ไฟน์ (H_2P) และสารประกอบเชิงซ้อนพอร์ไฟน์กับไอออนโลหะตะกั่ว (ZnH_2P) ดังแสดงในรูปที่ 1(ข) และ (ค) ตามลำดับ สำหรับประเด็นที่จะทำการวิจัยมีดังนี้

- ศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบพอร์ไพรินและสารประกอบเชิงซ้อนของพอไพลินกับไอออนโลหะตะกั่ว (Zinc Metal Ion) โดยใช้ระเบียบวิธีมอนติคาร์โล (Monte Carlo Simulations)
- ศึกษาลักษณะการสร้างฟิล์มพอร์ไพรินแบบที่มีและไม่มีไอออนโลหะตะกั่วที่ผิวรอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศโดยใช้ระเบียบวิธีโมเลคคิวลาร์ ไดนามิกส์ (Molecular Dynamics Simulations)
- ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมเลกุล H_2P และ ZnH_2P ที่ผิวน้ำต่อลักษณะโครงสร้างและความเสถียรของฟิล์มชั้นโมเลกุลเดียวโดยใช้ระเบียบวิธีโมเลคคิวลาร์ไดนามิกส์ (Molecular Dynamics Simulations)

6. ผลการทดลอง

6.1 การพัฒนาฟังก์ชันศักย์คู่บนพื้นฐานการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม

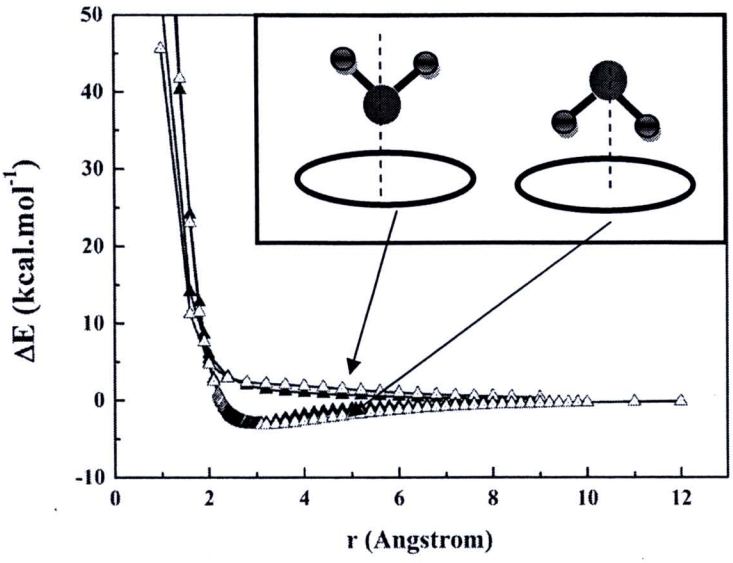
ผลจากการคำนวณหาพลังงานเสถียรระหว่างโมเลกุลน้ำกับพอร์ไฟน์โดยใช้วิธี DFT [9] พบว่าโครงแบบ (Configuration) ที่ให้พลังงานต่ำสุดคือโมเลกุลน้ำจะหันอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองเข้าหาโพรงของโมเลกุลพอร์ไฟน์ซึ่งมีระยะห่างระหว่างจุดศนย์กลางมวลของพอร์ไฟน์ถึงอะตอมออกซิเจนของน้ำเท่ากับ 2.98 Å แต่อย่างไรก็ตามพลังงานเสถียรของระบบนี้มีค่าน้อย (ΔE = -3.09 kcal/mol) ซึ่งบ่งบอกให้เห็นว่าโมเลกุลพอร์ไฟน์แสดงสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิค (Hydrophobic) พลังงานเสถียรของระบบดังกล่าวถูกคำนาณหาในหลายตำแหน่งและหลายรูปแบบการวางตัวของโมเลกุลน้ำ และข้อมูลพลังงานนี้ (~ 3000 จุด) ถูกนำไปใช้เพื่อ Fit เข้ากับฟังก์ชันวิเคราะห์ (Analytic Function) เพื่อเป็นตัวแทนอัตรกิริยาระหว่างน้ำกับพอร์ไฟน์และจะนำไปใช้ในการทำการจำลองระบบด้วยวิธี Monte Carlo ต่อไป โดยรูปแบบฟังก์ชันศักย์คู่ที่ให้ผลการ Fitting ดีที่สุดคือ

$$\Delta E(r_{ij}) = \left\{\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{6}} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{2}}\right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}\right\} \qquad (5)$$

