



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การศึกษาแบบจำลองโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมเพื่อปรับปรุงความสามารถดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์

Molecular Simulation Study of Zirconium-Based Metal-Organic Framework for Carbon dioxide Adsorption and Photoreduction Capacity Improvement

ชื่อนิสิต นางสาวปริยาภรณ์ กันดี **เลขประจำตัว** 6032938723
นายไชยน์นัท กำสุวรรณ **เลขประจำตัว** 6032912323

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

ชื่อโครงการ การศึกษาแบบจำลองโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมเพื่อปรับปรุงความสามารถดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์

ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นางสาวปรียาภรณ์ กันดี เลขประจำตัว 6032938723
นายไชยพันธ์ กำสุวรรณ เลขประจำตัว 6032912323

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. ญัฐพล ภูตระกูลโชติ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563


บทคัดย่อ

การพัฒนาเทคโนโลยีการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกสู่ชั้นบรรยากาศและป้องกันภาวะโลกร้อนเป็นสิ่งจำเป็น การนำวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal-organic Frameworks, MOFs) ดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในแนวทางแก้ไขที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง สามารถปรับแต่งโครงสร้างของลิแกนด์และโลหะเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและมีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งาน โครงการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาแบบจำลองโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)] และปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุเพื่อพัฒนาสมบัติการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนภายใต้รังสีมองเห็นได้ด้วยการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT calculation) โดยศึกษาผลของการปรับปรุงลิแกนด์จากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine Functionalized) ของกรดเทอเรพทาสิก (Terephthalic acid) 2 ชนิด ได้แก่ เอมีน 2-อะมิโนเทเรพทาเลต (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรพทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) รวมถึงผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และสมบัติเชิงแสงและอิเล็กทรอนิกส์ ผลการจำลองพบว่าการปรับปรุงลิแกนด์โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนทำให้เกิดการสร้างแถบพลังงานแทรกที่โครงสร้างแถบพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำ ส่งผลทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงจึงเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนรังสีในช่วงตามองเห็นได้ (Visible light irradiation) และส่งผลทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มในการถ่ายโอนและกระจายอยู่บนโครงสร้างของลิแกนด์เป็นหลัก ผลของการเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกมีผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้นที่แถบตัวนำในโครงสร้างแถบพลังงานและมีแนวโน้มในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมเกิดการกระตุ้นให้กลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่ว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี

คำสำคัญ: โครงข่ายโลหะสารอินทรีย์, ปฏิกิริยาเร่งเชิงแสง, คาร์บอนไดออกไซด์รีดักชัน, ฟังก์ชันความหนาแน่น

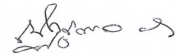
ภาควิชาเคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิติ



สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา



Digitally signed by
Nuttapol Pootrakulchote
Date: 2021.01.14
18:56:38 +07'00'

Title Molecular Simulation Study of Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks for Carbon dioxide Adsorption and Photoreduction Capacity Improvement

Names of Students Ms. Preeyaphon Kandee ID. 6032938723
Mr. Chaiyanan Kamsuwan ID. 6032912323

Advisor Dr. Nuttapol Pootrakulchote

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2020**

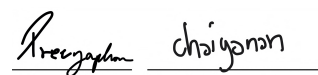
ABSTRACT

Developing Carbon dioxide removal technologies to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere and hence restricting the global warming is essential. Metal organic frameworks (MOFs) constitute a class of materials of particular interest due to their large internal surface and highly ordered pore structure, allowing the inclusion of genuinely different linkers and metals to modify the coordinating groups for performance enhancement. This makes MOFs promising platforms for photocatalytic CO₂ reduction applications. This project aims to investigate the molecular simulation modeling of Zirconium-based Metal-Organic Frameworks materials [coded as UIO-66(Zr)] using DFT calculation and to modify their structures to improve their ability to adsorb CO₂ and photo-reduce CO₂ into hydrocarbon compounds under visible light radiation. The effect of amine-functionalized UIO-66(Zr) molecules engaging two types of terephthalic-acid-derivatives ligands; i.e., 2-amino terephthalate (ATA) and 2,5-diaminoterephthalate (DTA) and defect structure on CO₂ adsorption, as well as their optical and electronic properties were also investigated. Simulation results showed amine groups in ATA- and DTA-based linkers can shift first excitation energy deep into visible range due to the formation of electronic state contributed in valence band and conduction band of MOF. Furthermore, the effect of amine functionalization induced electron are localized on the organic linker so photoexcitation is ligand to ligand charge transfer transition, and that the defects in MOF structure increased the formation of d-orbital of Zr atom contributed in conduction band. Electrons can transfer more effectively to the metal Zr-cluster active sites. The CO₂ reduction nearby the Zr-clusters increases, resulting in an enhancement of CO₂ adsorption and the photocatalytic reduction activity of MOFs.

Keywords: Metal-organic framework, Photocatalytic, CO₂ reduction, DFT calculation


Department of Chemical Technology

Student's signature



Major: Chemical Engineering

Advisor's signature


Digitally signed by
Nuttapol Pootrakulchote
Date: 2021.01.14 18:57:09
+07'00'

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนในวิชา 2306499 SENIOR PROJECT ระดับปริญญาตรีเพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ประจำปีการศึกษา 2563 ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย การดำเนินโครงการงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน

ทางคณะผู้วิจัยขอขอบคุณ อาจารย์ ดร. ณัฐพล ภูตระกูลโชติ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา ความรู้ ข้อเสนอแนะและปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้การทำวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์

ขอขอบคุณ รศ.ดร. จิติ บวรรัตนรักษ์ และ ดร. อีร์โชติ ภากรโชติ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำตลอดจนให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และสถานที่ในการวิจัย

สุดท้ายนี้ทางคณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center, NECTEC) ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้งานระบบคอมพิวเตอร์ (High Performance Computer, HPC) ในการดำเนินงานวิจัย

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	1
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	2
กิตติกรรมประกาศ	3
สารบัญ	4
สารบัญรูปภาพ	6
สารบัญตาราง	8
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	9
1.2 วัตถุประสงค์	10
1.3 สมมติฐาน	10
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	11
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)	12
2.2 วัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs)	14
2.3 ฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT)	16
2.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน	
3.1 โปรแกรมจำลอง	23
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย	24
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	26

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	
4.1 ผลของชนิดของลิแกนด์ของวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม	31
4.2 ผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure)	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	
5.1 สรุปผลการวิจัย	50
5.2 ข้อเสนอแนะ	50
ภาคผนวก	51
เอกสารอ้างอิง	57

สารบัญรูปภาพ

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) ของสารกึ่งตัวนำ	13
รูปที่ 2.2 Heterojunction Photocatalysis	13
รูปที่ 2.3 หน่วยสร้างพหุติยภูมิของ MOFs	14
รูปที่ 2.4 โครงข่ายสามมิติของ MOFs 15	
รูปที่ 2.5 วัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)]	16
รูปที่ 2.6 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์	18
รูปที่ 3.1 การเลือกสร้างแบบจำลอง 3 มิติ	26
รูปที่ 3.2 ตัวอย่างคำสั่งการเลือกสร้าง Unit cell	26
รูปที่ 3.3 การเลือกกำหนด Space Group	26
รูปที่ 3.4 การเลือกกำหนด Lattice Parameters	26
รูปที่ 3.5 การเลือกสร้าง Atom	27
รูปที่ 3.6 การเลือกกำหนด Elements	27
รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง Input File	27
รูปที่ 3.8 ตัวอย่าง Script File	28
รูปที่ 3.9 การเลือก Module CASTEP	29
รูปที่ 3.10 การเลือกการทำงานของ Module	29
รูปที่ 3.11 การเลือกผลลัพธ์หลังการคำนวณ	29
รูปที่ 3.12 การกำหนดความละเอียดในการคำนวณ	30
รูปที่ 3.13 การกำหนด Basis Set	30
รูปที่ 3.14 การกำหนด Functional	30
รูปที่ 4.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล UIO-66(Zr)	32
รูปที่ 4.2 Cluster structure ของโมเลกุล UIO-66(Zr)	32
รูปที่ 4.3 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล NH ₂ -UIO-66(Zr)	33
รูปที่ 4.4 Cluster structure ของโมเลกุล NH ₂ -UIO-66(Zr)	33
รูปที่ 4.5 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล 2NH ₂ -UIO-66(Zr)	33
รูปที่ 4.6 Cluster structure ของโมเลกุล 2NH ₂ -UIO-66(Zr)	34
รูปที่ 4.7 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล UIO-66(Zr)	35
รูปที่ 4.8 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล UIO-66(Zr)	36
รูปที่ 4.9 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล UIO-66(Zr)	37
รูปที่ 4.10 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล NH ₂ -UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1	38
รูปที่ 4.11 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล NH ₂ -UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1	38

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 4.12 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1	39
รูปที่ 4.13 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล NH ₂ -UiO-66(Zr) โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด	40
รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล NH ₂ -UiO-66(Zr) โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด	40
รูปที่ 4.15 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล NH ₂ -UiO-66(Zr) โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด	41
รูปที่ 4.16 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3	42
รูปที่ 4.17 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3	42
รูปที่ 4.18 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3	43
รูปที่ 4.19 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก	46
รูปที่ 4.20 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก	46
รูปที่ 4.21 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล 2NH ₂ -UiO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก	47
รูปที่ ก.1 การเลือกสร้างแบบจำลอง 3 มิติ	51
รูปที่ ก.2 ตัวอย่างคำสั่งการเลือกสร้าง Unit cell	51
รูปที่ ก.3 การเลือกกำหนด Space Group	52
รูปที่ ก.4 การเลือกกำหนด Lattice Parameters	52
รูปที่ ก.5 การเลือกสร้าง Atom	52
รูปที่ ก.6 การเลือกกำหนด Elements	53
รูปที่ ก.7 กำหนดตำแหน่งของ Zr	53
รูปที่ ก.8 การเลือก Sketch Atom ในการวาดโมเลกุล	54
รูปที่ ก.9 การวาดอะตอม O ลงแบบจำลอง	54
รูปที่ ก.10 การใช้ Module : CASTEP ในการคำนวณแบบจำลองที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้งาน	54
รูปที่ ก.11 รูปการใช้เทคนิค TEM ในการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล UiO-66	55
รูปที่ ก.12 แสดงอะตอมภายในโมเลกุล UiO-66	56
รูปที่ ก.13 การเลือก Calculate Bonds	56
รูปที่ ก.14 รูปแสดงโครงสร้างโมเลกุล UiO-66 หลังใช้ Task: Geometry Optimization	56

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 3.1 แผนการจำลอง	25
ตารางที่ 3.2 การจำลอง Mos	25
ตารางที่ 3.3 การจำลอง Band Structure และ Density of States	25
ตารางที่ ก.1 ตารางแสดงตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างโมเลกุล UiO-66 โดยอ้างอิงจาก Supporting Information Table S1	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

จากสถานการณ์การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศของโลกที่มีความรุนแรงมากขึ้นอันมีสาเหตุมาจากปริมาณก๊าซเรือนกระจกที่เพิ่มขึ้นในปัจจุบันส่งผลให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะภาวะโลกร้อน (Global Warming) พิจารณาได้จากปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นหนึ่งในก๊าซเรือนกระจกที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนซึ่งมีแนวโน้มมากขึ้นทุก ๆ ปี จากข้อมูลทางสถิติแสดงถึงการปล่อยปริมาณ CO_2 [1] จะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มที่มากขึ้นและล่าสุดในปี 2019 ปริมาณ CO_2 ที่ปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศมีมากถึงสองหมื่นสองพันล้านตัน โดยสาเหตุหลักมาจากอุตสาหกรรมผลิตไฟฟ้า การคมนาคมและการเผาไหม้เชื้อเพลิงเพื่อเป็นพลังงานในภาคอุตสาหกรรม จากสถานการณ์ดังกล่าวการพัฒนาเทคโนโลยีกำจัด CO_2 ที่มีประสิทธิภาพเพื่อแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมจึงมีความจำเป็น อย่างไรก็ตามแนวทางการแก้ไขปัญหาเหล่านั้นจะต้องไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมเพิ่มเติม

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) เป็นกระบวนการที่นำพลังงานแสงมาใช้ประโยชน์โดยตรงในการเร่งปฏิกิริยา ด้วยลักษณะพิเศษหรือจุดเด่นหลายประการของกระบวนการ เช่น มีขั้นตอนง่ายไม่ซับซ้อน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่มีการใช้พลังงานไฟฟ้าหรือพลังงานความร้อนเพิ่มเติม ต้นทุนการดำเนินการต่ำ ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นที่นิยมศึกษาวิจัย นอกจากนี้กลไกของปฏิกิริยารีดักชันด้วยแสงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยที่อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ เมื่อกระตุ้นด้วยโฟตอนจากแสงบริเวณผิวหน้าของตัวเร่ง อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นขึ้นไปในระดับพลังงานที่สูงกว่าและเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide) และซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (Superoxide Anions) ซึ่งสามารถทำลายโครงสร้างสารประกอบอินทรีย์หรือ CO_2 และสามารถเปลี่ยนโมเลกุลของ CO_2 ในบรรยากาศให้อยู่ในรูปของสารประกอบอื่น ๆ เช่น CH_4 , CH_3OH , HCHO เป็นต้น เกิดเป็นเชื้อเพลิงสุริยะหรือสารประกอบอินทรีย์ที่มีประโยชน์ได้ในเวลาเดียวกัน [2]

UIO-66 เป็นสารประกอบในกลุ่ม Metal Organic Frameworks (MOFs) ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นโลหะเซอร์โคเนียม และส่วนสารอินทรีย์กรดเทอเรพทาลิกเป็นตัวเชื่อม (Organic linker) โดยมีจุดเด่นคือมีพื้นที่ผิวกว้างทำให้มีตำแหน่งกัมมันต์ (Active sites) จำนวนมาก กับสภาพนำไฟฟ้าที่ดีและเป็นพาหะนำไฟฟ้า (Electrical carrier) สามารถเพิ่มการแยกของประจุ (Charge separation) [3] จึงเหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทหลายอิเล็กตรอน (Multi-electrons reaction) เช่น ปฏิกิริยารีดักชันของ CO_2/CH_4 สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับผลิต CH_4 ได้ อย่างไรก็ตามมีความพยายามในการปรับปรุงสมบัติของ UIO-66 ให้มีความสามารถเหมาะสมต่อการใช้งาน เช่น การเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนเข้าไปที่ลิแกนด์ของโมเลกุลหรือทำให้โครงสร้างเกิดความไม่สมบูรณ์เกิดขึ้น (Defect structure) เป็นต้น การปรับปรุงโครงสร้างดังกล่าวเกิดเป็น $\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีมองเห็นได้มากขึ้น [4] อย่างไรก็ตามการอธิบายกลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงซึ่งมีความซับซ้อนยังมีความไม่ชัดเจนนัก ทำให้การใช้ฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Density Functional

Theory, DFT) เพื่อสามารถอธิบายโครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) ที่มีความซับซ้อนได้อย่างแม่นยำมากขึ้น

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายที่จะศึกษาแบบจำลองโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)] และปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุเพื่อพัฒนาสมบัติการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนภายใต้รังสีมองเห็นได้ด้วยการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT calculation) โดยศึกษาผลของการปรับปรุงลิแกนด์อนุพันธ์ของกรดเทเรพทาติก (Terephthalic acid) และความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และสมบัติเชิงแสงและอิเล็กทรอนิกส์ เพื่ออธิบายกลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและการรีดักชัน CO₂ ซึ่งสามารถนำข้อมูลที่ได้ใช้เป็นแนวทางในการออกแบบและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมเพื่อปรับปรุงสมรรถนะการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของชนิดของลิแกนด์ของวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม ได้แก่ 2-อะมิโนเทเรพทาเลต (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรพทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) ที่ส่งผลต่อความสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ สมบัติเชิงแสง (Optical Properties) และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ที่ส่งผลต่อความสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ สมบัติเชิงแสง (Optical Properties) และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Properties) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

1.3 สมมติฐาน

1.3.1 การปรับปรุงโครงสร้างวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมด้วยลิแกนด์ 2-อะมิโนเทเรพทาเลต (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรพทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) ส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงโดยมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีมองเห็นได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับโมเลกุล UIO-66(Zr) เนื่องจากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine Functionalization) ส่งผลให้เกิดระดับพลังงานแทรกในโครงสร้างแถบพลังงานทำให้พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนต่ำลง (Excitation energy, ΔE_{exc}) ดังนั้นความยาวคลื่นแสงที่ใช้จึงสูงขึ้นด้วยโดยเข้าใกล้ช่วงแสงรังสีมองเห็นได้ และการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์ทำให้เพิ่มตำแหน่งในการดูดกลืนแสงซึ่งส่งผลให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่มีถ่ายโอนและกระจายอยู่บนโครงสร้างลิแกนด์เป็นหลัก

1.3.2 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ส่งผลทำให้ความสามารถในการรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นและเพิ่มสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน เนื่องจากเมื่อเกิดความไม่สมบูรณ์ในโครงสร้างโมเลกุลส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างพลังงานของแถบตัวนำและมีแนวโน้มในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น จึงเป็นการกระตุ้นให้กลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกักมันต์ที่ว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงชนิดของลิแกนด์ที่ใช้ในการปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมที่มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีสมบัติเชิงแสงเหมาะสมต่อช่วงแสงในการใช้งาน

1.4.2 ทราบถึงผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึกในการปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมต่อความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) [5][6]

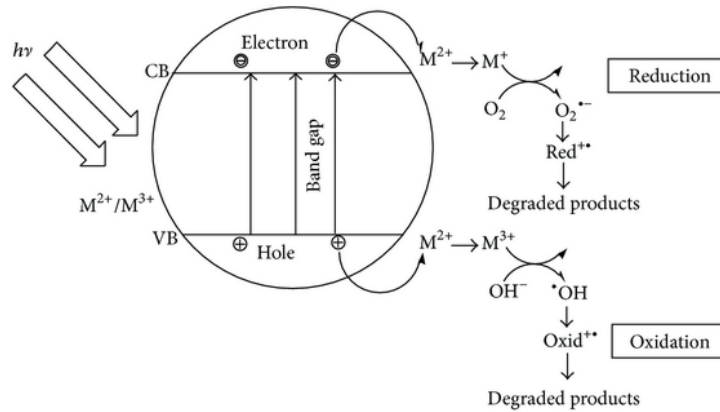
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สามารถจำแนกออกได้เป็น 2 ประเภท โดยอาศัยสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นเกณฑ์ ดังนี้

1. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis) เป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยารวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน
2. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis) เป็นปฏิกิริยาที่สารที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยานั้นอยู่ต่างสถานะกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ของเหลวกับของแข็ง ซึ่งโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในน้ำโดยทั่วไปจะใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสงดังกล่าวมีพลังงานโฟตอน (photon energy) ที่มากกว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valent Band) ไปยังแถบตัวนำ (Conduction Band) และทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลซึ่งอยู่บนผิวของตัวเร่ง ดังนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบตัวนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ในสารละลายและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนที่แถบเวเลนซ์ซึ่งมีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แถบตัวนำไม่มีความสามารถพอที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบมีออกซิเจนละลายอยู่ ซึ่งออกซิเจนนี้มีหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดเป็น ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (Superoxide radical, $O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงมากจึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ ในขณะที่โฮลที่แถบเวเลนซ์ก็เป็นออกซิแดนท์ที่แรงเช่นกัน บริเวณผิวสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion, OH^-) และน้ำ เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical, OH^{\cdot}) และอื่นๆ ส่วนบริเวณผิวสารกึ่งตัวนำซึ่งมีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนอยู่บนผิวสารกึ่งตัวนำเกิดเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (perhydroxyl radical, $\cdot OH_2$) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2) ในขณะที่สภาวะการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำจะเข้ามาจับกับปฏิกิริยาโดยการเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัลเป็นสารออกซิแดนท์ (Oxidant) หลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด

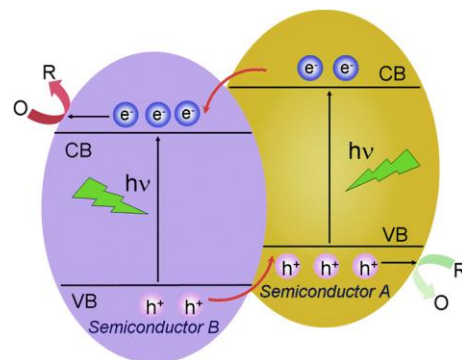
โดยสรุปแล้วกลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงประกอบด้วยหลายขั้นตอนซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยประกอบด้วย 4 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 Light absorption: ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงที่มีพลังงานที่เหมาะสมในการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล ขั้นตอนที่ 2 Charge separation: การแยกคู่อิเล็กตรอน-โฮล

อิเล็กตรอน-โฮลออกจากกันเพื่อป้องกันการตกกลับหรือการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Recombination) ขั้นตอนที่ 3 Charge Transfer to the surface: อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนที่ 4 Redox reactions: เกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่บริเวณผิว



รูปที่ 2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) ของสารกึ่งตัวนำ

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและโฮลที่ผิวของตัวเร่งมีประจุเป็นบวก การออกซิไดซ์ (Oxidant) ของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ขณะเดียวกันโฮลเกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดได้ 2 ทาง ได้แก่ ทางที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำเป็น OH[•] และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนเป็น [•]OH₂ หรือ H[•] ทางที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่อยู่บนผิวตัวเร่งกับโฮล ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวตัวเร่ง

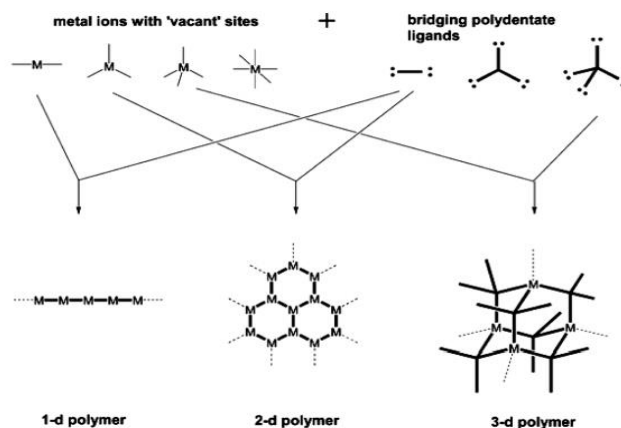


รูปที่ 2.2 Heterojunction Photocatalysis

การพัฒนากระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น การเติมโลหะหรือสารเคมีในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดควบคู่กัน เป็นต้น วิธีการดังกล่าวมีผลต่อช่วงแสงที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะกลไกของปฏิกิริยา ประสิทธิภาพการเกิดรีดักชันของสารอินทรีย์ และชนิดผลิตภัณฑ์ จากรูปที่ 2.2 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่แตกต่างกัน กลไกของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบตัวนำ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่แถบเวเลนซ์ในทั้งสองของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นอิเล็กตรอนจากแถบตัวนำของ A เคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำของ B เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าแถบตัวนำของ A น้อยกว่า B จากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่โฮลจากแถบเวเลนซ์ของ B จากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำและแถบเวเลนซ์ของสารประกอบอีกตัวได้ ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดีขึ้น

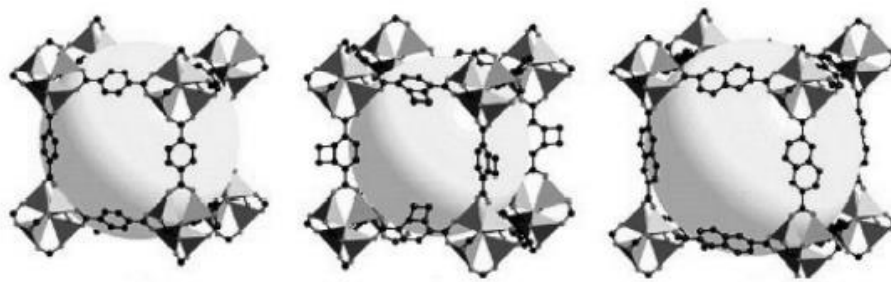
2.2 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) [7][8][9]

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หรือพอลิเมอร์แบบโคออดิเนต เป็นวัสดุที่มีความเปราะบางสูงมีหน่วยย่อยประกอบด้วยไอออนโลหะ (Metal Node) ต่อเชื่อมกับลิแกนด์อินทรีย์ (organic ligand) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจน หรือไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติหรือ 3 มิติ (1-, 2-, 3-dimensional framework) ปกติแล้วพื้นที่ในโครงข่ายโลหะอินทรีย์แบบ 3 มิติ จะมีโมเลกุลตัวทำละลายบรรจุอยู่ (Guest molecule) เมื่อให้ความร้อนกับ MOFs โมเลกุลที่บรรจุอยู่จะระเหยออก หาก MOFs มีโครงข่ายที่แข็งแรงสามารถคงสภาพ โครงข่ายที่ได้จะพบโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (void or cavity) โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์ MOFs ทำได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/โซลโว เทอร์มอล (Hydro/solvothermal synthesis) โดยผสมสารที่จะสังเคราะห์เขาด้วยกันและนำเขาออโตคลีฟ (Autoclave) เพื่อให้ความร้อนในสภาวะมีน้ำหรือสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ขณะให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสารจะรวมตัวกันเองเป็นโครงข่าย (Self-assembly)



รูปที่ 2.3 หน่วยสร้างทุติยภูมิของ MOFs

โดยทั่วไปแล้วลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทหลัก คือ ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ (Nitrogen-donor organic ligands) เช่น 4,4'-bipyridine และ 1,2-bis(4-pyridyl) ethane ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ออกซิเจนเป็นตัวสร้างพันธะ (oxygen-donor organic ligands) เช่น 1,4-benzenedicarboxylic acid และ 1,3,5-benzenetricarboxylic acid และลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ เช่น pyridine-4-carboxylic acid เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากลิแกนด์ข้างต้นสามารถก่อก่อพันธะได้หลายพันธะ (Multidentate) จึงมีโอกาสสร้างโครงข่ายโพลิเมอร์ขึ้นเป็น 3 มิติ ทำให้เกิดวัสดุที่มีรูพรุนขึ้น

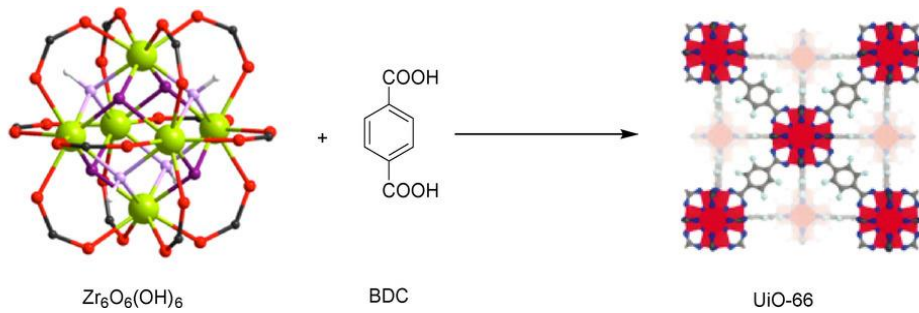


รูปที่ 2.4 โครงข่ายสามมิติของ MOFs

วัสดุ MOFs มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญ คือ สามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้าง ขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น MOFs ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรมีศักยภาพในการนำไปใช้แยกโมเลกุล (molecular sieve) เช่น ไซแยกอะเซทิลีนออกจากคาร์บอนไดออกไซด์ แยกไนโตรเจนออกจากอากาศ (air separation) เป็นต้น นอกจากนี้ MOFs ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะมากขึ้น เช่น MOFs ที่มีออกซิเจนเป็นหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดีซึ่งอาจนำไปใช้ในการจับไอน้ำที่เจือปนมาในแก๊สเชื้อเพลิงได้ หรือแม้กระทั่งการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้รับความสนใจในการเพิ่มศักยภาพเพื่อนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรม

2.2.1 วัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)]

วัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยโลหะเซอร์โคเนียมในรูปของกลุ่ม $Zr_6O_6(OH)_6$ และกรดเทเรพทาสิก (Terephthalic acid) เป็นลิแกนด์ ซึ่งเชื่อมกันด้วยพันธะ Zr-O โดย UIO-66 ได้รับความนิยมในการประยุกต์ใช้งานด้านปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงเนื่องจากมีความเสถียรและสามารถปรับแต่งชนิดของโลหะและลิแกนด์ได้ให้เหมาะสมกับการใช้งาน โดยนิยมปรับปรุงโครงสร้างโดยเพิ่มหมู่เอมีน (Amine-functionalized) หรือ NH_2 -UIO-66 ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้ดีขึ้นและเพิ่มความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้



รูปที่ 2.5 วัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UiO-66(Zr)]

2.3 ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Density Functional Theory, DFT) [10][11][12]

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) เป็นทฤษฎีหนึ่งทีประสบความสำเร็จสำหรับใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวน โดยแนวคิดหลักของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นคือการอธิบายถึงอันตรกิริยาในระบบของเฟอร์มิออน (fermions) ต่างๆ ได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอนและนิวตรอนผ่านความหนาแน่นของเฟอร์มิออนเหล่านั้นในระบบ โดยไม่ได้ผ่านฟังก์ชันคลื่นของเฟอร์มิออน กล่าวคือสำหรับระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ N ตัว ซึ่งมีพฤติกรรมเป็นไปตามหลักของเพาลี (Pauli) นั่นคืออิเล็กตรอนจะผลักกันเองผ่านพลังงานศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) หมายความว่าตัวแปรพื้นฐานของระบบจึงขึ้นอยู่กับระยะพิคตหรือโคออร์ดิเนตเท่านั้นที่ถูกนำมาใช้ในฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเหมาะสมกับการคำนวณค่าตอบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิซิโอ (Ab initio method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งก่อนโดยกระบวนการดังกล่าวไม่ได้พึ่งพาหรือนำผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นกระบวนการแบบแอบอินิซิโอจึงเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งในการนำทฤษฎีในระดับอนุภาคมาทำนายสมบัติของสารก่อนใหญ่ได้ หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮินเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) ซึ่งกล่าวโดยสรุปว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และกล่าวว่าจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าว และการใช้วิธีวาริเอชันนัล (variational method) จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์หรือสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

2.3.1 ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้นที่ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหาสมการชโรดิงเงอร์ได้ มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

1. สำหรับระบบที่มีอนุภาคที่มีแรงกระทำต่อกันอยู่ภายใต้ศักย์ภายนอก $V_{\text{ext}}(r)$ พลังงานของระบบที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n_0(r)$

$$E = E[n(r)] \tag{2.1}$$

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0 = E[n_0(\bar{r})] \leq E[n(\bar{r})] \tag{2.2}$$

2.3.2 สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

$$\hat{H}_{iKS}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i = E\psi_i \tag{2.3}$$

\hat{H}_{iKS} คือ ฮามิลโตเนียนของโคห์น-ชาม

V_{eff} คือ ศักย์ยังผล

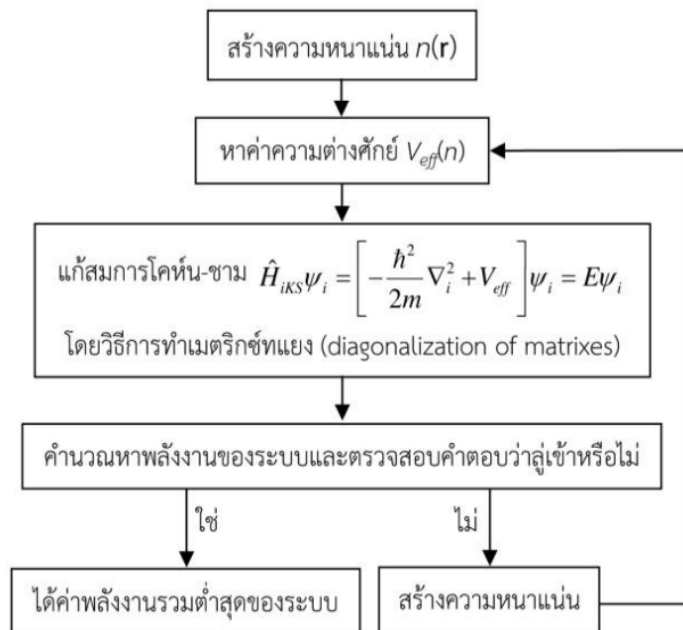
ψ_i คือ ผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน

สมการโคห์น-ชามนั้นมีหน้าตาคล้ายคลึงกับสมการชโรดิงเงอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยวก็เพราะว่าเราสามารถเปลี่ยนจากระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ในรูปแบบเดียวกันกับระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างคือผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน โดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง r ($n(r)$) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.4}$$

ค่า i คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุว่าเป็นสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น-ชามออร์บิทัลกระจายในชุดเซต (basis set) กระบวนการในการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชามทำได้โดยใช้วิธีการวนวงจรถังรูปที่ 6 ซึ่งเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า “self-consistent” เริ่มจากการสุ่มโคห์น-ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ชุดภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เราเลือกใช้ จากสมการความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้น หลังจากได้ค่าความ

หนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะว่าความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นหาผลเฉลยโดยใช้สมการโคห์น-ชาม จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่คำนวณหาพลังงานและเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง เมื่อนำชุดของโคห์น-ชามออร์บิทัลที่ได้มารวมกันใหม่ก็จะได้ลักษณะของความหนาแน่นเปลี่ยนไป และจะไปเริ่มกระบวนการวนวงจรรุ่นตอนแรกใหม่อีกครั้งหนึ่งโดยทำซ้ำจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด ทั้งนี้คำตอบของสมการโคห์น-ชามสามารถพัฒนาได้ด้วยการเปลี่ยนพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation energy) ฟังก์ชันนอลซึ่งรู้จักกันอย่างแพร่หลายในการเริ่มต้นศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น คือ local density approximation (LDA) และ generalized gradient approximation (GGA) ซึ่ง LDA และ GGA มีการพัฒนาโปรแกรมอยู่เรื่อย ๆ ซึ่งแต่ละฟังก์ชันนอลก็เหมาะสมกับระบบที่แตกต่างกันออกไป เมื่อเริ่มต้นศึกษาจึงต้องทำการทดสอบโดยเทียบผลของแต่ละวิธีกับผลการทดลองก่อนเสมอ



รูปที่ 2.6 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

นอกจากการคำนวณหาค่าพลังงานรวมของระบบแล้ว กลุ่มนักวิจัยทางด้านนี้ยังมีการพัฒนาโปรแกรมเพื่อให้มีความสามารถในการวัดสมบัติของสารหลากหลายมากขึ้นไปอีก ตัวอย่างโปรแกรมที่มีชื่อเสียงเป็นที่ยอมรับกันในปัจจุบัน ได้แก่ CASTEP, ABINIT, VASP และ Quantum Espresso เป็นต้น ซึ่งแต่ละโปรแกรมมีจุดเด่นของตนเอง เช่น โปรแกรม CASTEP จะเน้นการคำนวณด้านระบบผลึกของแข็งและใช้เซตของฟังก์ชันเป็นคลื่นระนาบ (plane wave basis set) เป็นหลัก ส่วนโปรแกรม VASP ใช้เซตของเกาส์เซียน (Gaussian basis set) ซึ่งเหมาะกับระบบที่แตกต่างออกไป โดยเซตของคลื่นระนาบจะถูกใช้จำลองได้ดีในการแก้ปัญหาในระบบที่อิเล็กทรอนิกส์วงนอกมีการเคลื่อนที่แบบเกือบอิสระ เช่น สารกึ่งตัวนำและโลหะ เป็นต้น ส่วนเซตของเกาส์เซียนเหมาะกับระบบที่อิเล็กทรอนิกส์ติดกับแก๊สอะตอมด้วยพลังงานศักย์ยึดเหนี่ยวที่มีค่าสูง

2.3.3 การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

2.3.1.1 สมบัติทางไฟฟ้า

จากการแก้ปัญหาสมการโคห์น -ฮาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผลซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบายได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่นสามารถหาได้โดย

$$\langle \psi_{nk} | H | \psi_{nk} \rangle = E_{nk} \quad 2.5$$

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใด ๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้น ๆ

2.3.1.2 สมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad 2.6$$

โดย ϵ_2 คือส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สามารถหาได้จาก

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E) \quad 2.7$$

ซึ่งดรชนี้หักเห (N) คืออัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

$$N = n + ik \quad 2.8$$

ในส่วนของจินตภาพของดรชนี้หักเหจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$$\eta = \frac{k\omega}{c} \quad 2.9$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad 2.10$$

2.3.1.3 สมบัติเชิงโครงสร้าง

สมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุลได้จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดจากโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของโมเลกุล สมบัติเชิงโครงสร้างที่สำคัญได้แก่ความยาวพันธะ มุมพันธะ รวมทั้งภาพรวมของรูปร่างโมเลกุลเช่น ขนาดโพรงของโมเลกุล ความเกะกะของโมเลกุล เป็นต้น ซึ่งสามารถนำมาใช้อธิบายอันตรกิริยาต่างๆ ทางเคมีได้

2.3.1.4 ออร์บิทัลของโมเลกุล

ออร์บิทัลของโมเลกุลเป็นสมบัติหนึ่งที่ใช้อธิบายการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) และตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ตัวอย่างเช่น ใช้ทฤษฎีที่ระดับ B3LYP/6-311+G(d,p) เพื่อคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมของตัวตรวจจับและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับกับไอออนลบต่างๆ

2.3.1.5 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์

สมบัติต่างๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น เอนทัลปี เอนโทรปีและพลังงานอิสระกิบส์สามารถใช้ทำนายได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น เป็นปฏิกิริยาแบบดูดหรือคายพลังงาน ได้เช่นปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเป็นลบเป็นปฏิกิริยาแบบคายพลังงาน ในขณะที่ปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเป็นบวกเป็นปฏิกิริยาแบบดูดพลังงาน นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีและพลังงานอิสระกิบส์สามารถใช้อธิบายว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองหรือไม่

2.3.1.6 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เป็นสมบัติหนึ่งที่น่าสนใจนำมาใช้อธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุลสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญเช่น พลังงานไอออไนเซชัน พลังงานอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี เป็นต้น

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 งานวิจัยเชิงทดลอง

Angus Crake และคณะ (2017) [13] ศึกษาการกักเก็บและการเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้วัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างไททานเนียมไดออกไซด์กับ $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ ในช่วงแสง UV-Visible โดยทดลองพบว่าวัสดุคอมพอสิต $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ และไททานเนียมไดออกไซด์ในลักษณะ Heterojunction สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้นจากสมบัติความพรุนสูงของ $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ และจากสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไททานเนียมไดออกไซด์สามารถเพิ่มการเกิดรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์

Dengrong Sun และคณะ (2013) [14] ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม $\text{NH}_2\text{-UiO-66(Zr)}$ ในการรีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน 2-อะมิโนเทเรฟทาเลต (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรฟทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) เข้าไปในโครงสร้าง UiO-66(Zr) ผลการทดลองพบว่า UiO-66(Zr) ที่เกิดจากการผสมของหมู่ฟังก์ชัน ATA และ DTA สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้นภายใต้รังสีมองเห็นได้เนื่องจากสามารถดูดกลืนแสงและดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น

