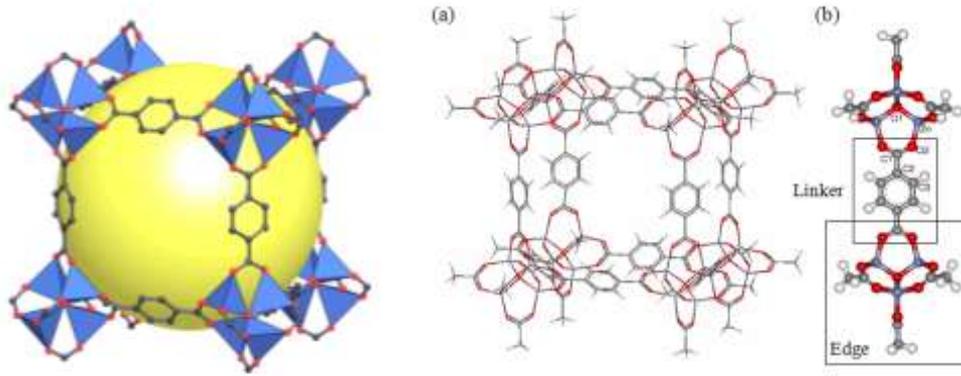


1.1 วัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดที่มีรูพรุน: ความสำคัญและการนำไปใช้ประโยชน์

วัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน (Metal Organic Frameworks, MOFs) เป็นสารประกอบที่มีลักษณะเฉพาะโดย โครงสร้างประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นโลหะ และส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ รูปแบบของโครงสร้างนั้น มีความหลากหลายและสามารถที่ปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการขึ้นอยู่กับความสามารถในการสังเคราะห์ ด้วยความหลากหลายของโครงสร้างทำให้วัสดุโลหะอินทรีย์สามารถนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย วัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุนกลุ่มแรกที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้และมีความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีและมีประสิทธิภาพสูง คือสารประกอบกลุ่ม Isoreticular Metal Organic Framework (IRMOFs) โดยจากการศึกษาของกลุ่ม Omar Yaghi ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาการดูดซับของไฮโดรเจนที่สภาวะต่างๆ โดยโครงสร้างแรกที่ทำการศึกษาได้มีชื่อว่า MOF-5 จากการศึกษพบว่าหน่วยเล็กที่สุดของโครงสร้าง (unit cell) มีลักษณะเป็นลูกบาศก์สามมิติที่มีพื้นที่ภายในเป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 18 อังสตรอม มีพื้นที่ผิวประมาณ 2,900 ตารางเมตรต่อกรัม และความหนาแน่น 0.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยสามารถเก็บไฮโดรเจนได้ 4.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 78 เคลวิน และ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ความดัน 20 บาร์ ดังนั้นจึงสามารถที่จะจัดเก็บไฮโดรเจนได้ในพื้นที่เล็กๆ ที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง โดยไม่ต้องทำการแยกใหม่ ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยจำนวนมากเพื่อให้ได้ไฮโดรเจนมาใช้เป็นพลังงาน วัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน MOF-5 ได้ถูกศึกษาวิจัยอย่างมากในฐานะของแหล่งกักเก็บไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง งานวิจัยโดยใช้เทคนิคการจำลองทางคอมพิวเตอร์ และการคำนวณทางเคมีควอนตัม ได้ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการดูดซับของไฮโดรเจนบนโครงสร้างของ MOF-5 เพื่อให้เข้าใจถึงความเสถียร อันตรกิริยา และโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ ข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการศึกษาจะทำให้ได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์อย่างมากต่องานวิจัยด้านพลังงานจากไฮโดรเจนที่จะนำมาใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ หากสามารถแก้ปัญหาในการจัดเก็บไฮโดรเจนได้

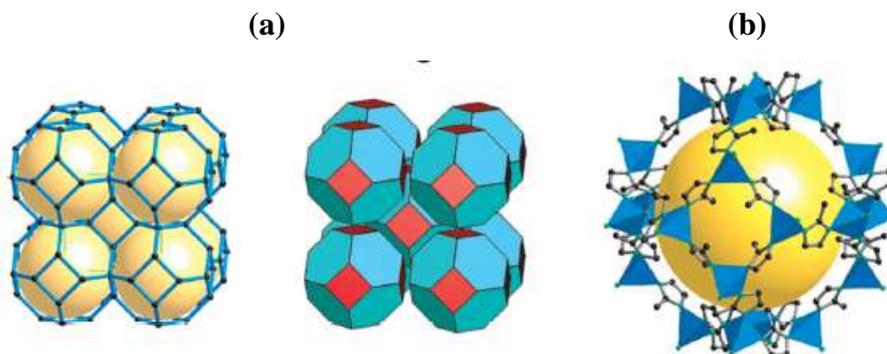
1.2 วัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน: โครงสร้างและตำแหน่งจับยึด

การศึกษาที่ผ่านมาพบว่า โครงสร้างของ MOF-5 ประกอบด้วยหมู่ Zn_4O และหมู่ 1,4-Benzenedicarboxylate (BDC) โดยโครงสร้าง 1 หน่วยประกอบด้วย $Zn_4O(BDC)_3$ จัดเรียงตัวเป็นลูกบาศก์ในสามมิติซึ่งจะต่อกันไปเป็นโครงสร้างที่โปร่งเป็นเครือข่าย โดย Zn_4O จะอยู่ที่มุม (corner) ของลูกบาศก์และ BDC จะมีลักษณะเป็นตัวเชื่อมโยง (linker) ระหว่างมุม จากการวิจัยพบว่า สามารถเพิ่มความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนได้โดยการปรับเปลี่ยนขนาดโครงสร้างของหมู่ dicarboxylate ซึ่งเป็นตัวเชื่อมโยง สำหรับตำแหน่งจับยึดนั้นได้มีผู้เสนอว่าบริเวณมุมและตัวเชื่อมโยงนั้นสามารถจับยึดกับไฮโดรเจน หรือสารโมเลกุลเล็กๆ (แก๊สโมเลกุล) ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่บริเวณมุมจะจับยึดได้ดีกว่า



รูปที่ 1.1(ซ้าย) โครงสร้าง 1 unit cell ของ MOF วงกลมสีเหลืองแสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรภายในรูของโครงสร้าง และ (ขวา) (a) โครงสร้างเริ่มต้นที่สร้างขึ้นมาสำหรับการศึกษานี้ (b) แสดงส่วนประกอบย่อยของ MOF ในบริเวณตัวเชื่อมโยง (linker) และมุม (corner)

นอกจากวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน เช่น MOF-5 แล้ว ยังมีวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุนอีกชนิดหนึ่ง ชื่อว่า Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับของซีโอไลต์ทั้งในแง่ของความเสถียร และวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน MOF ในแง่ของความสามารถในการปรับเปลี่ยนให้เกิดความหลากหลายของโครงสร้างได้ง่าย ทั้งนี้โครงสร้างของสารชนิดนี้ประกอบด้วยกลุ่ม (cluster) ของ ZnN_4 เชื่อมโยงด้วยหมู่ 2-methylimidazolate ($MeIM$)₂ และจัดเรียงตัวตามรูปแบบโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Sodalite ด้วยการเชื่อมโยงของวงซึ่งประกอบด้วยออกซิเจน 4 และ 6 ตัว โดยเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกันนี้ทำให้สามารถนำไปเป็นสารคัดแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สมีเทนได้

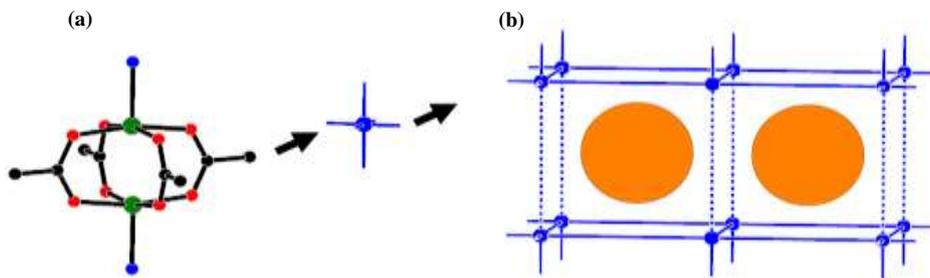


รูปที่ 1.2 (a) โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด sodalite และ (b) โครงสร้างของ ZIFs ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของ ZnN_4 เชื่อมโยงกันด้วยหมู่ 2-methylimidazolate ($MeIM$)₂ วงกลมสีเหลืองแสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรภายในรูของโครงสร้าง

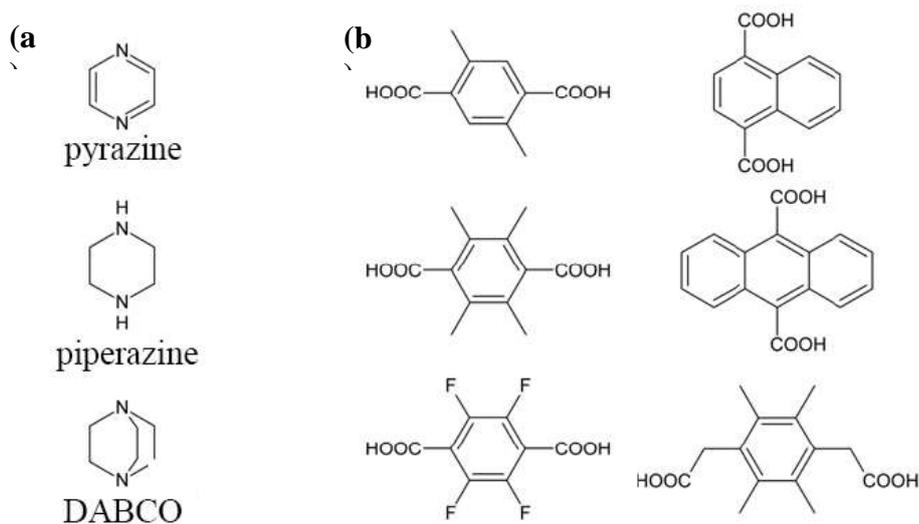
นอกจากนี้ ZIFs ยังมีคุณสมบัติโดดเด่นในการเป็นวัสดุกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่เป็นสาเหตุหลักของปัญหาโลกร้อน จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ZIF-68, ZIF-69 และ ZIF-70 มีความจำเพาะเจาะจงสูงในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สผสมชนิดอื่นๆ ยกตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 273 เคลวินและต่ำกว่า สารประกอบ ZIF-69 1 ลิตร สามารถกักเก็บแก๊สได้ถึง 83 ลิตร เมื่อพิจารณาความเสถียรของสารชนิดนี้ต่อความร้อนและเคมี พบว่า ZIF-8 และ ZIF-11 มี

ความเสถียรของรูพรุนสูงและวัดพื้นที่ผิวได้ถึง 1,810 ตารางเมตรต่อกรัม อีกทั้งสามารถทนความร้อนได้ถึง 550 องศาเซลเซียส ด้วยคุณสมบัติโดดเด่นดังกล่าวทำให้ ZIFs กลายเป็นสารประกอบกลุ่มใหม่ที่คาดว่าจะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเก็บกัก และวัสดุคัดแยกแก๊ส เนื่องจากการนำวัสดุชนิดนี้ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเก็บกักและวัสดุคัดแยก จึงมีความจำเป็นต้องเข้าใจถึงธรรมชาติของการยึดเกาะของเกสต์โมเลกุล อีกทั้งแรงกระทำต่างๆ ภายในวัสดุชนิดนั้นๆ และในปัจจุบันการศึกษาเจาะลึกถึงระดับโมเลกุลของวัสดุชนิดนี้ยังมีไม่มากนัก ดังนั้นการศึกษาทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์จึงเข้ามามีบทบาทสำคัญ อีกทั้งทำให้ได้ข้อมูลในระดับโมเลกุลต่างๆ ทั้งทางเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัต สุดท้ายจึงนำข้อมูลดังกล่าวมาประยุกต์ใช้เพื่อการพัฒนาและออกแบบวัสดุเก็บกักและวัสดุคัดแยกเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุด

Layer Pillar MOFs เป็นวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน อีกชนิดหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจจากกลุ่มนักวิจัยในประเทศเยอรมันในการนำมาใช้เป็นวัสดุคัดแยก โครงสร้างของสารประกอบชนิดนี้เกิดจากการรวมตัวกันของ Pillar สองมิติโดยจัดเรียงตัวผ่านตัวเชื่อมโยงทำให้เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติที่มีขนาดของรูพรุนแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเชื่อมโยงที่ใช้ โครงสร้างที่สามารถออกแบบได้นี้ทำให้ Layer Pillar MOFs มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุคัดแยก



รูปที่ 1.3 (a) โครงสร้างของกลุ่มโลหะซึ่งถูกล้อมรอบด้วยหมู่ dicarboxylate (b) โครงสร้างสามมิติของ Layer Pillar MOFs ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของแต่ละกลุ่มโลหะเชื่อมโยงกันด้วยตัวเชื่อมโยงชนิดต่างๆ



รูปที่ 1.4 (a) ตัวเชื่อมโยงระหว่างชั้น Pillar (b) ตัวเชื่อมโยงระหว่างกลุ่มโลหะ

โครงสร้างของ Layer Pillar MOFs มีส่วนสำคัญอยู่ 3 ส่วน อันได้แก่

- ส่วนที่เป็นกลุ่มโลหะ โดยประกอบด้วยโลหะไอออนประจุบวก 2 นิวเคลียสถูกล้อมรอบด้วย ลิแกนด์ประจุลบจำพวกหมู่ dicarboxylate
- ตัวเชื่อมโยงชนิดที่ 1 เป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างกลุ่มโลหะ ส่วนใหญ่จะเป็นหมูเบนซีน และอนุพันธ์ ดังแสดงในรูปที่ 4b
- ตัวเชื่อมโยงชนิดที่ 2 เป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างแผ่น Pillar อันได้แก่ สารจำพวก diimine (pyrazine) และ diamine (piperazine, DABCO) แสดงโครงสร้างในรูปที่ 4a

แต่ละกลุ่มโลหะเชื่อมโยงกันด้วยตัวเชื่อมโยงชนิดที่ 1 จากนั้นแต่ละ Pillar นี้มาเชื่อมโยงกันด้วยตัวเชื่อมโยงชนิดที่ 2 เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ตัวเชื่อมโยงระหว่างกลุ่มโลหะ และตัวเชื่อมโยงระหว่าง Pillar ดังนั้นโครงสร้างของ Layer pillar MOFs สามารถเปลี่ยนแปลงให้มีความเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ได้จากการสังเคราะห์ เมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดของโลหะหรือชนิดของตัวเชื่อมโยง สามารถทำให้เกิดสาร Layer pillar MOFs ชนิดใหม่ขึ้น อย่างไรก็ตามการหาชนิด และการวางตัวที่เหมาะสมของตัวเชื่อมโยงเพื่อให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพื่อช่วยลดความยุ่งยาก อีกทั้งลดต้นทุนในการสังเคราะห์ การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ สามารถช่วยในการเลือก และทำนายโครงสร้างที่เหมาะสมก่อนการสังเคราะห์จริง ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถนำข้อมูลที่ได้เป็นแนวทางในการพัฒนา และปรับปรุงโครงสร้างของสารชนิดนี้เพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ยิ่งขึ้น

1.3 เกสโม่เลกุล: ความสำคัญต่อการศึกษา

นอกจากวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน จะสามารถใช้กักเก็บไฮโดรเจน ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการนำไฮโดรเจนมาใช้เป็นพลังงานทดแทนแล้ว มีผู้ศึกษาการใช้ MOFs และ ZIFs มากักเก็บสารโมเลกุลขนาดเล็กประเภทอื่น ยกตัวอย่างเช่น แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นที่ทราบกันดีว่ามีเทนเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของแก๊สธรรมชาติ และด้วยสมบัติทางฟิสิกส์ของมีเทนที่ใช้ในยานยนต์ พบว่ามีมลพิษน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นผลผลิตที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจากยานยนต์ รวมไปถึงจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งเป็นตัวสร้างมลภาวะทางอากาศ ภาวะเรือนกระจก อันมีผลต่อสุขภาพและการดำเนินชีวิตของผู้คนอย่างมากมายทั้งสิ้น ดังนั้น การกักเก็บไฮโดรเจน และมีเทนเพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันในอนาคต และการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อลดปริมาณสารที่จะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ โดยการใช้ประโยชน์จากคุณสมบัติทางโครงสร้างของสารในกลุ่ม MOF จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการศึกษาทางทฤษฎีโดยการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ และการคำนวณอันตรกิริยาดัวยระเบียนวิธีทางเคมีควอนตัม จะช่วยลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายในการทดลองได้เป็นอย่างมาก

1.4 เกสต์โมเลกุล: ตำแหน่ง การจับยึด และพฤติกรรมในวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน

การเข้าใจพฤติกรรมเชิงโมเลกุลของเกสต์โมเลกุลภายในสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุน รวมทั้งตำแหน่งที่แน่นอนในการจับยึด นำไปสู่การพัฒนาและออกแบบวัสดุเก็บกักแก๊สชนิดใหม่ หรือปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุเก็บกักแก๊สที่มีอยู่ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น อีกทั้งการเข้าใจคุณสมบัติเหล่านี้ ยังมีประโยชน์ในแง่ของการนำวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน ไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ เช่น ใช้เป็นตัวแยกแก๊สออกจากกัน หรือใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาทางทฤษฎีโดยการสร้างแบบจำลองเกสต์โมเลกุลภายในวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน จากนั้นทำการศึกษาดังกล่าวด้วยวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล ทำให้ได้ข้อมูลในระดับโมเลกุล และนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ดังได้กล่าวมาข้างต้น

1.5 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.1 เพื่อศึกษาโครงสร้างและตำแหน่งการจับยึดของวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน ประเภทต่าง ๆ

1.2 เพื่อศึกษาตำแหน่งและลักษณะการจับยึดของเกสต์โมเลกุลชนิดต่างๆซึ่งได้แก่ H_2 , CH_4 , C_2H_6 และ CO_2

1.3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของเกสต์โมเลกุลชนิดต่างๆบนพื้นผิวของวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน

1.4 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของเกสต์โมเลกุลชนิดต่างๆภายในรูของวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ในรูปแบบของงานวิจัยพื้นฐานการศึกษาวิจัยนี้จะนำไปสู่ความเข้าใจความสามารถในการอธิบายสมบัติ พฤติกรรม และกลไกของการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ซึ่งจะเป็ข้อมูลที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง สามารถนำไปใช้ได้ในอุตสาหกรรมด้านพลังงานทดแทนที่จะได้นำวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน มาใช้ในอนาคต

นอกจากนี้ยังเป็นการสร้างงานวิจัยให้สามารถแข่งขันได้กับต่างประเทศ ไม่ว่าจะเป็ในรูปแบบของนักวิจัยหรือบัณฑิตระดับปริญญาโท/เอก ตลอดจนการสร้างความร่วมมือกับนักวิจัยในสถาบันอื่นทั้งในและต่างประเทศ เพื่อพัฒนาให้นักวิจัยและงานวิจัยของประเทศไทยเป็นที่ยอมรับของต่างประเทศ

หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

ความเข้าใจขั้นพื้นฐานในระดับโมเลกุลเกี่ยวกับโครงสร้าง ลักษณะการจับยึด และพฤติกรรมต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นการดูดซับหรือการแพร่ผ่านของสารโมเลกุลเล็ก ๆ ในโครงสร้างวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน จะมีประโยชน์อย่างมากในระยะยาวสำหรับกลุ่มงานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็อุตสาหกรรมผู้ผลิตพลังงานทดแทน หรือกลุ่มอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ใช้พลังงานและปลดปล่อยของเสียออกสู่สิ่งแวดล้อม ข้อมูลที่จะได้จากการศึกษาจะก่อให้เกิดประโยชน์ต่อการวิจัยค้นคว้าทางด้านวัสดุศาสตร์และการนำไปใช้ในลักษณะดังกล่าว

1.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาจนสามารถได้โครงสร้างแรกของสารในกลุ่มวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน โดยกลุ่มของ Professor Omar Yaghi ทำให้เกิดการศึกษและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำวัสดุกลุ่มนี้มาใช้ประโยชน์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านการใช้เป็นวัสดุกักเก็บแก๊สและวัสดุคัดแยก งานวิจัยทั้งทางด้าน การทดลองและทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้องมีดังต่อไปนี้

- ปี ค.ศ 2001 .Jaheon Kim และคณะ นำ MOF ชนิดใหม่ 9 ชนิดมาศึกษาผลของหน่วย โครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building unit) พบว่า โครงสร้างของ MOF ขึ้นอยู่กับหน่วยโครงสร้าง ทุติยภูมิเช่น เริ่มด้วยโครงสร้างรูปทรงสี่หน้า และโครงสร้างสี่เหลี่ยม สามารถทำนายโครงสร้างของ MOF-35 หรือ MOF-31 และ MOF-32 ตามลำดับ

- ปี ค.ศ 2003 .Tina Düren และคณะ ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของแก๊สมีเทนบนวัสดุโลหะ อินทรีย์โครงข่ายรูพรุน เปรียบเทียบกับสารจำพวกซีโอไลต์และท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้การจำลองแบบ ทางโมเลกุล ผลการคำนวณพบว่าปัจจัยซึ่งมีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน ความ แข็งแรงของอันตรกิริยา อีกทั้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุน

-ปี ค.ศ. 20003 Nathaniel L. Rosi และคณะ ศึกษาบริเวณการยึดเกาะของแก๊สไฮโดรเจน ด้วยวิธีนิวตรอนสแกตเตอริง สเปกโทรสโกปี (Neutron scattering spectroscopy) ที่สภาวะ 4.5% โดยน้ำหนักของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 78 เคลวิน ผลการทดลองพบว่าแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะยึด เกาะที่บริเวณมุมและตัวเชื่อมโยงของ MOF-5

-ปี ค.ศ .2005 Claudia F. Braga และ Ricardo L. Longo คำนวณหาแบบจำลองโครงสร้างที่ เหมาะสมของ IRMOFs โดยพิจารณากลุ่มโลหะ 2 แบบ อันได้แก่ $Zn_4O(RCOO)_6$ โดย $R = -CH_3$ หรือ $-Ph$ และ $(CH_3COO)_5(Zn_4O)(OOC-C_6H_3X-COO)_6(Zn_4O)(CH_3COO)_5$ โดย $X = H, Br$ หรือ NH_2 ด้วย วิธีคำนวณแบบ AM1, PM3, HF/6-31G, HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d,p) และ ONIOM(HF/6-31G:PM3) ผลการคำนวณพบว่า วิธี AM1, PM3 เพียงพอสำหรับการอธิบายโครงสร้าง ของ IRMOFs ขนาด $Zn_4O(RCOO)_6$ ส่วนผลของ Ab initio (HF) และ DFT (B3LYP) พบว่าสอดคล้อง กับผลการทดลอง ส่วนวิธี ONIOM(HF/6-31G:PM3) เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการอธิบายโครงสร้างและ แรงกระทำระหว่างโมเลกุลกับ IRMOFs

- ปี ค.ศ. 2005 Qingyuan Yang และ Chongli Zhong ศึกษาการดูดซับและการแพร่ผ่านของ ไฮโดรเจนใน MOF โดยใช้วิธีพลวัตเชิงโมเลกุล ผลการคำนวณสามารถสรุปได้ว่าไฮโดรเจนเกิดการดูดซับ ได้ดีที่บริเวณกลุ่มออกไซด์ของโลหะแต่ถ้าเพิ่มความดันไฮโดรเจนสามารถเกิดการดูดซับได้ที่บริเวณส่วน เชื่อมโยงที่เป็นสารอินทรีย์