คุณภาพของฟังก์ชันศักย์ที่ได้นี้แสดงดังรูปที่ 2 จากรูปแสดงผลการเปรียบเทียบพลังงานเสถียรระหว่างการคำนวณทางควอนตัมกับการคำนวณจากฟังก์ชันศักย์ในสมการ (5) ซึ่งจะเห็นว่าผลการคำนวณจากฟังก์ชันดังกล่าวให้ผลสอดคล้องกับการคำนวณทางควอนตัมโดยเฉพาะในช่วงระยะที่มีพลังงานเสถียรเป็นค่าลบ

---

[9] การคำนวณด้วยวิธี B3LYP/6-31G* โดยใช้โปรแกรม Gaussian 98

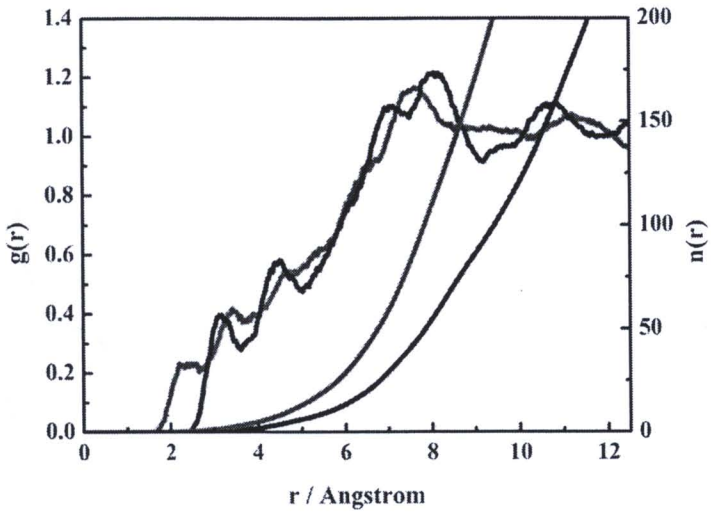


รูปที่ 2 เปรียบเทียบผลการคำนวณพลังงานเสถียรของระบบโมเลกุลน้ำกับพอร์ไฟน์ด้วยวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมกับฟังก์ชันศักย์

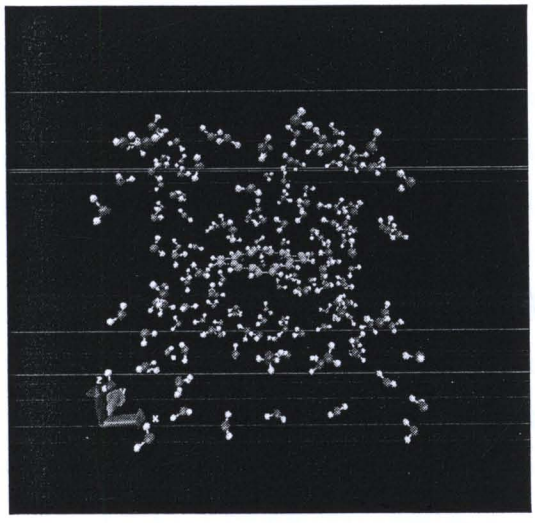
6.2 การจำลองเชิงโมเลกุลด้วยระเบียบวิธี Monte Carlo

