

การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสำหรับเคมีซูปราโมเลคิวลาร์ และวัสดุนาโน

บรรจบ วันโน*

บทคัดย่อ

เคมีเชิงคำนวณ เป็นวิธีหนึ่งที่สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลได้ มีงานวิจัยในทางเคมีจำนวนมากในปัจจุบันที่ใช้ การศึกษาเชิงทฤษฎี บทความนี้ได้นำเสนอการศึกษาโมเลกุลซูปรา และ วัสดุนาโนโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมภายใต้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยได้รายงานสมบัติเชิงโครงสร้าง ออร์บิทัลของโมเลกุล สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ พลังงานก่อกัมมันต์ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลดังกล่าว

คำสำคัญ : ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น, วัสดุนาโน, เคมีซูปราโมเลคิวลาร์

Application of Density Functional Theory for Supramolecular Chemistry and Nanomaterial

Banchob Wann^o*

Abstract

Computational chemistry can be used to describe molecular behavior. A large number of recent chemical researches have been performed by using theoretical study. In this article, investigation of supramolecules and nanomaterials by using the quantum chemistry calculations under the density functional theory has been presented. Structural properties, molecular orbitals, thermodynamics, activation energies and electronic properties of these molecules are reported.

Keywords : Density functional theory, Nanomaterial, Supramolecular chemistry

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University.

*Corresponding author, E-mail: banchobw@gmail.com Received 14 March 2012; Accepted 27 April 2012

1. บทนำ

การอธิบายธรรมชาติของโมเลกุล ด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม (quantum chemical calculations) ถือเป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยในสาขาเคมีเชิงคำนวณ (computational chemistry) [1] การคำนวณทางเคมีควอนตัมสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างพลังงาน สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ออร์บิทัลของโมเลกุล และ สมบัติทางสเปกโทรสโกปี ของโมเลกุลทางเคมีเพื่อใช้ประกอบการอธิบายธรรมชาติของโมเลกุลได้

คำว่า เคมีเชิงทฤษฎี (theoretical chemistry) นั้นหมายถึงการใช้คณิตศาสตร์มาอธิบายทางด้านเคมี ในขณะที่ทอมเคมีเชิงคำนวณนั้น จะหมายถึงการใช้ วิธีการทางคณิตศาสตร์ที่ได้พัฒนาขึ้นมาเป็นอย่างดี แทรกเข้าไปในโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณหา โครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของโมเลกุล ในการคำนวณนั้น เวลาที่ใช้คำนวณและหน่วยความจำ ของคอมพิวเตอร์ที่ใช้คำนวณพบว่าขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลเป็นหลัก ซึ่งวิธีการทางเคมีเชิงคำนวณนั้นมีตั้งแต่วิธีที่มีความแม่นยำสูง ไปจนถึงแค่ การประมาณการ (approximation) โดยวิธีที่มีความแม่นยำสูงนั้นเหมาะสำหรับใช้คำนวณระบบที่มีขนาดเล็กหรือโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมเพียงไม่กี่อะตอม

วิธีแอบ อินิซิโอ (*Ab initio* method) เป็นวิธีที่ใช้สมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) ค่าคงที่พื้นฐานต่างๆ และเลขอะตอมเท่านั้น ในการคำนวณหา โครงสร้างของโมเลกุล ในขณะที่ วิธีเซมิ เอ็มไพริคัล (semi-empirical method) จะใช้การประมาณค่า ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดยใช้ข้อมูลบางส่วนจากการทดลองประกอบการคำนวณ ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ วิธีเซมิ เอ็มไพริคัล มีความแม่นยำหรือความน่าเชื่อถือน้อยกว่าวิธีแอบ อินิซิโอแน่นอน อย่างไรก็ตามวิธีนี้เหมาะสำหรับโมเลกุลหรือระบบที่มีขนาดใหญ่กว่าในขณะที่วิธีแอบ อินิซิโอเหมาะสำหรับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่า ในปี ค.ศ. 1999 ศาสตราจารย์โมโรคุม่า (Morokuma) และคณะได้นำเสนอวิธีออนเนียม (ONIOM = Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) ซึ่งเหมาะสำหรับโมเลกุลที่มีขนาดกลาง โดยการคำนวณโดยเทคนิคนี้

ได้จำลองโมเลกุลขนาดใหญ่ให้เป็น 2 ถึง 3 ชั้น (layer) จากนั้นจะทำให้ในแต่ละชั้นสามารถใช้ทฤษฎีที่แตกต่างกันออกไปในการคำนวณได้

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) เป็นทฤษฎีหนึ่ง ที่ประสบความสำเร็จเป็นอย่างมากสำหรับใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ไม่เพียงเท่านั้น ทฤษฎีนี้ยังคงสามารถนำมาใช้คำนวณหาสมบัติต่างๆ ของโปรตีน โมเลกุลซูปราและวัสดุนาโน ได้เป็นอย่างดีเช่นกัน โดยแนวคิดหลักของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นนี้คือ การอธิบายถึงอันตรกิริยาในระบบของเฟอร์มิออน (fermions) ต่างๆ อันได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอนและนิวตรอนผ่านความหนาแน่นของเฟอร์มิออนเหล่านั้นในระบบ โดยไม่ได้ผ่านฟังก์ชันคลื่นของ เฟอร์มิออน กล่าวคือสำหรับระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ N ตัว ซึ่งมีพฤติกรรมเป็นไปตามหลักของเพาลี (Pauli) นั่นคือ อิเล็กตรอนจะผลักกันเอง ผ่านพลังงานศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) นั่นหมายความว่าตัวแปรพื้นฐานของระบบ จึงขึ้นอยู่กับ ระยะพิคต์หรือ โคออร์ดิเนตเท่านั้น ที่ถูกนำมาใช้ในฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นในปัจจุบัน ได้ถูกพัฒนาออกเป็นระดับย่อยต่างๆ โดยระดับของทฤษฎีที่พบว่า เป็นที่นิยมนำมาใช้ในงานวิจัยได้แก่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/LANL2DZ, PBEPBE/6-31G(d,p), LSDA/6-31G(d,p) และ B3PW91/6-31G(d,p) เป็นต้น ดังนั้นในบทความนี้ จะขอกล่าวถึงงานวิจัยที่ใช้ทฤษฎี DFT ในการศึกษาทางด้านเคมีซูปราโมเลกุลาร์ และวัสดุนาโน

2. การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

2.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง

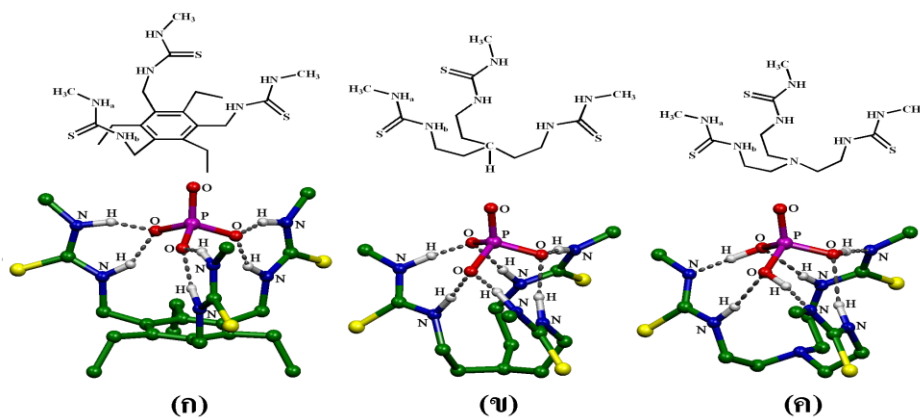
สมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุล ได้จากการคำนวณหา โครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุด จากโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด ของโมเลกุล สมบัติเชิงโครงสร้างที่สำคัญได้แก่ ความยาวพันธะ มุมพันธะ มุมไดฮีดรอล รวมทั้งภาพรวมของรูปร่างโมเลกุลเช่น ขนาดโพรงของโมเลกุล ความกะกะของโมเลกุล เป็นต้น ซึ่งสามารถนำมาใช้อธิบายอันตรกิริยาต่างๆ ทางเคมีได้อย่าง

กว้างขวาง ตัวอย่างเช่น การศึกษาเชิงทฤษฎีของตัวตรวจจับ ไตร โปดอลโทโอยูเรีย และความสามารถในการจดจำต่อ ไอออนลบ [2] โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) โดยการศึกษาได้ใช้ตัวตรวจจับ ไตร โปดอลโทโอ ยูเรีย 3 ชนิดที่มีขนาดของโพรงที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 1 และ ได้ศึกษาความสามารถในการจดจำต่อไอออนลบชนิดต่างๆ คือ ฟอสเฟต ไคไฮโดรเจน ฟอสเฟต ไฮโดรเจนฟอสเฟต ซัลเฟต ไฮโดรเจนซัลเฟต คาร์บอเนต ไนเตรท ฟลูออไรด์ คลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอไดด์ โดยอาศัยอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน จากการศึกษาพบว่าตัวตรวจจับ 1 สามารถจับกับฟอสเฟตได้ดีที่สุด เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงโครงสร้าง พบว่าขนาดโพรงของตัวตรวจจับ 1 มีขนาดพอดีกับขนาดของฟอสเฟต (รูปที่ 2) ซึ่งเข้ากันได้คล้ายกับแม่กุญแจกับลูกกุญแจ (lock and key) นอกจากนี้ยังพบว่าความยาวพันธะไฮโดรเจนเฉลี่ยระหว่างตัวตรวจจับ 1 กับฟอสเฟต มีความยาวพันธะสั้นที่สุด แสดงให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวตรวจจับกับฟอสเฟตที่แรงที่สุด เมื่อเทียบกับไอออนลบตัวอื่นๆ

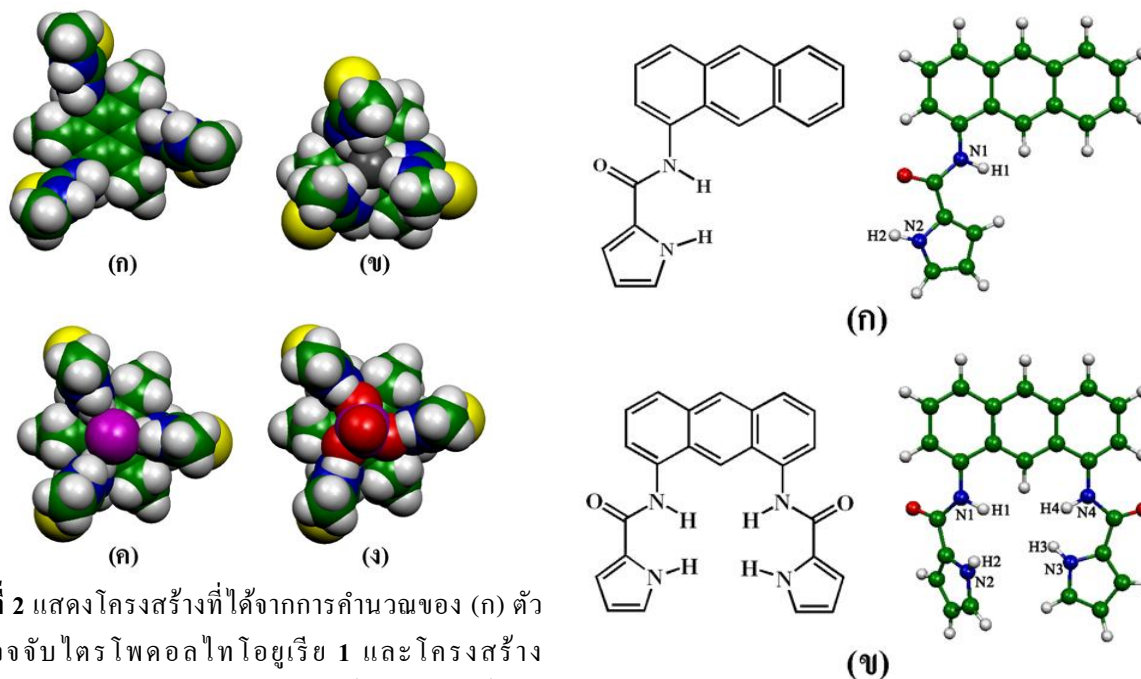
ได้มีการศึกษาการออกแบบท่อนาโนคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่เป็นสารประกอบไพโรโรริกเอไมด์และไพโรโรริกไทโอเอไมด์ 1 หมู่และ 2 หมู่ สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับเฮไลด์ไอออน คือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ และ โบรไมด์ (รูปที่ 3) [3] โดยเริ่มจากการค้นหาโครงสร้างที่เหมาะสม โดยใช้ทฤษฎีที่ระดับ ONIOM (B3LYP/6-31G(d,p):PM3) จากนั้นคำนวณสมบัติต่างๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ

B3LYP/6-31+G(d,p) ผลจากการศึกษาพบว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ คือไพโรโรริกเอไมด์และไพโรโรริกไทโอเอไมด์ สามารถยึดจับกับเฮไลด์ไอออนได้ดีกว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่แทนที่เพียง 1 หมู่ คือไพโรโรริกเอไมด์และไพโรโรริกไทโอเอไมด์ เมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงโครงสร้างจะพบว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเฮไลด์ไอออนได้ถึง 4 พันธะ ในขณะที่ตัวตรวจจับที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ เกิดพันธะไฮโดรเจนกับเฮไลด์ไอออนได้เพียง 2 พันธะเท่านั้น

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการออกแบบตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรโรริกเอไมด์ 1 หมู่และ 2 หมู่ (รูปที่ 4) [4] และศึกษาความสามารถในการจดจำต่อเฮไลด์ไอออนคือ ฟลูออไรด์ คลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอไดด์ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ผลจากการศึกษาพบว่าตัวตรวจจับทั้ง 2 ตัวนั้น สามารถจับกับฟลูออไรด์ได้ดีที่สุด โดยตัวตรวจจับที่มีหมู่ ไพโรโรริกเอไมด์ 2 หมู่ สามารถยึดจับกับฟลูออไรด์ได้ดีกว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรโรริกเอไมด์ 1 หมู่ โดยเมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงโครงสร้างแล้ว พบว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรโรริกเอไมด์ 2 หมู่ สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับไอออนลบได้มากกว่า ตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรโรริกเอไมด์เพียง 1 หมู่ นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างยังพบอีกว่าฟลูออไรด์ มีขนาดที่พอเหมาะ กับโพรงของตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรโรริกเอไมด์ 2 หมู่ เมื่อเทียบกับเฮไลด์ไอออนอื่นๆ ซึ่งพบว่าไอออนต่างๆ เหล่านี้ จะจัดตัวอยู่เหนือโพรงของตัวตรวจจับ(รูปที่ 5)

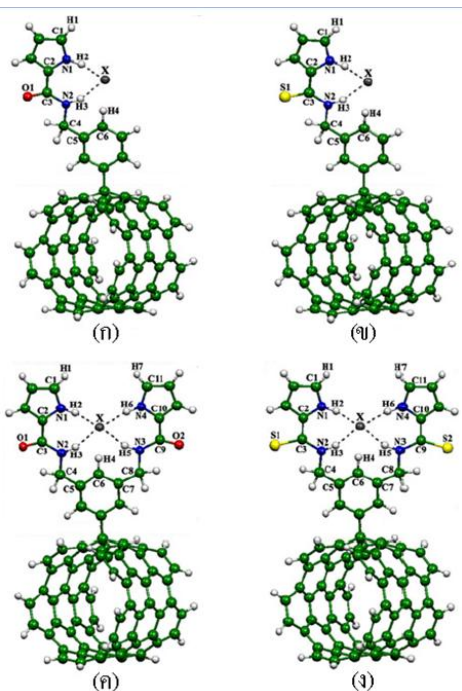


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างทางเคมี (ภาพบน) และ โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนกับฟอสเฟตที่ได้จากการคำนวณ (ภาพล่าง) ของตัวตรวจจับ ไตร โปดอลโทโอยูเรีย (ก) 1 (ข) 2 และ (ค) 3

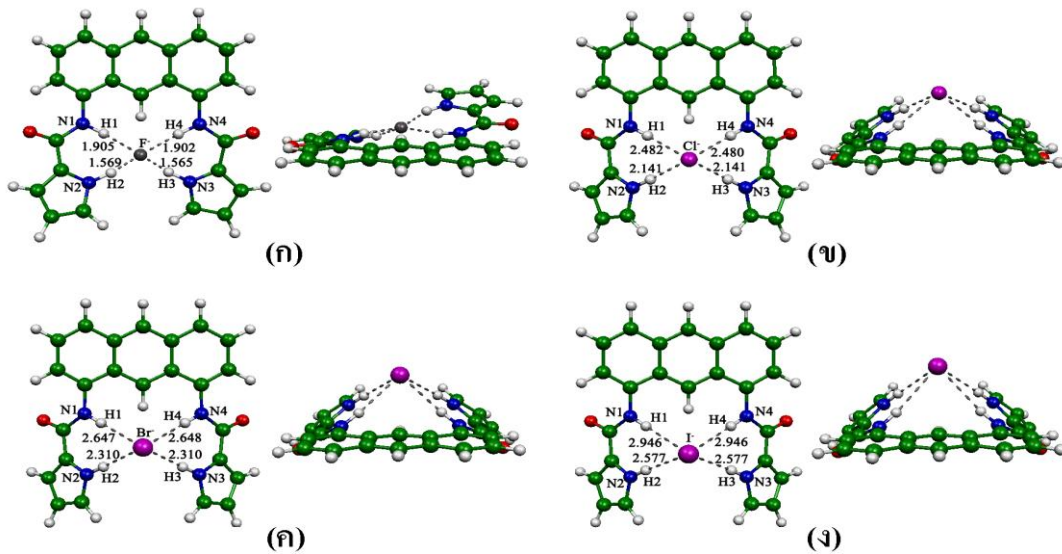


รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของ (ก) ตัวตรวจจับไตรโคลดโทโอยูเรีย 1 และโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนกับ (ข) ฟลูออไรด์ (ค) คลอไรด์ และ (ง) ฟอสเฟต

รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างทางเคมี (ภาพซ้าย) และโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ (ภาพขวา) ของตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรริกอไนด์ (ก) 1 หมู่ และ (ข) 2 หมู่



รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง เฮไลด์ไอออน (X) กับ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่เป็น (ก) ไพโรริกอไนด์ (ข) ไพโรริกอไนด์โทโอเอไมด์ (ค) ไดไพโรริกอไนด์ และ (ง) ไดไพโรริกอไนด์โทโอเอไมด์

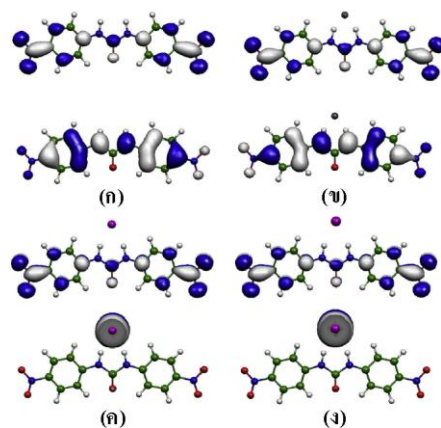


รูปที่ 5 แสดง โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับที่มีหมู่ไพโรริกอไมด์ 2 หมู่ กับ (ก) ฟลูออไรด์ (ข) คลอไรด์ (ค) โบรไมด์ และ (ง) ไอโอดีน

2.2 ออร์บิทัลของโมเลกุล

ออร์บิทัลของโมเลกุล เป็นสมบัติหนึ่งที่ใช้อธิบายการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) และตำแหน่งของออร์บิทัลของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ตัวอย่างเช่น ในงานวิจัยเรื่องการศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของตัวตรวจจับไอออนลบที่มีหมู่ยูเรีย [5] ซึ่งศึกษาโดยใช้ทฤษฎีที่ระดับ B3LYP/6-311+G(d,p) เพื่อคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมของตัวตรวจจับและโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับกับไอออนลบต่างๆ จากนั้นนำโครงสร้างที่เหมาะสมมาคำนวณหาพลังงานการยึดจับ ระหว่างตัวตรวจจับกับไอออนลบ ซึ่งผลจากการศึกษาพบว่าตัวตรวจจับที่มีหมู่ยูเรียนั้น สามารถยึดจับกับฟลูออไรด์ได้ดีที่สุด เมื่อพิจารณาออร์บิทัล HOMO (รูปที่ 6) จะเห็นได้ชัดว่า สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับกับฟลูออไรด์ (รูปที่ 6(ข)) มีตำแหน่งของ HOMO อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับกับของตัวตรวจจับอิสระ ในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อน

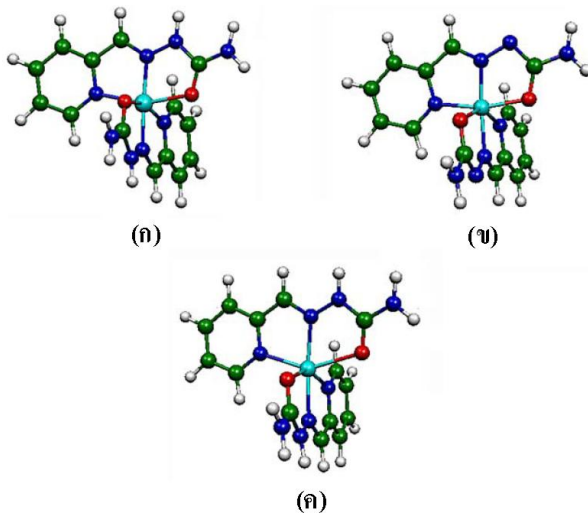
ระหว่างตัวตรวจจับกับคลอไรด์ (รูปที่ 6(ค)) และโบรไมด์ (รูปที่ 6(ง)) ตำแหน่งของ HOMO ยังคงอยู่ที่เฮไลด์ไอออน แสดงให้เห็นว่าฟลูออไรด์สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังตัวตรวจจับได้ดี จึงเกิดอันตรกิริยาที่แรงกว่า ในขณะที่คลอไรด์และโบรไมด์ถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้น้อยจึงเกิดอันตรกิริยาที่อ่อนกว่ากับตัวตรวจจับนี้



รูปที่ 6 แสดงออร์บิทัล LUMO (ภาพบน) และ HOMO (ภาพล่าง) ที่ได้จากการคำนวณของ (ก) ตัวตรวจจับยูเรีย และสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวตรวจจับกับ (ข) ฟลูออไรด์ (ค) คลอไรด์ และ (ง) โบรไมด์

2.3 สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์

สมบัติต่างๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์เช่น เอนทาลปี เอนโทรปี และพลังงานอิสระกิบส์ สามารถใช้ทำนายได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบดูดหรือคายพลังงานได้ เช่นปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี เป็นลบเป็นปฏิกิริยาแบบคายพลังงาน ในขณะที่ ปฏิกิริยาที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเป็นบวก เป็นปฏิกิริยาแบบดูดพลังงาน นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี และพลังงานอิสระกิบส์ สามารถใช้ทำนายว่า ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เองหรือไม่ ตัวอย่างของการประยุกต์ใช้สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในงานวิจัย เรื่องการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบเคมีคาร์บาไซโนกับโคบอลต์ นิกเกิล และสังกะสี [6] (รูปที่ 7) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/LANL2DZ



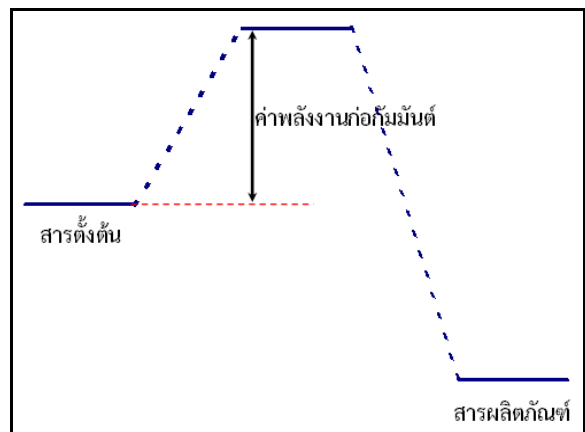
รูปที่ 7 แสดง โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเคมีคาร์บาไซโนกับ (ก) โคบอลต์ (ข) นิกเกิล และ (ค) สังกะสี

ซึ่งงานวิจัยนี้ได้คำนวณหาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาที่เคมีคาร์บาไซโนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะทั้งสามนั้น เป็นปฏิกิริยาแบบคายพลังงาน โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเป็นลบ เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ พบว่ามีค่าเป็นลบเช่นกัน

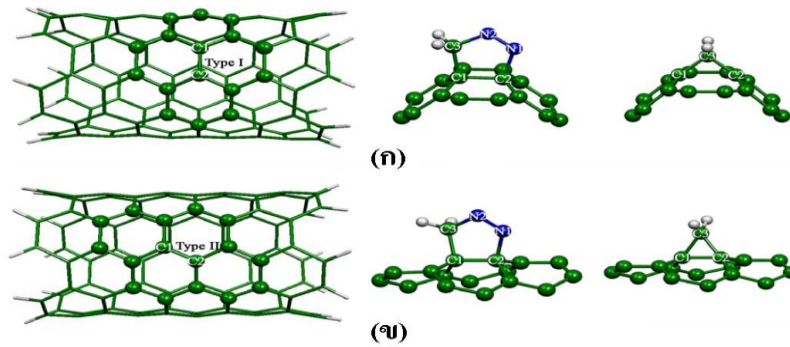
แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถเกิดขึ้นได้เอง

2.4 พลังงานก่อกัมมันต์

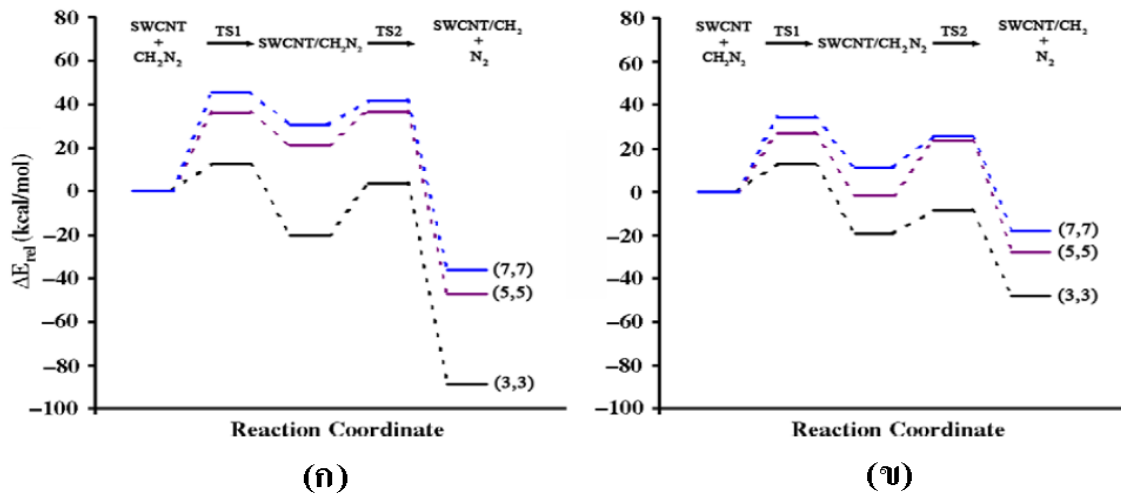
ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาสามารถใช้ค่าพลังงาน ภาวะกระตุ้น หรือ พลังงานก่อกัมมันต์ มาใช้ประกอบการอธิบายได้ (รูปที่ 8) ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้พลังงานก่อกัมมันต์ มาใช้ประกอบการอธิบาย เช่น การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบไดเอโซมิเทน (CH_2N_2) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (SWCNT) ที่มีขนาดของท่อแตกต่างกัน 3 ขนาดคือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (3,3), (5,5) และ (7,7) [7] การศึกษาเริ่มจากการค้นหาโครงสร้างที่เหมาะสม โดยใช้ทฤษฎีที่ระดับ ONIOM(B3LYP/6-31G(d):PM3) จากนั้นคำนวณสมบัติต่างๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) พบว่าปฏิกิริยานี้เกิดผ่าน 2 ขั้นตอน เริ่มจากท่อนาโนคาร์บอนดูดซับสารประกอบไดเอโซมิเทนผ่านโครงสร้าง แทรนซิชัน TS1 เกิดเป็นสารมัธยันต์ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาต่อผ่านโครงสร้างแทรนซิชัน TS2 เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชัน (รูปที่ 9) และแก๊สไนโตรเจน และยังพบว่าเกิดปฏิกิริยาบนท่อนาโนคาร์บอนขนาด (3,3) สามารถเกิดได้ง่ายกว่าบนท่อขนาด (5,5) และ (7,7) ตามลำดับ เนื่องจากพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่เกิดบนท่อขนาด (3,3) หรือท่อขนาดเล็กมีค่าต่ำที่สุด (รูปที่ 10)



รูปที่ 8 แสดงพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาผ่านสารมัธยันต์เกิดเป็น สารผลิตภัณฑ์



รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (5,5) สารมีธันด์ และผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาระหว่าง ท่อนาโนคาร์บอนกับไดอะโซมีเทน โดยเกิดปฏิกิริยา (ก) ตามแนวขวางท่อ และ (ข) ตามแนวขนานท่อ

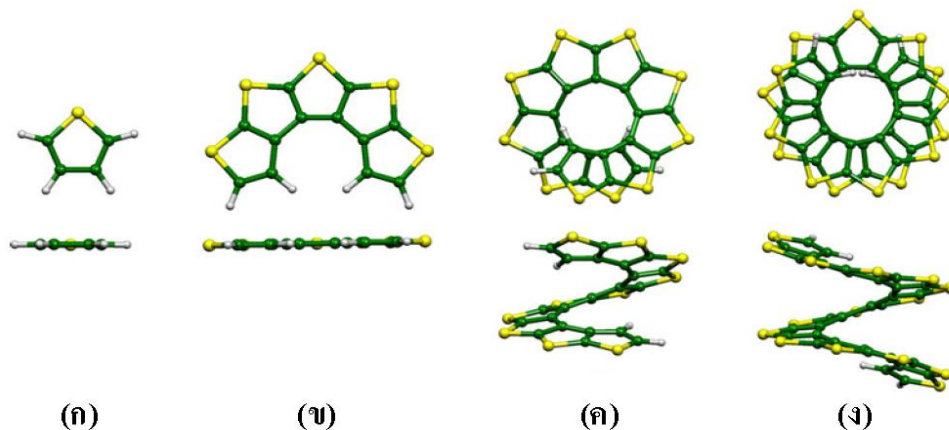


รูปที่ 10 แสดงพลังงานของปฏิกิริยาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวชนิดอาร์มแชร์ขนาด (3,3), (5,5) และ (7,7) กับไดอะโซมีเทน โดยเกิดปฏิกิริยา (ก) ตามแนวขวางท่อ และ (ข) ตามแนวขนานท่อ

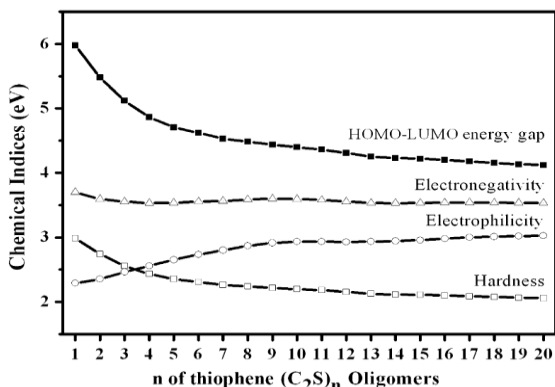
2.5 สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์

สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เป็นสมบัติหนึ่งที่นิยมนำมาใช้อธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญเช่น พลังงานไอออไนเซชัน พลังงานอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี ศักย์เคมี และฮาร์ดเนส เป็นต้น ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เช่น การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของสารในกลุ่มโอลิโกเมอร์ของไทโอฟีนชนิดเกลียวคือ $H_2(C_2S)_n C_2H_2$ ($n =$

1-20) [8] โดยเริ่มจากการค้นหาโครงสร้างที่เหมาะสม โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/6-31G(d) (รูปที่ 11) จากนั้นคำนวณสมบัติต่างๆ โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่ระดับ B3LYP/6-311++G(d,p) พบว่าสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไปนี้เป็นคือ แถบพลังงานอิเล็กทรอนิกส์เวลาดิอิเล็กโตรฟิลิกซิติ และฮาร์ดเนส มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อขนาดของโอลิโกเมอร์เพิ่มขึ้น จาก $n=1$ ถึง $n=10$ และเริ่มคงที่เมื่อ n มีค่าสูงขึ้น (รูปที่ 12)



รูปที่ 11 แสดง โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณของสารในกลุ่มโพลิโธเมอร์ของไทโอฟีนชนิดเกลือ (ก) $H_2(C_2S)_n C_2H_2$ (ข) $H_2(C_2S)_5 C_2H_2$ (ค) $H_2(C_2S)_{10} C_2H_2$ และ (ง) $H_2(C_2S)_{15} C_2H_2$



รูปที่ 12 แสดงกราฟแถบพลังงาน อิเล็กโตรเนกาติวิตี อิเล็กโตรฟิลิกซิตี และฮาร์ดเนสของสารในกลุ่มโพลิโธเมอร์ของไทโอฟีนชนิดเกลือคือ $H_2(C_2S)_n C_2H_2$ ($n = 1-20$)

3. บทสรุป

จากบทความนี้แสดงให้เห็นว่า สมบัติเชิงโครงสร้าง ออร์บิทัลของโมเลกุล สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ พลังงานก่อกัมมันต์ และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล ที่คำนวณได้โดยใช้ ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น สามารถนำมาใช้อธิบายอันตรกิริยาต่างๆ ที่เกิดในระบบของเคมีซูปราโมเลคิวลาร์และวัสดุนาโนได้นอกจากนี้ยังมีสมบัติต่างๆ อีกมากที่สามารถคำนวณได้โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นหรือทฤษฎีอื่นๆ ส่วนการที่จะนำเอาสมบัติต่างๆ เหล่านี้ มาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยทางด้านไหนนั้น ขึ้นอยู่กับ ชนิดของงานวิจัยและความ

สนใจของผู้วิจัยเป็นหลัก จะเห็นได้ว่าเคมีคำนวณ เป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยอธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลไปสู่ผลการทดลอง

ได้ จึงเป็นทางหนึ่งที่จะช่วยสนับสนุนผลจากการทดลอง ในอนาคตหวังว่า หากมีเทคโนโลยีที่ทำให้คำนวณได้เร็วขึ้น จะเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ศึกษาโมเลกุลต่างๆ ดังกล่าวก่อนการทดลองจริง ทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลองได้

4. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ รองศาสตราจารย์ ดร.นงนิตย์ มรกต ดร.เนรมิตร มรกต และ ดร.วันดี รักไร่ ที่ช่วยตรวจทานแก้ไขต้นฉบับบทความนี้

5. เอกสารอ้างอิง

[1] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", Wiley, Second Edition, 2006.
 [2] W. Rakrai, N. Morakot, S. Keawwangchai, C. Kaewtong, B. Wannoo and V. Ruangpornvisuti, "A Theoretical Investigation on Structures of Tripodal Thiourea Derivatives and Their Anion Recognition", Structural Chemistry 22, 2011, pp. 839-847.

- [3] S. Tetasang, S. Keawwangchai, B. Wannoo and V. Ruangpornvisuti, "Quantum Chemical Investigation on Structures of Pyrrolic Amides Functionalized (5,5) Single-Walled Carbon Nanotube and Their Binding with Halide Ions", *Structural Chemistry* 23, 2012, pp. 7-15.
- [4] C. Malumgone, S. Keawwangchai, C. Kaewtong, N. Morakot, W. Rakrai and B. Wannoo, "Fluoride Recognition of Amide- and Pyrrole-Based Receptors: A Theoretical Study", *International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies* 2, 2011, pp. 227-238.
- [5] B. Wannoo, W. Rakrai, S. Keawwangchai, N. Morakot, N. Morakot, N. Nunthaboot and V. Ruangpornvisuti, "A Density Functional Investigation of 1,3-Bis(4-nitrophenyl)urea as Anion Receptor", *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 902, 2009, pp. 3-40.
- [6] V. Ruangpornvisuti, K. Supakornchailert, C. Tungchitpienchai and B. Wannoo, "A DFT Investigation on Molecular Structures of Semicarbazone Complexes with Co(II), Ni(II) and Zn(II) and Reaction Energies of Their Complexation", *Structural Chemistry* 17, 2006, pp. 27-34.
- [7] B. Wannoo, A.J. Du, V. Ruangpornvisuti and S.C. Smith "Addition of Diazomethane to Armchair Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Reaction Sequences: A Computational Study", *Chemical Physics Letters* 436, 2007, pp. 218-223.
- [8] B. Wannoo, V. Ruangpornvisuti "Molecular Structures and Electronic Properties of Helical Thiophene Carbon-Sulfur Oligomers, $H_2(C_2S)_n C_2H_2$ (n = 1-20)", *Structural Chemistry* 21, 2010, pp. 715-72.