- ปี ค.ศ .2006 Sanyue Wang และคณะ ศึกษาการแยกสารผสม $CO_2/CH_4/C_2H_6$ โดยใช้ Mn-MOF เปรียบเทียบกับวัสดุชนิดอื่น พบว่าขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญในการแยก CO_2 ออกจาก สารประกอบอัลเคน และ Mn-MOF มีขนาดของรูพรุนเหมาะสมทำให้เกิดการจำเพาะเจาะจงในการแยก แก๊สสูงโดยเฉพาะในระบบที่เป็นแก๊สผสม ซึ่งวัสดุดังกล่าวเหมาะสำหรับนำไปใช้ในการแยกแก๊สใน โรงงานปิโตรเคมี

- ปี ค.ศ .2006 Qingyuan Yang และ Chongli Zhong เปรียบเทียบการนำ MOF-5 และ Cu-BTC มาใช้ในการแยกแก๊สผสม (Synthetic gas) ให้บริสุทธิ์ ด้วยวิธีการคำนวณทางพลวัตเชิง โมเลกุล ผลการคำนวณพบว่าทั้งขนาดรูพรุนและรูปแบบโครงสร้างของ MOFs มีผลต่อแยกแก๊ส และยัง พบอีกว่า Cu-BTC มีประสิทธิภาพในการแยกแก๊สได้ดีกว่า MOF-5

- ปี ค.ศ .2007 Jonathan L. Belof และคณะ ศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนบน MOFs ด้วยวิธีการจำลองแบบทางคอมพิวเตอร์พบว่า ไฮโดรเจนเกิดอันตรกิริยากับ MOFs โดยเกิดจากแรงแวนเดอร์วาล แรงระหว่างประจุ ซึ่งอันตรกิริยาแบบโพลาริเซชันใน MOFs สามารถตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ยิ่งไปกว่านั้น อันตรกิริยาแบบโพลาริเซชันสามารถเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญอันเนื่องมาจากมีอยู่ของประจุในโครงสร้างที่มีรูพรุนแคบๆ จึงทำให้ MOFs มีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน

- ปี ค.ศ .2008 Qingyuan Yang และคณะ ศึกษาถึงอิทธิพลของตัวเชื่อมโยงที่เป็นสารอินทรีย์ขนาดของรูพรุน และลักษณะโครงสร้าง รวมทั้งศึกษาพฤติกรรมของ CO₂ ใน MOFs 9 ชนิดเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดอื่นพบว่า MOFs มีความสามารถในการดูดซับ CO₂ สูงสุดและขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 1 และ 2 nm

- ปี ค.ศ .2008, Jeffery A. Greathouse และ Mark D. Allendorf คำนวณพลวัตเชิงโมเลกุลเปรียบเทียบแบบจำลองโครงร่างผลึก 2 แบบ อันได้แก่ โครงร่างผลึกแบบแข็งเกร็ง (Rigid lattice) และโครงร่างผลึกแบบยืดหยุ่น (Flexible lattice) โดยมี เอทานอล (ethanol), ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) และ คลอโรมีเทน (chloromethane) เป็นตัวถูกดูดซับ ผลการคำนวณพบว่าโครงร่างผลึกแบบ flexible มีความจำเป็นต่อการศึกษาด้านโครงสร้างและการดูดซับ

- ปี ค.ศ 2009, กลุ่มวิจัยของ Sauer J. คำนวณการดูดซับของ H₂ ใน MOF-5 ผลการคำนวณพบว่าวิธี MP2 จะสามารถให้ค่าพลังงานในระบบถูกต้องมากกว่าวิธี DFT ซึ่งได้สอดคล้องกับรายงานการคำนวณการดูดซับในระบบอะโรมาติกก่อนหน้านี้ รวมถึงรายงานวิทยานิพนธ์ของ Selphusit N. ภายใต้อำนวยการวิจัยของ Hannongbua S. ที่คำนวณพลังงานการดูดซับของมีเทนบนระบบอะโรมาติก อย่างไรก็ตาม ในปี ค.ศ .2007 Gao Y. และ Zeng X.C. พบว่าระเบียบวิธี DFT โดยการใช้ LDA ร่วมกับ GGA เป็นวิธีที่มีความเหมาะสมด้านความถูกต้องและเวลาที่ใช้ในการคำนวณมากกว่าวิธี MP2 ซึ่งคำนวณได้ยากสำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่

การคำนวณ แอบ อินิซิโอ

แอบ อินิซิโอ เป็นหนึ่งในจำนวนหลายวิธีที่ใช้ในการประมาณ (Approximation) ทางกลศาสตร์ควอนตัม เพื่อให้การแก้สมการชเรอดิงเงอร์ (Schrodinger equation) ของระบบที่มีหลายอิเล็กตรอนสามารถทำได้ ระเบียบวิธี แอบ อินิซิโอ เป็นวิธีที่ยอมรับและใช้มากที่สุดในปัจจุบันในการศึกษาทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์ ทั้งนี้สืบเนื่องมาจาก การประยุกต์ระเบียบวิธีแอบ อินิซิโอ มีความยืดหยุ่นสูง นั่นคือ สามารถเลือกใช้ระดับความถูกต้องของผลการศึกษาได้ตามความเหมาะสม ถ้าเลือกใช้ระดับที่ให้ความถูกต้องสูง ความซับซ้อนในการศึกษาก็จะเพิ่มมากขึ้น และเวลาที่ใช้ในการคำนวณด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

หลักการพื้นฐานของระเบียบวิธี แอบ อินิซิโอ ที่กล่าวถึงเป็นกรณีที่ประกอบด้วย $2n$ อิเล็กตรอนและ N นิวเคลียสซึ่งอยู่ในสถานะพื้น (Ground state) โดยอาจแบ่งพิจารณาเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

2.1 สร้างตัวกระทำแฮมิลโทเนียน, H

ตัวกระทำแฮมิลโทเนียนสำหรับระบบที่ประกอบด้วยหลายอิเล็กตรอนและหลายนิวเคลียสสามารถสร้างขึ้นจากผลรวมของตัวกระทำแฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนเดี่ยว ดังนี้

$$H = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla^p - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_p \sum_{q \neq p} \frac{1}{r_{pq}} \quad [2.1]$$

เมื่อ p และ q แทนอิเล็กตรอนที่ p และ q A แทนนิวเคลียสที่ A สัญญาสัญลักษณ์ r_{Ap} แทนระยะทางจากนิวเคลียสที่ A ไปยังอิเล็กตรอนที่ p และ Z_A แทนประจุของนิวเคลียสที่ A

2.2 สร้างฟังก์ชันคลื่น Ψ

ฟังก์ชันคลื่นของระบบที่ประกอบด้วยหลายอิเล็กตรอน นิยมเขียนในรูปของ สเลเตอร์ ดีเทอร์มิแนนต์ (Slater determinant) ดังนี้

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \dots & \chi_{2n}(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \dots & \chi_{2n}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(2n) & \chi_2(2n) & \chi_3(2n) & \dots & \chi_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad [2.2]$$

หรือ

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\beta(2n) & \varphi_2(2n)\alpha(2n) & \dots & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad [2.3]$$

เมื่อ $\chi_j(k)$ คือออร์บิทัลเชิงสปิน (Spin orbital) ที่ j สำหรับอิเล็กตรอนที่ k หรือที่นิยมเรียกว่า ออร์บิทัลเชิงสปินของหนึ่งอิเล็กตรอน (one-electron spin orbital) ซึ่งประกอบด้วยผลคูณของสองส่วนคือ

- ส่วนที่แทนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในอวกาศ (Space) ซึ่งเรียกว่าสเปเชียลพาร์ท (Spatial part) ของออร์บิทัลเชิงสปินหรือที่นิยมเรียกว่า ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล แทนด้วย ϕ

- ส่วนที่แทนการหมุนของอิเล็กตรอนในอวกาศ ซึ่งก็คือการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนนั่นเอง โดยการหมุนจะเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ หมุนตามและทวนเข็มนาฬิกา ส่วนนี้นิยมเรียกว่า สปินฟังก์ชัน (Spin function) แทนด้วยสัญลักษณ์ ω หรือมักจะกล่าวถึงว่าเป็นอิเล็กตรอนที่มีการหมุนขึ้น (spin up) และการหมุนลง (spin down) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ α และ β ตามลำดับ

สมการที่ [2.3] นิยมเขียนลดรูปเป็น

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \phi_2(1) & \bar{\phi}_2(1) & \dots & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & \phi_2(2) & \bar{\phi}_2(2) & \dots & \bar{\phi}_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(2n) & \bar{\phi}_1(2n) & \phi_2(2n) & \bar{\phi}_2(2n) & \dots & \bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix} \quad [2.4]$$

หรือ

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \dots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| \quad [2.5]$$

เมื่อ $\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}$ เรียกว่าค่าคงที่นอร์มอลไลซ์ (Normalization constant)

จากสมการที่ [2.2]-[2.5] หากถอดค่าดีเทอร์มิแนนต์ จะเห็นว่า Ψ ประกอบด้วยเทอมต่าง ๆ จำนวน $(2n)!$ เทอม บวกหรือลบกันอยู่ โดยแต่ละเทอมประกอบด้วยผลคูณของ ออร์บิทัลเชิงสปิน (χ) หรือออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (ϕ) คูณกับสปินฟังก์ชัน (ω) จำนวน $2n$ เทอมเช่น

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} [\{\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)\} \pm \{\dots\} \pm \{\dots\} \dots] (2n!) \text{ เทอม} \quad [2.6]$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} [\{\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)\} \pm \{\dots\} \pm \{\dots\} \dots] \quad [2.7]$$

ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล จะสร้างขึ้นจากผลรวมเชิงเส้น (linear combination) ของ ออร์บิทัลเชิงอะตอม (ϕ) ทำให้เกิดชื่อย่อ LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbital to form Molecular Orbital) ตั้งอย่างเช่น ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ i (ϕ_i) สามารถสร้างจากผลรวมเชิงเส้นของ ออร์บิทัลเชิงอะตอม จำนวน k ออร์บิทัล โดยมีสัมประสิทธิ์การรวมกัน (Combination coefficient, c_{μ_i})¹

จำนวน k ค่าดังนี้

โดย k จะมีค่าได้ไม่จำกัด แต่จะต้องมากกว่าหรือเท่ากับครึ่งหนึ่งของจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของระบบที่กำลังพิจารณา นั่นคือ $k \geq n$

เนื่องจากจะต้องกล่าวถึง ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ออร์บิทัลเชิงสปิน ออร์บิทัลเชิงอะตอม บ่อยมาก ดังนั้น จึงใช้สัญลักษณ์ MO, SO และ AO แทน ตามลำดับ

2.3 การแก้สมการชเรอดิงเงอร์

หลังจากได้ตัวกระทำแฮมิลโทเนียนและฟังก์ชันคลื่นสำหรับระบบที่ประกอบด้วย $2n$ อิเล็กตรอนและ N นิวเคลียสที่สภาวะพื้นแล้ว สามารถ นำไปคำนวณพลังงานของระบบได้จากสมการชเรอดิงเงอร์

$$H\Psi = E\Psi \quad [2.8]$$

และเมื่อนำสังยุคของจำนวนเชิงซ้อน (Complex conjugate) ของฟังก์ชันคลื่น Ψ^* คูณสมการ [2.8] แล้วหาปริพันธ์ สำหรับแต่ละจุดเฟส-สเปซ (Phase space point, $d\tau$)² ของฟังก์ชันหรือออร์บิทัลที่แทนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในอวกาศ (φ) และที่แทนการเคลื่อนที่รอบตัวเองหรือการหมุน (Spinning) ของอิเล็กตรอน (ω) จะได้

$$\int \Psi^* H\Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad [2.9]$$

โดย $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ เนื่องจาก Ψ มีสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติ (Orthonormal) ดังนี้

$$E = \int \Psi^* H\Psi d\tau \quad [2.10]$$

หรือมักนิยมแทนด้วย bra-ket notation ที่เสนอโดย Dirac ดังนี้

$$E = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad [2.11]$$

โดยการแทนค่า H และ Ψ ในรูปของ SO(χ) ลงในสมการที่ [2.12] จากนั้น จัดรูปสมการใหม่ และโดยอาศัยสมบัติเชิงตั้งฉากปรกติของสปินฟังก์ชัน α และ β จะทำให้การหาปริพันธ์สมการที่ [2.11] ลดรูปจากการหาปริพันธ์ SO ไปเป็นการหาปริพันธ์เฉพาะสเปซพาร์ติคัลของ SO ซึ่งก็คือ MO (ψ) และผลที่ได้คือ