ผลจากการจำลองของระบบพอร์ไฟน์ในน้ำแสดงให้ว่ามีจำนวนน้ำที่อยู่ล้อมรอบ โมเลกุลพอร์ไฟน์ในสารละลายชั้นที่หนึ่งและชั้นที่สองเป็นจำนวน 1 และ 6 โมเลกุลตามลำดับ (The First and Second Hydration Shells) ดังจะเห็นจากรูปที่ 3 ซึ่งเป็นกราฟของฟังก์ชันการกระจายในแนวรัศมี (Radial Distribution Function: g(r)) ของอะตอมออกซิเจนและไฮโดรเจนของน้ำเทียบกับจุดศูนย์กลางมวลของพอร์ไฟน์ สำหรับโมเลกุลน้ำที่อยู่ในชั้นแรกสุดจะมีการวางตัวในลักษณะที่หันไฮโดรเจนอะตอมตัวใดตัวหนึ่งไปที่จุดศูนย์กลางมวลของพอร์ไฟน์ ขณะที่อะตอมไฮโดรเจนอีกตัวก็จะวางตัวโดยจะสร้างพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) กับโมเลกุลน้ำในชั้นถัดมา นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นสารละลายอื่นก็ยังมีการตรวจพบอย่างเห็นได้ชัดแต่อย่างไรก็ตามการวางตัวของโมเลกุลน้ำในชั้นอื่นๆซึ่งอยู่ถัดออกไปจากชั้นแรกสุด มีการวางตัวอย่างไร้ระเบียบเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างน้ำกับพอร์ไฟน์ค่อนข้างอ่อน ในการทำการจำลอง MC จำนวน $2x10^7$ โครงแบบ (Configuration) ถูกใช้ในการคำนวณเพื่อให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล (Equilibrium State) และรันระบบอีกเป็นจำนวน $1x10^8$ โครงแบบเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์หาสมบัติมางโครงสร้างและทางไดนามิกส์ต่อไป ในรูปที่ 4 เป็นการแสดงโครงแบบที่ได้จากการทำการจำลองด้วยวิธี MC หลังจากระบบอยู่ในสภาวะสมดุลแล้ว

สำเนาถูกต้องตามต้นฉบับ
ห้องสมุดงานวิจัย



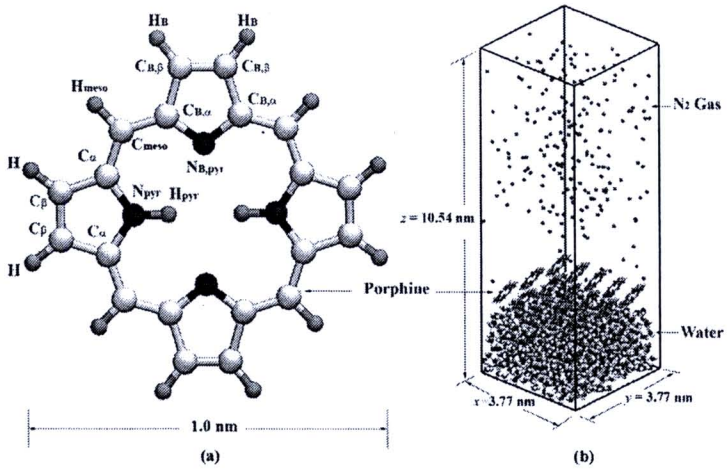
รูปที่ 3 ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมีของโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบโมเลกุลพอร์ไฟน์



รูปที่ 4 โครงแบบของระบบพอร์ไฟน์ในน้ำที่ได้จากการทำการจำลองด้วยวิธี MC

6.3 การจำลองพลวัตของฟิล์มพอไพน์ที่รอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศ

การสร้างแบบจำลองของฟิล์มพอร์ไฟน์เริ่มต้นจากการเตรียมชั้นฟิล์มของโมเลกุลพอร์ไฟน์แบบชั้นเดียว (monolayers) วางอยู่เหนือชั้นของน้ำและถัดจากชั้นของฟิล์มก็จะเป็นการเติมก๊าซไนโตรเจน โดยที่ระบบดังกล่าวจะบรรจุอยู่ในกล่องจำลอง (simulation cell) ที่มีขนาดความยาวตามแกน x, y และ z เป็น 3.77, 3.77 และ 10.542 nm ตามลำดับ โครงสร้างเริ่มต้นแสดงดังรูปที่