Jayashree Ethiraj และคณะ (2014) [15] ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine Functionalized) ต่อกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UiO-66(Zr)] จากผลการทดลองพบว่า ผลของการผสมลิแกนด์ระหว่าง $\text{H}_2\text{-BDC}$ และ $\text{NH}_2\text{-BDC}$ ทั้งกรณีการสังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงที่สัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันเอมีน 46% สามารถเพิ่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในช่วงความดัน 0-1 บาร์

2.4.2 งานวิจัยเชิง Simulations

Arthur De Vos และคณะ (2017) [16] ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)] โดยหารูปแบบของความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่มีความเสถียรมากที่สุด และผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติเชิงแสงรวมถึงผลของหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง UIO-66(Zr) ต่อการดูดกลืนแสงโดยใช้ Gaussian 09 , B3LYP functional จากผลการจำลองพบว่า โครงสร้าง UIO-66(Zr) ที่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกรูปแบบ Missing linker ส่งผลทำให้พลังงานที่ใช้ในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ไปที่โลหะ Zr ลดลง แต่ไม่ส่งผลต่อพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอน ขณะเดียวกันผลของหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง UIO-66(Zr) ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติในการดูดซับและการดูดกลืนแสง

Sven M. J. Rogge และคณะ (2016) [17] ศึกษาผลของการปรับปรุงลิแกนด์ (Linker Defects and Linker Expansion) วัสดุโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม [UIO-66(Zr)] เพื่ออธิบายสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ในระดับอะตอม โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันก้นลความหนาแน่นของอิเล็กตรอนโดย Gaussian 09, B3LYP functional และ 6-311G(d,p) / LANL2DZ Basis set จากผลการจำลองพบว่าเมื่อพิจารณาโดยใช้ทฤษฎี force field ผลจากความไม่สมบูรณ์ของลิแกนด์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมดุลงเชิงปริมาตรเล็กน้อยแต่ทำให้เกิดความดันสูญเสียในผลึก แต่เมื่อเกิดความไม่สมบูรณ์ของลิแกนด์ 2 ตำแหน่งส่งผลให้โครงสร้างมีความเสถียรมากขึ้น

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างและปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุโครงข่ายโลหะ-อินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม (Zr-based Organic Framework) โดยใช้การจำลองด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (DFT calculation) โดยมีข้อมูลและขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

3.1 โปรแกรมจำลอง (Simulation Software)

การจำลองโดยใช้ DFT calculation 2 โปรแกรม คือ 1. BIOVIA Material Studio Module : CASTEP ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2. Gaussian09 โดยถูกติดตั้งและจำลองผ่านระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (HPC : High Performance Computing) ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC : National Electronics and Computer Technology Center)

3.1.1 BIOVIA Material Studio CASTEP

Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) เป็นซอฟต์แวร์ที่ใช้กันในเชิงการศึกษาและเชิงพาณิชย์โดยใช้ DFT : Density Functional Theory ด้วย Plane wave basis set เพื่อคำนวณหา Electronic Structure (พฤติกรรมของอิเล็กตรอน) ของผลึกของแข็ง, ของเหลว, ผิวน และโมเลกุล โดย Version ที่ใช้คือ 8.0 โดยได้รับความอนุเคราะห์จาก รศ.ดร.ธิดา บวรรัตนารักษ์ ในการเข้าใช้ตัวโปรแกรมอย่างถูกต้องตามลิขสิทธิ์โดยมีวัตถุประสงค์ที่ใช้ในการศึกษาซึ่ง CASTEP นั้นเป็น Module หนึ่งของ Material Studio โดยหลักแล้วตัว Material Studio ใช้ในการจัดการกับโครงสร้างของโมเลกุลที่เราสนใจ เช่น โครงสร้างผลึก Crystallographic Information File (.CIF)

3.1.2 Gaussian09

Gaussian เป็นซอฟต์แวร์ใช้สำหรับเคมีเชิงคำนวณใช้ในการคำนวณศึกษาพฤติกรรมของอิเล็กตรอนซึ่งมีเครื่องมือที่สามารถคำนวณหาผลลัพธ์ได้หลายอย่างซึ่งสิ่งที่ใช้ในการทำการจำลองในครั้งนี้ คือ DFT, Self-consistent Field และ Molecular Mechanics (Force Field) โดย Version ที่ใช้คือ Gaussian09 ซึ่งเข้าใช้จาก HPC ของ NECTEC โดยได้เข้าใช้งานใน Krypton Cluster

3.1.3 High Performance Computing connected Software (HPC)

การเข้าถึงโปรแกรม Gaussian09 ต้องเชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงของ NECTEC โดยใช้ตัวโปรแกรม MobaXterm เป็นโปรแกรมที่ผนวกการเชื่อมต่อ Secure Shell (SSH) – การเชื่อมต่อเข้าใช้คอมพิวเตอร์ระยะไกลผ่าน Linux Command Line เข้ากับการรับ-ส่งไฟล์ (Download-Upload File) ซึ่งการส่งมอบคำสั่งการคำนวณนั้นต้องเซตชุดคำสั่งผ่าน Text-File ก่อนจะส่งไปที่ HPC ซึ่งตัวโปรแกรมถูกพัฒนาและใช้งานฟรีโดย “© 2008 - 2020 Mobatek”

3.1.4 Avogadro

เป็นซอฟต์แวร์ Public domain ที่ใช้ในหลากหลายสาขาในเคมีและเป็น Free-Open Source Software ที่เป็นให้ใช้งานและพัฒนาบน <http://avogadro.cc/> โดย © 2018 Avogadro Chemistry. Powered by Jekyll & Minimal Mistakes. โดยสามารถใช้แสดงผล Graphical User Interface (GUI) เพื่อจัดการข้อมูลจากรูปแบบ Text Command ให้ง่ายและสามารถแสดงผลในเชิงกราฟิกได้ ตลอดจนสามารถใช้จัดการปรับเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลก่อนที่จะนำไปใช้ในการคำนวณ

3.1.5 Notepad

ใช้ในการจัดการ Text file ต่าง ๆ ทั้งที่เป็น Input และ Output เพื่อใช้แก้ไขข้อความที่เป็นชุดคำสั่งเฉพาะที่ใช้ในการคำนวณและการจำลอง

3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ 1. การจำลองการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน Ligand ของ Zr-Based Cluster 2. การจำลองการพร่องของโครงสร้าง (Defect – Linker Vacancies) โดยรายละเอียดดังนี้

3.2.1 องค์ประกอบในการจำลอง

การจำลองของทั้ง 2 ส่วนต้องเริ่มจากการจำลองโครงสร้างของ UiO-66 (universitates i Oslo – 66) โดยแบ่งออกเป็นส่วนย่อย คือ Zr-based Cluster และแบบระบบ Unit cell และ Basis set ที่เหมาะสมในการคำนวณแต่ละส่วน ซึ่งการจำลองนั้นสามารถหาต้องแบบได้จากแหล่งอ้างอิงที่เปิดให้ใช้งานได้หลายแหล่งไม่ว่าจะเป็น ChemTube 3D, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) หรือ Crystallography Open Database (COD) ส่วน Basis set นั้นหาได้จากแหล่งอ้างอิงทั้งจากผลการทดลอง หรือ Manual ของตัวโปรแกรมที่ใช้

3.2.2 แผนการจำลอง

จากการที่ทราบว่าพฤติกรรมของอิเล็กตรอนและสมบัติเชิงไฟฟ้าและแสงของตัวโครงสร้างหนึ่งสามารถทราบได้จาก MOs – Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) และ Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) และ Band Structure ซึ่งทั้ง 2 ส่วนนี้บ่งบอกถึงระดับชั้นที่ของโครงสร้างของโมเลกุลที่อิเล็กตรอนจะมีปฏิสัมพันธ์ด้วยหลังถูกกระตุ้นด้วยปัจจัยภายนอก เช่น การได้รับพลังงานจากแสง

ตารางที่ 3.1 แผนการจำลอง

การจำลอง	โปรแกรมที่ใช้	ทฤษฎีที่ใช้	Functional	Basis set
MOs	Gaussian09	DFT	B3LYP	STO-3G
Band Structure - Density of states (DOS)	CASTEP	DFT	GGA	PBE

ตารางที่ 3.2 การจำลอง MOFs

ครั้งที่	โครงสร้าง	รายละเอียด
1	UiO-66 Zr-Based Cluster BDC linker	Base UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย BDC linker
2	UiO-66 Zr-Based Cluster 2,5-NH ₂ -BDC linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย DTA:ATA linker อัตราส่วนเท่ากับ 1:3
3	UiO-66 Zr-Based Cluster 2,5-NH ₂ -BDC linker with missing linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย DTA:ATA linker อัตราส่วนเท่ากับ 1:3 โดยดึง ATA linker ออก 1 แขน

ตารางที่ 3.3 การจำลอง Band Structure และ Density of States

ครั้งที่	โครงสร้าง	รายละเอียด
1	UiO-66 Zr-Based BDC linker	Base UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย BDC linker
2	UiO-66 Zr-Based NH ₂ -BDC linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย ATA:BDC linker อัตราส่วนเท่ากับ 1:1
3	UiO-66 Zr-Based NH ₂ -BDC linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด
4	UiO-66 Zr-Based 2,5-NH ₂ -BDC linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย DTA:ATA linker อัตราส่วนเท่ากับ 1:3
5	UiO-66 Zr-Based 2,5-NH ₂ -BDC linker with missing linker	UiO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย DTA:ATA linker อัตราส่วนเท่ากับ 1:3 โดยดึง ATA linker ออก 1 แขน

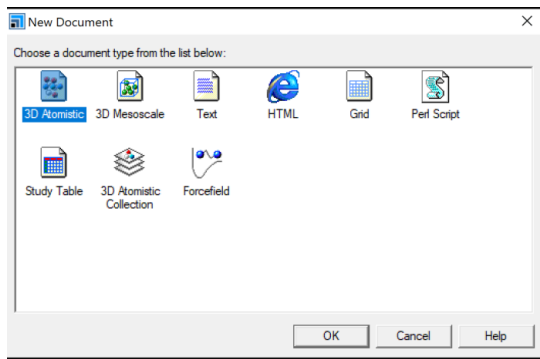
โดยในตารางที่ 3.3 จะคล้ายคลึงกับตารางที่ 3.2 เนื่องจากการรบกวนแบบเดียวกันแต่คนละขนาดซึ่งในการจำลอง Band Structure นั้นจะมีพารามิเตอร์ดังนี้

Symmetry: Cubic Space Group: Fm-3m
 $a = 20.7465 \text{ \AA}$ *ความยาวด้านของ Unit cell โดย Cubic $a=b=c$
 $\alpha = 90^\circ$ *มุมของ Unit cell โดย Cubic $\alpha=\beta=\gamma$
 $V = 8929.65 \text{ \AA}^3$

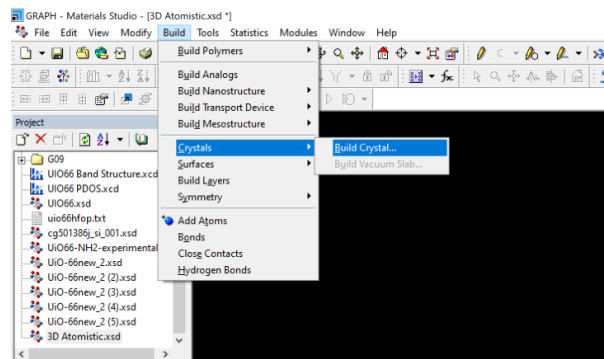
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การจัดเตรียมโครงสร้างโมเลกุล

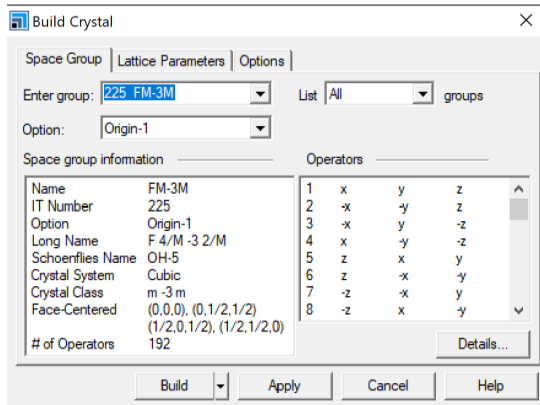
ทั้งสองส่วนของงานวิจัยสามารถจัดเตรียมได้จากโปรแกรม Material Studio โดยการกำหนดค่า Lattice Parameters และ Add Atom หรือ ทำการ Import File จาก Open Source Database ต่าง ๆ



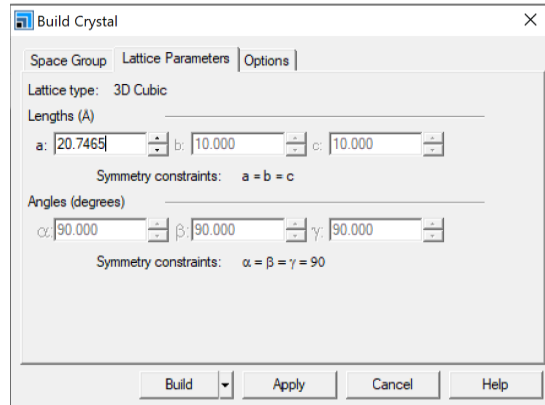
รูปที่ 3.1 การเลือกสร้างแบบจำลอง 3 มิติ



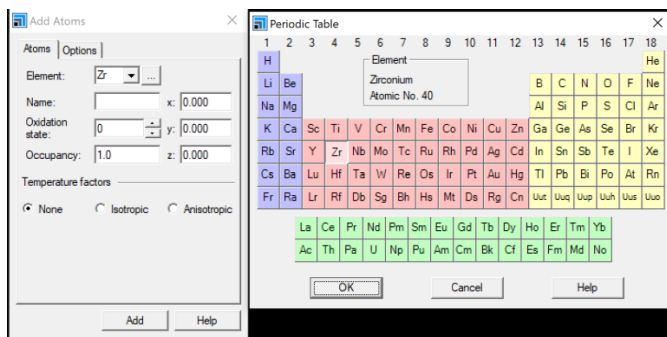
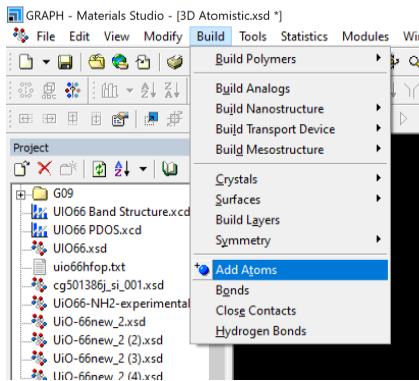
รูปที่ 3.2 ตัวอย่างคำสั่งการเลือกสร้าง Unit cell



รูปที่ 3.3 การเลือกกำหนด Space Group



รูปที่ 3.4 การเลือกกำหนด Lattice Parameters



รูปที่ 3.5 การเลือกสร้าง Atom

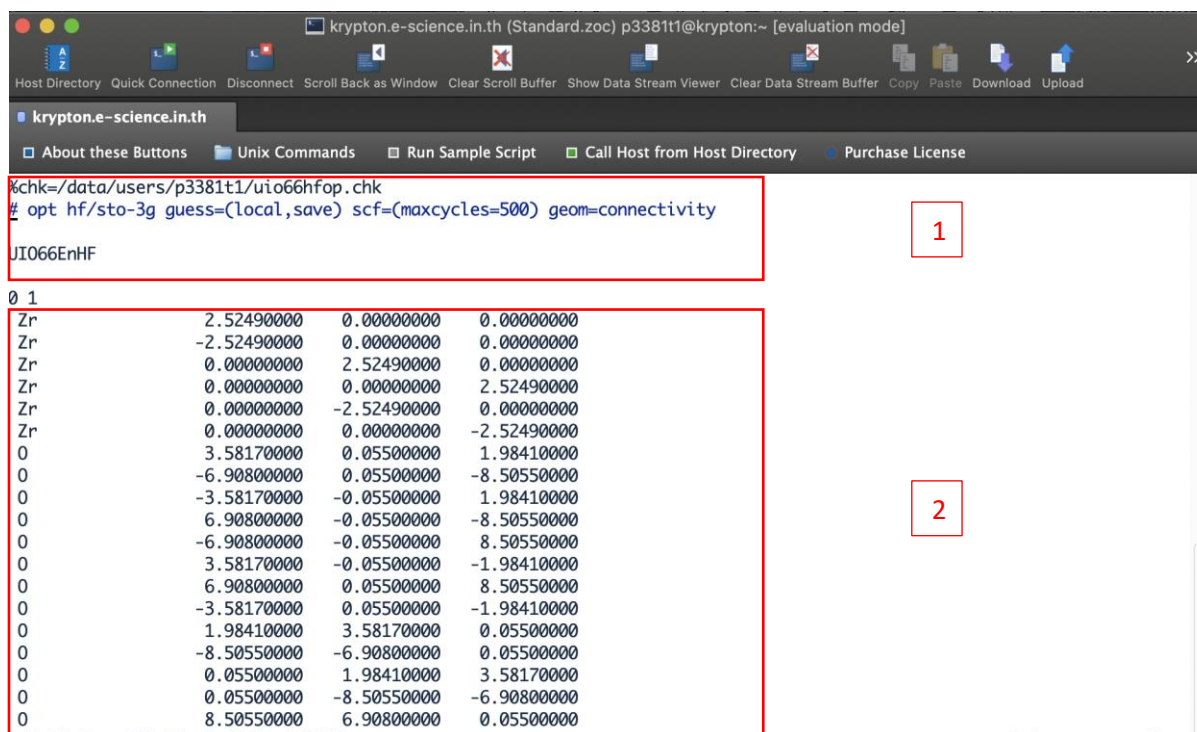
รูปที่ 3.6 การเลือกกำหนด Elements

3.3.2 Gaussian09

การจำลองด้วยโปรแกรม Gaussian09 แบ่งออกเป็น 2 ไฟล์หลัก คือ 1. Input File 2. Script File

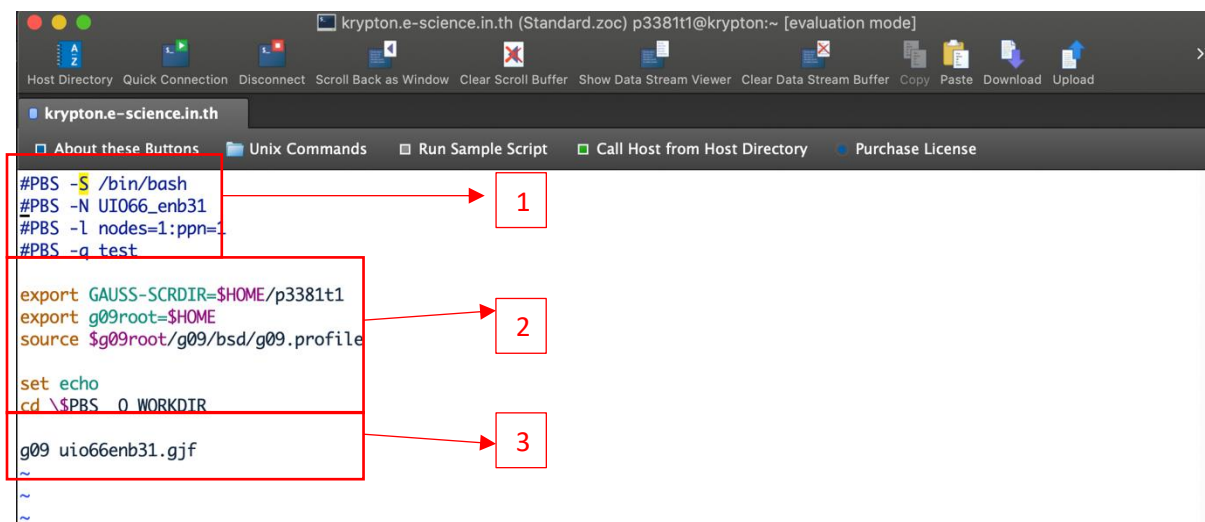
3.3.2.1. Input File

แบ่งออกเป็น 2 Section หลัก คือ ส่วน 1. Directory (ชุดคำสั่ง) 2. สูตรโครงสร้าง



รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง Input File

3.3.2.2. Script File



```
#PBS -S /bin/bash
#PBS -N UIO66_enb31
#PBS -l nodes=1:ppn=1
#PBS -q test

export GAUSS-SCRDIR=$HOME/p3381t1
export g09root=$HOME
source $g09root/g09/bsd/g09.profile

set echo
cd \PBS_O_WORKDIR

g09 ui066enb31.gjf
```

รูปที่ 3.8 ตัวอย่าง Script File

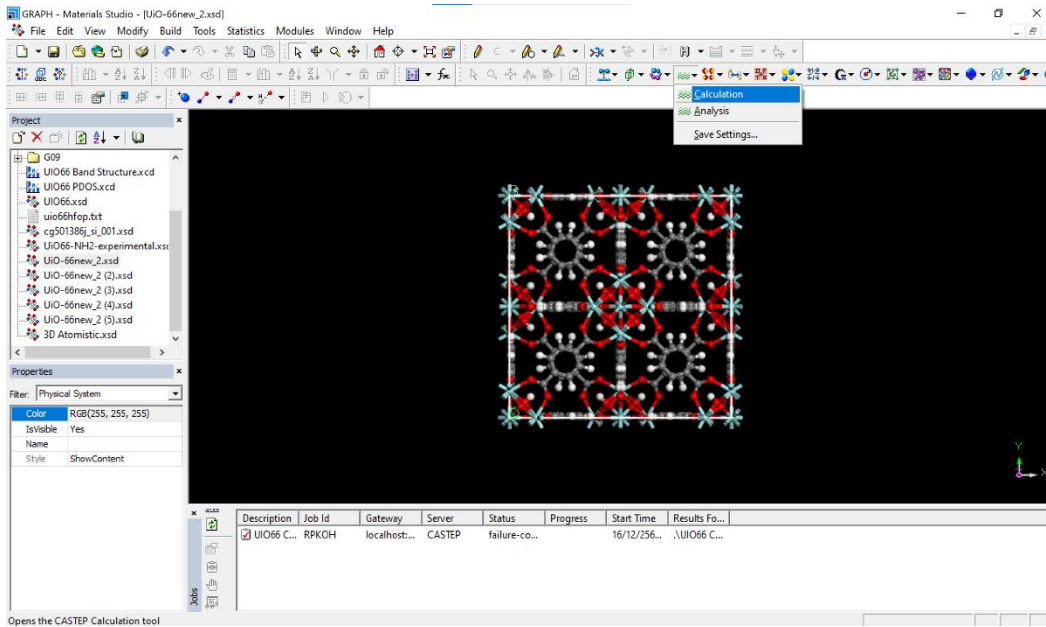
โดย Script File จะเป็นการส่ง Input File ไปยัง HPC จึงแบ่งได้เป็น 3 ส่วน คือ 1. การกำหนดทรัพยากรที่จะใช้ และการเพิ่มเติมคำสั่ง 2. เป็นส่วนที่เรียกตัวโปรแกรม 3. เป็นการเรียก Input file ที่ต้องการ

3.3.2.3 Output Files

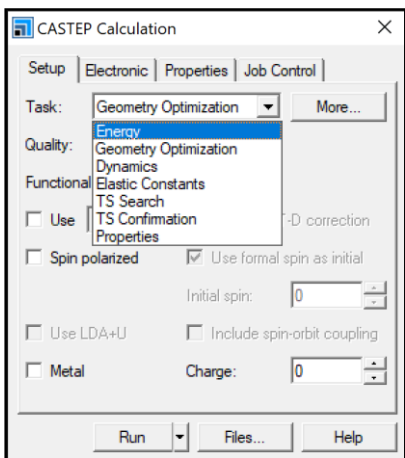
เมื่อโปรแกรมคำนวณเสร็จเรียบร้อยแล้วจะได้ Output Files ออกมา 2 ไฟล์ คือ 1. .log ที่เป็น Command line ทั้งหมดตลอดการคำนวณ 2. .chk เป็นไฟล์ที่บันทึกข้อมูลของผลลัพธ์ไว้ซึ่งสามารถนำทั้งสองไฟล์ไปเป็นที่โปรแกรม Avogadro เพื่อดูผลลัพธ์ได้

3.3.3. CASTEP

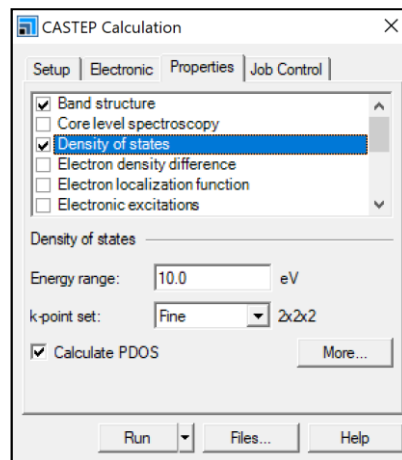
การใช้ Module CASTEP สามารถเรียกใช้ใน Material Studio ได้โดยตรง



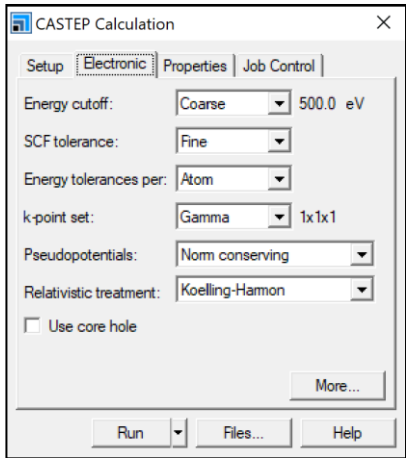
รูปที่ 3.9 การเลือก Module CASTEP



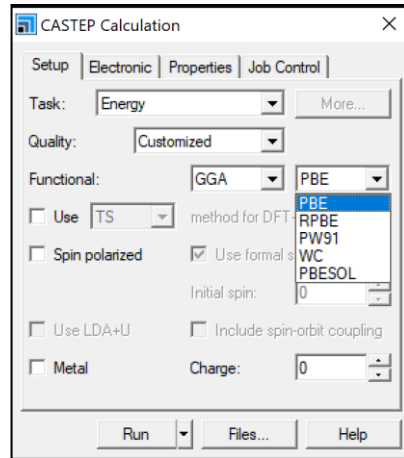
รูปที่ 3.10 การเลือกการทำงานของ Module



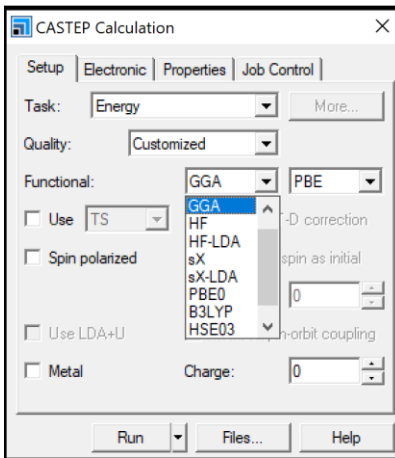
รูปที่ 3.11 การเลือกผลลัพธ์หลังการคำนวณ



รูปที่ 3.12 การกำหนดความละเอียดในการคำนวณ



รูปที่ 3.13 การกำหนด Basis Set



รูปที่ 3.14 การกำหนด Functional

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

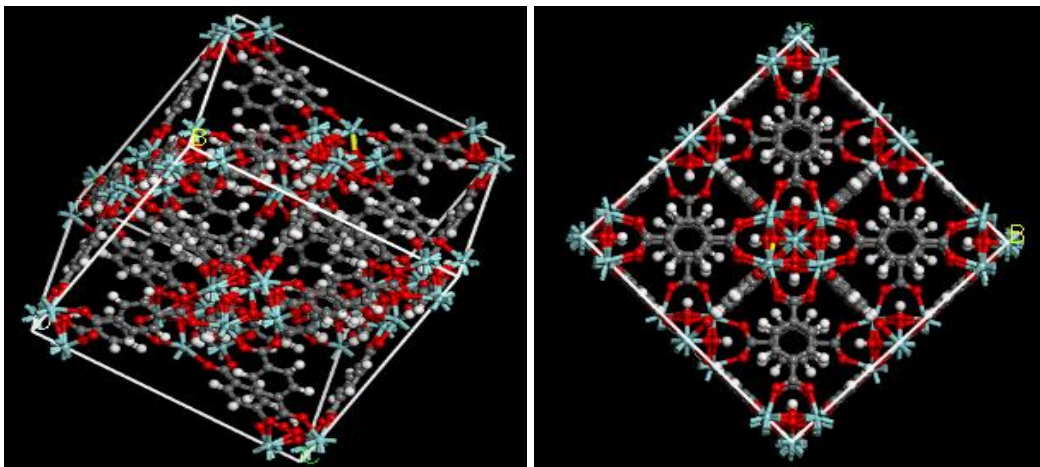
ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลจากการปรับปรุงลิแกนด์โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine Functionalized) และผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล (Geometry optimization) สมบัติเชิงแสง (Optical properties) เช่น พลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอน (First Excitation energy, ΔE_{exc}) สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic properties) เช่น รูปแบบการสร้างออร์บิทัลอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่โครงสร้างแถบตัวนำ เพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับและรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์

4.1 ผลของชนิดของลิแกนด์ในการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมต่อสมบัติการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์

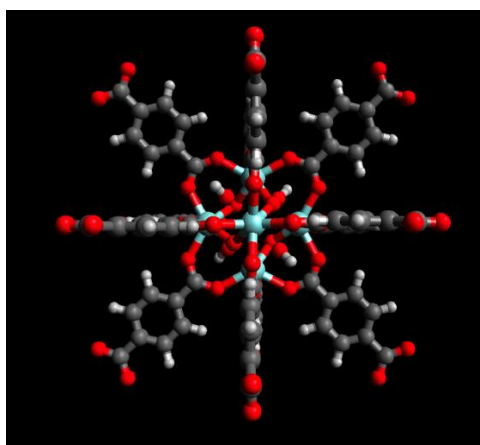
4.1.1 โครงสร้างโมเลกุลของการปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม (Geometry optimization)

1) UIO-66(Zr)

จากการจำลองโครงสร้างโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมด้วย Plane-wave DFT โดยกำหนด Basis set และ Functional method คือ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) และ Generalized gradient approximation (GGA) ตามลำดับ รูปที่ 4.1 และ 4.2 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) และ Cluster structure หรือหน่วยย่อยโครงสร้างหน่วยเซลล์ของโมเลกุล UIO-66(Zr) ประกอบด้วยกลุ่มเซอร์โคเนียมออกซีไฮดรอกไซด์ ($Zr_6O_4(OH)_4$) หรือกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียม (Zr Node) สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (Coordinate covalent bond) กับลิแกนด์สารอินทรีย์ (Organic liker) ชนิด 1,4-เบนซีนไดคาร์บอกซิเลต (1,4-Benzenedicarboxylate, BDC) ที่ให้อะตอมออกซิเจนเป็นตัวสร้างพันธะ (Oxygen-donor-organic ligands) เกิดพันธะ Zr-O เชื่อมระหว่างกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมและลิแกนด์สารอินทรีย์ เกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์แบบ 3 มิติ ซึ่งโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ UIO-66(Zr) มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบ Face centered cubic (FCC) และ Cluster structure ประกอบด้วยลิแกนด์สารอินทรีย์จำนวน 12 แขนต่อหนึ่งหน่วยของกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียม



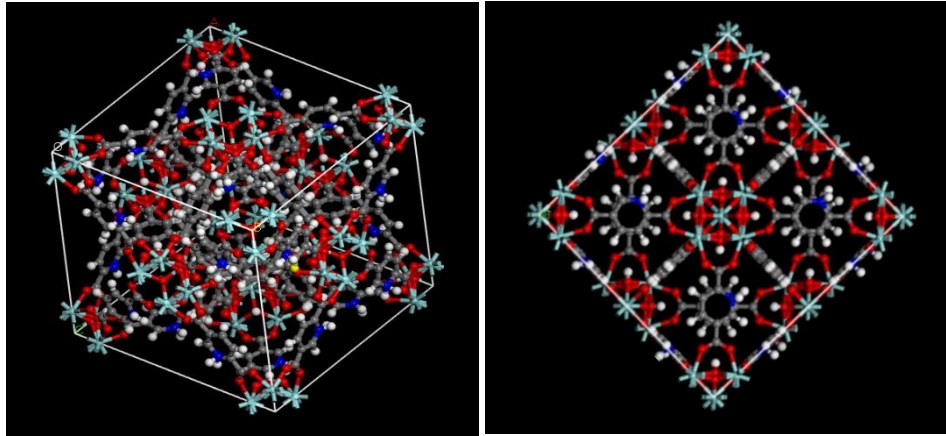
รูปที่ 4.1 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล UIO-66(Zr)



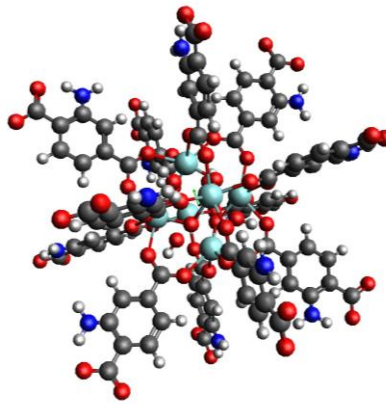
รูปที่ 4.2 Cluster structure ของโมเลกุล UIO-66(Zr)

2) NH₂-UIO-66(Zr)

จากการจำลองโครงสร้างโมเลกุล UIO-66(Zr) หลังการปรับปรุงลิแกนด์โดยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine Functionalized) ของกรดเทอเรพทาลิก (Terephthalic acid) จากรูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์และ Cluster structure ของโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ประกอบด้วยกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมและลิแกนด์สารอินทรีย์ชนิด 2-อะมิโนเทเรพทาลेट (2-Aminoterephthalate, ATA) ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันเอมีน 1 หมู่ที่ตำแหน่งของวงอะโรมาติก และจากรูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์และ Cluster structure ของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ประกอบด้วยกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมและลิแกนด์สารอินทรีย์ชนิด 2,5-ไดอะมิโนเทเรพทาลेट (2,5-diaminoterephthalate, DTA) โดยมีหมู่ฟังก์ชันเอมีน 2 หมู่ที่ตำแหน่งตรงข้ามกันของวงอะโรมาติก

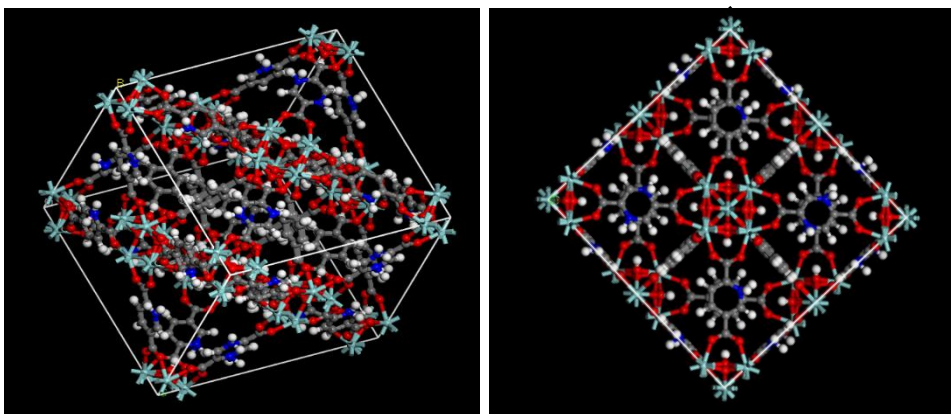


รูปที่ 4.3 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$

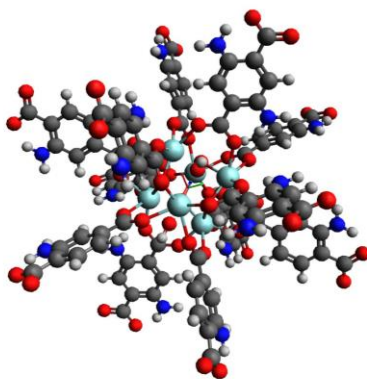


รูปที่ 4.4 Cluster structure ของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$

3) $2\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$



รูปที่ 4.5 โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโมเลกุล $2\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$



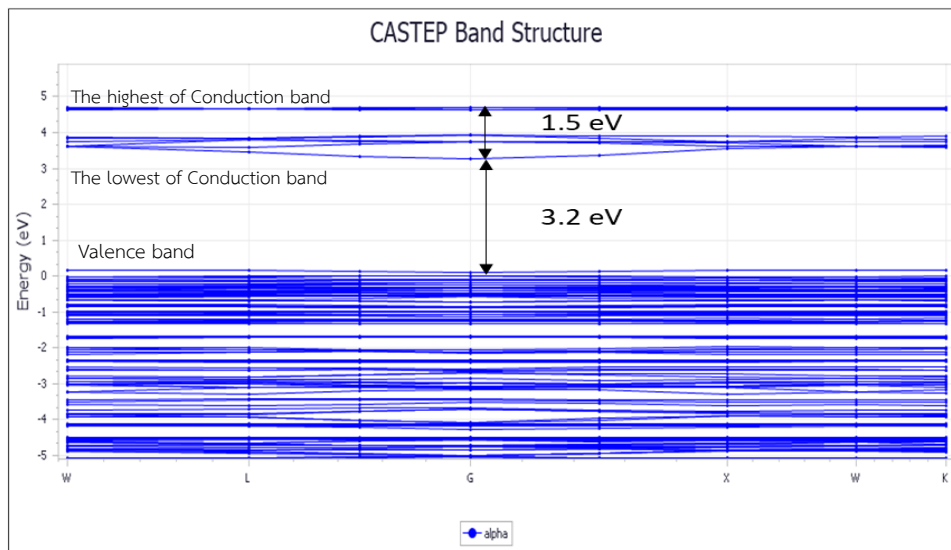
รูปที่ 4.6 Cluster structure ของโมเลกุล $2\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$

4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงและความสามารถในการดูดกลืนแสง (Optical properties and light absorption)

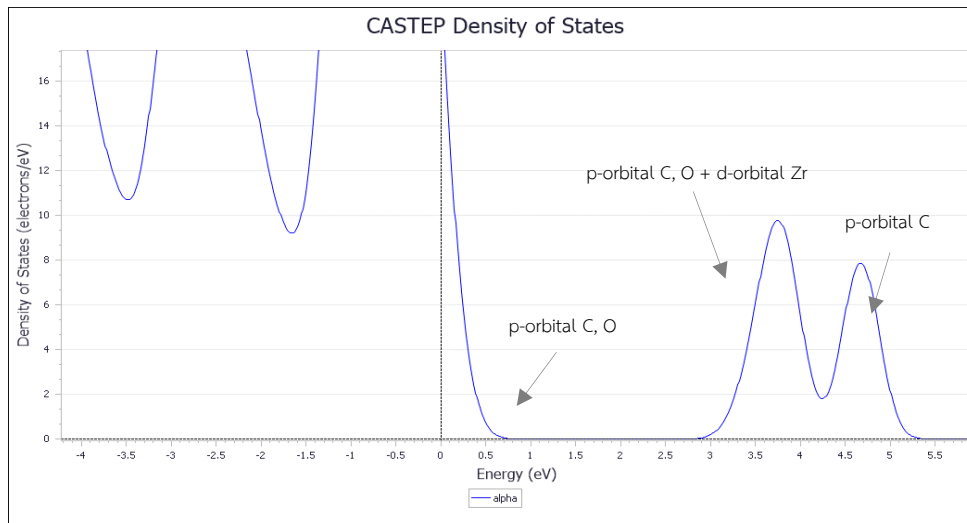
1) UIO-66(Zr)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสง (Optical properties) ของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสง สามารถวิเคราะห์จากโครงสร้างแถบพลังงาน (Band structure) ซึ่งสามารถอธิบายความสามารถในการดูดกลืนแสงหรือช่วงแสงที่ใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยโครงสร้างแถบพลังงานของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม เกิดจากระดับพลังงานย่อยของอิเล็กตรอนในกลุ่มอะตอมรวมตัวกัน เกิดเป็นแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy, E_g) ที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ เนื่องจากโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม ประกอบด้วยกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมและลิแกนด์สารอินทรีย์ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์มีสมบัติที่ไวต่อแสงและมีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้ดี (Photoactive-organic linker) ทำให้โครงสร้างแถบพลังงานที่ปรากฏช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแรกในการกระตุ้นด้วยแสงคล้ายกับสารกึ่งตัวนำแต่แตกต่างกันที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่สองเกิดขึ้นเนื่องจากผลของโครงสร้างลิแกนด์ที่เชื่อมกับกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมในโมเลกุล จากรูปที่ 4.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ UIO-66(Zr) ประกอบด้วยช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแบ่งออกเป็น 2 ช่วง โดยความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทั้งสองสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้น (First Excitation energy, ΔE_{exc}) และพลังงานถ่ายโอนประจุ (Energy barrier) กล่าวคือ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแรกเป็นผลต่างระหว่างแถบเวเลนซ์ (Valence band) หรือ HOMO (Highest occupied molecular orbital) ที่ 0 eV และแถบตัวนำ (Conduction band) หรือ LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) โดยกำหนดให้ระดับพลังงานมีการหักลบกับระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ในการวิเคราะห์โดย DFT calculation จะเห็นได้ว่าผลต่างระหว่างช่องว่างแถบพลังงานแรกมีค่าเท่ากับ 3.2 eV และแถบพลังงานที่สองหรือพลังงานในการถ่ายโอนประจุมีค่าเท่ากับ 1.5 eV ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานแรกสามารถบ่งบอกถึงพลังงานกระตุ้นด้วยแสงของ UIO-66(Zr)

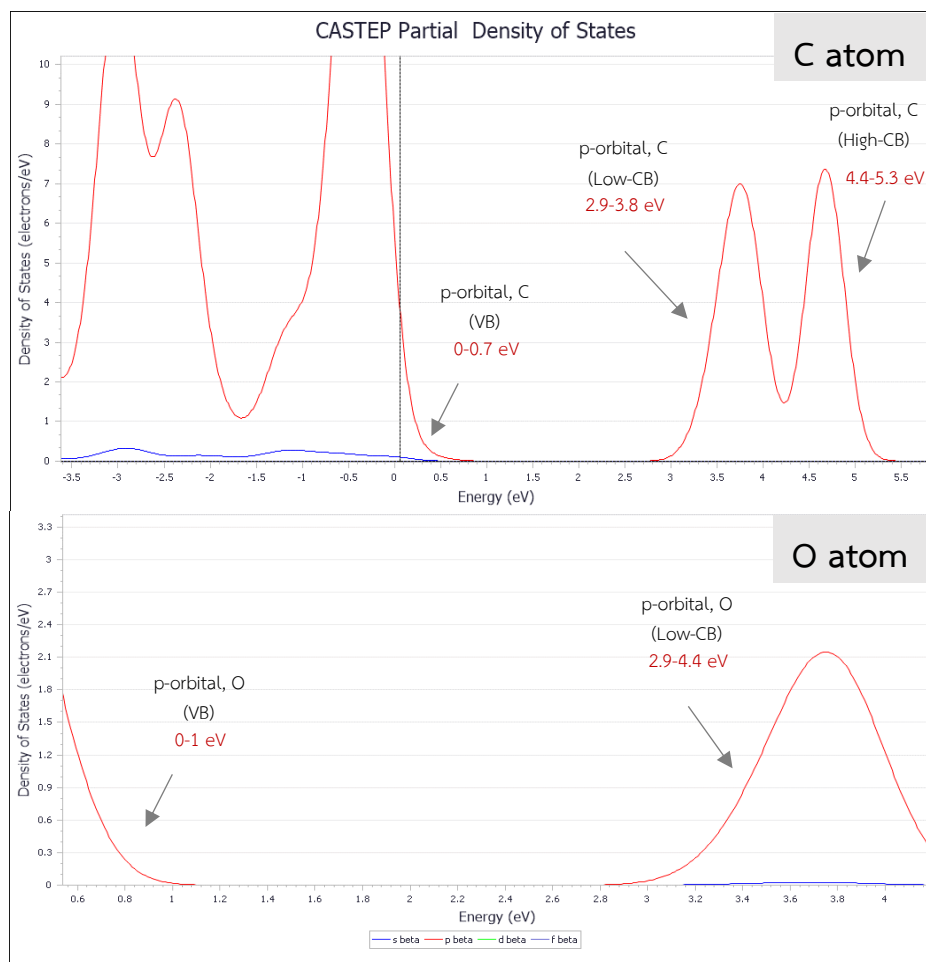
เป็นพลังงานต่ำสุดเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปที่แถบตัวนำและเกิดโฮล (Hole , h^+) ที่แถบเวเลนซ์ เมื่อคำนวณความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงจากพลังงานกระตุ้นด้วยกฎของพลังค์ (Plank's law) มีค่าประมาณ 387 นาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงสมบัติเชิงแสงของ UIO-66(Zr) ซึ่งดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอุลตราไวโอเลต (Ultraviolet Radiation, UV) จากรูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมและแต่ละอะตอมในโมเลกุล UIO-66(Zr) ซึ่งสามารถบ่งบอกระดับพลังงานของแต่ละออร์บิทัลอะตอมในโครงสร้างของวัสดุที่สามารถบรรจุอิเล็กตรอนได้ จะเห็นได้ว่าระดับพลังงานสูงสุดของแถบตัวนำ (The highest of Conduction band) เป็นผลมาจาก p-orbitals ของอะตอม C และระดับพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำ (The lowest of Conduction band) ส่วนใหญ่ประกอบด้วย p-orbital ของอะตอม C และ O ร่วมกับ d-orbitals ของอะตอม Zr บางส่วน โดยเกิดช่องว่างภายในระหว่างแถบพลังงานต่ำสุดและสูงสุดของแถบตัวนำ ในขณะที่แถบเวเลนซ์ประกอบด้วย p-orbitals ของอะตอม C และ O เป็นหลัก ดังนั้นเมื่อโมเลกุล UIO-66(Zr) ถูกกระตุ้นด้วยแสงด้วยพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น ส่งผลทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (Non-bonding electrons) ของหมู่คาร์บอกซิลที่ลิแกนด์สารอินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่รับแสงและดูดกลืนแสงถูกกระตุ้นไปยังตำแหน่งออร์บิทัลแบบปฏิพันธะ p-orbital ส่วนวงอะโรมาติกของลิแกนด์ (Anti-bonding p-orbital) เป็นหลัก

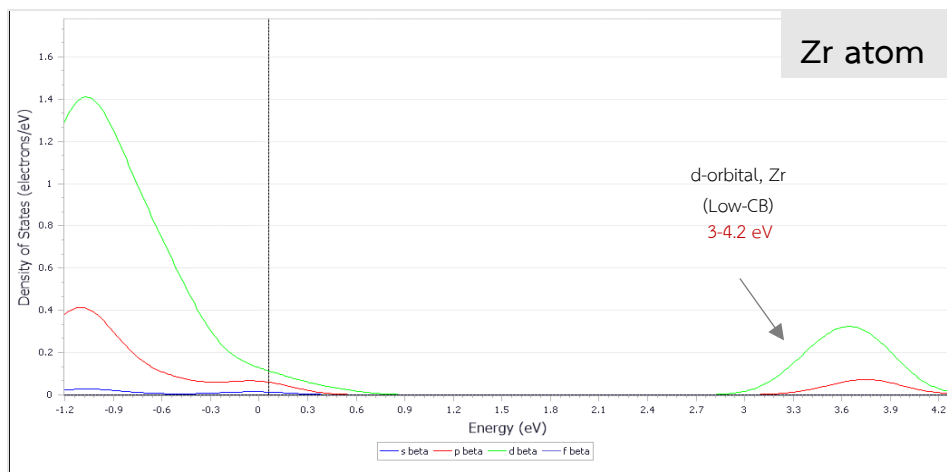


รูปที่ 4.7 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล UIO-66(Zr)



รูปที่ 4.8 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล UIO-66(Zr)





รูปที่ 4.9 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล UIO-66(Zr)

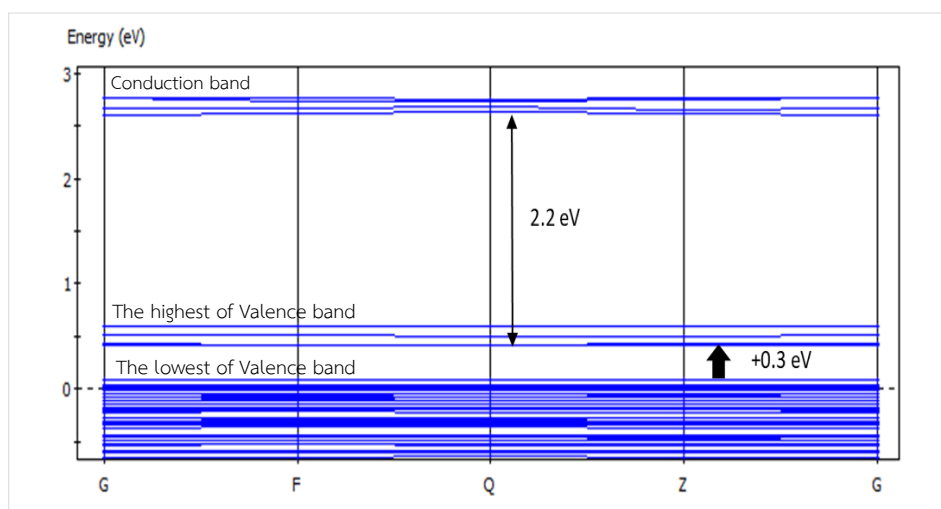
2) NH₂-UIO-66(Zr)

จากการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานเพื่อวิเคราะห์แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงาน หลังจากการปรับปรุงลิแกนด์โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน (Amine functionalized) ในโครงสร้างของวัสดุ โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียม รูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1 จะเห็นว่า การเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนบนลิแกนด์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์ (The highest of Valence band) โดยเกิดระดับพลังงานแทรกเพิ่มขึ้น +0.3 eV เมื่อเทียบกับระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์ของ UIO-66(Zr) รวมถึงการเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่ ลิแกนด์สารอินทรีย์ส่งผลต่อการลดลงของระดับพลังงานของแถบตัวนำและไม่ปรากฏระดับพลังงานสูงสุดของแถบ ตัวนำจึงทำให้ช่องว่างแถบพลังงานที่ลดลงหายไปด้วยเมื่อเทียบกับแถบตัวนำของ UIO-66(Zr)

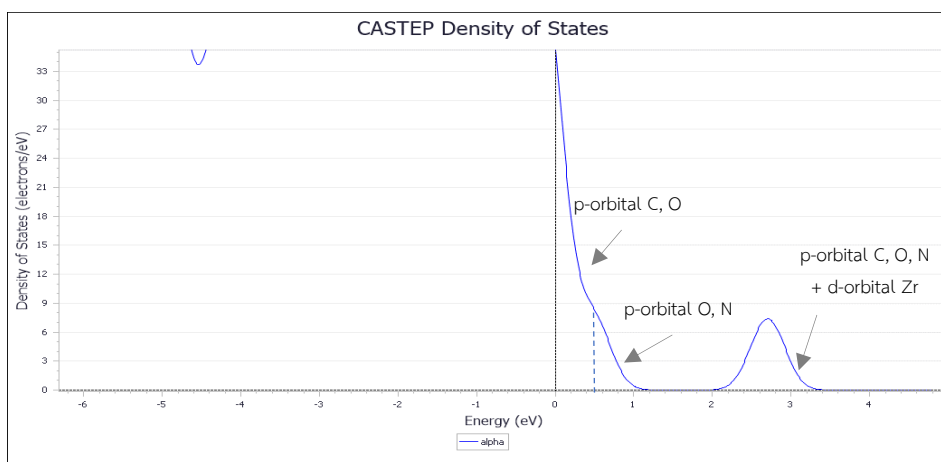
จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมและ แต่ละอะตอมในโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1 โดยระดับพลังงานแทรกที่ระดับ พลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์ดังกล่าวเกิดจากอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (Non-bonding electrons) ที่ตำแหน่ง p-orbitals ของอะตอม N ในหมู่ฟังก์ชันเอมีนประกอบด้วย ซึ่งมีความหนาแน่น ของสถานะพลังงานสูงกว่า p-orbitals ของอะตอม C และ O ในแถบเวเลนซ์ของโมเลกุล UIO-66(Zr) รวมถึง ระดับพลังงานของแถบตัวนำเกิดจากอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งออร์บิทัลแบบปฏิพันธะ p-orbital ของอะตอม C, O, N เป็นหลักและมี d-orbital ของอะตอม Zr บางส่วน จากการวิเคราะห์ความหนาแน่นของสถานะพลังงานพบว่าเมื่อ ปรับปรุงโครงสร้างลิแกนด์ด้วย ATA linker ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน 1 หมู่ ผลของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอม N ในฟังก์ชันเอมีนซึ่งไม่ได้เกิดการสร้างพันธะทำให้เกิดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะซึ่งสูงกว่าระดับ พลังงานของอิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะ (Bonding electrons) เกิดเป็นระดับพลังงานแทรกที่ระดับพลังงานสูงสุด ของแถบเวเลนซ์ รวมถึงส่งผลให้เกิดการลดลงของระดับพลังงานของแถบตัวนำด้วย การเปลี่ยนแปลงของ แถบเวเลนซ์และแถบตัวนำทั้งสองดังกล่าวเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ช่องว่างพลังงานกระตุ้นลดลง นอกจากนี้ผลของ หมู่ฟังก์ชันเอมีนที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับหมู่คาร์บอกซิลของลิแกนด์ 2-อะมิโนเทรฟทาเลต อิเล็กตรอนมีแนวโน้มในการ สร้างพันธะหรือมีอันตรกิริยาระหว่างอะตอม N ของหมู่ฟังก์ชันเอมีนและหมู่คาร์บอกซิลจึงเกิดการสร้างออร์บิทัล

อะตอม O และ C เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ความหนาแน่นสถานะพลังงาน p-orbitals ของอะตอม C และ O ของแถบเวเลนซ์เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยการสร้างออร์บิทัลอะตอมที่แถบเวเลนซ์เพิ่มขึ้นดังกล่าวมาจากออร์บิทัลบางส่วนเดิมที่กระจาย p-orbital ของอะตอม C ที่แถบพลังงานสูงสุดของแถบตัวนำของโมเลกุล UIO-66(Zr) ดังนั้นจึงไม่ปรากฏระดับพลังงานสูงสุดของแถบตัวนำในโครงสร้างแถบพลังงานของ NH₂-UIO-66(Zr)

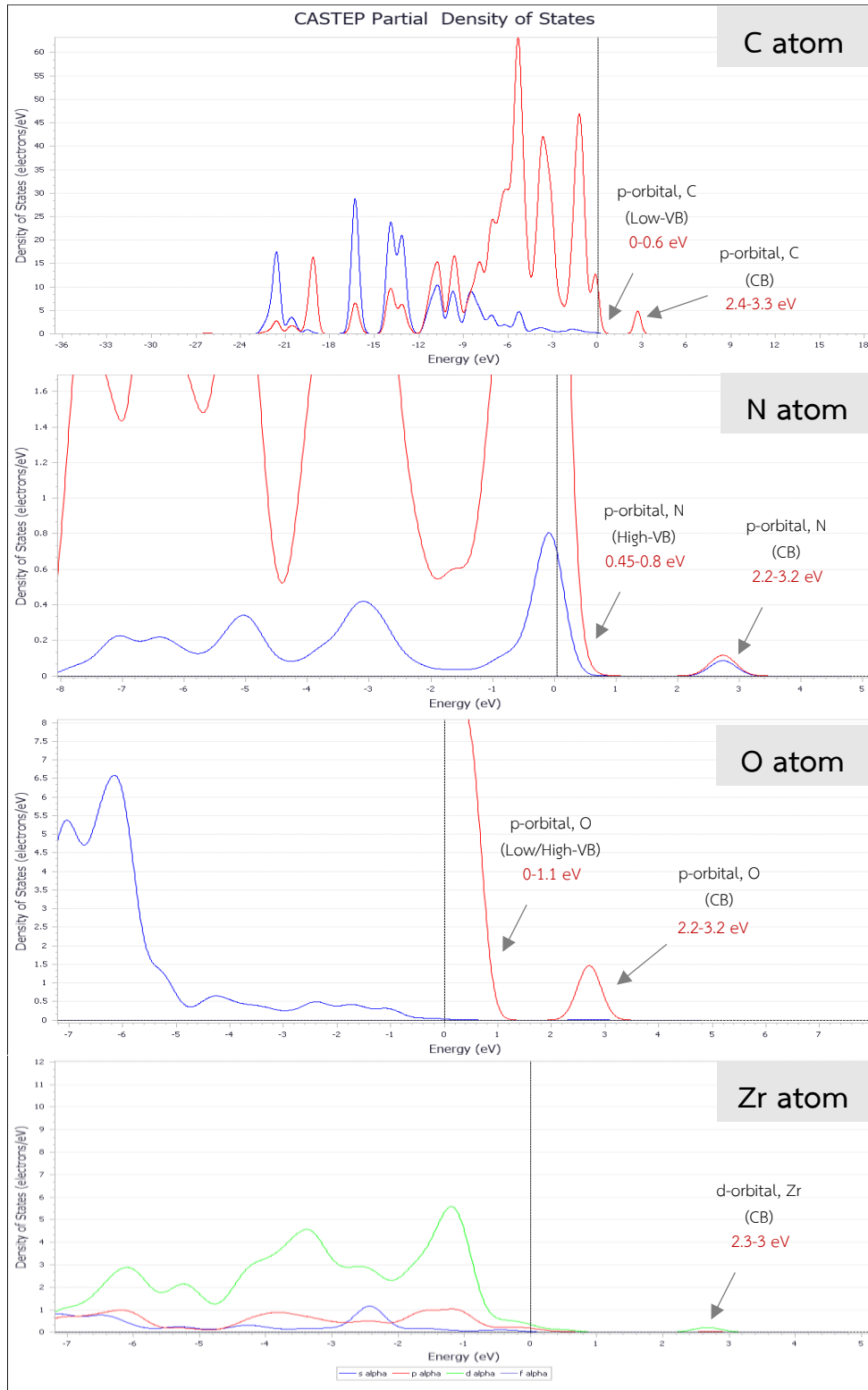
จากการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานในโครงสร้างแถบพลังงานดังกล่าวส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงของ NH₂-UIO-66(Zr) ผลของการเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนในโครงสร้างส่งผลให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงเท่ากับ 2.2 eV ซึ่งมีความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงประมาณ 563 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงโครงสร้างลิแกนด์โดยการเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนในวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมมีผลต่อสมบัติเชิงแสง โดยทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ดูดกลืนเพิ่มขึ้น (Red shift) จึงสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงตามองเห็นได้ (Visible light irradiation)



รูปที่ 4.10 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1

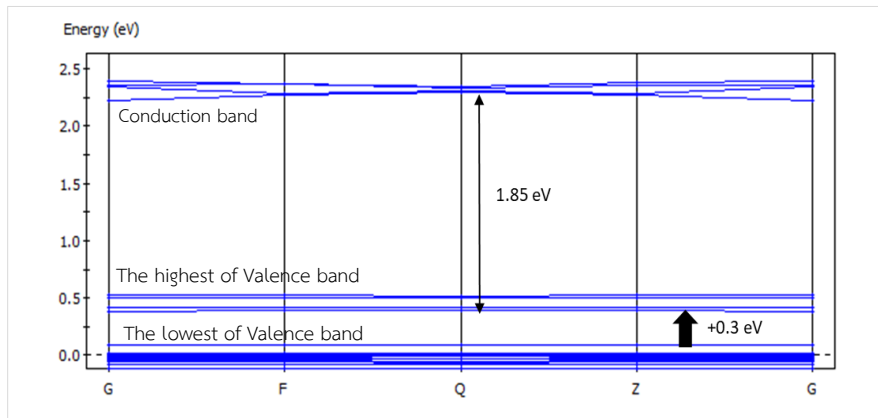


รูปที่ 4.11 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1

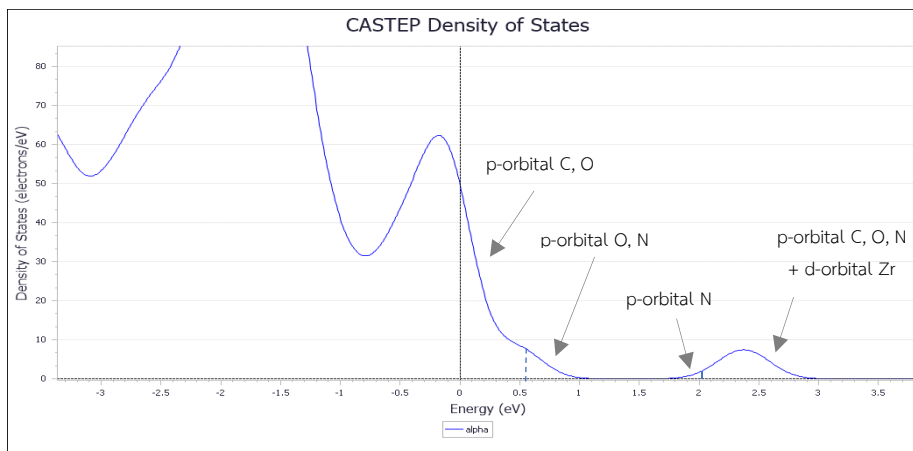


รูปที่ 4.12 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66}(\text{Zr})$ ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1

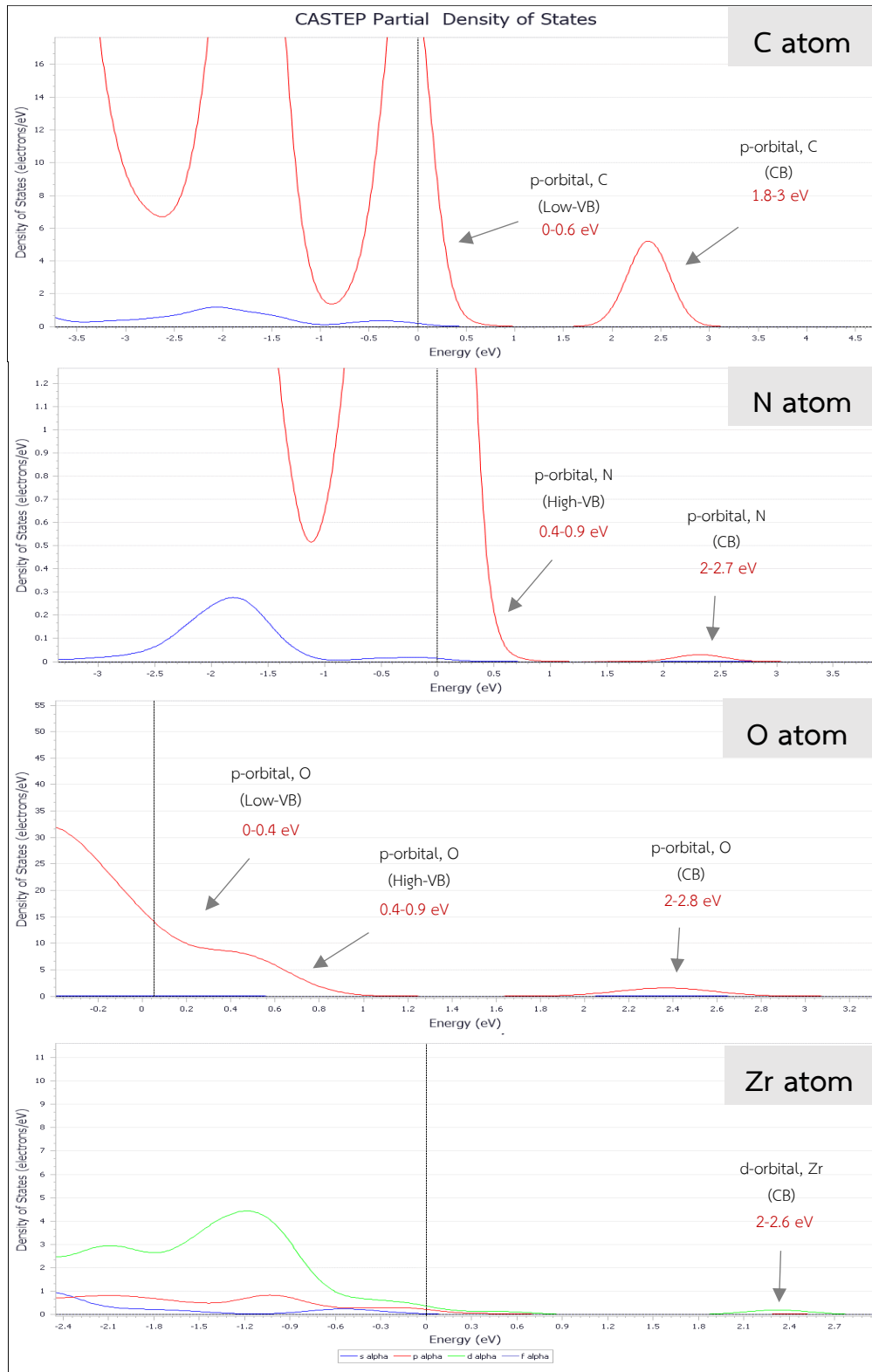
จากรูปที่ 4.13 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ ATA linker มากขึ้น ส่งผลทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงเท่ากับ 1.85 eV และทำให้เกิดการลดลงของระดับพลังงานของแถบตัวนำเมื่อเทียบกับโครงสร้างแถบพลังงานของ $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1 แต่ระดับพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง จากการวิเคราะห์ความหนาแน่นของสถานะพลังงานดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 พบว่าช่วงระดับพลังงานของต่ำสุดของแถบตัวนำเกิดจาก p-orbital ของอะตอม N ซึ่งเพิ่มเข้าไปในโครงสร้างแถบพลังงานของแถบตัวนำเดิมของ $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1 รวมถึงเกิดการลดลงของระดับพลังงานของแถบตัวนำด้วยเช่นกัน จึงส่งผลให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงจากเดิมโดยมีความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงประมาณ 670 นาโนเมตร นอกจากนี้ผลของการเติม ATA linker ทั้งหมดในโมเลกุลเป็นการเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอม N ของหมู่ฟังก์ชันเอมีนและหมู่คาร์บอกซิลโดยมีแนวโน้มในการสร้างออร์บิทัลโมเลกุลบริเวณตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันเอมีนและหมู่คาร์บอกซิลแสดงได้จากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ p-orbital ของอะตอม O และ C ที่แถบเวเลนซ์เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน ATA:BDC เท่ากับ 1:1



รูปที่ 4.13 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด



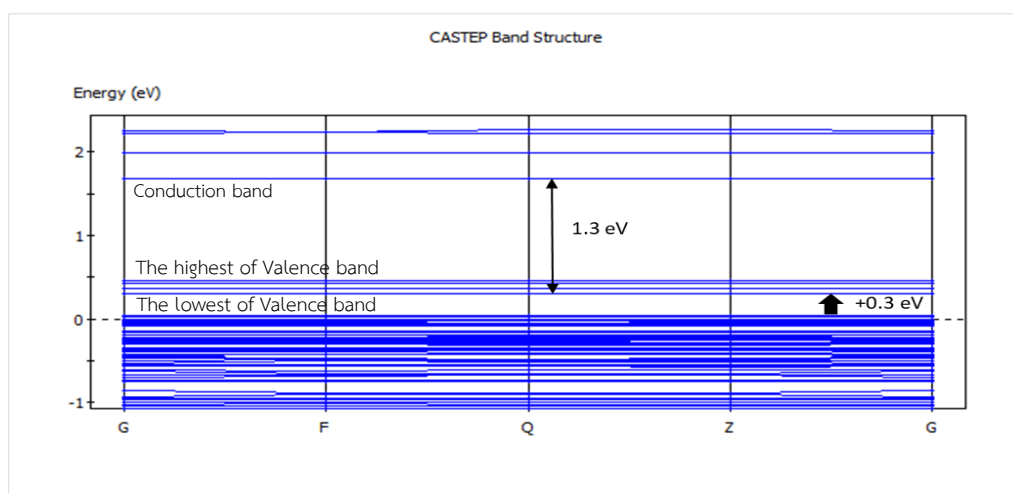
รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด



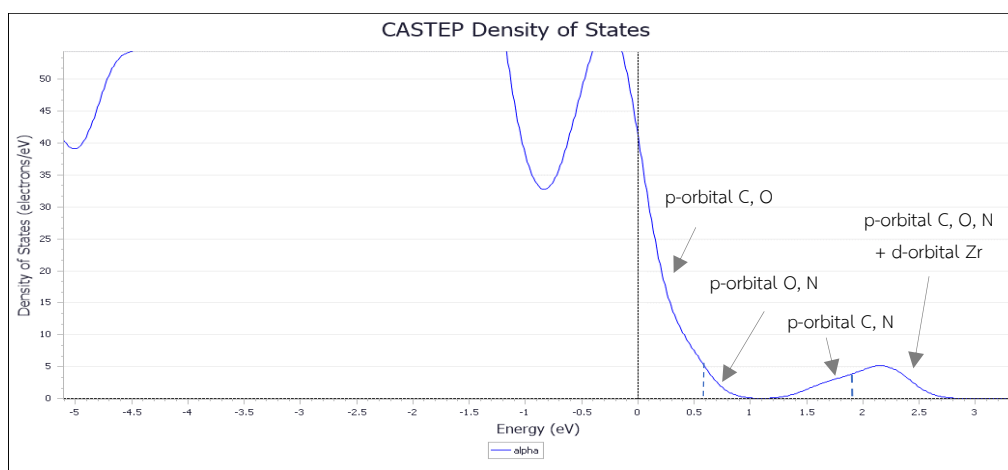
รูปที่ 4.15 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66}(\text{Zr})$ โดยประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด

3) 2NH₂-UIO-66(Zr)

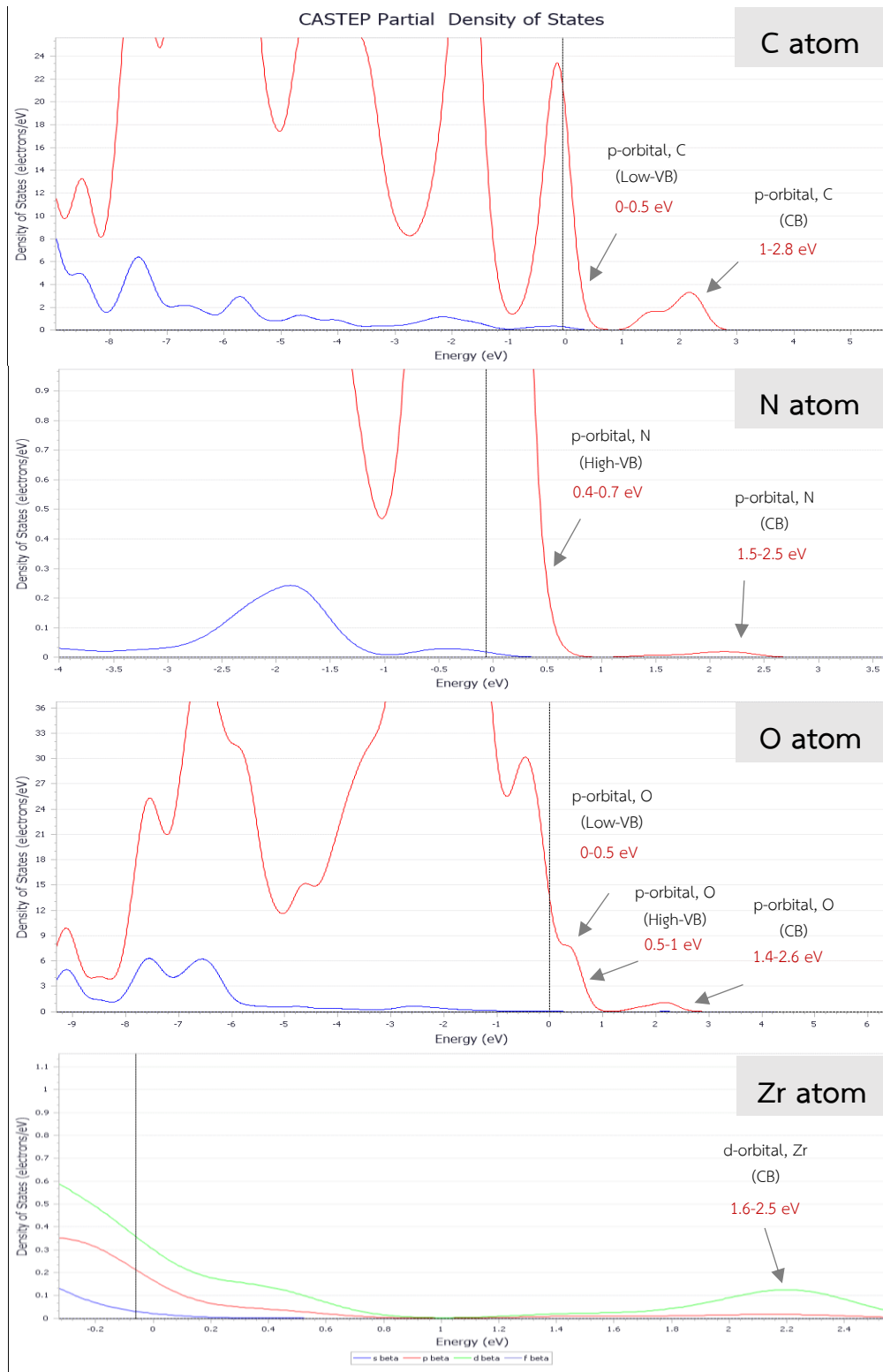
จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงและความสามารถในการดูดกลืนแสงของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมโดยการปรับปรุงโครงสร้างลิแกนด์ด้วย 2,5-ไดอะมิโนเทเรฟทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) จากรูปที่ 4.16 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแถบพลังงานของ NH₂-UIO-66(Zr) ที่ประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด ผลของการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน 2 หมู่ในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานสูงสุดของแถบตัวนำแต่ระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเกิดลดลงของระดับพลังงานของแถบตัวนำและส่งผลทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงเท่ากับ 1.3 eV



รูปที่ 4.16 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3



รูปที่ 4.17 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3



รูปที่ 4.18 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมไนโมเลกุล $2\text{NH}_2\text{-UIO-66}(\text{Zr})$ ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3

จากการวิเคราะห์ความหนาแน่นของสถานะพลังงานดังรูปที่ 4.17 และ 4.18 พบว่าระดับพลังงานต่ำสุดและสูงสุดของแถบเวเลนซ์ประกอบด้วยออร์บิทัลอะตอมชนิดเดียวกันและมีความหนาแน่นของสถานะพลังงานระดับเดียวกันเมื่อเทียบกับแถบเวเลนซ์ของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่ประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมด ในขณะที่ผลจากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีน 2 หมู่ในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลอะตอมของแถบตัวนำ โดยเกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม C และ N ที่ช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำเพิ่มเติมเข้ามาจากโครงสร้างของแถบตัวนำเดิมของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่ประกอบด้วย ATA linker ทั้งหมดที่ประกอบด้วยออร์บิทัลแบบปฏิพันธะ p-orbital ของอะตอม C, O, N เป็นหลักและมี d-orbital ของอะตอม Zr บางส่วน จะเห็นได้ว่าผลของการสร้างออร์บิทัลอะตอม C และ N เพิ่มเติมที่ช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลง

จากการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานในโครงสร้างแถบพลังงานดังกล่าว การปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมด้วยลิแกนด์ 2,5-ไดอะมิโนเทเรฟทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน 2 หมู่ในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงและความสามารถในการดูดกลืนแสงจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแถบพลังงานของแถบตัวนำเป็นหลักทำให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลงเท่ากับ 1.3 eV ซึ่งใช้แสงที่มีพลังงานกระตุ้นน้อยลงอยู่ในช่วงแสงอินฟราเรด (Infrared Radiation, IR) มีความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงประมาณ 953 นาโนเมตร

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electronics properties and Electrons transfer ability)

สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมสามารถวิเคราะห์ได้จากการสร้างออร์บิทัลอะตอมแต่ละชนิดในโครงสร้างแถบพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำเพื่ออธิบายแนวโน้มการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสง จากการปรับปรุงโครงสร้างวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ทั้งในกรณีของลิแกนด์ชนิด 2-อะมิโนเทเรฟทาเลต (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรฟทาเลต (2,5-diaminoterephthalate, DTA) ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน 1 และ 2 หมู่ ตามลำดับ โดยภาพรวมแล้วมีผลทำให้เกิดการสร้างแถบพลังงานแทรกที่แถบเวเลนซ์และแถบตัวนำเพิ่มเติมจากโมเลกุล UIO-66(Zr) กล่าวคือในกรณีของการปรับปรุงโครงสร้างด้วย ATA linker ทำให้เกิดการสร้างแถบพลังงานแทรกที่ช่วงพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์ซึ่งมาจากออร์บิทัลอะตอม p-orbital ของอะตอม O และ N เป็นหลัก ขณะเดียวกันในกรณีของการปรับปรุงโครงสร้างด้วย DTA linker ทำให้เกิดการสร้างแถบพลังงานแทรกที่ช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำซึ่งมาจากออร์บิทัลอะตอม p-orbital ของอะตอม C และ N เป็นหลัก ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับถ่ายโอนอิเล็กตรอนของโมเลกุล UIO-66(Zr) เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้วอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ซึ่งมีการสร้างออร์บิทัลอะตอม

C และ O เป็นหลักของแถบเวเลนซ์จึงทำหน้าที่รับแสงและดูดกลืนแสง อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำที่ส่วนวงอะโรมาติกของลิแกนด์เป็นหลักร่วมกับ d-orbital ของอะตอม Zr บางส่วน ขณะเดียวกันเมื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันเอมีนไปยังแถบตัวนำที่ส่วนวงอะโรมาติกของลิแกนด์เช่นเดียวกันกับ UIO-66(Zr) แต่การสร้างออร์บิทัลอะตอมของทุกอะตอมในแถบตัวนำลดลงอย่างมีนัยสำคัญโดยเฉพาะ d-orbital ของอะตอม Zr ซึ่งเห็นได้จากการลดลงของความหนาแน่นของสถานะพลังงานของแถบตัวนำเมื่อเทียบกับโมเลกุล UIO-66(Zr) จึงมีแนวโน้มในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเรเนียมลดลงด้วย ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ไม่ส่งผลต่อการเพิ่มสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเรเนียม ในทางกลับกันอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มในการถ่ายโอนและกระจายอยู่บนโครงสร้างของลิแกนด์เป็นหลัก (Ligand to ligand charge transfer, LLCT)

4.1.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับและรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ (Adsorption and Photoreduction of CO₂)

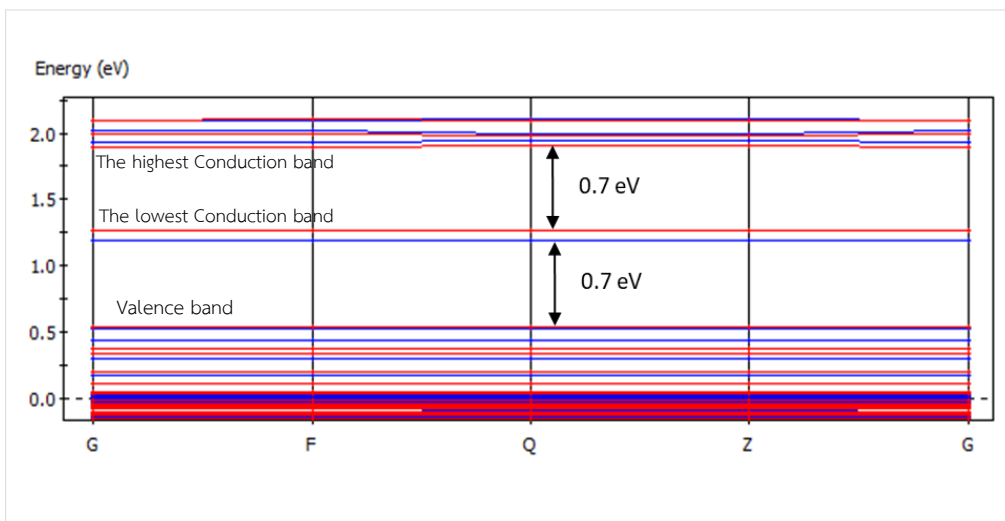
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ในวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเรเนียมเป็นปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยหลายขั้นตอน เช่น การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ การดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระตุ้นและถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังตำแหน่งกลุ่มโลหะเซอร์โคเรเนียม และเกิดการรีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งความสามารถในการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้จากสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการปรับปรุงโครงสร้างวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเรเนียมโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์พบว่ามีส่วนช่วยในการพัฒนาสมบัติเชิงแสงหรือเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลเป็นหลักซึ่งทำให้ใช้พลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนน้อยลง ขณะเดียวกันความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังตำแหน่งของกลุ่มโลหะเซอร์โคเรเนียมลดลงหลังจากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่โครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์ จึงมีแนวโน้มในการเกิดรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ตำแหน่งกลุ่มโลหะเซอร์โคเรเนียมลดลงด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามการที่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มในการถ่ายโอนและกระจายอยู่บนโครงสร้างของลิแกนด์เป็นหลักในตำแหน่งใกล้เคียงกับส่วนวงอะโรมาติกและหมู่ฟังก์ชันเอมีนซึ่งมีความสามารถจับคาร์บอนไดออกไซด์ จึงมีแนวโน้มในการเพิ่มความสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ตำแหน่งลิแกนด์ได้ดี

4.2 ผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) ในโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเรเนียมต่อสมบัติการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์

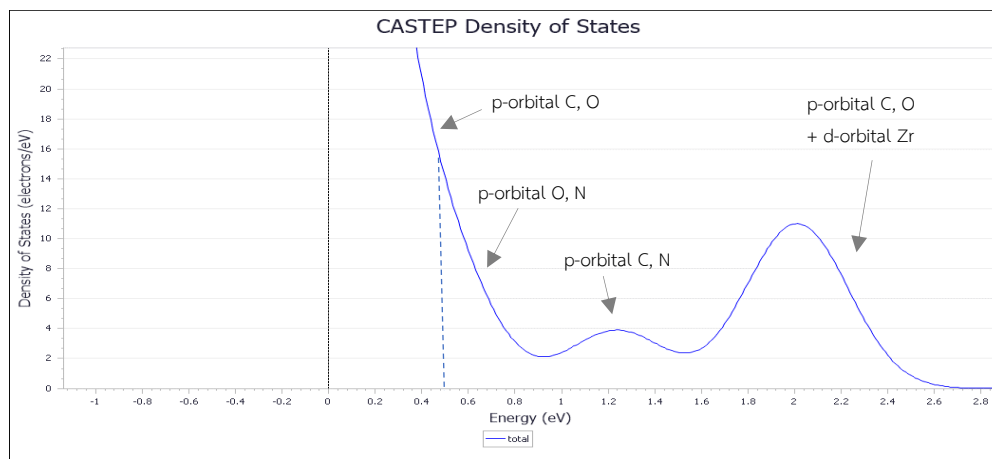
4.2.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงและความสามารถในการดูดกลืนแสง (Optical properties and light absorption)

การปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเรเนียมให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในรูปแบบของการขาดหายไปของลิแกนด์สารอินทรีย์ (Missing linker) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

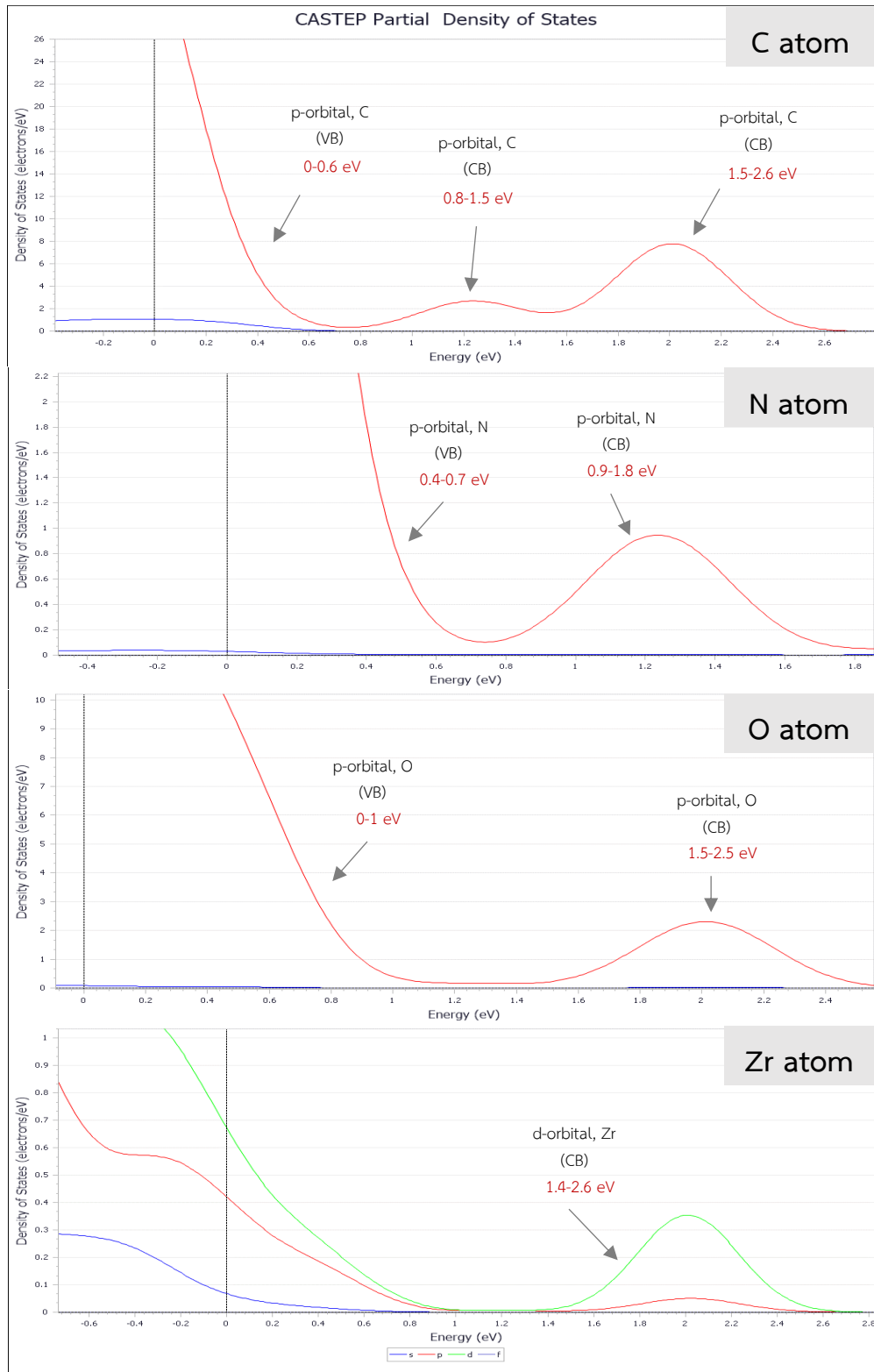
แถบพลังงานของโมเลกุลนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงความสามารถในการดูดกลืนแสง จากรูปที่ 4.19 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดการขาดหายไปของ ATA linker 1 แขนในโครงสร้างรูปแบบ Cluster structure เมื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสร้างแถบพลังงานพบว่าการเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในโครงสร้างส่งผลทำให้เกิดระดับพลังงานแทรกที่ช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำจึงทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงเท่ากับ 0.7 eV และยังทำให้เกิดช่องว่างพลังงานระหว่างระดับพลังงานต่ำสุดและสูงสุดของแถบตัวนำเท่ากับ 0.7 eV เพิ่มเติมมาจากโครงสร้างแถบพลังงานของ 2NH₂-UIO-66(Zr) เดิมที่ไม่เกิดความไม่สมบูรณ์ในโมเลกุล



รูปที่ 4.19 โครงสร้างแถบพลังงานของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก



รูปที่ 4.20 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) โดยรวมของโมเลกุล 2NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก



รูปที่ 4.21 ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน (Density of state) ของอะตอมในโมเลกุล $2\text{NH}_2\text{-UIO-66}(\text{Zr})$ ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก

จากรูปที่ 4.20 และ 4.21 แสดงความหนาแน่นของสถานะพลังงานโดยรวมและแต่ละอะตอมในโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 โดยเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก โดยระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์เกิดจาก p-orbitals ของอะตอม C, O และ N เป็นหลักซึ่งเกิดจากออร์บิทัลที่ใช้สร้างพันธะของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลกร่วมกับออร์บิทัลที่ไม่สร้างพันธะของหมู่ฟังก์ชันเอมีน โดยชนิดออร์บิทัลอะตอมของแถบเวเลนซ์ดังกล่าวมีลักษณะเดียวกันกับกรณีที่ไม่เกิดความไม่สมบูรณ์ ขณะเดียวกันระดับพลังงานแทรกที่ช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำประกอบด้วย p-orbital ของอะตอม C และ N โดยผลของการเกิดความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างทำให้ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของ p-orbital ของอะตอม C และ N เพิ่มขึ้นชัดเจนจนเกิดเป็นลักษณะของกับดักสถานะพลังงาน (Trap state) ระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำจึงทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงเหลือเท่ากับ 0.7 eV และช่องว่างระหว่างกับดักสถานะพลังงานกับแถบตัวนำมีค่าเท่ากับ 0.7 eV นอกจากนี้ระดับพลังงานสูงสุดของแถบตัวนำเกิดจากออร์บิทัลที่ตำแหน่งออร์บิทัลแบบปฏิบัติพันธะ p-orbital ของอะตอม C, O และ d-orbital ของอะตอม Zr ซึ่งจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของสถานะ d-orbital ของอะตอม Zr เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่เกิดความไม่สมบูรณ์

จากการปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในรูปแบบของการขาดหายไปของลิแกนด์สารอินทรีย์ จะเห็นได้ว่ามีผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอมเพิ่มขึ้นที่แถบตัวนำ ดังนั้นเมื่อเกิดความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 จากเดิมที่มีผลให้เกิด p-orbital ของอะตอม C และ N ที่ช่วงระดับพลังงานต่ำสุดของแถบตัวนำเมื่อเกิดการขาดหายไปของลิแกนด์สารอินทรีย์ทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม p-orbital ของอะตอม C และ N เพิ่มขึ้นจนเป็นลักษณะของกับดักสถานะพลังงาน จึงมีส่วนช่วยทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ความยาวคลื่นมากขึ้นในทางอ้อม แต่อย่างไรก็ตามผลของความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างมีผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของ Zr เพิ่มขึ้นซึ่งมีผลต่อสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์เป็นหลักในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เชิงแสง

4.2.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electronics properties and Electrons transfer ability)

จากการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกมีผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของ Zr เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นจากความหนาแน่นของสถานะ d-orbital ของอะตอม Zr ที่เพิ่มขึ้นเช่นกันเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก ดังนั้นเมื่อพิจารณาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของโมเลกุล $\text{NH}_2\text{-UIO-66(Zr)}$ ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้วจากเดิมหากโมเลกุลไม่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากตำแหน่งที่ทำหน้าที่รับแสงและดูดกลืนแสง เช่น หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลหรือเอมีนในโครงสร้างของ ลิแกนด์สารอินทรีย์ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอมเป็นองค์ประกอบหลักของแถบเวเลนซ์ ไปยังแถบตัวนำที่ตำแหน่งของวงอะโรมาติกบนโครงสร้างของลิแกนด์เนื่องจากการสร้างออร์บิทัลอะตอม p-orbital ของอะตอม C เป็นหลักที่แถบตัวนำโดยมีการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของอะตอม Zr น้อยกว่าที่แถบตัวนำจากการที่มีสัดส่วนของความหนาแน่นสถานะพลังงานน้อยกว่า p-orbital ของอะตอม C ดังนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มในการถ่ายโอนและกระจายตัวอยู่ภายในโครงสร้างของลิแกนด์สารอินทรีย์มากกว่าการถ่ายโอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียม (Ligand to ligand charge

transfer, LLCT) ในทางกลับกันเมื่อเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก ส่งผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของอะตอม Zr ที่แถบตัวนำเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นสถานะพลังงาน d-orbital ของอะตอม Zr ดังนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจึงมีแนวโน้มในการถ่ายโอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมมากขึ้นเช่นกัน ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกจึงมีส่วนช่วยในการเพิ่มความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลในรูปแบบของลิแกนด์ไปยังกลุ่มโลหะ (Ligand to metal charge transfer, LMCT)

4.2.3 การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับและรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ (Adsorption and Photoreduction of CO₂)

การปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในรูปแบบของการขาดหายไปของลิแกนด์สารอินทรีย์ เมื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติเชิงแสงเพื่ออธิบายกลไกการเกิดรีดักชันเชิงแสงและการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกมีส่วนช่วยในการพัฒนาสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์หรือเพิ่มความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียม จึงกระตุ้นให้กลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่ว่องไว สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี จึงมีแนวโน้มในการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึก แต่อย่างไรก็ตามกลไกในการดูดกลืนแสงและสร้างอิเล็กตรอนกระตุ้นถือเป็นหนึ่งขั้นตอนในการเกิดรีดักชันเชิงแสง เมื่อพิจารณาโมเลกุล NH₂-UIO-66(Zr) ที่อัตราส่วน DTA:ATA เท่ากับ 1:3 การเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกไม่ได้มีส่วนช่วยในการเพิ่มสมบัติเชิงแสงเพื่อดูดกลืนช่วงแสงวิสิเบิลโดยตรงเพียงแต่สามารถช่วยให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอมในสถานะกระตุ้นที่มีพลังงานต่ำหรือมีความเสถียรในโครงสร้างโมเลกุลให้มากขึ้นจากเดิมจึงส่งผลกระทบทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลงและสามารถใช้ช่วงแสงที่มีพลังงานต่ำลงในการเกิดรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาแบบจำลองโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมและปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุเพื่อพัฒนาสมบัติการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT calculation) โดยศึกษาผลของการปรับปรุงลิแกนด์อนุพันธ์ของกรดเทเรพทาลิก (Terephthalic acid) 2 ชนิด ได้แก่ 2-อะมิโนเทเรพทาลิก (2-Aminoterephthalate, ATA) และ 2,5-ไดอะมิโนเทเรพทาลิก (2,5-diaminoterephthalate, DTA) รวมถึงผลของความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Defect Structure) จากผลการจำลองการปรับปรุงโครงสร้างของลิแกนด์ด้วยการเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีน 1 หมู่และ 2 หมู่ที่โครงสร้างของลิแกนด์เทเรพทาลิกทำให้เกิดการสร้างแถบพลังงานแทรกที่โครงสร้างแถบพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำ ส่งผลทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกระตุ้นลดลงจึงมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงแสงทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ดูดกลืนเพิ่มขึ้น (Red shift) จึงเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนรังสีในช่วงตามองเห็นได้ (Visible light irradiation) นอกจากนี้การเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีนด้วยอนุพันธ์ของกรดเทเรพทาลิกทั้งสองชนิดส่งผลทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมีแนวโน้มในการถ่ายโอนและกระจายอยู่บนโครงสร้างของลิแกนด์เป็นหลัก (Ligand to ligand charge transfer, LLCT) จึงมีแนวโน้มในการเพิ่มความสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ตำแหน่งลิแกนด์สารอินทรีย์

จากการปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในรูปแบบของการขาดหายไปของลิแกนด์สารอินทรีย์ (Missing linker) มีผลทำให้เกิดการสร้างออร์บิทัลอะตอม d-orbital ของ Zr เพิ่มขึ้นที่แถบตัวนำในโครงสร้างแถบพลังงานและมีแนวโน้มในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังกลุ่มโลหะเซอร์โคเนียม จึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์โดยเพิ่มความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลในรูปแบบของลิแกนด์ไปยังกลุ่มโลหะ (Ligand to metal charge transfer, LMCT) และเป็นการกระตุ้นให้กลุ่มโลหะเซอร์โคเนียมทำหน้าที่เป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่ว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี จึงมีแนวโน้มในการเพิ่มการดูดซับและเร่งปฏิกิริยารีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการจำลองอันตรกิริยาระหว่างวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ฐานเซอร์โคเนียมและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มเติมเพื่อยืนยันความถูกต้องของข้อมูลที่ได้จากการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น
2. ควรมีการทำการทดลองจริงควบคู่กับการจำลองโครงสร้างโมเลกุลเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการเกิดรีดักชันเชิงแสงของคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างน่าเชื่อถือมากขึ้น

ภาคผนวก

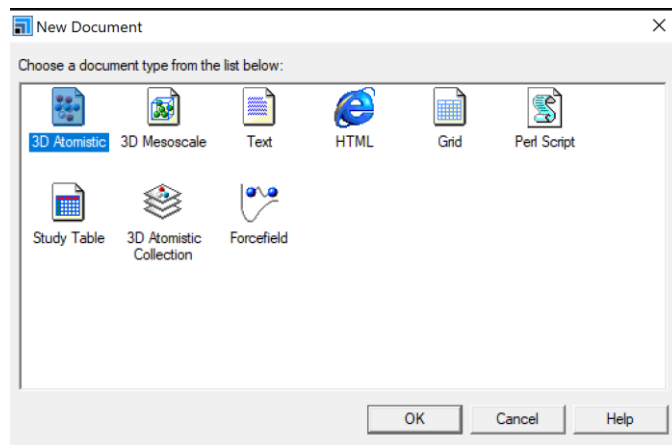
ก. ขั้นตอนการสร้างแบบจำลองโมเลกุล

ก.1 การสืบค้นโครงสร้างแบบจำลองโมเลกุล

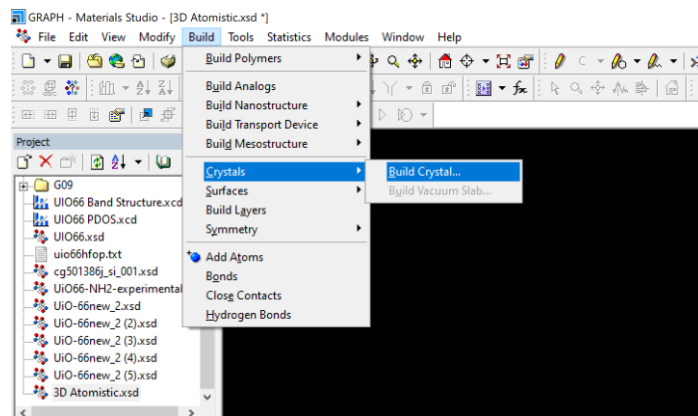
ข้อมูลที่เป็นในการสร้างแบบจำลองโมเลกุล คือ ชนิดและจำนวนโมเลกุลของอะตอม ยกตัวอย่างเช่น สูตรโครงสร้างแบบ Empirical ของโมเลกุลที่สนใจของ UiO-66 = $C_{48}H_{28}O_{32}Zr_6$ เป็นการตรวจสอบเบื้องต้นว่า จะต้องใช้โมเลกุลจำนวนกี่ชนิดในการทำการจำลองโมเลกุล

ก.2 การจัดเตรียมโครงสร้างโมเลกุล

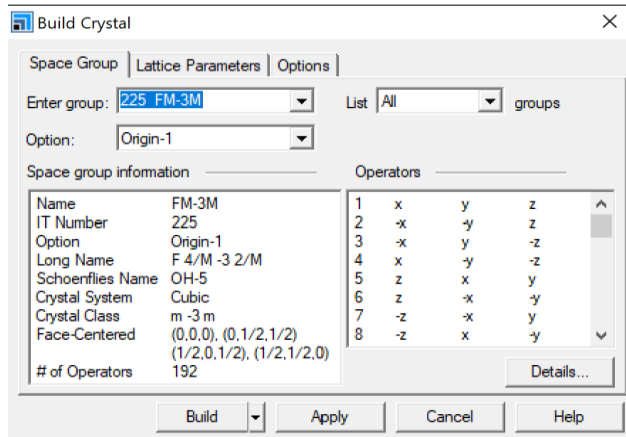
ทั้งสองส่วนของงานวิจัยสามารถจัดเตรียมได้จากโปรแกรม Material Studio โดยการกำหนดค่า Lattice Parameters และ Add Atom หรือ ทำการ Import File จาก Open Source Database ต่าง ๆ



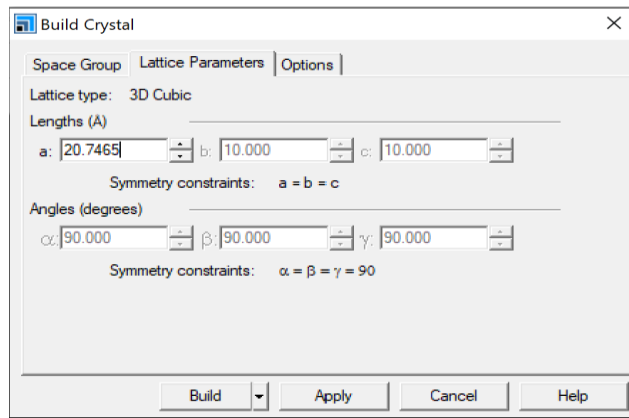
รูปที่ ก.1 การเลือกสร้างแบบจำลอง 3 มิติ



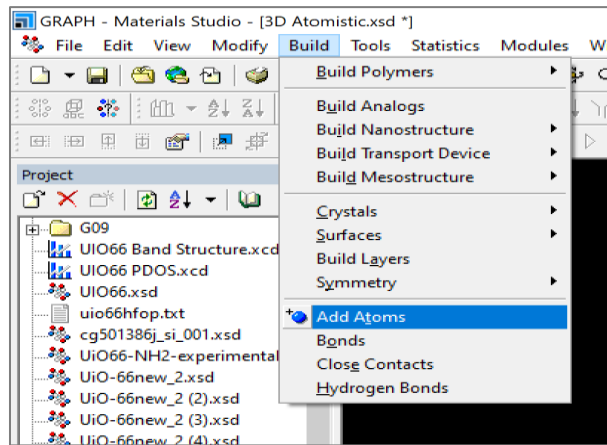
รูปที่ ก.2 ตัวอย่างคำสั่งการเลือกสร้าง Unit cell



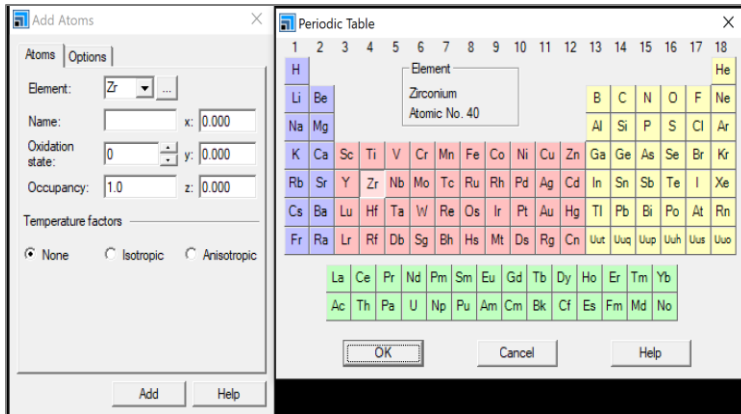
รูปที่ ก.3 การเลือกกำหนด Space Group



รูปที่ ก.4 การเลือกกำหนด Lattice Parameters



รูปที่ ก.5 การเลือกสร้าง Atom

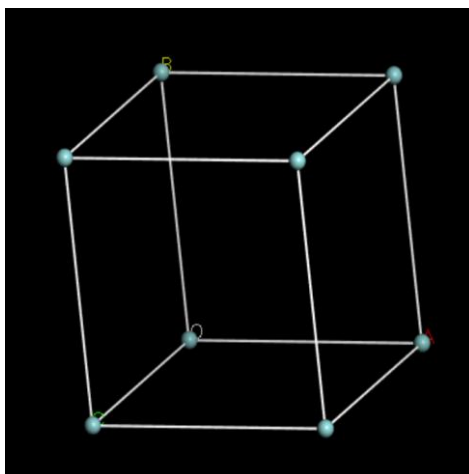


รูปที่ ก.6 การเลือกกำหนด Elements

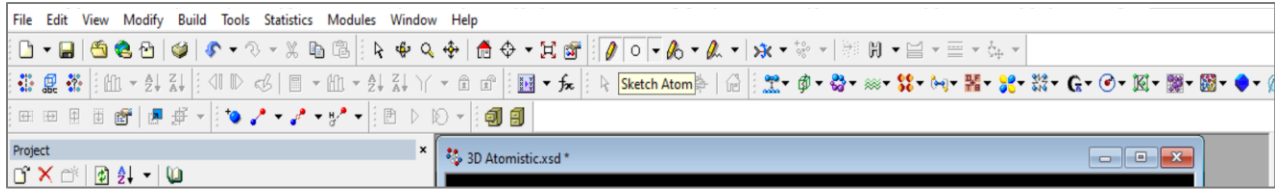
จากรูปที่ ก.6 จะเห็นว่าในส่วนของเมนู Add Atoms จะมีให้ระบุตำแหน่งของอะตอมแบบ Cartesian Coordination ซึ่งสามารถระบุตัวอะตอมตามตำแหน่งโมเลกุลที่เราสนใจได้ซึ่งในส่วนนี้จะมีความซับซ้อนเนื่องจากโมเลกุลที่จำลองในครั้งนี้มีขนาดค่อนข้างใหญ่จึงทำให้ระบุตำแหน่งของแต่ละอะตอมค่อนข้างยากจึงมี 2 แนวทางในการจำลอง

ก.2.1 วาดแบบจำลองโดยยึดตามแบบจำลองอ้างอิงของการทดลอง

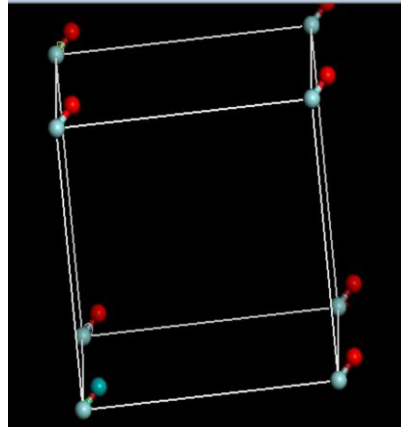
ในการทดลองจริงในส่วนการวิเคราะห์โมเลกุลจะมีการถ่ายตัวโมเลกุลด้วยเทคนิคการถ่ายภาพโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) อยู่ซึ่งสามารถทำให้ทราบโครงสร้างของแบบจำลองได้จะนั้นจะนำแบบจำลองส่วนนี้มาวาดลงในโปรแกรม Material Studio โดยตรง ดังนี้



รูปที่ ก.7 กำหนดตำแหน่งของ Zr

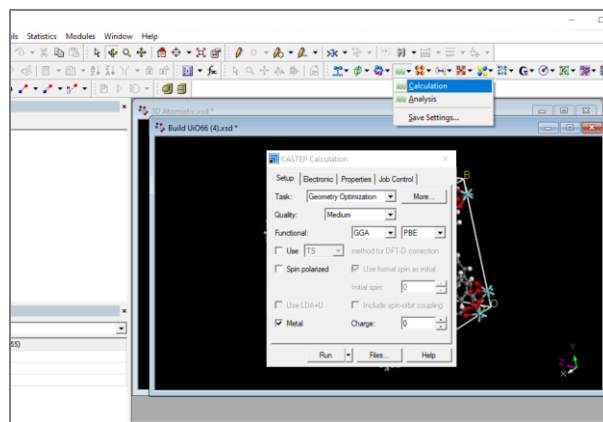


รูปที่ ก.8 การเลือก Sketch Atom ในการวาดโมเลกุล

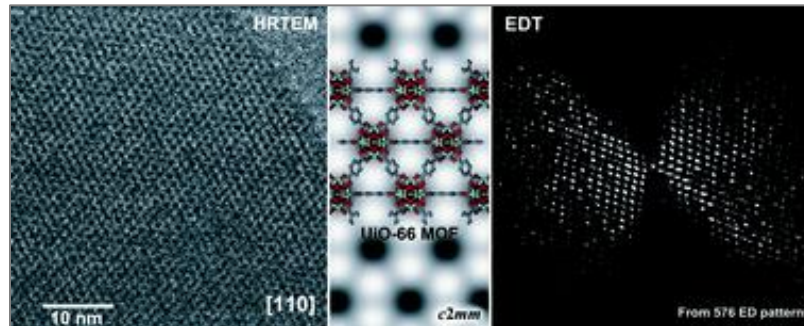


รูปที่ ก.9 การวาดอะตอม O ลงแบบจำลอง

จากรูปที่ ก.8 สัญลักษณ์รูปดินสอด้านขวามือจะเป็นอะตอมที่จะเลือกวาดบนแบบจำลองในรูปที่ ก.8 เป็นอะตอมของออกซิเจน จากรูปที่ ก.9 จะเห็นว่า มีอะตอม O เพิ่มขึ้นมาซึ่งในส่วนนี้จะทำการกำหนดมุมและระยะห่างระหว่างสองอะตอมได้อิสระ แต่ก็ยังมีข้อสังเกตว่าการที่วาดด้วยตนเองอาจจะไม่แม่นยำตามโครงสร้างโมเลกุลจริงเพราะฉะนั้นในขั้นตอนสุดท้ายหลังจากวาดโมเลกุลจนครบแล้ว ต้องทำการใช้การคำนวณโครงสร้างโมเลกุลใน Task : Geometry Optimization เพื่อให้ตัว Module : CASTEP คำนวณแบบจำลองที่มีความเสถียร (พลังงานต่ำที่สุด) ก่อนที่จะนำไปใช้จำลองจริง ดังรูปที่ ก.10



รูปที่ ก.10 การใช้ Module : CASTEP ในการคำนวณแบบจำลองที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้งาน



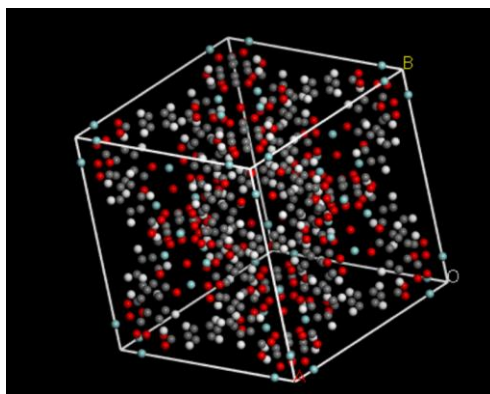
รูปที่ ก.11 รูปการใช้เทคนิค TEM ในการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล UiO-66^[18]

ก.2.2 การจำลองโมเลกุลตามตำแหน่ง Coordination โดยอ้างอิงจากงานทดลองที่ทดลองโดยใช้วิธีการจำลอง(Simulation)

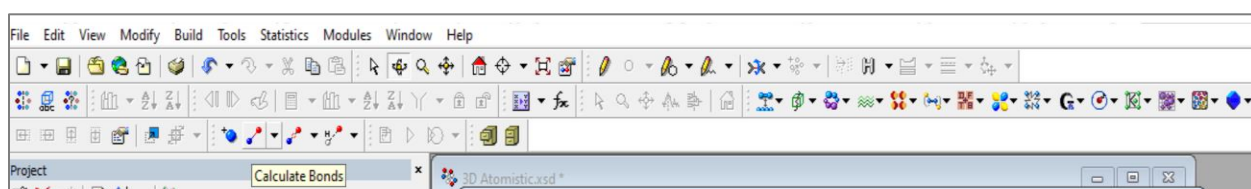
ตารางที่ ก.1 ตารางแสดงตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างโมเลกุล UiO-66 โดยอ้างอิงจาก Supporting Information Table S1.^[19]

Table S1. The VASP optimized structural parameters as well as the experimental data for Zr-UiO-66

Property	PBE-GGA (VASP code) ^a	B3LYP (CRYSTAL code) ^b	Expt. (PXRD) ^c
Materials	UiO-66	UiO-66	UiO-66
Crystal system	<i>Face-Centered Cubic (FCC)</i>	<i>Face-Centered Cubic (FCC)</i>	<i>Face-Centered Cubic (FCC)</i>
Space group	<i>F-43m (216)</i>	<i>F-43m (216)</i>	<i>Fm-3m (225)</i>
Atoms/cell	114	114	110
<i>a</i> (Å)	20.9616	21.0171	20.7551, ^d 20.7004 ^e
Atom type	Atomic positions (x, y, z)		
Zr1 (24f)	0.12003, -1/2, 1/2	0.12035, 0.00000, 0.00000	0.11989, 0., 0.
O1 (96i)	0.17094, -0.59417, 0.50275	0.17072, 0.00262, 0.09458	0.17047, 0., 0.0953
O2 (16e)	0.04993, -0.04993, 0.04993	0.04941, -0.04941, -0.04941	0.0561, -0.0561, -0.0561
O3 (16e)	0.93293, -0.56707, 0.56707	0.06727, -0.06727, 0.06727	
C1 (96i)	0.26748, -0.68559, 0.50682	0.15234, -0.00410, -0.15234	0.1536, 0., -0.1536
C2 (48h)	0.20276, -0.20276, 0.00636	0.20286, 0.00623, 0.20286	0.2050, 0., 0.2050
C3 (48h)	0.00417, -0.15225, 0.15225	0.26743, 0.00659, 0.18567	0.2675, 0., 0.1844
H1 (16e)	0.59381, -0.90619, 0.59381	0.09377, -0.09377, 0.09377	
H2 (96i)	0.63515, -0.28006, 0.50682	0.13555, -0.28000, -0.00649	

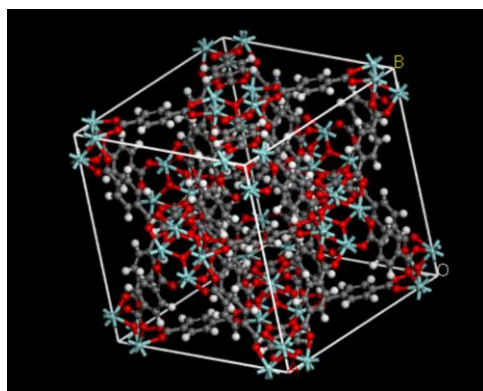


รูปที่ ก.12 แสดงอะตอมภายในโมเลกุล UiO-66



รูปที่ ก.13 การเลือก Calculate Bonds

จากตารางที่ ก.1 จะสามารถนำข้อมูลในส่วนนี้ไปใช้ตอนในรูปที่ ก.6 ซึ่งจะกำหนดตามใน ส่วนค่า x , y และ z จะได้ดังรูปที่ ก.12 และจากรูปที่ ก.12 จะทำการสร้างพันธะระหว่างอะตอมโดยเลือกที่ Calculate Bonds ดังรูปที่ ก.13 โปรแกรมจะทำการคำนวณพันธะที่เป็นไปได้จากนั้นทำเช่นเดียวกับ ก.2.1. รูปที่ ก.10 เพื่อคำนวณโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้งาน



รูปที่ ก.14 รูปแสดงโครงสร้างโมเลกุล UiO-66 หลังใช้ Task: Geometry Optimization

เอกสารอ้างอิง

- [1] International energy agency. Global energy-related CO₂ emissions. 2019 edition.
- [2] Nikokavoura A, Trapalis C. Alternative photocatalyst to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Surface Science* 2017;391:149-174.
- [3] Ma Y. Assembling ultrafine TiO₂ nanoparticles on UiO-66 octahedrons to promote selective photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄ at a low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020;270:118856.
- [4] Strauss I. UiO-66 and UiO-66-NH₂ based sensors: Dielectric and FTIR investigations on the effect of CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020;302:110227.
- [5] Shasha Z., Dunwei W. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Advanced energy materials* 2017;7:1700841.
- [6] Lianjun L., Ying L. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol and Air Quality Research* 2014;14:453-469.
- [7] อภิพงษ์ พุดคำ. การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์. *KKU research journal* 2013;18:161-177.
- [8] Orawee L. Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Al-based and Zr-Based MOFs: Effects of Amino-Functionalization. The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, 2018.
- [9] Qi W., Qiaoyuan G., Abdullah M. A., Ayman N., Shengqian M. Recent advances in MOF-based photocatalysis: Environmental remediation under visible light. *Inorganic chemistry* 2019;7:300.
- [10] Eschrig H. The Fundamentals of Density Functional Theory. Institute for Solid State and Materials Research Dresden and University of Technology Dresden, 1996.
- [11] ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล. ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับการศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2557,22:137-145.
- [12] จิติ บวรรัตน์รักษ์. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุพื้นฐานโดยเทคนิคสภาวะรุนแรง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [13] Angus C., Konstantinos C., Andreas K., Spyridon Z., Camille P. CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV-vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;210:131-140.
- [14] Dengrong S., Yanghe F., Wenjun L., Lin Y., Dengke W., Lin Y., Xianzhi F., Zhaohui L. Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better

Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks. *Chemistry European journal* 2013;19:14279-14285.

- [15] Jayashree E., Elisa A., Bartolomeo C., Jenny V., Francesca B., Sachin C., Greig S., Karl P., Silvia B. CO₂ Adsorption in Amine Functionalized Mixed Ligand Metalorganic Frameworks of UiO-66 topology. *Chemsuschem* 2014;7.
- [16] Arthur V., Kevin H., Pascal V., Veronique S., Kurt L. Missing Linkers: An Alternative Pathway to UiO-66 Electronic Structure Engineering. *Chemistry of materials* 2017;29:3006-3019.
- [17] Sven R., Lelle W., Louis V., Steven V., Guillaume M., Toom V., Michel W., Veronique S. Thermodynamic Insight in the High-Pressure Behavior of UiO-66: Effect of Linker Defects and Linker Expansion. *Chemistry of materials* 2016;28:5721-5732.
- [18] Zhu, Liangkui & Zhang, Daliang & Xue, Ming & Li, Huan & Qiu, Shilun. (2013). Direct observations of the MOF (UiO-66) structure by transmission electron microscopy. *CrystEngComm*. 15. 9356. 10.1039/c3ce41122b
- [19] Wu, Dong & Maurin, Guillaume & Yang, Qingyuan & Serre, Christian & Jobic, Hervé & Zhong, Chongli. (2014). Computational exploration of a Zr-carboxylate based metal–organic framework as a membrane material for CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A*. 2. 10.1039/C3TA13651E.