¹ ดรรชนีอักษรกรีก μ, ν, λ, \dots จะใช้สำหรับ MO และตัวแปรที่เกี่ยวกับ MO ส่วน ดรรชนี i, j, k, \dots จะใช้สำหรับ AO และตัวแปรที่เกี่ยวกับ AO

² อาจมองว่า τ, ν และ Ω คือปริมาตรทั้งหมดที่จะพบอิเล็กตรอนที่อยู่ใน ψ, φ (หรือ ϕ) และ ω และสามารถแบ่งเป็นปริมาตรย่อย $d\tau, d\nu$ และ $d\Omega$ จำนวนมากตามลำดับ

$$E^{el} = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad [2.12]$$

$$H_{ii} = \int \varphi_i^*(1) h^c(p) \varphi_i(1) dv_1 \quad [2.13]$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dv_1 dv_2 \quad [2.14]$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dv_1 dv_2 \quad [2.15]$$

$$h^c(p) = -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad [2.16]$$

โดย v_1 คือ จุดเฟส-สเปซของการหาปริพันธ์ φ_1 และ $h^c(p)$ คือ ตัวกระทำคอร์ฮามิลโตเนียน (Core Hamiltonian operator) สำหรับหนึ่งอิเล็กตรอน (ในสมการแทนด้วยอิเล็กตรอนที่ p) ที่เคลื่อนที่อยู่ในสนามของนิวเคลียสทั้ง N นิวเคลียส

พลังงานที่ได้ในสมการที่ [2.12] เรียกว่าพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (electronic energy, E^{el}) ทั้งนี้เนื่องจากตัวกระทำฮามิลโตเนียน เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนเท่านั้น ยังไม่รวมพลังงานการผลักระหว่างนิวเคลียส (E^{nu}) ซึ่งคำนวณได้จาก

$$E^{nu} = \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad [2.17]$$

เมื่อ A และ B คือดรรชนีแทนนิวเคลียสที่ A และ B ตามลำดับ ดังนั้นพลังงานรวม (Total energy, E^{total}) ของระบบ จึงสามารถคำนวณได้จาก

$$E^{total} = E^{el} + E^{nu} \quad [2.18]$$

การหาปริพันธ์ตามสมการที่ [2.13]-[2.16] เพื่อหาค่าพลังงานในสมการที่ [2.12] ไม่สามารถกระทำได้อีกเนื่องจากชุดของสัมประสิทธิ์การรวมกันเชิงเส้นตรง (C_{μ_i}) ของ AO เพื่อสร้าง MO เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่า ดังนั้น ฮาร์ทรี (Hartree) และ ฟอคค์ (Fock) จึงได้เสนอวิธีการเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวโดยอาศัยหลักการแปรผัน (variation principle) หรือ ระเบียบวิธีตัวคูณที่ไม่สามารถทำนายค่าได้ของลากรานจ์ (Lagrange's method of undetermined multipliers) ซึ่งนำไปสู่ชุดของสมการที่รู้จักทั่วไปคือสมการฮาร์ทรี-ฟอคค์ (Hartree-Fock equation) ตามสมการที่ [2.20]

$$F(1) = h^c(1) + \sum_j^n \{2J_j(1) - K_j(1)\} \quad [2.19]$$

เมื่อ $h^c(1)$ ยังคงหมายถึงตัวกระทำคอร์ฮามิลโตเนียนสำหรับหนึ่งอิเล็กตรอนส่วน $J_j(1)$ และ $K_j(1)$ ก่อนข้างจะซับซ้อน สามารถหาได้ในตำราเคมีควอนตัมทั่วไป

สมการที่ [2.19] ยังอยู่ในรูปของ MO จากนั้น รูธาน (Roothaan-Hartree-Fock equation) ในรูปของสมการเมทริกซ์ได้เป็น

$$FC = SC\varepsilon \quad [2.20]$$

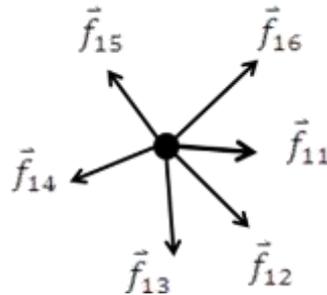
เมื่อ F คือ ฟ็อค เมทริกซ์ (Fock matrix), C คือเมทริกซ์ของชุดของค่าคงที่ $C_{\mu\nu}$, S คือเมทริกซ์ของการคาบเกี่ยว (overlap matrix) และ ϵ คือเมทริกซ์ของพลังงานออร์บิทัล (orbital-energy matrix)

การแก้สมการรูธาน-ฮาร์ตรี-ฟ็อค ซึ่งเป็น ขั้นตอนสุดท้ายของการแก้สมการชเรอดิงเงอร์ตามระเบียบวิธี แอบ อินิซิโอ ก็คือการหาค่าชุดของค่า $C_{\mu\nu}$ ที่ดีที่สุด เพราะสามารถนำค่า $C_{\mu\nu}$ ไปหาค่า E^{el} , ϕ , Ψ และ ϵ ที่ต้องการได้ ขั้นตอนการหาค่าชุดของ $C_{\mu\nu}$ ที่ดีที่สุด

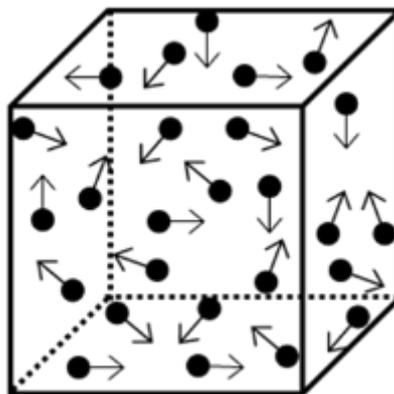
2.4 ระเบียบวิธีจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulation)

หลักการพื้นฐานของระเบียบวิธี โมเลคิวลาร์ไดนามิกส์ ประกอบด้วยขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- ก. กำหนดโครงสร้างเริ่มต้น ซึ่งหมายถึงการบรรจุอะตอม โมเลกุล ไอออน หรืออนุภาคที่ต้องการลงในภาชนะตามความหนาแน่น ความเข้มข้น ความดัน อุณหภูมิและสภาวะต่างๆ เหมือนจริงในห้องปฏิบัติการ สมมติให้มีจำนวน N อนุภาค
- ข. คำนวณแรงกระทำจำนวน $N-1$ แรง ที่กระทำกับแต่ละอนุภาค เช่น แรงกระทำกับอนุภาคที่ i จะมีจำนวน $N-1$ แรงประกอบด้วย \vec{f}_{ij} เมื่อ $j = 1, 2, 3, \dots, N-1$ หรือแรงกระทำกับอนุภาคที่ 1 จำนวน $N-1$ แรงที่เนื่องมาจากอนุภาคอื่นๆ ทั้ง $N-1$ อนุภาค ได้แก่ \vec{f}_{ij} เมื่อ $j=1, 2, 3, \dots, N-1$ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 แรงกระทำ \vec{f}_{1j} ที่เนื่องมาจากอนุภาคอื่นจำนวน $N-1$ อนุภาคที่กระทำกับอนุภาคที่ 1 เมื่อ \vec{F}_1 คือผลรวมของ $\vec{f}_{1,i,j} = 1, 2, 3, \dots, N-1$



รูปที่ 2.2 แรงสุทธิ \vec{F}_i ที่เนื่องมาจากอนุภาคอื่นๆ $N-1$ อนุภาคที่กระทำกับอนุภาค i เมื่อ $i=1, 2, 3, \dots, N$

ค. เคลื่อนอนุภาค i ที่มีมวล m_i ด้วยแรง \vec{F}_i (รูปที่ 2.3) ไปที่โครงสร้างใหม่ ตามสมการที่ [2.21a]

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad [2.21a]$$

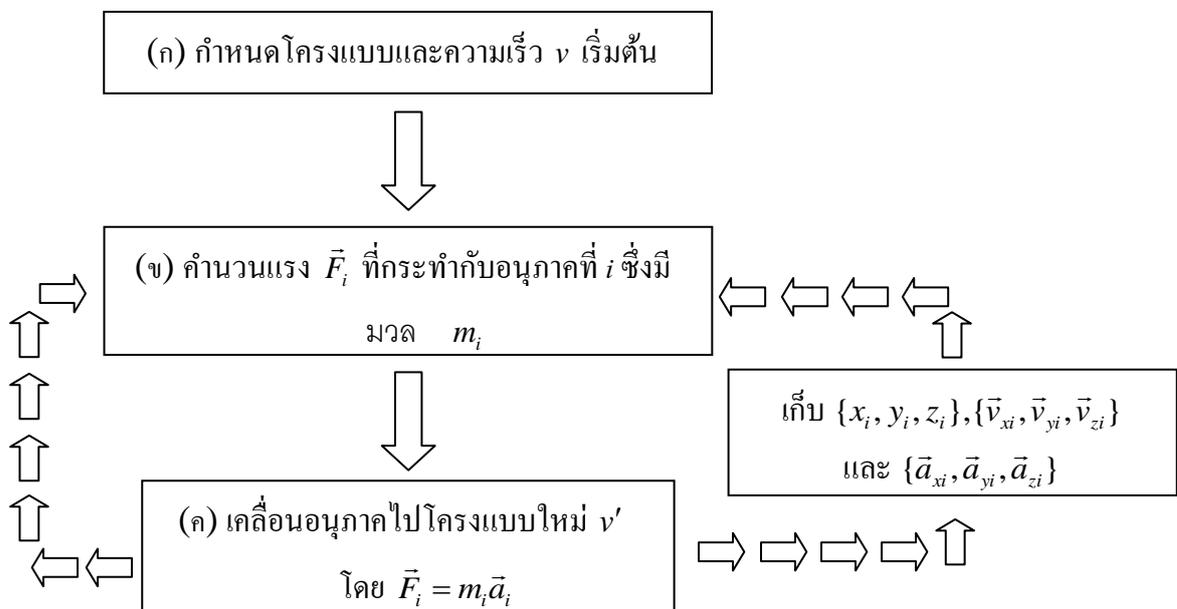
$$= m_i \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} \quad [2.21b]$$

$$= m_i \frac{\partial^2 \vec{\ell}_i}{\partial t^2} \quad [2.21c]$$

เมื่อ \vec{a}_i, \vec{v}_i และ $\vec{\ell}_i$ คือ ความเร่ง (Accelerate) ความเร็ว (Velocity) และระยะทางที่เคลื่อนที่ไปของอนุภาค i และ ∂t คือขั้นเวลา (Time step) เป็นระยะเวลาที่ทราบค่าที่กำหนดให้มีค่าคงที่ ดังนั้น หากกำหนดระยะเวลา ให้มีค่าใดค่าหนึ่งเช่น $\partial t = 1 \text{ fs}$ ก็จะสามารถทราบได้ว่าอนุภาคที่มีมวล m และถูกกระทำด้วยแรง \vec{F} จะเคลื่อนที่ไปในทิศทางใด เป็นระยะทาง (ℓ) เท่าใด นั่นคือ สามารถทราบพิกัด, ความเร็ว และความเร่ง ของอนุภาคนั้นๆ ที่เวลา, $2\partial t, 3\partial t, \dots$, ได้

จากนั้น ทำซ้ำขั้นตอนที่ (ข) และ(ค) ตามรูปที่ 2.3 โดย

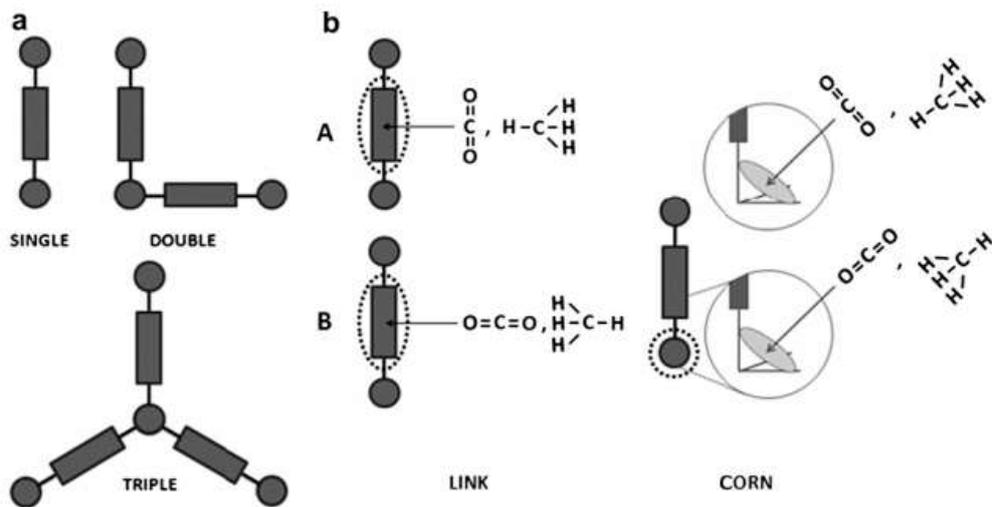
- ถ้าระบบยังไม่เข้าสู่สมดุล ไม่ต้องเก็บพิกัด ความเร็วและ/หรือความเร่งของอนุภาค
- หลังจากทีระบบเข้าสู่สมดุลแล้วต้องเก็บพิกัด ความเร็วและ/หรือความเร่งของทุกอนุภาคไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลเพื่อให้ได้สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติไดนามิกส์ที่ต้องการ



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงกระบวนการคำนวณ ตามระเบียบวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล

3.1 การศึกษาวัสดุรูพรุน MOFs

MOFs เป็นวัสดุรูพรุนที่กลุ่มวิจัยได้ให้ความสำคัญในการศึกษามาตลอด การศึกษาบริเวณการยึดจับที่เหมาะสมที่สุดของโมเลกุล CH₄ และ CO₂ บริเวณภายใน MOF-5 ด้วยการคำนวณทางเคมีควอนตัม [เอกสารแนบที่ 1] พบว่าวิธีการคำนวณแบบ ONIOM ที่ระดับความถูกต้อง MP2/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p) เป็นวิธีที่เหมาะสมในด้านเงื่อนไขเวลาและความถูกต้อง รวมถึงพบว่าค่าผิดพลาดที่เกิดจากการใช้ basis set ไม่สมดุล (BSSE) มีผลต่อการคำนวณและจำเป็นจะต้องได้รับการแก้ไข และยังพบว่าขนาด ของระบบที่มี 1 linker (SINGLE ในรูปที่ 3.1) พอเพียงสำหรับการคำนวณพลังงานการยึดจับของ CH₄ แต่จำเป็นจะต้องใช้อย่างน้อย 3 linker (TRIPLE ในรูปที่ 3.1) โดยโครงสร้างการยึดจับจะจัดเรียงตัวเป็น ในแบบตั้งฉากกับบริเวณหมู่โลหะ (รูปสี่เหลี่ยมในรูปที่ 3.1) และมีพลังงานยึดจับเป็น -3.64 และ -9.27 kJ/mol ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 ขนาดของระบบและการจัดเรียงตัวของแก๊สโมเลกุล ที่ตำแหน่ง linker และ corner [4]

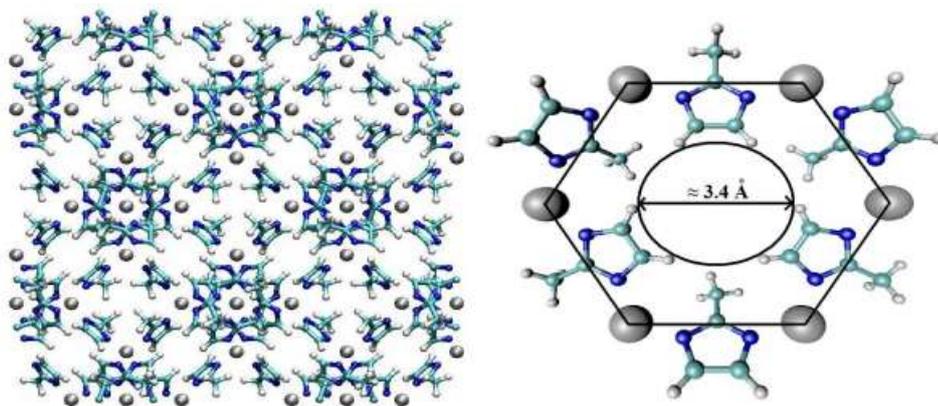
การศึกษาต่อมา สมบัติเชิงโครงสร้างและพลวัตของการดูดซับแก๊สโมเลกุล CO₂ ใน MOF-5 โดย ระเบียบวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล ด้วยโปรแกรม DL_POLY 2.20 ซึ่งใช้โครงสร้าง MOF-5 ขนาด 2x2x2 หน่วยเซลล์ พบว่าตำแหน่งและการจัดเรียงตัวของ CO₂ สอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษา ด้วยวิธีทางเคมีควอนตัม [เอกสารแนบที่ 1] ส่วนแก๊สโมเลกุล CH₄ และ C₆H₆ กำลังอยู่ระหว่างการคำนวณ

3.2 การศึกษาวัสดุรูพรุน ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 และ ZIF-78

การคำนวณเชิงควอนตัมสำหรับตำแหน่งการยึดจับและพลังงานการยึดจับของโมเลกุล H₂, CO₂ และ CH₄ เป็นการหาขนาดส่วนของโครงข่ายและระดับการคำนวณที่เหมาะสม โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดส่วนของโครงข่ายเช่นการลดรูปหมู่อินทรีย์ หรือการตัดมาเฉพาะส่วนของรูพรุน ขั้นตอนนี้จำเป็น

จะต้องมีความแม่นยำสูง โดยมีรายงานผลการศึกษาเบื้องต้นแล้ว [เอกสารแนบที่ 2] แต่ยังคงจำเป็นต้องวิเคราะห์ และอภิปรายผลอย่างละเอียดอีกครั้ง

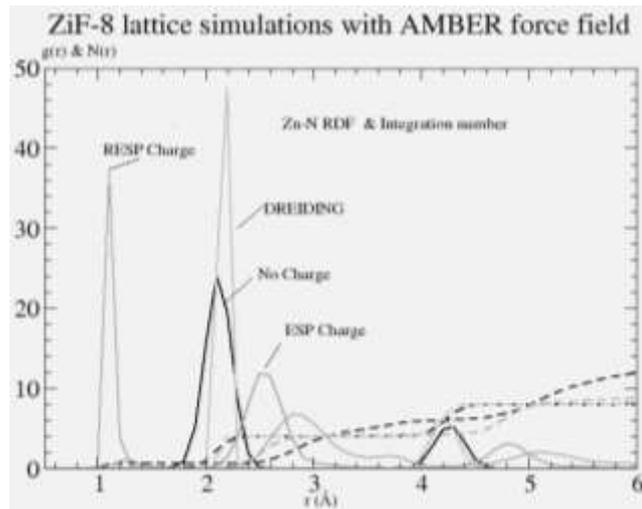
ในระหว่างดำเนินการคำนวณทางเคมีควอนตัม การศึกษาด้วยวิธีพลวัตเชิงโมเลกุลก็ได้ดำเนินการขนานกันไป โครงสร้างผลึกที่ได้จากการทดลองของ ZIF-8 ถูกใช้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นสำหรับการคำนวณพลวัตเชิงโมเลกุล โดยให้มีขนาดเป็น 2x2x2 unit cell (รูปที่ 3.2) สำหรับ ZIF-8 ที่มีโครงสร้างผลึกระหว่าง Zeolite และ Imidazole ในการศึกษานี้ได้ประยุกต์ใช้แบบจำลองแรงกระทำภายในและระหว่างโมเลกุล DREIDING และ AMBER ในโปรแกรม DLPOLY เพื่อศึกษาความยืดหยุ่นของโครงสร้าง ZIF-8



รูปที่ 3.2 โครงสร้างผลึกของ ZIF-8

ผลการศึกษาเบื้องต้นพบว่าแบบจำลอง DREIDING ถูกสร้างขึ้นมาให้มีรูปแบบอย่างง่ายที่มีพารามิเตอร์และชนิดของอะตอมไม่มากนัก รวมถึงการกำหนดให้ค่าคงที่ของแรงสำหรับพันธะภายในโมเลกุลเป็น 700 , 1400 และ 2100 kcal/mol สำหรับพันธะเดี่ยว พันธะคู่ และพันธะสาม ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง เมื่อเทียบกับตัวแบบอื่นๆ ดังนั้นจึงไม่น่าแปลกใจที่ผลการศึกษาได้ระบบที่มีความยืดหยุ่นน้อย และใกล้เคียงกับโครงสร้างเริ่มต้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากโดยปกติการใช้งานแบบจำลอง DREIDING จะไม่มีแรงที่เกิดเนื่องมาจากประจุ ดังนั้นการเกิดแรงระหว่างโครงสร้าง ZIF-8 กับเกสต์โมเลกุล จึงมีแต่ส่วนที่เป็น short-length VDW เท่านั้น การใช้แบบจำลอง DREIDING จึงไม่น่าจะเหมาะสมในบางกรณีที่แรงระหว่างประจุมิมีความสำคัญ เช่นกรณีเกสต์โมเลกุลมีความเป็นขั้วสูง

ในขณะที่แบบจำลอง AMBER ถูกพัฒนาเพื่อใช้ในระบบสารอินทรีย์และชีวโมเลกุล พารามิเตอร์ต่างๆ ของ Zn ถูกพัฒนาขึ้นมาเพิ่มเติมเพื่อใช้ในระบบชีวโมเลกุลที่มี Zn เป็นองค์ประกอบอยู่หลายระบบ สำหรับประจุของอะตอมในระบบสามารถคำนวณได้โดยวิธี Restrained Electrostatic Potential (RESP) ซึ่งมีการคำนวณทางเคมีควอนตัมเข้ามาเกี่ยวข้อง และขึ้นอยู่กับระดับการคำนวณด้วย ในรูปที่ 3.3 แสดงผลการคำนวณโครงสร้างพลวัตของ ZIF-8 โดยแบบจำลอง DREIDING ซึ่งเป็นระบบไม่มีประจุ และ AMBER ที่มีประจุที่ได้จาก RESP และ ESP ซึ่งได้มาจากการคำนวณด้วยควอนตัมที่ระดับ HF/631G(d) (ซึ่งเป็นที่แนะนำจากผู้สร้างแบบจำลอง) จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้แบบจำลอง AMBER จะได้โครงข่ายที่มีความยืดหยุ่นมากกว่า DREIDING แต่เมื่อประยุกต์ใช้ประจุที่ RESP และ ESP (ตารางที่ 3.1) ในแบบจำลอง AMBER พบว่าโครงข่ายมีความเสถียรหายไป โดยมีระยะห่าง Zn-N เกิดขึ้นที่ ประมาณ 1.1อังสตรอม แทนที่จะเป็นประมาณ 2.0 อังสตรอม และขึ้นอยู่กับชนิด (ขนาด) ของประจุด้วย



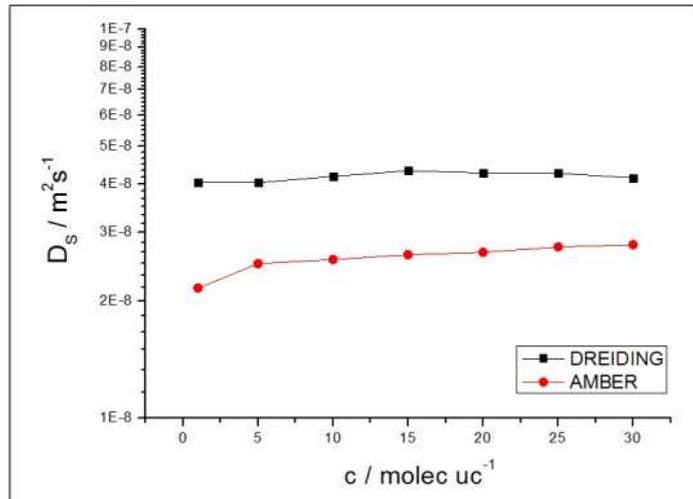
รูปที่ 3.3 โครงสร้างของ ZIF-8 โดยใช้ ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี Zn-N เป็นตัวชี้วัด

ตารางที่ 3.1 ชนิดอะตอมและประจุ RESP และ ESP ที่ได้จากการคำนวณโดยวิธี HF/6-31G(d)

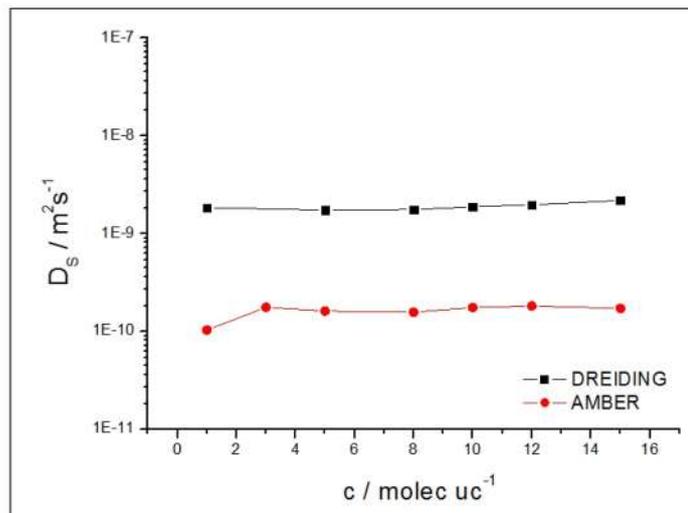
ชนิดอะตอม	RESP	ESP
Zn	+1.266	+0.74
N	-0.704	-0.54
CC	-0.177	-0.58
H4	+0.113	+0.13
CR	+0.802	+0.69
CT	-0.496	-0.52
HC	+0.098	0.012

ดังนั้นเพื่อยืนยันถึงความจำเป็นต้องเลือกใช้แบบจำลองที่มีแรงกระทำเหมาะสม จึงมีการจำลองแบบพลวัตเพื่อศึกษาการดูดซับของ H_2 และ CH_4 ใน ZIF-8 (รูปที่ 3.4 - 3.5) ขึ้นในการวิจัยนี้มีความร่วมมือของนักวิจัยทั้งจากส่วนทฤษฎีและการทดลอง ซึ่งสอดคล้องกับโครงการวิจัยของฝ่ายเยอรมัน ผลการศึกษานี้ได้ถูกตีพิมพ์แล้วในวารสารนานาชาติ ดูรายละเอียดใน [เอกสารแนบที่ 3]

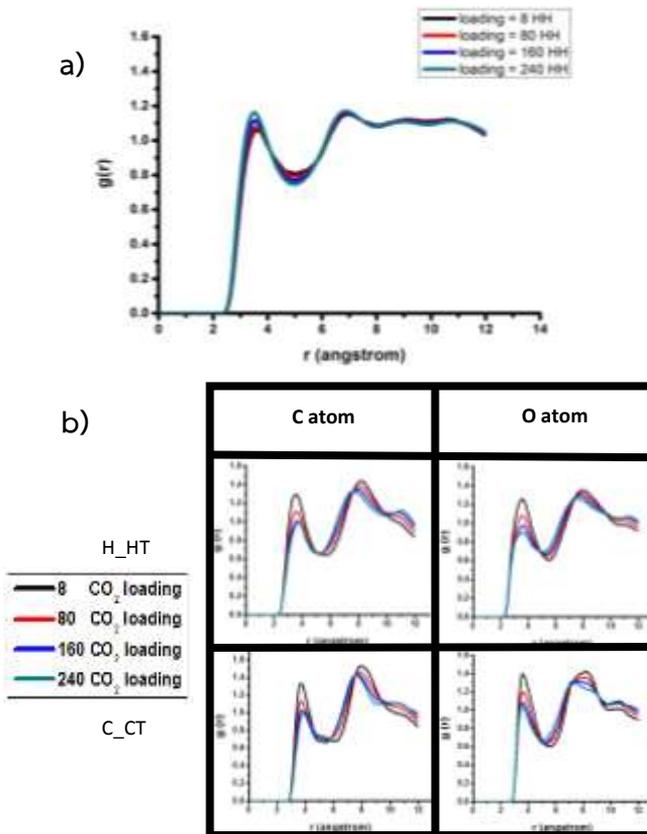
ผลการคำนวณที่ผ่านมาสามารถบ่งชี้ได้ถึงความจำเป็นที่จะต้องมีการพัฒนาแบบจำลองที่มีความเฉพาะเจาะจงกับแต่ละระบบที่ศึกษา เพื่อให้ได้ค่าพารามิเตอร์ ค่าคงที่ของแรง และการกระจายประจุของอะตอมมีความสอดคล้องกันทั้งที่เป็นโครงข่ายและเกสต์โมเลกุล



รูปที่ 3.4 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล H₂ ใน ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 295 K เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลอง DREIDING และ AMBER



รูปที่ 3.5 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล CH₄ ใน ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 295 K เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลอง DREIDING และ AMBER



รูปที่ 3.8 โครงสร้างการจับตัวของ a) H_2 และ b) CO_2 ใน ZIF-8 เมื่อมีการแปรผันจำนวนโมเลกุลแก๊สต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงข่าย

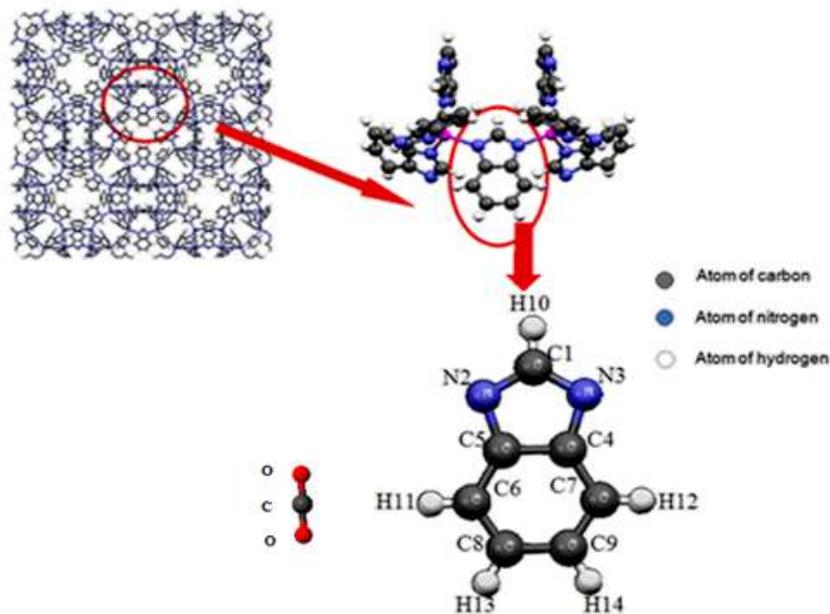
ทางคณะผู้วิจัยพบว่าการดูดซับ และการแพร่ของแก๊ส CO_2 ในวัสดุ ZIF-8 ดังกล่าว มีความซับซ้อนมาก เนื่องจากความเป็นขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipole) ของโมเลกุล ดังนั้นจึงมีความจำเป็นจะต้องมีการเลือกและปรับปรุง force field ชุดใหม่ที่เหมาะสมมากกว่า โดยใช้ข้อมูลจุดพลังงานจากการคำนวณทางเคมีควอนตัมมาช่วยในการปรับปรุงพารามิเตอร์ของแรงอันตรกิริยาระหว่าง CO_2 และโครงข่าย ZIF-8 และทดสอบความถูกต้องของพารามิเตอร์ด้วยการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของระบบจากการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุลกับข้อมูลทางการทดลอง โดยรายละเอียดของการศึกษาจะแสดงในเอกสารอ้างอิง [เอกสารแนบที่ 4] และทดสอบความถูกต้องของพารามิเตอร์ด้วยการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของระบบจากการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุลกับข้อมูลทางการทดลอง อยู่ในระหว่างการตรวจสอบผลการศึกษา และวิเคราะห์ผลให้ละเอียดสำหรับเขียนบทความวิจัยเพื่อเผยแพร่ต่อไป

นอกจากนี้ทางคณะผู้วิจัยยังมีการศึกษาการดูดซับ และการแพร่ของโมเลกุล C_2H_6 และ C_2H_4 ในวัสดุชนิดนี้อีกด้วย ทั้งนี้การทราบถึงสมบัติการดูดซับและสมบัติทางพลวัต (ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่, Self-diffusion coefficient, D_S) จะทำให้ทราบถึงสมบัติการแยกของโมเลกุลทั้งสองชนิดโดยวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิด ZIF-8 จากการศึกษาพบว่าค่า D_S ของ C_2H_6 ที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่า D_S ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy (IR) และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) จากนักวิจัยร่วมฝ่ายเยอรมัน แต่พบว่าโครงสร้างภายในของ ZIF-8 นี้มีการผิดรูป เมื่อทำการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลใน NPT ensemble คณะผู้วิจัยจึงต้องทำการปรับปรุง Force field ชุดใหม่ให้

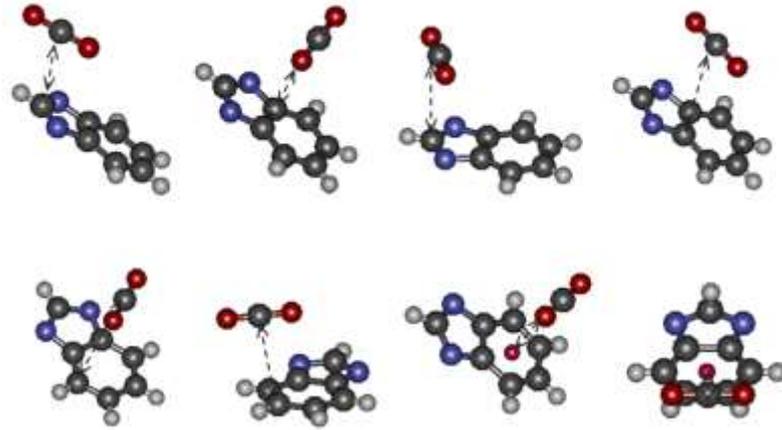
สามารถอธิบายโครงสร้างของ ZIF-8 ให้ถูกต้อง แต่ค่า D_s ของแก๊ส C_2H_6 และ C_2H_4 ที่ได้นั้นไม่สอดคล้องกับการทดลอง จึงมุ่งประเด็นไปที่ปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งคือ ค่าคงที่ของแรงของพันธะ Zn-N ในโครงสร้างของ ZIF-8 ผลการวิจัยดังกล่าวนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการดำเนินการเพื่อจะเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ [เอกสารแนบที่ 5]

คณะผู้วิจัยตระหนักถึงความสำคัญของค่าพารามิเตอร์และประจุมุมที่ใช้ในการทำแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล แม้ว่ากระบวนการปรับปรุงพารามิเตอร์จะซับซ้อน แต่กระบวนการเพื่อที่จะได้มาซึ่งพารามิเตอร์ที่น่าเชื่อถือ นั้นเป็นโอกาสสำคัญที่จะทำให้กลุ่มวิจัยได้เปรียบและจะเป็นระดับแนวหน้าเช่นเดียวกับที่ทางกลุ่มได้บุกเบิกการใช้ตัวแบบโครงข่ายที่ยืดหยุ่นซึ่งจำเป็นต่อการศึกษาการดูดซับและการแพร่ของแก๊สต่างๆ ในวัสดุรูพรุน MOF

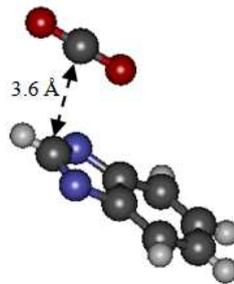
ในกรณีของโครงข่าย ZIF-11 จะมีอะตอมโลหะเป็น Zn ถูกเชื่อมโยงโดย 2- Benzimidazolate ($C_7H_5N_2$, blm) โดยอะตอมต่างๆ ในโมเลกุลนี้ และโมเลกุล CO_2 แสดงในรูปที่ 3.9 ซึ่งส่วนย่อยเล็กที่สุดและใช้เป็นจุดเริ่มต้นของการศึกษาคือการคำนวณแรงกระทำระหว่าง $C_7H_5N_2$ กับ CO_2 โดยมีตัวอย่างโครงสร้างการจับตัวในรูปแบบต่างๆ ทั้งหมด 34 รูปแบบ รวมเป็นจุดพลังงานเดี่ยวกว่า 1000 จุด ตัวอย่างบางรูปแบบแสดงในรูปที่ 3.10 แรงกระทำระหว่างโมเลกุล ใช้ระดับการคำนวณ HF/6-31G(d) ซึ่งเป็นระดับการคำนวณเดียวกับที่ใช้ในการพัฒนาแบบจำลองทั่วไปของแรงกระทำเช่น AMBER หรือ UFF และโครงสร้างที่มีพลังงานเสถียรสุดมีค่าเป็น -2.07 kcal/mol แสดงได้ในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.9 โครงข่าย ZIF-11 และโมเลกุล CO_2



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างโครงแบบสำหรับคำนวณแรงกระทำระหว่าง b1m และโมเลกุล CO₂ โดยแต่ละจุดคำนวณโมเลกุล CO₂ เคลื่อนที่ไปตามแนวเส้นทางที่กำหนด

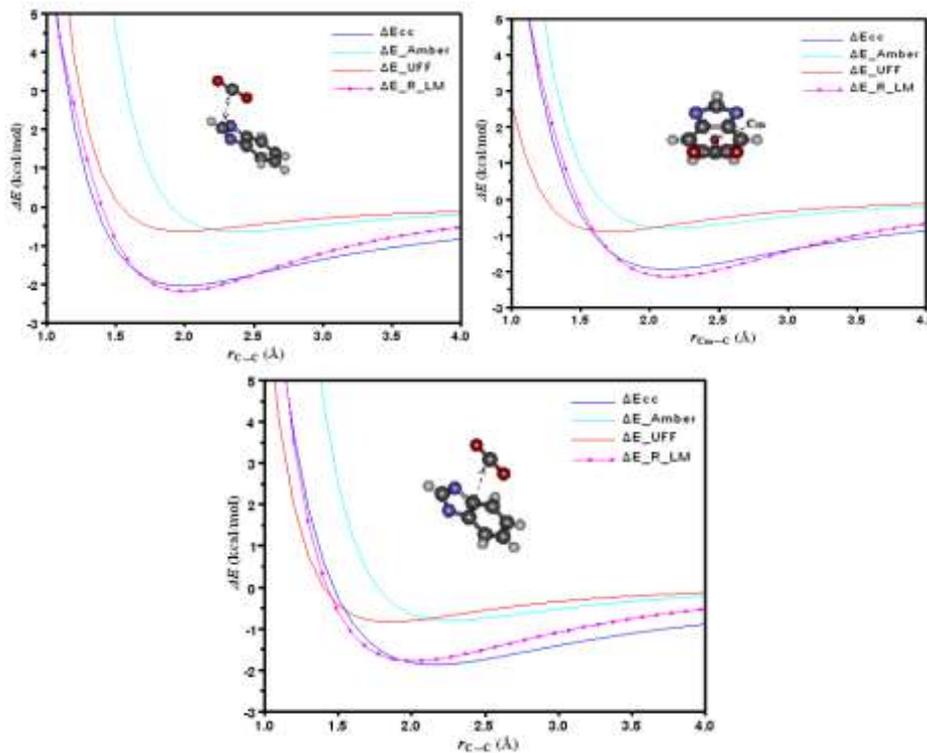


รูปที่ 3.11 โครงสร้างและพลังงานที่ดีที่สุดของ CO₂-b1m

เมื่อนำผลการคำนวณจุดพลังงานเดี่ยวที่ได้จากระเบียบวิธีควอนตัมมาเป็นข้อมูลเพื่อปรับเปลี่ยนแรงกระทำเฉพาะพารามิเตอร์ A และ B ในส่วนของแรงระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในรูปสมการ

$$u(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}^6}$$

ซึ่งได้ผลแสดงการเปรียบเทียบกับ AMBER และ UFF ดังรูปที่ 3.11



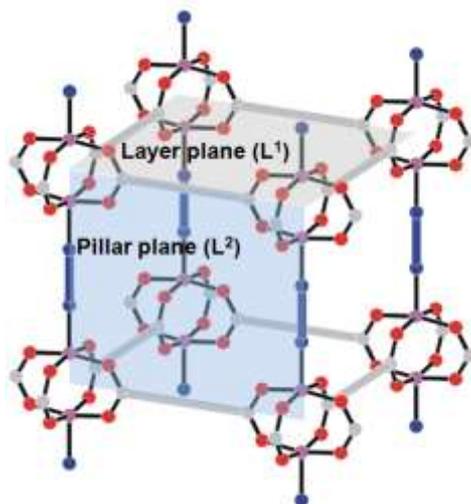
รูปที่ 3.12 การเปรียบเทียบพารามิเตอร์ ΔE_{CC} , ΔE_{AMBER} , ΔE_{UFF} และ ΔE_{R_LM} สำหรับโครงสร้าง CO_2 -blm

จะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์ที่ได้ใหม่ ΔE_{R_LM} จากการใช้ข้อมูลทางควอนตัม ΔE_{CC} มีความแตกต่างโดยให้ค่าพลังงานต่ำกว่าที่ได้จากตัวแบบแรง AMBER (ΔE_{AMBER}) และ UFF (ΔE_{UFF}) ประมาณ 4 เท่า แม้จะมองในแง่ความแตกต่างที่ค่าพลังงานเป็นประมาณแค่ -1.5 kcal/mol แต่เมื่อนำไปใช้ในการจำลองแบบ คำนี้อาจจะส่งผลให้ได้สมบัติต่างๆ แตกต่างกันได้มาก

ในส่วนของวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ ZIF-78 ซึ่งมีการศึกษาแล้วว่าสามารถถูกนำมาใช้เพื่อแก๊ส CO_2 ออกจากแก๊สอื่นๆ ได้ดีที่สุด ทางกลุ่มวิจัยได้ทดสอบ force field ที่ใช้โดยการเปรียบเทียบ adsorption isotherm ที่ได้จากการจำลองมอนติคาร์โลกับค่าที่ได้จากการทดลอง เมื่อได้ force field ที่เหมาะสมแล้ว ได้นำไปใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของ CO_2 ใน ZIF-78 โดยใช้โปรแกรม Material Studio Package ผลการศึกษานี้ได้ถูกเขียนเป็นบทความวิจัยพร้อมเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ [เอกสารแนบที่ 6]

3.3 การศึกษาวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน Layer-Pillar MOFs

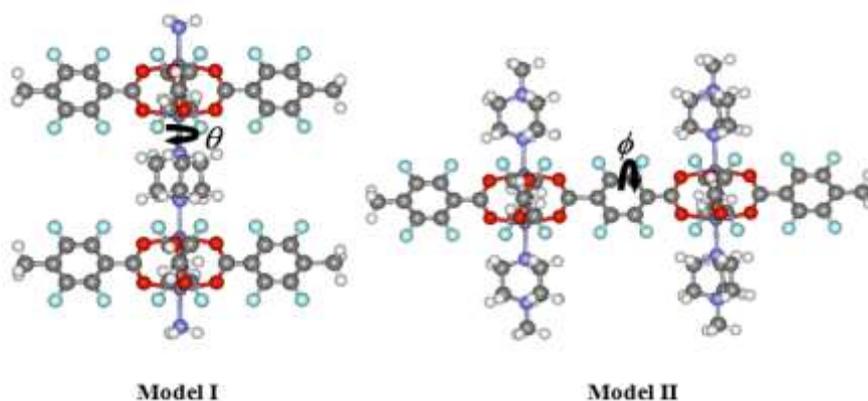
ในระหว่างการศึกษาวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุน MOFs และ ZIFs นั้น คณะนักวิจัยได้ทำการศึกษาวัสดุโลหะอินทรีย์โครงข่ายรูพรุนอีกประเภทหนึ่งในโครงการวิจัยนี้คือ Layer-Pillar MOFs โดยมีโครงสร้างพื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 โครงสร้างพื้นฐานของวัสดุ Pillar MOFs-Layer โดยมีองค์ประกอบ $[M^II_2L^1_2L^2_2]$ ซึ่ง $M^II = Zn, Cu$; Layer plane (L^1) = 2,3,5,6-tetrafluorobenzene-1,4-dicarboxylate, 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-dicarboxylate; Pillar plane (L^2) = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, dabco

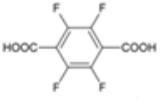
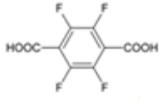
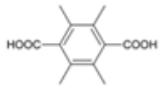
ในการศึกษานี้ ได้ทำการสร้างแบบจำลองของวัสดุ Layer-Pillar MOFs ทั้งสามชนิดโดยตัวอย่างแบบจำลอง แสดงในรูปที่ 3.13 และรายละเอียดของแต่ละแบบจำลองแสดงดังตารางที่ 3.2

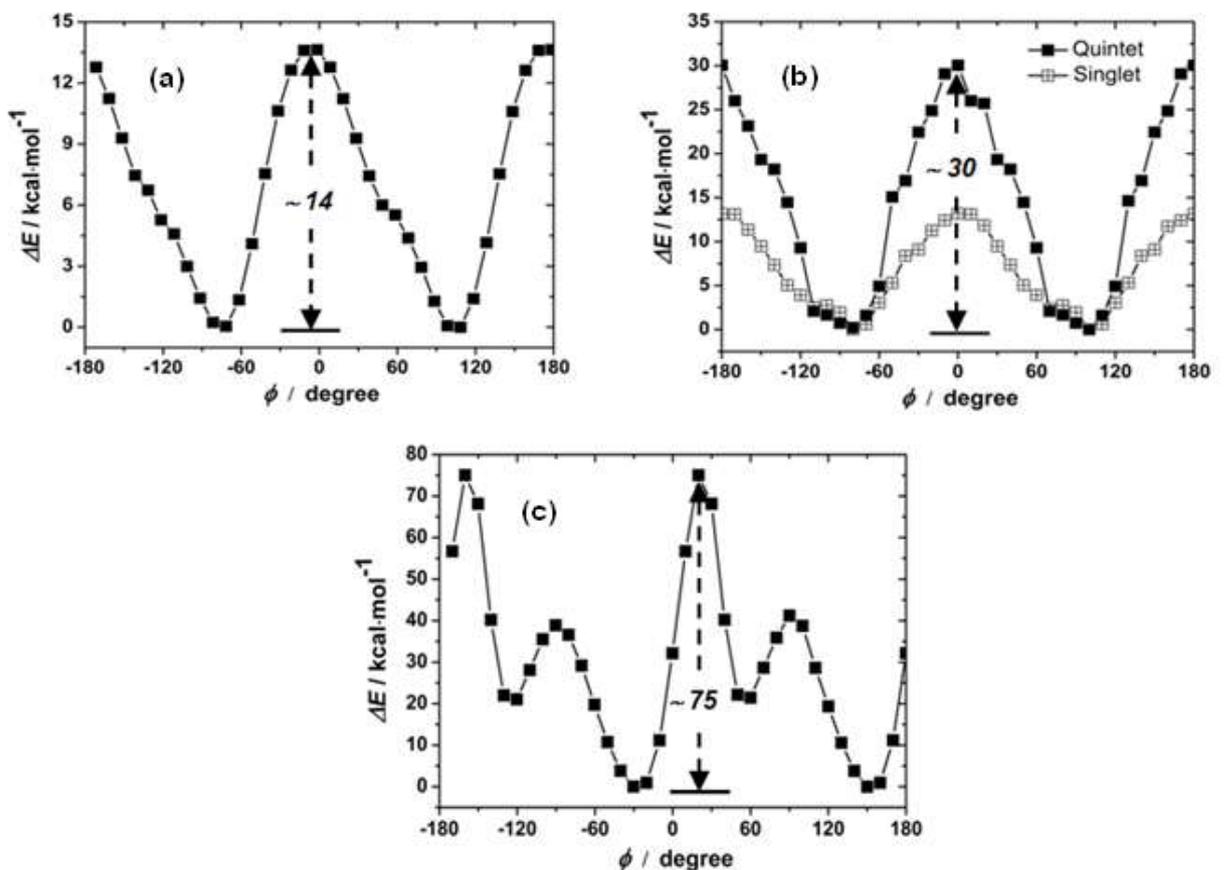
จากนั้นทำการคำนวณด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางควอนตัมระดับ B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาค่าพลังงานกีดขวางการหมุน (Rotational energy barrier, $\Delta E_{barrier}$) และโครงสร้างเสถียร เพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง



รูปที่ 3.14 แบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาพลังงานกีดขวางการหมุน

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของโครงสร้าง Layer-Pillar MOFs ที่ใช้ในการศึกษา

Compound	Metal ion	Layer linker	Model I: Composition	Pillar linker	Model II: Composition
1	Zn(II)	 tftbd	$C_{84}H_{78}F_{28}N_8O_{16}Zn_4$ (218)	 dabco	$C_{70}H_{42}F_{32}N_4O_{16}Zn_4$ (168)
2	(a) ---(b)	 tftbd	$C_{84}H_{78}F_{28}N_8O_{16}C$ (b) (218)	 dabco	$C_{70}H_{42}F_{32}N_4O_{16}Cu_4$ (168)
3	Zn(II)	 tmbd	$C_{112}H_{162}N_8O_{16}Zn_4$ (302)	 dabco	$C_{102}H_{138}N_4O_{16}Zn_4$ (264)



รูปที่ 3.15 รูปแบบพลังงานการหมุนและพลังงานกีดขวางการหมุนของโครงสร้างสารประกอบ Layer-Pillar MOFs ชนิด (a) compound 1 (b) compound 2 และ (c) compound 3

รูปแบบพลังงานการหมุนของตัวเชื่อมโยง (Linker) ในวัสดุ Layer-Pillar MOFs ทั้ง 3 ชนิด แสดงดังรูป 3.15 และผลการคำนวณ สรุปได้ดังนี้

- เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างเสถียรและพลังงานกีดขวางการหมุนของทั้งสามโครงสร้าง ตัวเชื่อมโยงชนิด dabco มีความยืดหยุ่นสูง ไม่มีพลังงานการกีดขวางของการหมุน
- เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างเสถียรและพลังงานกีดขวางการหมุนของ compound 1 และ 2 ซึ่งมีตัวเชื่อมโยงทั้งชนิด Layer และ Pillar ชนิดเดียวกัน พบว่า ชนิดของโลหะไม่มีผลกระทบต่อพลังงานกีดขวาง
- แต่เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างเสถียรและพลังงานกีดขวางการหมุนของ compound 1 และ 3 ซึ่งมีโลหะองค์ประกอบชนิดเดียวกัน พบว่า ตัวเชื่อมโยงชนิด Layer ที่มีความกะทัดรัดกว่า (tmbd) มีผลให้พลังงานกีดขวางสูงกว่า

ข้อมูลทางด้านโครงสร้างและผลของตัวเชื่อมโยงองค์ประกอบที่ได้ สามารถทำให้เข้าใจถึงสมบัติทางโครงสร้างอย่างลึกซึ้งและสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการออกแบบโครงสร้างประเภท MOFs เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้ประโยชน์ต่อไป ผลการคำนวณนี้ได้นำไปเขียนบทความเพื่อตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ Chemical Physics ดัง [เอกสารแนบที่ 7]

3.4 การศึกษาระบบอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

นอกจากการศึกษาระบบที่เสนอในโครงการวิจัยนี้แล้ว ยังได้มีความร่วมมือในการศึกษาระบบอื่นๆ ที่ใกล้เคียง หรือเป็นเรื่องที่มีแผนจะทำต่อไป เช่น การศึกษาผลของโครงสร้างรูพรุนที่อนุญาตให้มีความยืดหยุ่นได้ก็พบว่า มีผลต่อการแพร่ผ่านของโมเลกุลแก๊ส [เอกสารแนบที่ 8] ดังนั้นหากเป็นไปได้ก็ควรจะทำการศึกษาแบบโดยใช้โครงข่ายที่ยืดหยุ่นได้ หรือการศึกษาการเคลื่อนที่ของแก๊สโมเลกุลจากภายนอกผ่านพื้นผิวเข้าสู่รูพรุนภายใน [เอกสารแนบที่ 9] ซึ่งเป็นแนวทางที่จะต้องทำการศึกษาต่อยอดจากโครงการวิจัยนี้ต่อไป

ปัญหา อุปสรรคและเปรียบเทียบการดำเนินงาน

4.1 ปัญหา / อุปสรรค

อุปสรรคที่สำคัญของการศึกษาตามโครงการวิจัยนี้ เป็นสิ่งที่รู้ล่วงหน้าตั้งแต่ขั้นตอนการเริ่มพัฒนาโครงการวิจัย ซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

4.1.1 ไม่มี Force Field Parameters

เนื่องจาก MOFs เป็นสารกลุ่มใหม่ พัฒนาต่อมาจากสารที่มีรูพรุนกลุ่มอื่นๆ ดังนั้น force field parameters สำหรับ MOFs จึงไม่สามารถหาได้จาก literatures ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาขึ้นใหม่ ซึ่งเป็นที่ทราบแล้วว่า การพัฒนา force field parameters นั้น มีความซับซ้อน และหากยิ่งต้องอาศัยข้อมูลจากการคำนวณทางเคมีควอนตัมเพื่อรวมเข้าไปใน force field parameters จะยิ่งเพิ่มความซับซ้อนมากขึ้น

4.1.2 ระบบที่ศึกษามีขนาดใหญ่มากในมิติของการคำนวณ

ระบบ MOFs ตามโครงการนี้ จัดเป็นกลุ่มของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มาก ในมิติของการคำนวณที่ต้องการความถูกต้องสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโดยวิธีการทางเคมีควอนตัม ซึ่งจำเป็นต้องนำข้อมูลไปใช้ในการปรับ force field parameters

4.1.3 ระบบมีความซับซ้อนจึงหางานที่จะใช้อ้างอิงได้ยาก

เนื่องจากระบบการแพร่ของโมเลกุลขนาดเล็กใน MOFs มีความซับซ้อน มีผู้ศึกษาค่อนข้างน้อย ทั้งงานทางด้านทฤษฎีและปฏิบัติ ดังนั้นเมื่อส่งผลงานตีพิมพ์ จึงมักจะได้รับคำถามจาก reviewers ซึ่งเป็นคำถามที่ได้รับบ่อยสำหรับงานวิจัยทางด้านทฤษฎี คือถามถึงความน่าเชื่อถือโดยให้อ้างอิงงานวิจัยอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการขอให้อ้างอิงงานที่มาจากทดลอง

4.2 ประโยชน์จากงานวิจัย

เนื่องจากเป็นงานวิจัยพื้นฐาน ประโยชน์ทางตรงคือ บทความคุณภาพสูงที่ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ซึ่งจะเพิ่มองค์ความรู้ที่จะนำไปอ้างอิงในอนาคต นอกจากนี้สิทธิปัญญาเอกที่เกี่ยวข้องกับโครงการนี้มี 1 คนคือ นายธนาวุฒิ พลอยมีร์ศรี ซึ่งคาดว่าจะจบการศึกษาภายในปี 2557 ในการนำผลงานวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์โดยตรงในระยะสั้นนั้นยังไม่เกิดขึ้น แต่ข้อมูลนี้จะถูกนำไปใช้อธิบายเพื่อความเข้าใจในปรากฏการณ์ที่วัดได้ในห้องปฏิบัติการ รวมทั้งพฤติกรรมในระดับโมเลกุลที่การทดลองเข้าไม่ถึง เหล่านี้นำไปสู่การออกแบบสารในระดับโมเลกุลเพื่อให้ได้สารที่มีสมบัติที่ดีขึ้นหรือมีสมบัติเฉพาะตามต้องการ

- [1] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metalorganic frameworks, *Science* 300 (2003) 1127.
- [2] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 566
- [3] J.L.C. Rowsell, E.C. Spencer, J. Eckert, J.A.K. Howard, O.M. Yaghi, Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework, *Science* 309 (2005) 1350.
- [4] H. Lir, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* 402 (1999) 276.
- [5] M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular mofs and their application in methane storage, *Science* 295 (2002) 469.
- [6] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature* 423 (2003) 705.
- [7] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Micropor. Mesopo. Mater.* 73 (2004) 3.
- [8] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 12543.
- [9] T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony, E. Ganz, Binding energies of hydrogen molecules to isorecticular metal-organic framework materials, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 014701.
- [10] T.B. Lee, D. Kim, D.H. Jung, S.B. Choi, J.H. Yoon, J. Kim, K. Choi, S-H. Choi, Understanding the mechanism of hydrogen adsorption into metal organic frameworks. *Catalysis Today* 120 (2007) 330.
- [11] Q.Y. Yang, C.L. Zhong, Molecular simulation of adsorption and diffusion of hydrogen in metal organic frameworks, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 11862.
- [12] T. Mueller, G. Ceder, A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 17974.
- [13] S.Y. Wang, C.L. Zhong, A Density Functional Theory Study of Methane Adsorption Mechanism in a Metal-Organic Framework, *Acta Chimica Sinica* 64 (2006) 2375.
- [14] L.A.M.M. Barbosa, G.M. Zhidomirov and R.A. van Santen Theoretical study of methane adsorption on Zn(II) zeolites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3909.
- [15] Michael J. Frisch, et al. Gaussian 03, Revision C.02; Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.

- [16] B.L. Huang, A.J.H. McGaughey, M. Kaviany, Thermal Conductivity of Metal-organic framework 5 (MOF-5): Part I. Molecular dynamics simulations, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 393.
- [17] J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Assembly of metal organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8239.
- [18] T. Düren, L. Sarkisov, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, Design of new materials for methane storage, *Langmuir* 20 (2004) 2683.
- [19] C.F. Braga, R.L. Longo, Structure of functionalized porous metal-organic frameworks by molecular orbital methods, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 716 (2005) 33.
- [20] S. Wang, Q. Yang, C. Zhong, Molecular simulation study of separation of CO₂ from alkanes using metal organic frameworks, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 26507.
- [21] Q. Yang, C. Zhong, Molecular simulation of carbon dioxide methane hydrogen mixture adsorption in metal organic frameworks, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 17776.
- [22] J.L. Belof, A.C. Stern, M. Eddaoudi, B. Space, On the mechanism of hydrogen storage in a metal organic framework material, *J. AM. CHEM. SOC.* 129 (2007) 15202.
- [23] Q. Yang, C. Zhong, J-F. Chen, Computational Study of CO₂ Storage in Metal Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1562.
- [24] J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Force field validation for molecular dynamics simulations of IRMOF-1 and other isorecticular zinc carboxylate coordination polymers, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5795.
- [25] K. Sillar A. Hofmann, and J. Sauer, Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4143.
- [26] N. Selphusit, Adsorption of methane in metal organic framework as studied by quantum chemical calculations, Thesis 2007, Chulalongkorn University.
- [27] Y. Gao and X.C. Zeng, *Ab initio* study of hydrogen adsorption on benzenoid linkers in metal-organic framework materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 386220.