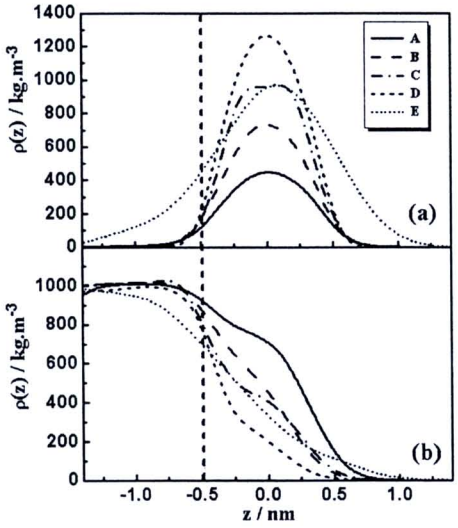
รูปที่ 5 โครงสร้างแบบจำลองของฟิล์มพอร์ไฟน์ (a) โครงสร้างโมเลกุลพอร์ไฟน์ (b) แบบจำลองพลวัติของฟิล์มที่รอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศ

สำหรับในการจำลองของระบบฟิล์มพอร์ไฟน์นี้จะทำการเปลี่ยนความเข้มข้นเชิงผิว (surface concentrations) โดยการเพิ่มจำนวนโมเลกุลพอร์ไฟน์ที่ละ 5 โมเลกุล เริ่มตั้งแต่จำนวน 10 โมเลกุลไปจนถึง 30 โมเลกุล ในขณะที่พื้นที่ผิว (ในระนาบ xy) กำหนดให้คงที่ ทำให้ได้จำนวนความเข้มข้นเชิงผิวทั้งหมด 5 ความเข้มข้น เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นเชิงผิวต่อโครงสร้างของฟิล์มพอร์ไฟน์และสมบัติพลวัตที่เกี่ยวข้อง ทั้งห้าระบบจึงได้ทำการจำลองด้วยระเบียบวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) ภายใต้เงื่อนการทดลองเดียวกัน กล่าวคือ จำนวนอนุภาคภายในระบบคงที่ (N) ปริมาณคงที่ (V) และอุณหภูมิคงที่ (T = 300 เคลวิล) หรือที่เรียกว่า *NVT* ensemble ในการจำลองครั้งนี้ แบบจำลองของน้ำจะใช้ SPC ส่วนแบบจำลองของโมเลกุลพอร์ไฟน์จะใช้ force fields ของโปรแกรม Gromacs ยกเว้นประจุที่ได้จากการคำนวณด้วย B3LYP/6-31G** การคำนวณแรงคูลอมบ์จะใช้เทคนิค PME และระยะทางของการ cut-off จะอยู่ที่ระยะ 1.5 nm ระยะเวลาของการรันเพื่อทำให้ระบบเข้าสู่สภาะสมดุล (equilibrium) 2 ns และทำการรันต่ออีก 1.5 ns เพื่อเก็บข้อมูล (ตำแหน่งและความเร็ว) สำหรับนำไปใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

6.4 ผลการจำลองระบบฟิล์มชั้นเดียวพอร์ไฟน์

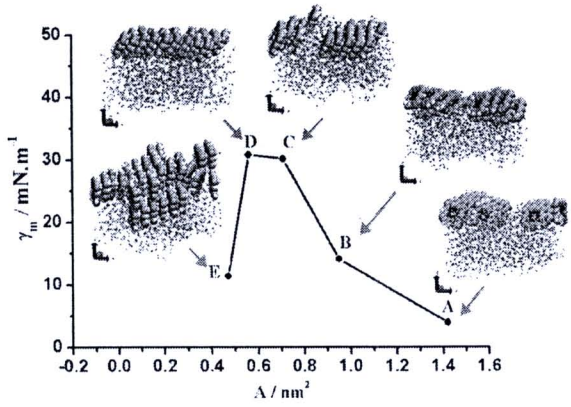
การเปลี่ยนความเข้มข้นเชิงผิวจะมีผลต่อการความเสถียรของฟิล์มพอร์ไฟน์และการวางตัว นอกจากนี้ยังมีผลต่อความหนาแน่นของน้ำโดยเฉพาะที่บริเวณรอยต่อดังแสดงในรูปที่ 6 จะเห็นพบว่า ความหนาแน่นของโมเลกุลพอร์ไฟน์ที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่งตามแกน z, $\rho(z)$, นั้น มีรูปร่างที่สูงเพิ่มขึ้นตามจำนวนโมเลกุลพอร์ไฟน์ที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงความเข้มข้นสูงสุด ความสูงของพีคกราฟความหนาแน่นลดลงและมีกว้างเพิ่มขึ้นจากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าฟิล์มพอร์ไฟน์ที่ความเข้นสูงนี้ไม่เสถียรนั่นคือเกิดการพังทะลาย (collapsed) ในขณะที่ความเข้มข้มต่ำๆ ฟิล์มพอร์ไฟน์จะอยู่ในวัฏภาคของก๊าซ (gas phase) และวัฏภาคของเหลว (liquid expanded phase) ซึ่งทั้งสองวัฏภาค โมเลกุลของพอร์ไฟน์จะถูกน้ำละลายได้โดยง่ายเนื่องจาก

มีพื้นที่ว่างเหลืออยู่มากกว่า ส่วนที่ความเข้มข้นสูงๆ ซึ่งอยู่ในวัฏภาคของแข็ง (solid phased) ฟิล์มพอร์ไฟน์จะมีความเสถียรมากกว่า



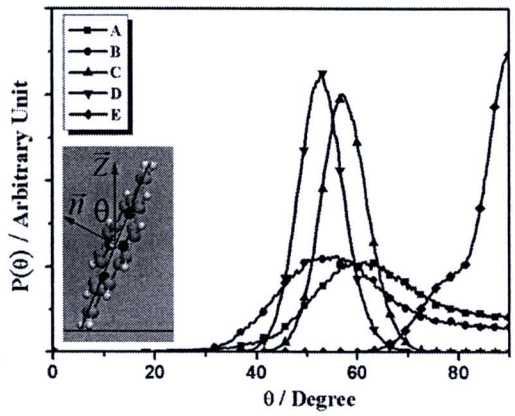
รูปที่ 6 ความหนาแน่นของโมเลกุลพอร์ไฟน์ (a) และโมเลกุลของน้ำ (b) ที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่งตามแกน z

ดังจะเห็นได้จากการคำนวณหาค่าความตึงผิว (surface tension,γ) ของฟิล์มพอร์ไฟน์ที่ความเข้มข้นต่างๆในรูปที่ 7 ความตึงนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นเชิงผิวจนกระทั่งถึงค่าสูงสุด จากนั้นค่าความตึงผิวก็ลดลงอย่างทันทีทันใด ผลดังกล่าวยืนยันข้อสรุปข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว กล่าวคือ ฟิล์มพอร์ไฟน์ที่มีความเสถียรที่สุดฟิล์มที่ให้ค่าความตึงผิวมากที่สุด ซึ่งในที่นี้คือระบบที่มีจำนวนโมเลกุลพอร์ไฟน์ 25 โมเลกุล และผลการวิเคราะห์ข้อมูลดังกล่าวทำให้เห็นการเปลี่ยนวัฏภาคของฟิล์มจาก gas ไปเป็น liquid จาก liquid ไปเป็น solid และ จาก solid ไปเป็น collapsed phases ตามการเพิ่มขึ้นของจำนวนโมเลกุลพอร์ไฟน์ ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการของเตรียมฟิล์มพอร์ไพราไซน์ (porphyrazine)



รูปที่ 7 แรงตึงผิวที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเชิงผิวพร้อมแสดงวัฏภาคของฟิล์ม

นอกจากนี้เพื่อดูผลของการเปลี่ยนความเข้มข้นต่อการวางตัวของโมเลกุลพอร์ไฟน์ที่รอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศนั้น จึงได้มีการคำนวณหาการกระจายของมุม θ ดังแสดงในภาพแทรกในรูปที่ 8 สำหรับทุกความเข้มข้น จากรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่าทุกความเข้มยกเว้นที่ความเข้มข้นสูงสุดโมเลกุลพอร์ไฟน์จะมีการวางตัวในลักษณะที่เอียงระนาบโมเลกุลทำมุมอยู่ในช่วงตั้งแต่ 30-90 องศา แต่ที่มีความน่าจะเป็นมากที่สุดจะอยู่ที่ประมาณมุม 60, 50, 57 และ 53 องศา สำหรับระบบ A, B, C และ D ตามลำดับซึ่งมุมดังกล่าวมีโครงสร้างคล้ายคลึงกับโครงสร้าง β ที่ปรากฏในฟิล์มของ cupper porphyrazine (CuPz) ส่วนที่ความเข้มข้นสูงสุดคือระบบ E จะมีค่าความการกระจายของมุมเอียงสูงสุดที่มุม 90 องศา ซึ่งเรียกว่า โครงสร้างฟิล์มแบบ x (x-structure) สอดคล้องกับการทดลองที่โครงสร้างการวางตัวของโมเลกุลที่ความเข้มข้นสูงๆจะปรากฏในลักษณะวางตัวในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว



รูปที่ 8 การกระจายของมุมเอียง (tilted angle,θ) ที่เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้น

7. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การจำลองเชิงโมเลกุลทั้งวิธีมอนติ คาร์โล (Monte Carlo, MC) และวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics, MD) เป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับการศึกษาระบบโมเลกุลที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากและมีความซับซ้อนของปัญหา ข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้จะมีความน่าเชื่อถือมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับหลายๆปัจจัยและหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญที่สุดก็คือคุณภาพของแบบจำลองฟังก์ชันศักย์ (potential models) ในการศึกษานี้เราได้ทำการพัฒนาฟังก์ชันศักย์ระหว่างโมเลกุลของน้ำกับพอร์ไฟน์โดยวางอยู่บนพื้นฐานการคำนวณกลศาสตร์ควอนตัม และผลจากการนำฟังก์ศักย์ที่พัฒนาขึ้นไปใช้ในการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของสารละลายพอร์ไฟน์ในน้ำด้วยวิธีการจำลองมอนติ คาร์โล แสดงให้เห็นโครงสร้างการล้อมรอบของโมเลกุลน้ำ (hydration) และการวางตัวของโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชั้นแรกสุดการล้อมรอบ การจำลองพลวัตของฟิล์มพอร์ไฟน์แบบชั้นเดียวที่รอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศสามารถทำให้ได้ข้อมูลของการเปลี่ยนวัฏภาคของฟิล์ม การวางตัวของโมเลกุล รวมทั้งสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุลที่รอยต่อ ที่ให้ผลสอดคล้องกับการทดลอง นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยวิธีดังกล่าวยังแสดงให้เห็นถึงการมี

อยู่ของวัฏภาคการพังทะลาย (collapsed phase) ของฟิล์มพอร์ไฟน์ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบได้จากการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการ สำหรับประเด็นข้อเสนอแนะที่จะต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมก็คือการพัฒนาแบบจำลองฟังก์ชันสำหรับโมเลกุลพอร์ไฟน์กับพอร์ไฟน์ให้มีความคุณภาพที่ดีขึ้นและสามารถนำไปใช้ในการจำลองเชิงโมเลกุลของระบบฟิล์มที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายคลึงได้

8. ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการวิจัยนี้

(1) บทความวิชาการที่เผยแพร่ในระดับนานาชาติ

- Sriprajak Krongsuk and Teerakiat Kerdcharoen, Effects of surface concentration on the porphine monolayers: molecular simulations at the nanoscale water-gas interface, **Applied Surface Science 2011 (Article in press)**

(2) การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการภายในประเทศ

- เข้าร่วมประชุมวิชาการ "การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 8" ระหว่างวันที่ 16-18 ตุลาคม 2551 โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี
- เข้าร่วมประชุมวิชาการ "การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 9" ระหว่างวันที่ 15-17 ตุลาคม 2552 โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี