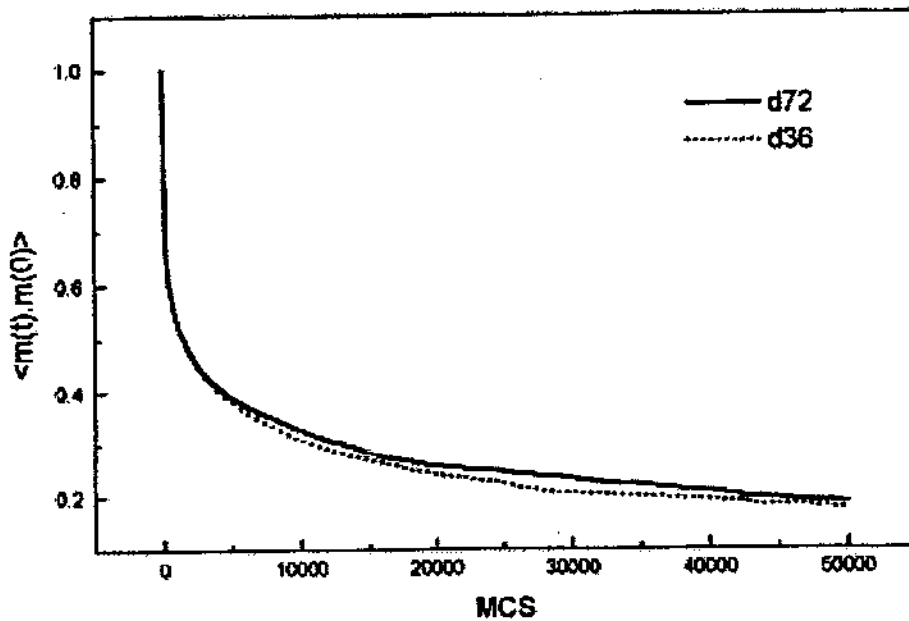
ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาสมบัติเชิงพลวัตในระดับที่เล็กกว่าโมเลกุล โดยเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของส่วนย่อยในสายโซ่ซึ่งนิยามจากเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างอะตอมคาร์บอนที่อยู่ห่างกัน 2 พันธะ $m(t)$ ตามลักษณะแบบจำลองของสายโซ่บนโครงผลึกที่ใช้ การจัดเรียงเชิงพลวัตจะศึกษาโดยใช้ฟังก์ชันที่เรียกว่า ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ (autocorrelation function) $P(t)$ ซึ่งนิยามจากสมการ

$$P(t) = \langle m(t).m(0) \rangle \quad (3.8)$$

โดยที่เครื่องหมายวงเล็บหมายถึงการเฉลี่ยแบบของซอมเบล จากนั้นนำผลที่ได้เทียบกับสมการ William-Watts ดังนี้

$$P(t) = \exp\left[-(t/\tau_c)^\beta\right] \quad (3.9)$$

โดย τ_c เป็นเวลาในการคลายตัวของเวกเตอร์และ β เป็นตัวแปรที่บ่งถึงการเบี่ยงเบนจากการคลายตัวแบบ Debye รูปที่ 3.11 แสดงฟังก์ชันอัตรากว้างสัมพัทธ์ที่ได้จากระบบทั้งสอง สำหรับค่าของ τ_c และ β จากการเทียบกับสมการ 3.9 แสดงในตารางที่ 3.1 ข้อมูลจากระบบที่ไม่มีพื้นผิวจากตารางนำมาจากระบบที่มีสายโซ่ยาว 100 หน่วยจำนวน 36 โมเลกุลซึ่งเท่ากับจำนวนหน่วยย่อยของอนุภาคนาโน จากข้อมูลที่ได้พบว่าการคลายตัวในระดับส่วนย่อยของสายโซ่สำหรับอนุภาคนาโนจะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าระบบที่ไม่มีพื้นผิว การคลายตัวของส่วนย่อยในโมเลกุลของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กจะเกิดได้ง่ายกว่า ส่วนตัวแปร β นั้นพบว่าจะเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวแปร τ_c



รูปที่ 3.11: ฟังก์ชันอัตรากว้างสัมพัทธ์ของเวกเตอร์ส่วนย่อยในโมเลกุลพอลิเมอร์ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ)

3.2.3 การเคลื่อนที่แบบหมุนรอบ

ในที่นี้จะแบ่งการเคลื่อนที่แบบหมุนรอบออกเป็นสองลักษณะ คือ ชนิดที่ 1 เป็นการคลายตัวระดับโมเลกุลโดยพิจารณาจากการเคลื่อนที่ของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดปลายของสายโซ่ $R_{EE}(t)$ ชนิดที่ 2 เป็นการพิจารณาการหมุนรอบจุดศูนย์กลางของอนุภาคนาโนโดยใช้เวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดศูนย์กลางมวลของสายโซ่และอนุภาคนาโน $R_{CM}(t)$ เป็นตัวกำหนด การอธิบายลักษณะการเคลื่อนที่ที่นิยามเวกเตอร์ทั้งสองจะใช้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์เดียวกัน คือ

$$C(t) = \langle R(t) \cdot R(0) \rangle / \langle R \rangle^2 \tag{3.10}$$

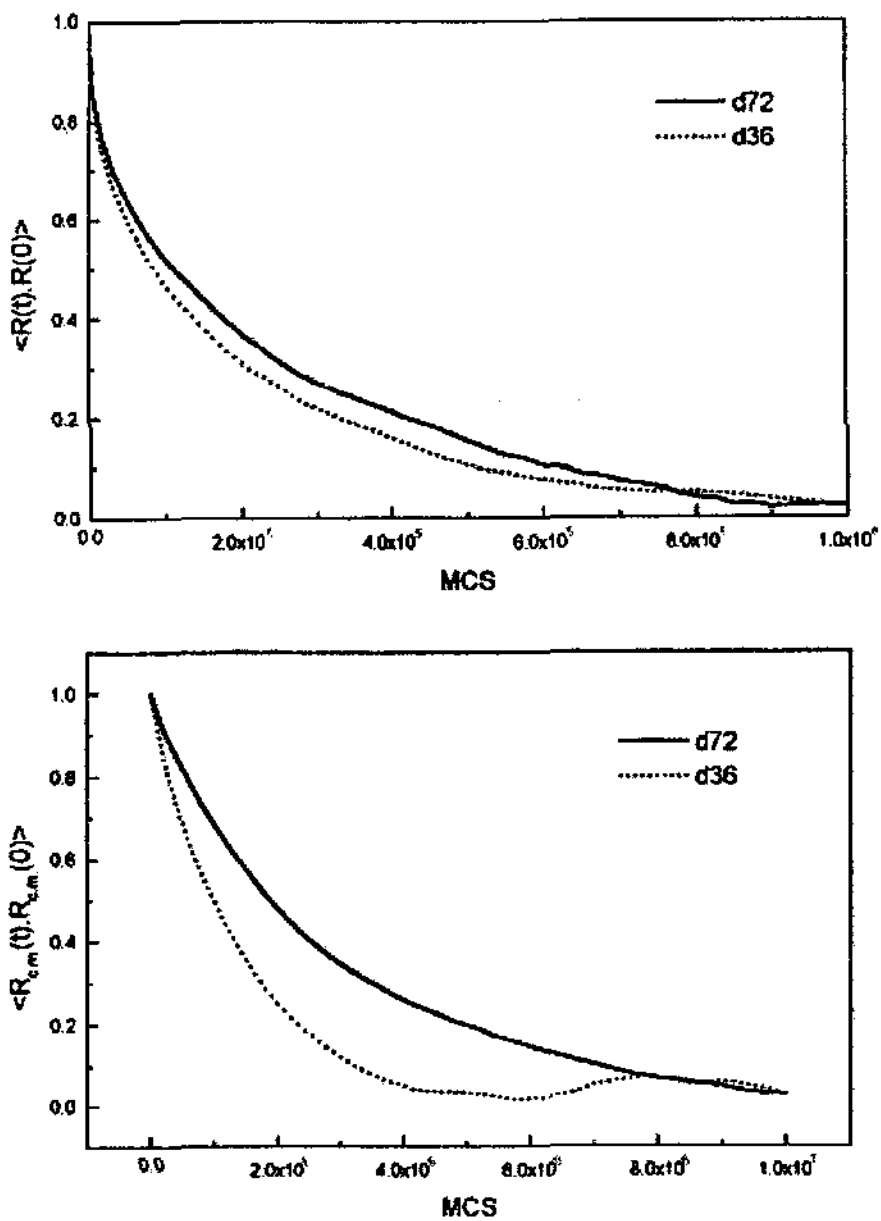
เมื่อ $R(t)$ เป็นเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดปลายของสายโซ่ $R_{EE}(t)$ หรือ เวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดศูนย์กลางมวลของสายโซ่และอนุภาคนาโน $R_{CM}(t)$ ที่เวลา t ใดๆ

การคลายตัวของ โมเลกุลและอนุภาคนาโนแสดงในรูปที่ 3.12a และ 3.12b ตามลำดับ จากข้อมูลที่ได้พบว่า การคลายตัวในระดับโมเลกุลจะเกิดขึ้นเร็วกว่าระดับอนุภาคประมาณ 10 เท่า เมื่อพิจารณาจากการดูเข้าของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $C(t) \rightarrow 0$ พบว่า $t \sim 10^6$ MCS และ $t \sim 10^7$ MCS สำหรับการผ่อนคลายระดับโมเลกุลและระดับอนุภาค ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการผ่อนคลายทั้งสองประเภทในอนุภาคนาโนเล็ก (d36) จะเกิดขึ้นเร็วกว่าในอนุภาคนาโนใหญ่ (d72) เช่น หากเลือกช่วงเวลาที่ทำให้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ลดเป็น $1/e$ จะได้ค่าเป็น $t_{1/e} = 1.38 \times 10^6$ (d36) และ $t_{1/e} = 2.70 \times 10^6$ (d72)

การเปรียบเทียบลักษณะการผ่อนคลายของโมเลกุลกับระบบพอลิเมอร์อื่นทำได้โดยการเปรียบเทียบการลดลงของเวกเตอร์ $R_{EE}(t)$ กับสมการที่สร้างขึ้นจากแบบจำลองราสต์ (Rouse model) ดังนี้

$$\frac{\langle R_{EE}(t) \cdot R_{EE}(0) \rangle}{\langle R_{EE} \rangle^2} = \sum_{p=1,3,\dots} \frac{8}{p^2 \pi^2} \exp\left(-tp^2 / \tau_R\right) \tag{3.11}$$

โดยตัวแปร τ_R ในที่นี้ คือ เวลาที่นานที่สุดในการผ่อนคลายของระบบและเป็นตัวแปรที่ใช้เปรียบเทียบกับข้อมูลจากการจำลองแบบกับสมการ 3.11 ในที่นี้จะใช้ผลรวมถึงพจน์ $p = 7$ ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ใช้ได้ดีพอ ค่าของตัวแปร τ_R และ อัตราส่วน τ_C / τ_R แสดงในตารางที่ 3.1 สำหรับระบบอนุภาคนาโนและระบบที่ไม่มีพื้นผิว ผลที่ได้ให้ข้อสรุปว่ากระบวนการคลายตัวในอนุภาคนาโนจะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าระบบที่ไม่มีพื้นผิวและอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กจะคลายตัวได้เร็วกว่า



รูปที่ 3.12: (a) ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดปลายของพอลิเมอร์ตามวนรอบมอนติคาร์โล ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ) (b) ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างจุดศูนย์กลางอนุภาคนาโนกับจุดศูนย์กลางของแต่ละโมเลกุลตามวนรอบมอนติคาร์โล ของระบบ d36 (เส้นประ) และระบบ d72 (เส้นทึบ)

ตารางที่ 3.1: เวลาผ่อนคลายสำหรับการเคลื่อนที่แบบหมุนของโมเลกุลพอลิเมอร์ (τ_R) และเวกเตอร์ส่วนย่อยของสายโซ่ (τ_c)

ระบบ	τ_c ($\times 10^3$ MCS)	β	τ_R ($\times 10^5$ MCS)	τ_c/τ_R
ไม่มีพื้นผิว	9.81	0.258	5.22	0.019
อนุภาคนาโน (d36)	5.56	0.262	2.31	0.024
อนุภาคนาโน (d72)	6.83	0.247	2.75	0.023

ตารางที่ 3.2: เลขยกกำลัง 's' ($MSD \sim t^s$) จากกราฟแบบ log-log ของการขจัดคกกำลังสองเฉลี่ยกับเวลา

MSD	Regime I: $t < \tau_R$			Regime II: $t > \tau_R$		
	d72	d36	bulk	d72	d36	bulk
g_1	0.439	0.425	0.531	0.542	0.559	0.821
g_2	0.396	0.382	0.471	-	-	-
g_3	0.813	0.806	0.811	0.791	0.713	0.974
g_4	0.538	0.559	0.473	0.299	0.405	0.608
g_5	0.468	0.468	0.446	-	-	-

* ข้อมูลที่ว่างของ g_2 และ g_5 ในย่านที่ II หมายถึง MSD จะมีค่าคงที่ในช่วงเวลาที่นานพอ

3.2.4 การเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่ง

ในที่นี้จะใช้ฟังก์ชันการขจัดกำลังสอง (mean square displacement) 7 ชนิดเพื่ออธิบายการเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่งของระบบอนุภาคนาโน โดยฟังก์ชัน g_1 และ g_2 จะใช้กับมอนอเมอร์ที่อยู่ส่วนในของสายโซ่, g_3 และ g_{3D} ใช้กับจุดศูนย์กลางมวลของพอลิเมอร์, g_4 และ g_5 ใช้กับมอนอเมอร์ที่อยู่ส่วนปลายของสายโซ่ g_6 ใช้กับจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโน โดยฟังก์ชันทั้งหมดนิยามได้ ดังนี้

- (1) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในสายโซ่โดยใช้พิกัดภายนอกอ้างอิง

$$g_1 = \langle (\mathbf{R}_{mid}(t) - \mathbf{R}_{mid}(0))^2 \rangle \quad (3.12)$$

- (2) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของมอนอเมอร์ที่อยู่ภายในสายโซ่โดยใช้จุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโนเป็นพิกัดอ้างอิง

$$g_2 = \langle ([\mathbf{R}_{mid}(t) - \mathbf{R}_{cm}(t)] - [\mathbf{R}_{mid}(0) - \mathbf{R}_{cm}(0)])^2 \rangle \quad (3.13)$$

- (3) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของจุดศูนย์กลางมวลของสายโซ่โดยใช้พิกัดภายนอกอ้างอิง

$$g_3 = \langle (\mathbf{R}_{cm}(t) - \mathbf{R}_{cm}(0))^2 \rangle \quad (3.14)$$

- (4) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของจุดศูนย์กลางมวลของสายโซ่โดยใช้จุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโนเป็นพิกัดอ้างอิง

$$g_{3D} = \langle ([\mathbf{R}_{cm}(t) - \mathbf{D}_{cm}(t)] - [\mathbf{R}_{cm}(0) - \mathbf{D}_{cm}(0)])^2 \rangle \quad (3.15)$$

- (5) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของมอนอเมอร์ที่อยู่ปลายสายโซ่โดยใช้พิกัดภายนอกอ้างอิง

$$g_4 = \langle (\mathbf{R}_{end}(t) - \mathbf{R}_{end}(0))^2 \rangle \quad (3.16)$$

- (6) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของมอนอเมอร์ที่อยู่ปลายสายโซ่โดยใช้จุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโนเป็นพิกัดอ้างอิง

$$g_s = \left\langle \left([R_{\text{end}}(t) - R_{\text{cm}}(t)] - [R_{\text{end}}(0) - R_{\text{cm}}(0)] \right)^2 \right\rangle \quad (3.17)$$

(7) ฟังก์ชันการขจัดกำลังสองของจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคนาโนโซ่ที่กักภายนอกอ้างอิง

$$g_D = \left\langle \left(D_{\text{cm}}(t) - D_{\text{cm}}(0) \right)^2 \right\rangle \quad (3.18)$$

เมื่อ $R_{\text{end}}(t)$, $R_{\text{cm}}(t)$, $R_{\text{cm}}(t)$ และ $D_{\text{cm}}(t)$ เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งที่เวลา t ของมอนอเมอร์ภายในสายโซ่, มอนอเมอร์ที่จุดปลายสายโซ่, จุดศูนย์กลางมวลของโซ่พอลิเมอร์และอนุภาคนาโน ตามลำดับ เครื่องหมายวงเล็บเป็นการเฉลี่ยจากทุกโมเลกุลภายในระบบและตลอดช่วงเวลาที่ใช้

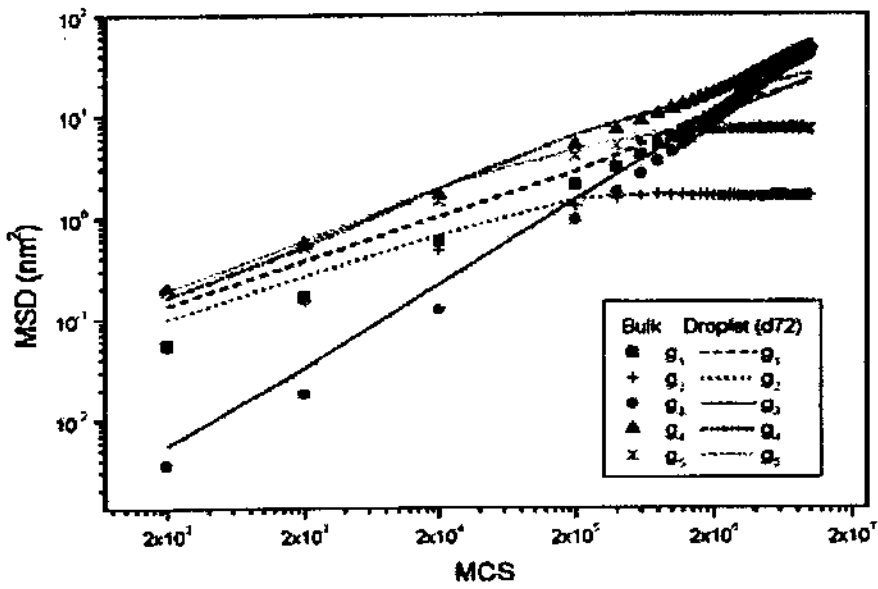
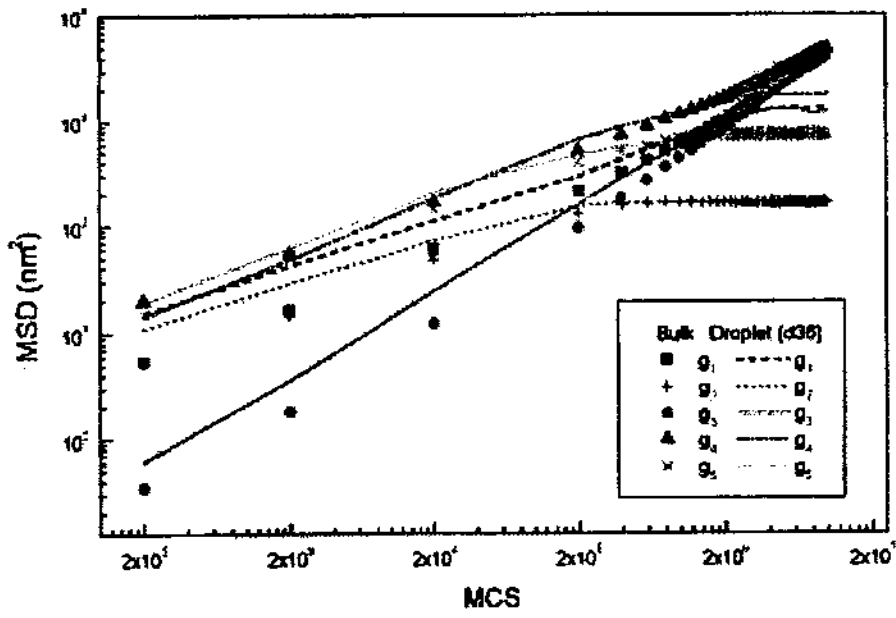
จากแบบจำลองเรสต์สำหรับสายโซ่แก๊สเขียนจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการขจัดกับเวลาดังนี้ $g_1(t) \propto t^{1/2}$ ($g_1(t) \propto t^{1/(1+1/2\nu)}$) สำหรับสายโซ่ที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันในช่วงเวลาที่สั้นกว่าเวลาเรสต์ และจะได้ความสัมพันธ์ $g_1(t) \propto t$ ในช่วงเวลาที่นานกว่าเวลาเรสต์มากๆ ($t \gg \tau_R$) ลักษณะเช่นเดียวกัน $g_2(t) \approx g_1(t)$ สำหรับ $t \ll \tau_R$ ขณะที่ $g_2(t \geq \tau_R) \approx \langle Rg^2 \rangle$. สำหรับ $g_3(t)$ นั้นจะมีพฤติกรรมคล้ายกับกระบวนการแพร่แบบธรรมดาทุกช่วงเวลา โดย $g_3(t) \propto t$, ทั้งสายโซ่แบบแก๊สเขียนและสายโซ่แบบนิ อันตรกิริยาต่อกัน การเคลื่อนที่ของส่วนปลายในสายโซ่จะเกิดขึ้นเร็วกว่าส่วนที่อยู่ภายในโมเลกุล เป็นที่คาดว่า g_3 จะมีลักษณะคล้ายกับ g_4 เมื่อ $t \ll \tau_R$ แต่จะถึงจุดคงตัวที่ $t \gg \tau_R$, $g_3(t \rightarrow \infty) = \frac{2}{3} \langle R_{EE}^2 \rangle$. สำหรับช่วงเวลานั้นๆที่ $t \ll \tau_R$ นั้น อัตราส่วน g_2/g_3 จะลู่เข้าสู่ 2

ข้อมูลข้างต้นเป็นผลการทำงานจากแบบจำลองเรสต์ การทดสอบแบบจำลองเรสต์จะต้องเปรียบเทียบกับผลการจำลองแบบโมเลกุลของระบบที่ไม่มีพื้นผิวเพื่อหาลักษณะฟังก์ชันการขจัดทั้ง 5 ชนิด (g_1, g_2, g_3, g_4 และ g_5) ข้อมูลที่ได้พบว่าฟังก์ชันการขจัดของมอนอเมอร์จะมีการเคลื่อนที่บางช่วงเป็นการแพร่แบบไม่สมบูรณ์ก่อน โดย g_1 และ g_4 จะแปรตาม $t^{1/2}$ ก่อนจึงข้ามไปสู่ย่านการแพร่แบบสมบูรณ์ที่เวลา $t > \tau_R$ ตามผลทำนายจากแบบจำลองเรสต์ สัมประสิทธิ์ในย่านก่อนการแพร่แบบสมบูรณ์ของ g_1 และ g_4 มีค่าเป็น 0.53 และ 0.47 ตามลำดับ ขณะที่ g_2 และ g_3 จะมีค่าคงที่ในช่วงเวลาดังกล่าวเนื่องจากการหาฟังก์ชันทั้งสองเป็นการวัดเทียบกับจุดศูนย์กลางมวลที่ใช้เป็นกรอบอ้างอิง ส่วนฟังก์ชันการขจัดของจุดศูนย์กลางมวลจะมีพฤติกรรมการแพร่แบบไม่สมบูรณ์โดย g_3 มีค่าแปรตาม $t^{0.81}$ เมื่อ $t < \tau_R$ และจะเปลี่ยนเป็นการแพร่แบบปกติเมื่อเวลานานขึ้น ข้อมูลที่ได้ทั้งหมดนี้ให้ข้อสรุปว่าลักษณะการแพร่ของแบบจำลองพอลิเมอร์เมื่อไม่มีพื้นผิวจะมีพฤติกรรมเชิงผลวัดตามแบบจำลองเรสต์

สมบัติเชิงพลวัตของวัสดุนาโนจะมีลักษณะที่ต่างออกไปเนื่องจากผลของพื้นผิวและขนาดของปริภูมิที่จำกัดการเคลื่อนที่โมเลกุลพอลิเมอร์ รูปที่ 3.13a และ 3.13b แสดงข้อมูลของฟังก์ชันการขจัดแบบต่างๆซึ่ง

พบว่าลักษณะการแพร่จะแบ่งออกเป็น 2 ย่านที่แตกต่างกัน คือ ช่วง $t > \tau_r$ และช่วง $t < \tau_r$ เลขยกกำลัง 'a' จากความสัมพันธ์ $MSD \sim t^a$ ในย่านทั้งสองแสดงในตารางที่ 3.2 สำหรับช่วง $t < \tau_r$ นั้น ฟังก์ชันการขจัดของมอนอเมอร์ส่วนที่อยู่ภายในโมเลกุลและจุดศูนย์กลางมวลจะมีลักษณะเป็นแบบไม่ปกติ (การแพร่จะเพิ่มขึ้นช้ากว่าเวลา) ส่วนย่าน $t < \tau_r$ นั้น พบว่าค่าของ g_1 , g_2 และ g_3 สำหรับอนุภาคนาโนจะน้อยกว่าในระบบที่ไม่มีพื้นผิว แต่ค่าของ g_4 และ g_5 จะไม่แตกต่างกัน เลขยกกำลัง 'a' ของ g_1 และ g_2 จะมีค่าน้อยกว่าขณะที่ของ g_4 จะมีค่ามากกว่าสำหรับอนุภาคนาโน ส่วน g_3 และ g_5 นั้นพบว่าไม่มีข้อแตกต่างแต่อย่างใด จากข้อมูลดังกล่าวทำให้สรุปได้ว่าสมบัติเชิงพลวัตของส่วนที่อยู่ภายในสายโซ่จะเกิดขึ้นได้ช้ากว่าในย่าน $t < \tau_r$ เมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีพื้นผิว

สำหรับย่าน $t > \tau_r$ นั้น พบว่าบางฟังก์ชันการขจัด (g_2 , g_4 and g_{3D}) จะเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อเวลาผ่านไป ค่าคงที่สำหรับ g_2 , g_4 และ g_{3D} เท่ากับ 1.65 nm^2 , 6.50 nm^2 และ 9.20 nm^2 (ระบบ d36) ตามลำดับเส้นกราฟของฟังก์ชันการขจัดในย่านนี้ของระบบที่ไม่มีพื้นผิวจะลากตัดผ่านเส้นกราฟในระบบอนุภาคนาโนและมีค่าสูงกว่าหลังจากนั้น ซึ่งเรียงลำดับได้เป็น $g_3 < g_1 < g_4$ แต่เลขยกกำลัง 'a' จะเรียงลำดับตรงข้าม คือ $g_4 < g_1 < g_3$ แสดงว่าเส้นกราฟเหล่านี้จะตัดกันได้เมื่อเวลาผ่านไปนานพอ เมื่อพิจารณาการแพร่ของอนุภาคนาโนจาก g_c พบว่าอนุภาคนาโนเล็ก (d36) จะแพร่ได้เร็วกว่า (d72) ตามคาดเนื่องจากมีมวลน้อยกว่า ส่วนฟังก์ชันการขจัดของจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลพอลิเมอร์ในระบบอนุภาคนาโนนั้นพบว่าแตกต่างจากกรณีระบบที่ไม่มีพื้นผิวโดย g_3 จะเข้าสู่ค่าคงที่ที่มีค่าใกล้เคียงกับขนาดของอนุภาค (ประมาณ 10 nm^2 สำหรับ d36 และ 15 nm^2 สำหรับ d72 ตัวเลขนี้ประมาณมาจากฟังก์ชันการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของอนุภาคนาโน) ค่าดังกล่าวจะเป็นขอบเขตที่จำกัดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ในอนุภาคนาโน



รูปที่ 3.13: กราฟแบบ Log-log ของการขจัดยกกำลังสองแบบต่างๆเทียบกับเวลา (MCS) (a) ระบบ d36 และ (b) ระบบ d72 เทียบกับระบบที่ไม่มีพื้นผิว

ต่อจากนี้เป็นการวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตเชิงปริมาณ โดยจะนิยามกลุ่มตัวแปรของเวลาผ่อนคลาย 5 ชนิด คือ $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ และ τ_5 เพื่อใช้อธิบายฟังก์ชันการจذبที่ได้จากผลข้างต้น ดังนี้

$$g_1(\tau_1) = \langle Rg^2 \rangle, g_2(\tau_2) = \frac{2}{3} \langle Rg^2 \rangle, g_3(\tau_3) = g_2(\tau_3) \text{ และ } g_5(\tau_4) = \langle Rg^2 \rangle$$

ส่วน τ_5 นิยามจากการกำหนดให้ $g_4(\tau_5) = \langle R_{EE}^2 \rangle$ การนิยามชุดของเวลาผ่อนคลายดังกล่าวทำให้เปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองแบบและทฤษฎีเราส์ได้สะดวกขึ้น แบบจำลองเราส์จะทำนายผลตามลำดับ $\tau_4 \ll \tau_2 \leq \tau_1 < \tau_3$, โดยมีความแตกต่างประมาณ 20% ระหว่าง τ_1 และ τ_2 อัตราส่วนของเวลาผ่อนคลายแต่ละคู่สำหรับสายโซ่แบบแก๊สเฉียนที่ไม่มีอันตรกิริยาระหว่างกันแสดงในตารางที่ 3.3 ส่วนเวลาผ่อนคลายของระบบที่มีอันตรกิริยาระหว่างนั้นจะใช้ข้อมูลจากการจำลองแบบของระบบที่ไม่มีพื้นผิวเป็นการเปรียบเทียบแทนทั้งนี้เนื่องจากยังไม่มีทฤษฎีใดๆที่ให้ข้อมูลดังกล่าวได้ในปัจจุบัน

ตารางที่ 3.3: การเปรียบเทียบเวลาผ่อนคลายของการเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่งสำหรับส่วนกลาง ส่วนปลายและจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลพอลิเมอร์

ระบบ	$\tau_1 \times 10^4$ (MCS)	$\tau_2 \times 10^4$ (MCS)	$\tau_3 \times 10^4$ (MCS)	$\tau_4 \times 10^4$ (MCS)	$\tau_5 \times 10^4$ (MCS)	τ_2/τ_1	τ_3/τ_1	τ_4/τ_1	τ_5/τ_1
เราส์	-	-	-	-	-	0.74	3.73	0.29	8.89
ไม่มีพื้นผิว (2nd)	7.25	6.85	16.5	2.65	NA	0.94	2.28	0.37	NA
อนุภาคนาโน (d36)	6.5	5.9	16.2	0.82	47.1	0.91	2.49	0.13	7.25
อนุภาคนาโน (d72)	8.2	7.2	20.0	1.10	53.8	0.88	2.44	0.13	6.56

จากนั้นจึงเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงชุดตัวเลขเหล่านี้เมื่อถูกจำกัดด้วยพื้นผิวในระบบอนุภาคนาโน เวลาผ่อนคลายและอัตราส่วนดังกล่าวซึ่งหาได้จากรูปที่ 3.13 แสดงในตารางที่ 3.3 ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ค่อนข้างสมเหตุสมผลทั้งค่าของเวลาผ่อนคลายและการเรียงลำดับ แต่การเคลื่อนที่ของมอนอเมอร์และสายโซ่ในระบบอนุภาคนาโนจะต่างไปจากระบบที่ไม่มีพื้นผิวโดยกลุ่มมอนอเมอร์ที่อยู่บริเวณพื้นผิวจะเคลื่อนที่ได้มากกว่าบริเวณส่วนในของอนุภาคนาโน ผลดังกล่าวสอดคล้องกับข้อมูลที่พบว่าส่วนปลายของสายโซ่จะรวมกันอยู่บริเวณพื้นผิวทำให้การเคลื่อนที่ของส่วนปลายในโมเลกุลมากขึ้น ส่วนการเคลื่อนที่แบบเลื่อนตำแหน่งนั้นพบว่าการแพร่ของจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีพื้นผิวและจะมากขึ้นในกรณีของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กกว่า

4. สรุป

ในบทนี้ได้แสดงการจำลองแบบโมเลกุลพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิคมอนติคาร์โลเพื่อศึกษาทั้งสมบัติเชิงสถิติและสมบัติเชิงพลวัตของอนุภาคนาโนที่ประกอบด้วยโซ่พอลิเมอร์จำนวน 36 และ 72 โมเลกุล โดยแต่ละโมเลกุล คือ $C_{100}H_{202}$ แบบจำลองอนุภาคนาโนสร้างขึ้นได้โดยใช้โครงผลึกที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง ฟังก์ชันการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นโค้งแบบไฮเปอร์โบลิก ส่วนปลายของสายโซ่จะเกาะกลุ่มกันที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคในขณะที่ส่วนอื่นของสายโซ่จะมีจำนวนลดลงในบริเวณดังกล่าว ส่วนของโมเลกุลที่อยู่ใกล้พื้นผิวจะมีการจัดเรียงในทิศทางเดียวกันซึ่งต่างจากส่วนอื่นที่มีการจัดเรียงแบบไร้ระเบียบ พลังงานพื้นผิวหาได้โดยตรงจากเทคนิคมอนติคาร์โลและมีค่าใกล้เคียงกับระบบพอลิเมอร์ฟิล์มบางและนาโนไฟเบอร์โดยพลังงานพื้นผิวเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเป็นส่วนใหญ่ สมบัติเชิงพลวัตของพอลิเมอร์ในอนุภาคนาโนทั้งในระดับส่วนย่อยของสายโซ่และระดับโมเลกุลจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีพื้นผิวและจะมีค่ามากขึ้นหากขนาดของอนุภาคเล็กลง

การตกผลึกของโพลีเอทิลีนในระบัพริศมบางและนาโนไฟเบอร์

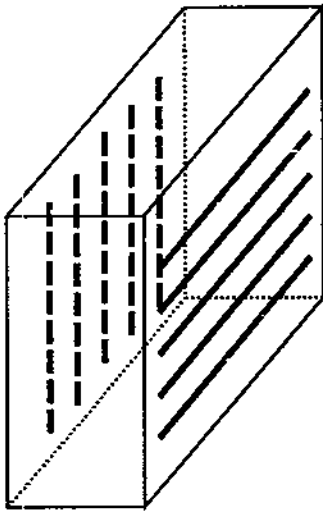
4.1 บทนำ

การลดอุณหภูมิของระบบลงจะทำให้พอลิเมอร์ที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลวตกผลึกได้ โครงสร้างที่เกิดขึ้นจะมีความเป็นระเบียบมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับรูปแบบการลดลงของอุณหภูมิ ถึงแม้ว่าการศึกษาเรื่องกลไกและโครงสร้างของผลึกพอลิเมอร์ได้มีการวิจัยเป็นเวลานานแล้วแต่ยังมีประเด็นที่ยังไม่เป็นที่กระจ่างชัดในปัจจุบันอยู่บ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการตกผลึกของพอลิเมอร์จากสภาวะหลอมเหลว ซึ่งนักวิจัยขั้นตอนที่ถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมทำให้ผลึกที่ได้มีความแตกต่างจากที่เกิดขึ้นในสภาวะสารละลายเจือจาง หากมีการจำกัดขนาดของระบบในระดับนาโนเมตรจะมีผลต่อกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์จากสภาวะหลอมเหลว นอกจากนี้อาจมีผลจากอันตรกิริยาระหว่างผนังที่พื้นผิวกับ โพลีเอทิลีนพอลิเมอร์ได้ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าอันตรกิริยาเหล่านี้จะมีผลต่อสมบัติเชิงสถิติและสมบัติเชิงจลน์ของโพลีเอทิลีนพอลิเมอร์ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับผนัง

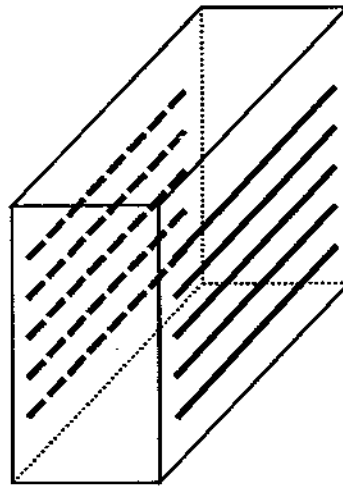
การลดผลรบกวนจากอันตรกิริยาของผนังต่อ โพลีเอทิลีนพอลิเมอร์ในสิ่งแวดล้อมจำกัดทำได้โดยการศึกษาระบบพื้นผิวอิสระ อย่างไรก็ตามแนวคิดดังกล่าวไม่อาจทำได้โดยง่ายด้วยเทคนิคการทดลองที่มีอยู่ในปัจจุบันแต่จะศึกษาได้ง่ายหากใช้วิธีการจำลองแบบโพลีเอทิลีน การศึกษากระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ด้วยระเบียบวิธีนี้จะต้องใช้เวลาในการคำนวณมากเนื่องจากพอลิเมอร์เป็น โพลีเอทิลีนขนาดใหญ่และมีเวลาการผ่อนคลายนาน หากใช้เทคนิคการจำลองแบบ โพลีเอทิลีนที่ละเอียดระดับอะตอม เช่น เทคนิคโพลีเอทิลีนไดนามิกส์ จะไม่สามารถศึกษาปัญหาดังกล่าวได้ง่ายนักยกเว้นกรณีที่มีเครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถภาพสูง ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Doi และคณะที่มหาวิทยาลัยนาโกยา ประเทศญี่ปุ่น [25] ได้ใช้เทคนิค โพลีเอทิลีนไดนามิกส์ในการศึกษากระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ฟิล์มบางโดยการลดอุณหภูมิลงอย่างทันทีจาก 500 K สู่ 300K ผลที่ได้พบว่าผลึกจะเกิดขึ้นอย่างเป็นอิสระต่อกันที่บริเวณพื้นผิวทั้งสองของฟิล์มบางโดยไม่จำเป็นต้องมีทิศการจัดเรียงเดียวกัน นิวเคลียสจะเริ่มเกิดขึ้นที่พื้นผิวและผลึกจะแผ่กระจายเข้าไปบริเวณด้านในของฟิล์มจากผิวทั้งสองด้าน เนื่องจากผลึกทั้งสองส่วนมีการจัดเรียงในทิศที่ต่างกันทำให้การตกผลึกแบบสมบูรณ์จึงเกิดขึ้นได้ยาก ผลึกที่ได้จึงยังมีบริเวณที่ไร้ระเบียบและความหนาแน่นต่ำกว่าบริเวณอื่นเหลืออยู่บ้างบริเวณภายในแผ่นฟิล์มซึ่งเกิดจากขอบรอยต่อระหว่างผลึกจากพื้นผิวทั้งสอง

การจำลองแบบระบบพอลิเมอร์ฟิล์มบางด้วยเทคนิคโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ข้างต้นให้ผลค่อนข้างคล้ายกับที่ได้จากเทคนิคมอนติ คาร์โลซึ่งใช้แบบจำลองโมเลกุลระดับหยาบบนโครงผลึกที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูงโดยนิวเคลียสของผลึกจะเกิดขึ้นอย่างอิสระที่พื้นผิวทั้งสองด้านของฟิล์มเมื่อลดอุณหภูมิของระบบลงอย่างทันที จากนั้นจึงแผ่เข้าไปบริเวณภายใน เนื่องจากเทคนิคมอนติคาร์โลจะใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าเทคนิคโมเลกูลาร์ไดนามิกส์มาก การตรวจสอบผลจึงกระทำซ้ำได้หลายครั้งโดยใช้โครงสร้างเริ่มต้นของฟิล์มบางที่แตกต่างกัน ผลที่ได้มักเป็นลักษณะเดียวกันคือจะเกิดผลึกทั้งสองด้านโดยมีทิศการจัดเรียงแตกต่างกันและมีบริเวณขอบผลึกที่ไร้ระเบียบดังรูป 4.1(a) การจำลองแบบด้วยเทคนิคมอนติ คาร์โลในบางครั้งอาจทำให้ได้ผลึกเดี่ยวที่มีทิศการจัดเรียงเดียวกันทั้งสองด้านของฟิล์มหรือได้โครงสร้างเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ดังรูป 4.1(b) ซึ่งไม่พบโครงสร้างนี้หากใช้เทคนิคโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ เนื่องจากต้องใช้เวลาในการคำนวณมากเกินไปที่จะกระทำได้ในปัจจุบัน นอกจากนี้เมื่อใช้เทคนิคมอนติคาร์โล ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวเล็กน้อย (ประมาณ 10 K) จะทำให้ผลึกโครงสร้างไม่สมบูรณ์ในฟิล์มบางเปลี่ยนเป็นผลึกสมบูรณ์ที่ไม่มีบริเวณไร้ระเบียบได้

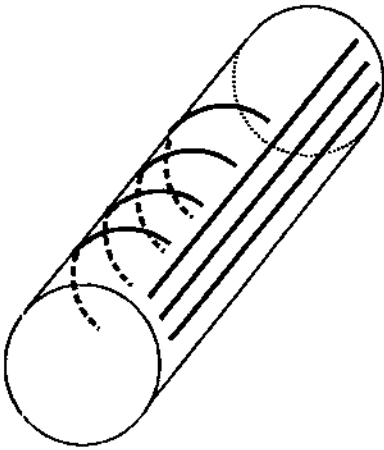
ในบทนี้จะเป็นการศึกษาเพิ่มเติมจากระบบฟิล์มบางของงานวิจัยในครั้งก่อน โดยจะเป็นการศึกษาในประเด็นที่ว่า หากมีการลดจำนวนพื้นผิวลงจาก 2 ด้านเหลือเพียง 1 ด้านจะทำให้กลไกและลักษณะการตกผลึกของพอลิเมอร์เปลี่ยนไปหรือไม่ ระบบที่มีพื้นผิว 1 ด้านในที่นี้ คือ นาโนไฟเบอร์ ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.1(a) และ 4.1(b) ส่วนระบบฟิล์มบางแสดงในรูป 4.1(c) และ 4.1(d) เป็นการเปรียบเทียบแผนภาพดังกล่าวแสดงแบบการจัดเรียงของผลึกที่เป็นไปได้ของระบบทั้งสอง งานวิจัยนี้จะเป็นการหาคำตอบว่าผลึกที่เกิดขึ้นในนาโนไฟเบอร์จะมีลักษณะเป็นอย่างไร โดยพิจารณาจากทิศการจัดเรียงของผลึกซึ่งอาจเป็นไปตามแนวแกนของนาโนไฟเบอร์ทั้งหมดหรืออาจมีผลึกบางส่วนที่มีทิศการจัดเรียงแบบอื่น หากผลึกมีการจัดเรียงได้หลายทิศทางแล้วจะเปลี่ยนไปสู่โครงสร้างผลึกแบบสมบูรณ์ได้หรือไม่โดยการเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้น



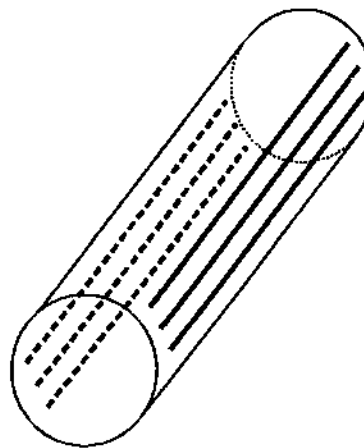
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 4.1 ลักษณะของผลึกที่อาจเกิดขึ้นได้ในกรณีของฟิล์มบาง (a, b) และนาโนไฟเบอร์ (c, d)

4.2 วิธีการจำลองแบบโมเลกุล

รายละเอียดของวิธีการจำลองแบบโมเลกุลได้อธิบายโดยละเอียดในบทที่ 3 แล้ว ในบทนี้จะกล่าวเพิ่มเติมสำหรับการจำลองแบบระบบพอลิเมอร์นาโนไฟเบอร์เท่านั้น การสร้างแบบจำลองนาโนไฟเบอร์จะใช้เทคนิคการลดจำนวนเงื่อนไขขอบเขตเป็นคาบ (periodic boundary condition) ของกล่องจำลองแบบให้เหลือเพียง 1 มิติ โดยเริ่มจากการใช้ คาร์บอนนิโคล อองซอมเบล (NVT) ที่อุณหภูมิ 473 K สำหรับระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลยาว 20 หน่วยบนโครงผลึก (เทียบเท่ากับ $C_{40}H_{82}$, *n*-tetracontane เนื่องจาก 1 หน่วยบนโครงผลึกเทียบเท่ากับ โมเลกุลเอทิลีน) จำนวน 155 โมเลกุล โดยใช้กล่องจำลองแบบยาวด้านละ 24 หน่วย (ความยาว 1 หน่วยของโครงผลึกเท่ากับ 2.5 อังสตรอม) ความหนาแน่นที่ใช้มีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของผลึกพอลิเอทิลีน เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล ด้านของกล่องจำลองแบบ 2 ด้านจะยึดออก 4 เท่า หรือได้ความยาวแกน *y* และแกน *z* ใหม่เป็น 96 หน่วย จากนั้นใช้เทคนิคมอนติคาร์โลที่อุณหภูมิ 473 K ต่อเป็นจำนวนรอบ 2,000,000 MCS จนได้โครงสร้างใหม่เป็นพอลิเมอร์นาโนไฟเบอร์ที่สภาวะหลอมเหลว การตกผลึกกระทำได้โดยลดอุณหภูมิของระบบทันทีจาก 473 K เป็น 298 K จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลใหม่ การทดลองปรับโครงสร้างผลึกให้มีการจัดเรียงอย่างสมบูรณ์นั้นกระทำโดยนำผลึกที่ได้จากสภาวะสมดุลที่ 298 K มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 380 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของผลึกประมาณ 10 K

4.3 ผลการศึกษาและการอภิปราย

4.3.1 การตกผลึกของนาโนไฟเบอร์

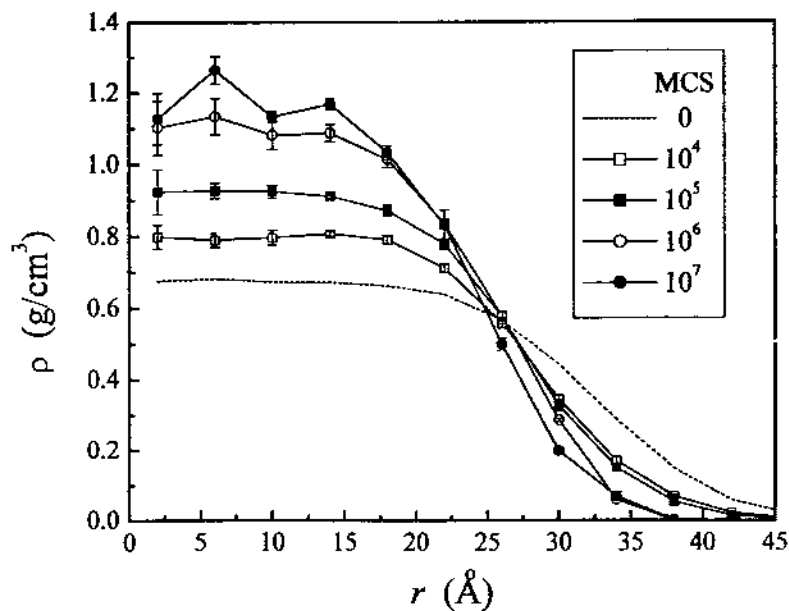
การตรวจสอบการเข้าสู่สมดุลของนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 298 K (ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ *n*-tetracontane ประมาณ 56 K) กระทำได้โดยพิจารณาจากฟังก์ชันการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมี (radial density profile) และ พารามิเตอร์การจัดเรียง (orientation order parameter) นิยามจากสมการ 3.6 โดยมุม θ ในที่นี้จะนิยามที่เวกเตอร์ของส่วนย่อยในสายโซ่กับแกนไฟเบอร์ พารามิเตอร์การจัดเรียงจะมีค่าเท่ากับ 1 เมื่อมีทิศการจัดเรียงขนานกับแกนไฟเบอร์

การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมี $\rho(r)$ ในทิศที่ตั้งฉากกับแกนไฟเบอร์แสดงในรูป 4.2 ผลที่ได้พบว่าความหนาแน่นของนาโนไฟเบอร์จะเพิ่มขึ้นจนใกล้เคียงกับความหนาแน่นของผลึกพอลิเอทิลีน บริเวณพื้นผิวจะแคบลงเมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ความยาวสห

สัมพัทธ์ (ξ) จากการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีหาได้จากการเทียบกับสมการ 4.1 ซึ่งพบว่ามีค่าลดลงประมาณ 2 เท่าจาก 6 เป็น 3 อังสตรอมที่อุณหภูมิ 298 K

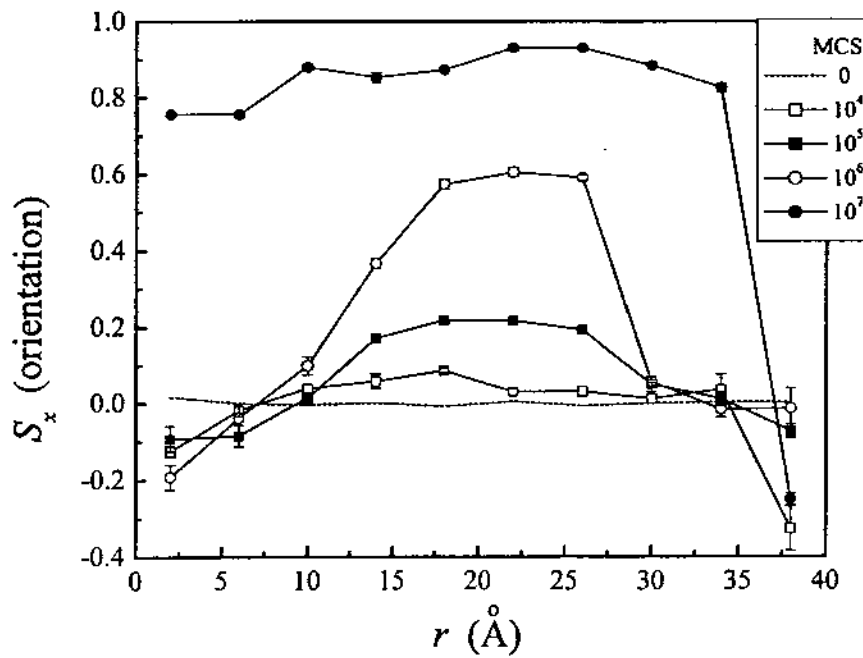
$$\rho(r) = \frac{\rho_B}{2} [1 - \tanh(\frac{r}{\xi})] \quad (4.1)$$

รัศมีที่ทำให้ความหนาแน่นลดลงครึ่งหนึ่ง ($\rho(r) = \rho_B/2$) จะเลื่อนเข้าใกล้แกนไฟเบอร์มากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10^6 MCS แรก จากนั้นจะเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อยถึงแม้จะใช้เวลานานถึง 10^7 MCS

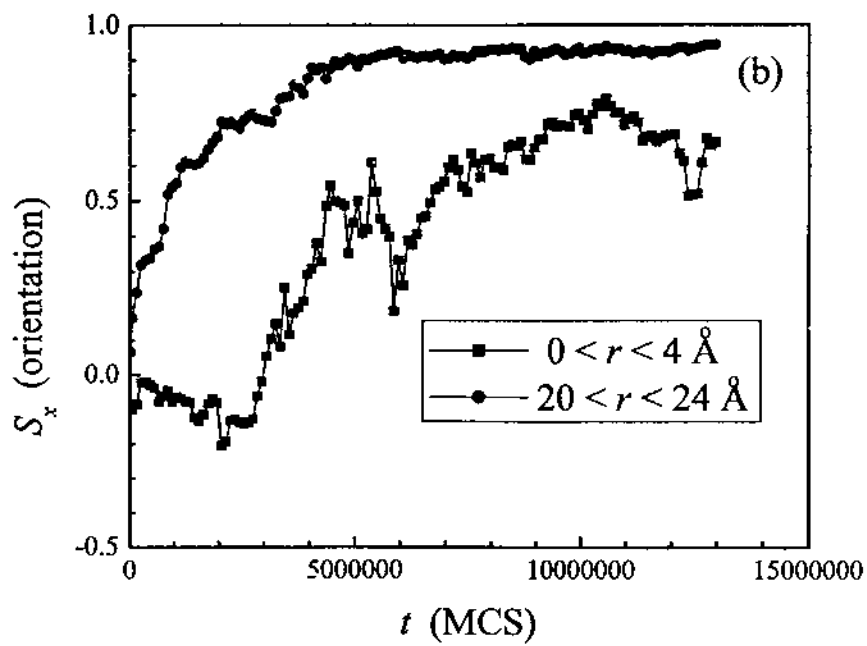
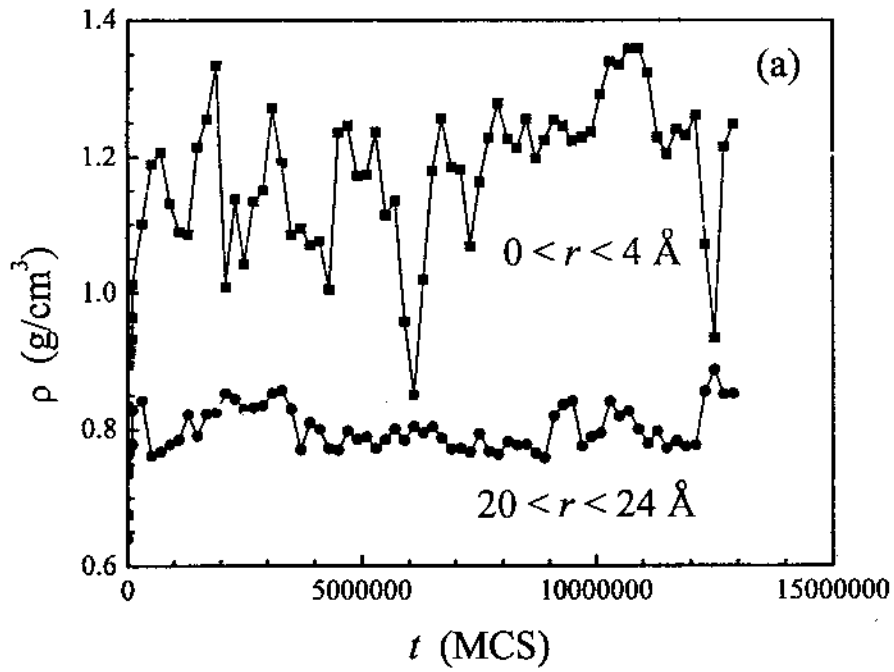


รูปที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงของการกระจายความหนาแน่นเชิงรัศมีของนาโนไฟเบอร์เมื่อลดอุณหภูมิลงจาก 473 K เป็น 298 K ที่จำนวนวนรอบมอนติ คาร์โล (MCS) ต่างๆ

ฟังก์ชันการจัดเรียงของส่วนย่อยในสายโซ่ $S_x(r)$ จะมีลักษณะการตอบสนองที่แตกต่างกันขึ้นกับบริเวณที่พิจารณา จากรูป 4.3 พบว่า $S_x(r)$ จะเพิ่มขึ้นในช่วงรัศมีที่ความหนาแน่น $\rho > 0.1 \text{ g/cm}^3$ แต่จะลดลงที่รัศมียาวขึ้น โดยเฉพาะบริเวณพื้นผิวซึ่งมีทิศการจัดเรียงขนานตามแกนของไฟเบอร์ เวลาที่ใช้ในการปรับทิศการจัดเรียงจะไม่เท่ากันขึ้นกับระยะห่างจากพื้นผิวโดยจะเกิดขึ้นช้าที่สุดบริเวณใกล้แกนไฟเบอร์

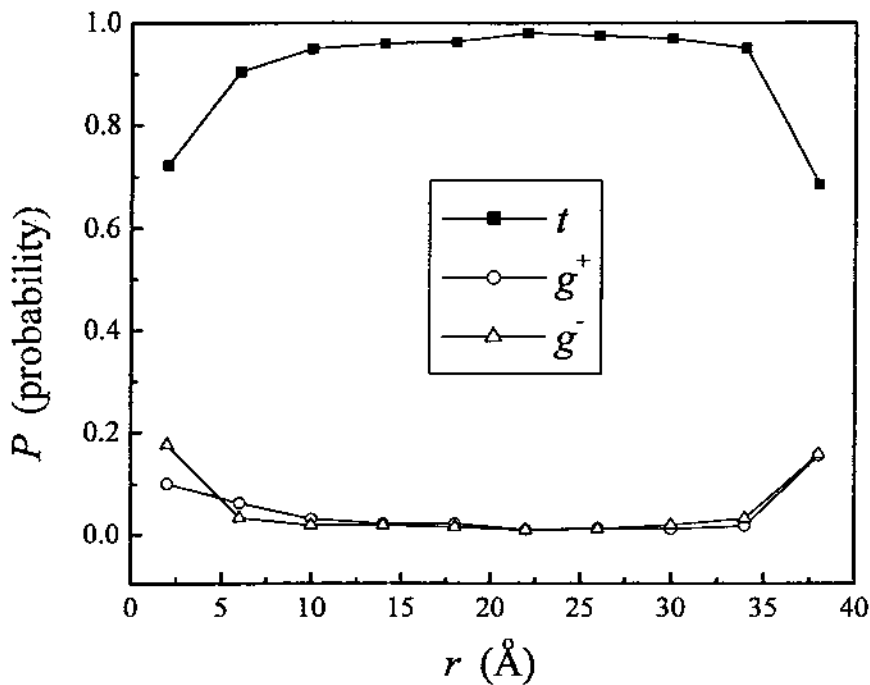


รูปที่ 5.3 ฟังก์ชันการจัดเรียงของส่วนย่อยในสายโซ่เทียบกับแกนของนาโนไฟเบอร์ที่จำนวนวนรอบมอนติคาร์โลต่างๆ หลังการลดอุณหภูมิของระบบลงที่ 298 K



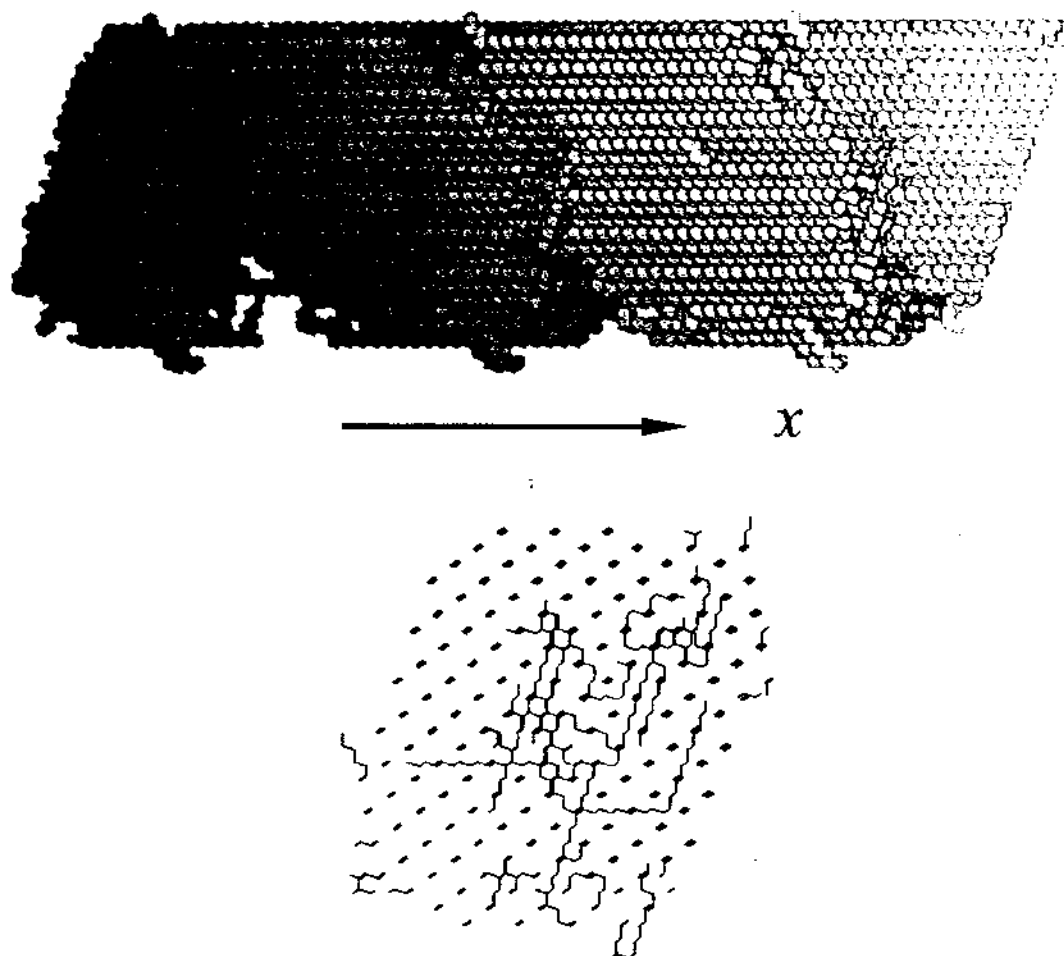
รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นและฟังก์ชันการจัดเรียงในบริเวณ 4 Å และ 20 - 24 Å จากแกนไฟเบอร์

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นและฟังก์ชันการจัดเรียงบริเวณ $0 < r < 4$ อังสตรอม (ใกล้แกนไฟเบอร์) และ $0 < r < 24$ อังสตรอม (ใกล้บริเวณนิวเคลียสของผลึก) พบว่ามีลักษณะแตกต่างกันดังรูปที่ 4.4 ความหนาแน่นทั้งสองส่วนจะเท่ากับ 0.67 g/cm^3 ในตอนแรก แต่จะมีค่าที่แตกต่างภายหลัง โดยความหนาแน่นบริเวณที่ใกล้กับแกนไฟเบอร์จะเพิ่มขึ้นมากกว่า สำหรับฟังก์ชันการจัดเรียงนั้นจะเพิ่มน้อยกว่าบริเวณที่เป็นผลึก ผลที่ได้ทำให้สรุปได้ว่าผลึกของพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวจากนั้นจึงแพร่เข้าไปบริเวณภายใน บริเวณที่ใกล้กับแกนไฟเบอร์จะมีความหนาแน่นสูงถึงแม้โมเลกุลจะจัดเรียงเป็นระเบียบน้อยกว่า ความน่าจะเป็นโดยเฉลี่ยของโครงสร้างพอลิเมอร์ (trans, gauche+, gauche-) ในนาโนไฟเบอร์แสดงในรูปที่ 4.5 ผลที่ได้ยืนยันว่าโมเลกุลพอลิเมอร์จะมีโครงสร้างที่ไร้ระเบียบทั้งในบริเวณใกล้กับแกนไฟเบอร์และบริเวณพื้นผิว



รูปที่ 4.5 ความน่าจะเป็นโดยเฉลี่ยของโครงสร้างพอลิเมอร์ (t คือ trans, g คือ gauche) สำหรับพันธะ C-C ที่ 298 K.

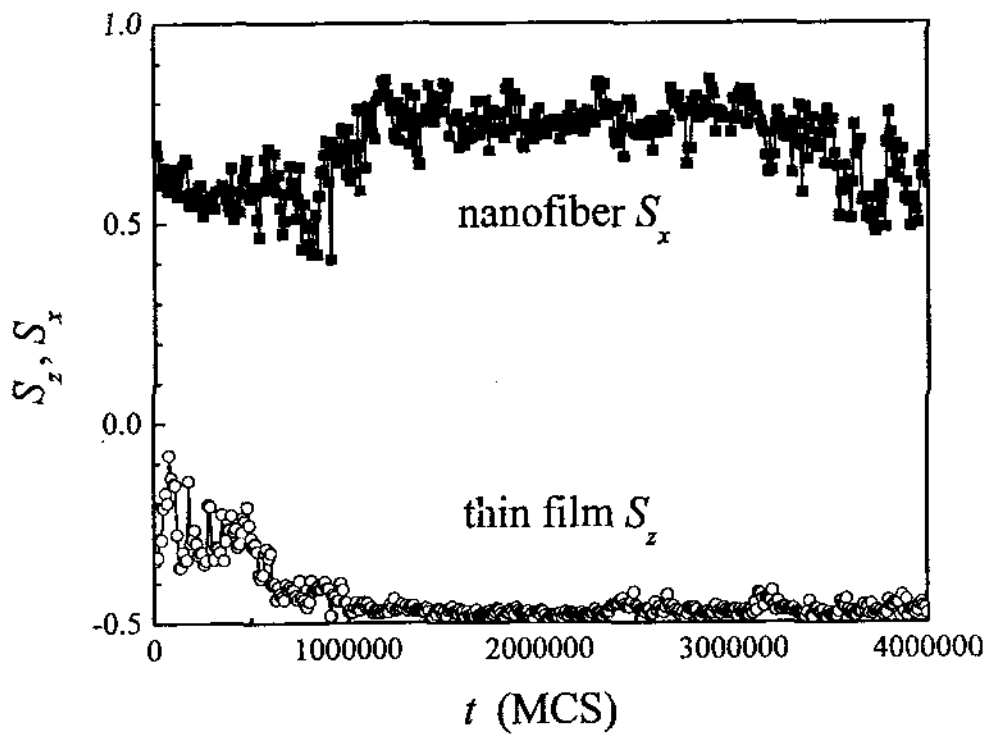
รูปที่ 4.6(a) แสดงโครงสร้างของนาโนไฟเบอร์ที่ได้ เมื่อแกน x เป็นแกนของไฟเบอร์ โมเลกุลพอลิเมอร์จะมีทิศการจัดเรียงตามแกนไฟเบอร์และมีโครงสร้างแบบยึดเกือบทั้งหมด สายโซ่บางส่วนอาจมีโครงสร้างที่ไร้ระเบียบได้บ้าง รูป 4.6(b) แสดงภาพตัดขวางในทิศตั้งฉากกับแกนไฟเบอร์ซึ่งจะพบว่ามีส่วนที่ไร้ระเบียบบริเวณใกล้กับแกนไฟเบอร์ นอกจากนี้ยังพบว่าขอบของไฟเบอร์ที่ได้จะไม่เป็นวงกลมเหมือนกับที่ได้จากการจำลองแบบที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.6 โครงสร้างของนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิ 298 K (a) ภาพตามแนวแกนนาโนไฟเบอร์ (b) ภาพตัดขวางของนาโนไฟเบอร์

4.3.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของนาโนไฟเบอร์ที่อุณหภูมิสูง

เป็นที่คาดได้ว่าการกักบริเวณไว้ระเบียบที่เกิดขึ้นอาจกระทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงพอจนกระทั่งพอลิเมอร์เปลี่ยนโครงสร้างได้บ้าง โดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวประมาณ 10 K ซึ่งในที่นี้ คือ 380 K รูปที่ 4.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันการจัดเรียงเปรียบเทียบกันระหว่างนาโนไฟเบอร์และฟิล์มบาง



รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันการจัดเรียงของนาโนไฟเบอร์และพอลิเมอร์ฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 380 K

กรณีของฟิล์มบางพบว่าฟังก์ชันการจัดเรียงบริเวณกึ่งกลางจะลดลงมากในช่วงแรก จากนั้นจึงเพิ่มขึ้นจนมีค่าประมาณ -0.1 และปรับค่าเป็น -0.5 หรือทุกโมเลกุลจัดเรียงขนานกันอย่างสมบูรณ์ภายใน 10^6 MCS แสดงว่าส่วนที่ไร้ระเบียบในตอนแรกจะกำจัดให้หมดไปได้ สำหรับระบบนาโนไฟเบอร์นั้นพบว่าฟังก์ชันการจัดเรียงจะยังคงมีค่าสูงประมาณ 0.75 ถึงแม้จะใช้จำนวนวนรอบมอนติ คาร์โลนานถึง 4×10^6 MCS จึงสรุปได้ว่าการกำจัดบริเวณที่ไร้ระเบียบในโครงสร้างของนาโนไฟเบอร์จะกระทำได้อย่างดีกว่าระบบฟิล์มบาง

การอธิบายผลที่ได้ข้างต้นทำได้โดยการพิจารณาจากกลไกที่เกิดขึ้น โดยกรณีของนาโนไฟเบอร์นั้นบริเวณที่ไร้ระเบียบจะถูกล้อมด้วยด้านที่เป็นผลึกทั้งหมดทำให้โมเลกุลพอลิเมอร์ที่อยู่ในบริเวณดังกล่าวจัดเรียงได้ยากกว่ากรณีของฟิล์มบางซึ่งจะมีด้านที่ล้อมอยู่เพียง 2 ด้าน ถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิของนาโนไฟเบอร์ให้สูงพอเพื่อกระตุ้นให้สายโซ่เปลี่ยนโครงรูป การปรับโมเลกุลให้เรียงขนานกันทั้งหมดสำหรับนาโนไฟเบอร์จะทำได้ยากเนื่องจากข้อจำกัดในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ในที่แคบ

5.4 สรุป

เมื่อนาโนไฟเบอร์ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์หรือสัณฐานเส้นด้ายลงอย่างรวดเร็วจะเกิดผลึกขึ้น โดยความหนาแน่นของระบบจะเพิ่มขึ้นตามด้วยการปรับทิศการเรียงตัวของสายโซ่ให้เรียงขนานกัน ผลึกที่ได้จะเป็นผลึกเดี่ยวและมีการจัดเรียงในทิศเดียวกัน โดยจะขนานกับแกนของไฟเบอร์ซึ่งต่างจากผลึกที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางโดยมักมีบริเวณผลึกมากกว่า 1 กลุ่มและมีทิศการจัดเรียงแตกต่างกัน ผลึกที่ได้ในนาโนไฟเบอร์จะมีความไร้ระเบียบและความหนาแน่นต่ำปนอยู่บ้างซึ่งเกิดขึ้นบริเวณใกล้แกนไฟเบอร์ การกำจัดบริเวณไร้ระเบียบดังกล่าวโดยการเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้น ไม่อาจทำได้โดยง่ายซึ่งต่างจากกรณีของพอลิเมอร์ฟิล์มบาง

บรรณานุกรม

1. National Research Council *Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontier*, National Academy Press, Washington D.C., 1994
2. Garbassi F.; Morra, M.; Occhiello, E. *Polymer Surfaces: From Physics to Technology*; Chichester, New York: Wiley, 1994.
3. IC Sanchez, editor. *Physics of polymer surface and interfaces*. Boston: Buttonworth-Heinemann, 1992.
4. E Eisenriegler, *Polymer near surfaces*. Singapore: World Scientific, 1993.
5. AN Semenov, JF Joanny, A Johner, In: A Grosburg, editor. *Theoretical and mathematical models in polymer research*. San Diego: Academic Press, 1998.
6. GJ Flerer, MA Cohen Stuart, JMHM Scheutjens, T Cosgrove, B Vincent, *Polymers at interfaces*, Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
7. Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules.*, 1985, 18, 1476.
8. KF Mansfield, DN Theodorou, *Macromolecules*, 1990, 23, 4430.
9. DY Yoon, M Vacatello, GD Smith, In: K Binder, editor. *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science*. New York: Oxford University Press, 1995.
10. Rapold, R. F.; Mattice, W. L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 2435.
11. J Baschnagel, K Binder, P Doruker, AA Gusev, O Hahn, K Kremer, WL Mattice, F Muller-Plathe, M Murat, W Paul, S Santos, UW Suter, V Tries, *Adv. Polym Sci.* 2000, 152, 41.
12. Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York, 1969.
13. J Skolnick, A Kolinski, *Science*, 1990, 250, 1121; A Kolinski, J Skolnick, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 9412; A Kolinski, A Godsik, J Skolnick, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 7420.
14. RF Rapold, WL Mattice, *Macromolecules* 1996, 29, 2457.
15. J Cho, WL Mattice, *Macromolecules* 1997, 30, 637-644.
16. RF Rapold, WL Mattice, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91, 2435; P Doruker, WL Mattice, *Macromolecules* 1997, 30, 5520.; P Doruker, WL Mattice, *Macromol. Theory Simul.* 1999, 8, 463.
17. T Haliloglu, WL Mattice, *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 6989.; T Haliloglu, J Cho, WL Mattice, *Macromol. Theory Simul.* 1998, 7, 613.

18. T Clancy, JH Jang, A Dhinojwala, WL Mattice, *J. Phy. Chem. B.* **2001**, *105*, 11493
19. T Clancy, WL Mattice, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6482.
20. JH Jang, WL Mattice, *Polymer* , *40*, **1998**, 4685.; JH Jang, WL Mattice, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1467
21. T Haliloglu, WL Mattice, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4327.; T Clancy, M Putz, JD Weinhold, JG Curro, WL Mattice, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9452; D Akten, WL Mattice, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3389; T Clancy, WL Mattice, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8221
22. P Doruker, WL Mattice, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1418.; P Doruker, WL Mattice, *J. Phy. Chem. B* **1999**, *103*, 178.; P Doruker, WL Mattice, *Macromolecules* **1999**, *32*, 194; JH Jang, R Ozisik, WL Mattice, *Macromolecules* **1998**, *33*, 7663; P Doruker, WL Mattice, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 363.
23. V Vao-soongnern, P Doruker, Mattice, W. L. *Macromol. Theory Simul.*, *1*, **2000**, 1; V Vao-soongnern, WL Mattice, *Langmuir*, *16*, **2000**, 6757; V Vao-soongnern, WL Mattice, *Macromol. Theory Simul.*, *9*, **2000**, 570.
24. F. Fukui, B. G. Sumpter, M. D. Barnes, D. W. Noid, *Polym. J.* **31**, 664 (1999); F. Fukui, B. G. Sumpter, M. D. Barnes, D. W. Noid, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **9**, 245 (1999); K. Fukui, B. G. Sumpter, M. D. Barnes, D. W. Noid, J. U. Otaigbe, *Macromol. Theor. Simul.* **8**, 38 (1999); K. Fukui, B. G. Sumpter, M. D. Barnes, D. W. Noid, *Macromolecules* **33**, 5982 (2000); K. Fukui, B. G. Sumpter, D. W. Noid, C. Yang, R. E. Tuzun, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **11**, 191 (2001)

ภาคผนวก

ผลงานตีพิมพ์จากงานวิจัยนี้

1. Monte Carlo Simulation of the Structures and Dynamics of Amorphous Polyethylene Nanoparticles. Visit Vao-soongnern, Rahmi Ozisik, Wayne L. Mattice, *Macromol. Theory Simul*, 2001, 10, 553-653.
2. Similarities and Differences in the Rapid Crystallization Induced in *n*-Tetracontane by an Instantaneous Deep Quench of the Free-Standing Nanofiber and Free-Standing Thin Film. Guoqiang Xu, Visit Vao-soongnern, Wayne L. Mattice, *Macromol. Theory Simul*, 2002, 11, 494-500.
3. Monte Carlo Simulation of Polyethylene Nanoparticles: Structure Formation of Short Chains below its Melting Temperature Visit Vao-soongnern, Guoqiang Xu and Wayne L. Mattice *Preceeding of The 6th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE)*, Walailak University, Bangkok, Thailand, 2002.
4. Monte Carlo Simulation of the Crystallization of Nanoparticle of *n*-tetracontane Visit Vao-soongnern, Guoqiang Xu and Wayne L. Mattice *Proceeding of IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS 2002: 39th International Symposium on Macromolecules*, Beijing, China, July 5-12 2002.

ประวัตินักวิจัย

ดร.วิสิทธิ์ แวดสูงเนิน เกิดที่ อำเภอคำนูนพุด จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 19 กันยายน 2515 ได้รับความศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนพงษ์ศิริวิทยาและมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนมัธยมคำนูนพุด จากนั้นได้ผ่านการคัดเลือกให้รับทุนโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) และได้เดินทางไปศึกษาต่อระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนแก่นนครวิทยาลัยจนจบมัธยมศึกษาปีที่ 6 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษาที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยเลือกสาขาเคมีเป็นวิชาเอก จบการศึกษาระดับปริญญาตรีด้วยเกียรตินิยมอันดับ 1 ในปี พ.ศ. 2537 และได้เดินทางไปศึกษาต่อที่ประเทศสหรัฐอเมริกาด้วยทุนโครงการพสวท. โดยเลือกศึกษาที่สาขาวิชา Polymer Science มหาวิทยาลัย Akron มลรัฐ Ohio จนจบการศึกษาระดับปริญญาเอกในปี 2542 ได้เดินทางกลับประเทศไทยในปีเดียวกันและเริ่มปฏิบัติงานที่สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา โดยรับผิดชอบการสอนและเป็นอาจารย์ที่ปรึกษานักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา ต่อมาในปี 2546 จึงได้เดินทางไปทำวิจัยเพิ่มเติมทางด้านการศึกษาของระบบพอลิเมอร์ผสมและบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ภาควิชา Material Science and Engineering, Seoul National University, South Korea เป็นเวลา 6 เดือน

งานวิจัยหลักที่สนใจจะเกี่ยวข้องกับเคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ การจำลองแบบโมเลกุล และเคมีคำนวณ นอกจากนี้ยังได้เริ่มทำงานวิจัยประยุกต์ 2 หัวข้อ ได้แก่ การศึกษาพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์และพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโตรไลต์ในแบตเตอรี่และการศึกษาพอลิเมอร์ไมเซลล์เพื่อใช้ในการขนส่งยาในร่างกาย นอกจากนี้ยังมีผลงานการเขียนหนังสือ 1 เล่ม คือ เคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ เพื่อใช้ประกอบการสอนวิชาหัวข้อเลือกสรรทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี