



การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลสำหรับกระบวนการแพร่ของก๊าซผสมระหว่าง
ไฮโดรเจนและมีเทนในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip)

Molecular Dynamics Simulation for Diffusion of H_2/CH_4 Mixture
in Metal-Organic Framework Zn(tbip)

คมพิชิต สี่หามาตย์¹

บทคัดย่อ

ใช้วิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อศึกษากระบวนการแพร่ของทั้งระบบก๊าซเดี่ยว และก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทนในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip) ที่อุณหภูมิ 298 K นำผลมาใช้วิเคราะห์เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_s) และค่าการแพร่จำเพาะ (S_{diff}) ของโมเลกุลก๊าซทั้งสองพบว่าทั้งในระบบก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมค่า D_s ของไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} m^2/s มากกว่าของมีเทนที่มีค่าอยู่ระหว่าง 3.0×10^{-9} - 2.0×10^{-8} m^2/s ในระบบก๊าซผสมค่า S_{diff} ที่คำนวณได้ต่างจากค่า Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$) โดย $S_{diff}/S_{diff,Kn}$ มีค่าอยู่ระหว่าง 1-2.5 ความแตกต่างที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องจากมีเทนถูกดูดซับที่ผิวของ Zn(tbip) ได้ดีกว่าไฮโดรเจน และค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 3-7 แสดงว่า Zn(tbip) สามารถใช้ประโยชน์สำหรับแยกก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทนได้

¹สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40000

E-mail: kseehamart@hotmail.com

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations were used to study the diffusion of H_2 , CH_4 and their equimolar mixtures in metal-organic framework Zn(tbip) at 298 K. The results were analyzed to obtain the self-diffusivities (D_s) and the diffusion selectivities (S_{diff}) of the molecules. In both pure and mixture, the D_s values of H_2 are in the range of 2.0×10^{-8} – 1.0×10^{-7} m²/s and larger than that of CH_4 , 3.0×10^{-9} – 2.0×10^{-8} m²/s. In mixtures, the S_{diff} was determined to be different from the Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$), giving the values of $S_{diff}/S_{diff,Kn}$ in the range of 1–2.5. This difference is attributable to the fact that methane is more strongly adsorbed than hydrogen at pore walls of Zn(tbip). The S_{diff} values are in the range of 3–7, indicating that Zn(tbip) can be useful for separating H_2/CH_4 mixtures.

คำสำคัญ: โครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip) สัมประสิทธิ์การแพร่ ก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทน การแพร่จำเพาะ

Keywords: Metal-organic framework Zn(tbip), Self-diffusivity, H_2/CH_4 Mixture, Diffusion selectivity

บทนำ

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks; MOFs) (Yaghi et al., 2003; Yaghi and Li, 2009) เป็นวัสดุชนิดใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นให้มีโครงสร้างที่แข็งแรงมีความยืดหยุ่นสูง ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี มีพื้นที่ผิวมาก มีความเป็นรูพรุนที่เป็นระบบ และมีความหนาแน่นต่ำ โครงสร้างของ MOFs ประกอบขึ้นจากส่วน secondary building units (SBUs) ซึ่งเป็นพวกไอออนโลหะหรือกลุ่มของออกไซด์โลหะ (metal ions or metal oxide cluster) เชื่อมต่อกับส่วนลิแกนด์อินทรีย์ (organic ligands) เกิดเป็นโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในระดับนาโนเมตรทั้งในลักษณะ 1 2 หรือ 3 มิติ คุณสมบัติเด่นเฉพาะตัวของ MOFs คือลักษณะทางโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของ MOFs สามารถออกแบบและปรับแต่งได้หลากหลายทั้งก่อนและขณะถูกสังเคราะห์ ดังนั้น MOFs จึงกลายเป็นวัสดุแห่งความหวังแทนที่วัสดุดั้งเดิมพวกโลหะไฮไดรด์ (metal hydrides) ซีโอไลต์ (zeolites) แอ็กทิเวตเตด

คาร์บอน (activated carbon) และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านการกักเก็บก๊าซ (gas storage) การแยกก๊าซและการทำให้ก๊าซบริสุทธิ์ (gas separation and purification) ทำตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และเป็นตัวตรวจจับสัญญาณ (sensor) เป็นต้น (Czaja et al., 2009)

ปัจจุบัน MOFs ถูกสังเคราะห์ได้แล้วหลายหมื่นชนิด มีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นพัฒนา MOFs เพื่อไปเป็นวัสดุสำหรับกักเก็บก๊าซเชื้อเพลิง (Zhou et al., 2007; Furukawa and Yaghi, 2009; Yaghi and Li, 2009) เช่น ใช้กักไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4) เพื่อให้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคต อย่างไรก็ตามการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการแยกและการกักเก็บก๊าซโดยใช้ MOFs ยังต้องอาศัยข้อมูลเชิงลึกทางโครงสร้างและพื้นที่ผิวของ MOFs สำหรับการดูดซับรวมทั้งกระบวนการดูดซับ (adsorption) และกระบวนการแพร่ (diffusion) ของโมเลกุลก๊าซต่าง ๆ ในโครงข่าย

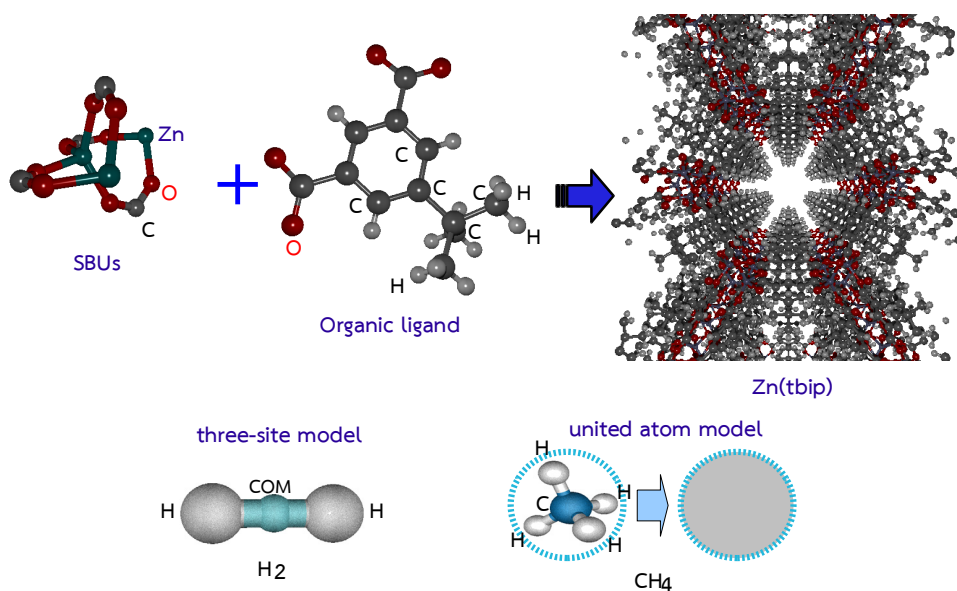
ของ MOFs ด้วยแต่ถึงปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวกับเรื่องนี้ยังถือว่าเป็นช่วงเริ่มต้นและในปัจจุบันงานวิจัยทางด้านคอมพิวเตอร์โดยใช้วิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations; MD) (Wehring et al., 2010; Keskin, 2011) มีบทบาทและเป็นเครื่องมือสำคัญที่ช่วยให้เกิดความเข้าใจเชิงลึกถึงสมบัติทางโครงสร้างและเชิงพลวัตของโมเลกุลก๊าซชนิดต่าง ๆ ในวัสดุ MOFs ข้อมูลจากวิธี MD จะช่วยสร้างองค์ความรู้ที่สำคัญสำหรับการออกแบบการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งาน MOFs ในอนาคต

Zn(tbip) ($\text{H}_2\text{tbip} = 5\text{-tert-butyl isophthalic acid}$) (Pan et al., 2006) เป็นหนึ่งใน MOFs ที่มีลักษณะโครงสร้างภายในเป็นรูเปิดใน 1 มิติ (1-dimensional pores) โดยแต่ละรูเปิดมีส่วนที่เป็นข้อหรือกระเปาะ (segment) ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 5 โดยขนาดของรูเปิดระหว่างกระเปาะหรือหน้าต่าง (window) มีค่าประมาณ $4.5 \text{ \AA}$ เนื่องด้วยลักษณะทางโครงสร้างดังกล่าวทำให้ Zn(tbip) มีคุณสมบัติเด่นคือมีโครงสร้างที่แข็งแรงคงสภาพได้ดีที่อุณหภูมิสูงและมีความสามารถในการแยกก๊าซผสมได้ดี

งานวิจัยทางด้านคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาการดูดซับและการแพร่ของก๊าซผสม (gas mixture) ในโครงข่าย MOFs ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน ทั้งนี้เพราะผลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์และทำนายการทำงานของ MOFs ในฐานะเป็นวัสดุสำหรับการแยกก๊าซ Krishna and van Baten (2009) รายงานค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสมหลายชนิดใน Zn(tbip) โดยใช้แบบจำลอง Zn(tbip) เป็นโครงข่าย

แบบแข็งเกร็ง (rigid framework) ส่วน Seehamart et al. (2010) รายงานให้เห็นอย่างชัดเจนว่าแบบจำลองของ Zn(tbip) ที่เป็นโครงข่ายแบบยืดหยุ่น (flexible framework) มีความสมจริงมากกว่า โดยโครงข่ายแบบยืดหยุ่นแสดงอิทธิพลที่สำคัญต่อการแพร่ของอีเทนใน Zn(tbip) และพฤติกรรมการแพร่ของอีเทนใน Zn(tbip) ที่พบจากการใช้แบบจำลองนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Heinke et al. (2009)

Pan et al. (2006) รายงานค่าไอโซเทอร์มของการดูดซับ (adsorption isotherm) ของก๊าซเดี่ยวไฮโดรเจนและมีเทนใน Zn(tbip) แต่จนถึงปัจจุบันยังไม่มีรายงานผลการทดลองการดูดซับและการแพร่ของก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทน (H_2/CH_4 mixture) ใน Zn(tbip) ทั้งนี้เนื่องจากความยุ่งยากของการทำระบบ อย่างไรก็ตาม Liu and Johnson (2009) ได้ใช้แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ศึกษาการดูดซับและการแพร่ของก๊าซผสม H_2/CH_4 ใน Zn(tbip) โดยใช้แบบจำลองของ Zn(tbip) เป็นโครงข่ายแบบแข็งเกร็ง พวกเขารายงานว่า Zn(tbip) อาจเป็นวัสดุที่มีประโยชน์สำหรับแยกก๊าซผสม H_2/CH_4 เนื่องจากในระบบก๊าซผสม H_2/CH_4 ใน Zn(tbip) ยังมีข้อมูลเชิงลึกที่น่าสนใจและเป็นประโยชน์ที่รอการเปิดเผยดังนั้นในงานวิจัยนี้เราจึงใช้แบบจำลองของ Zn(tbip) ที่เป็นโครงข่ายแบบยืดหยุ่นศึกษากระบวนการแพร่และการดูดซับของทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวไฮโดรเจนและมีเทนและระบบก๊าซผสมระหว่างก๊าซทั้งสองที่อุณหภูมิ 298 K



รูปที่ 1 แบบจำลองของโครงข่าย Zn(tbip) ไฮโดรเจน และมีเทน

วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้วิธี MD ด้วยโปรแกรม DL_POLY (Smith, 2006) ที่คอมพิวเตอร์ระบบปฏิบัติการ Linux สำหรับจำลองแบบพลวัตโมเลกุล ไฮโดรเจนและมีเทนทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมใน Zn(tbip) โดยใช้แบบจำลอง Zn(tbip) เป็นโครงข่ายแบบยืดหยุ่น ค่าพารามิเตอร์สำหรับสนามแรงกระทำระหว่างอะตอม (force fields) ค่าพลังงานศักย์แบบสร้างพันธะ (bonded potentials) และแบบไม่สร้างพันธะ (non-bonded potentials) รวมทั้งประจุของทุกอะตอมในโครงข่าย Zn(tbip) เหมือนที่อธิบายไว้ใน Seehamart et al. (2009) ส่วนโมเลกุลไฮโดรเจนเราใช้แบบจำลอง three-site model (Xue et al., 2009) โดยความยาวพันธะระหว่าง H-H เท่ากับ 0.74 Å ประจุบนอะตอม H เท่ากับ +0.468e ($e=1.6022 \times 10^{-19}$ C) และที่ศูนย์กลางมวล (center of mass) มีประจุ -0.936e และมีค่าพารามิเตอร์สำหรับอันตรกิริยาแบบเลนาร์ด-โจนส์ (LJ interactions) คือ $\epsilon_{H_2}/k_B = 36.7K$ และ $\sigma_{H_2} = 2.958 \text{ Å}$ ส่วนโมเลกุล

มีเทนเราใช้แบบจำลอง united atom model (Martinand, 1998) โดยมีเทนเป็นโมเลกุลไม่มีประจุ มีค่าพารามิเตอร์สำหรับอันตรกิริยาอะตอมคือ $\epsilon_{CH_4}/k_B = 148.0K$ และ $\sigma_{CH_4} = 3.73 \text{ Å}$ แบบจำลองโครงข่าย Zn(tbip) พร้อมทั้งแบบจำลองของไฮโดรเจนและมีเทนแสดงในรูปที่ 1

อันตรกิริยาอะตอมของ Zn(tbip) และอะตอมของโมเลกุลก๊าซทั้งสองชนิดถูกอธิบายด้วยผลรวมของอันตรกิริยาทั้งอันตรกิริยาแบบเลนาร์ด-โจนส์และอันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) ส่วนค่าพารามิเตอร์สำหรับอันตรกิริยาอะตอมต่างชนิด (LJ cross-interactions) ของ Zn(tbip) และโมเลกุลก๊าซทั้งสองหาได้จาก Lorentz-Berthelot mixing rules ในวิธี MD กล่องแบบจำลอง (Simulation box) มีขนาดเท่ากับ $28.863 \text{ Å} \times 49.992 \text{ Å} \times 39.855 \text{ Å}$ บรรจุ 5 ยูนิตเซลล์ของ Zn(tbip) ที่ประกอบด้วยจำนวนอะตอมทั้งหมด 5,220 อะตอม ใช้เงื่อนไขขอบเขต (periodic boundary conditions) ทั้ง 3 มิติ และการคำนวณอันตรกิริยาแบบ

เลนาร์ด-โจนส์ใช้ cutoffradius เท่ากับ $12 \text{ \AA}$ ใช้เทคนิค Ewald summation สำหรับคำนวณ long-range electrostatics และในงานวิจัยนี้ทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสม ทุกค่าความเข้มข้นของโมเลกุลก๊าซ (Concentration) มีจำนวนโมเลกุลก๊าซเท่ากันในแต่ละรูเปิดของ Zn(tpip)

ในการจำลองแบบด้วยวิธี MD คุณสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุลในระบบถูกอธิบายด้วยสมการการเคลื่อนที่ของนิวตันซึ่งให้ผลเฉลยเป็นตำแหน่ง ความเร็ว และความเร่งที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาของทุกๆอะตอมในระบบ สมการถูกอินทิเกรตโดยใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลข (finite difference method) ด้วยอัลกอริทึมแบบ velocity Verlet (Smith, 2006) ใช้ช่วงเวลา (time step; Δt) เท่ากับ 1fs โดยคำนวณในระบบ canonical (NVT) ensemble ที่อุณหภูมิ 298 K ควบคุมอุณหภูมิด้วย Nosé-Hoover thermostat algorithm โครงสร้างเริ่มต้นถูกปรับให้เข้าสู่อุณหภูมิที่ต้องการด้วยการปรับค่าความเร็วของอะตอม (rescaling the velocities) เป็นเวลา 0.5 ns แล้วปล่อยให้ระบบอยู่ที่อุณหภูมิ 298 K โดยไม่มีการปรับค่าความเร็วอีก 0.5 ns หลังจากนั้นข้อมูลคือ ตำแหน่ง ความเร็ว และความเร่งของทุกๆอะตอมในระบบจะถูก

เก็บทุก ๆ 100 fs เป็นเวลา 5 ns เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์ผล

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (self-diffusivity, D_s) เป็นค่าที่บ่งบอกสภาพการเคลื่อนที่ได้ของแต่ละโมเลกุล ภายใต้วงล้อมของกลุ่มโมเลกุลชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดสามารถคำนวณได้โดยตรงจากวิธี MD โดยอาศัยสมการของไอน์สไตน์ (Einstein equation) (Seehamart et al., 2011) คือ

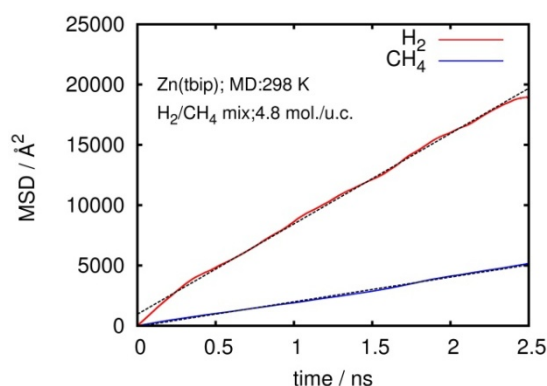
$$D_{s,i} = \frac{1}{2N_i} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \left\langle \sum_{l=1}^{N_i} [z_{l,i}(t + \Delta t) - z_{l,i}(t)]^2 \right\rangle \quad (1)$$

$D_{s,i} = \frac{\text{MSD}}{2t}$
เมื่อ $D_{s,i}$ คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิด i
 $z_{l,i}$ คือ เวกเตอร์บอกตำแหน่งใน 1 มิติของโมเลกุล l ชนิด i ที่เวลา t

N_i คือ จำนวนของโมเลกุลชนิด i

MSD คือ การกระจัดยกกำลังสองเฉลี่ย (mean-square displacement) ของโมเลกุลในช่วงเวลา t

โดยใช้สมการ (1) เราสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้ทั้งในระบบก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสม โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง MSD กับเวลา t แล้วค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถคำนวณได้จากค่าความชันกราฟในช่วงเวลาที่ยาวนานเพียงพอ ดังแสดงเป็นตัวอย่างในรูปที่ 2



รูปที่ 2 กราฟแสดง MSD กับเวลา ของก๊าซผสม H_2/CH_4 Zn(tpip) เส้นประเป็นการฟิตเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

ความสามารถของ Zn(tbip) ในการแยกก๊าซผสมสามารถบอกได้ด้วยค่าการแพร่จำเพาะ (Diffusion selectivity; S_{diff}) (Krishan and van Baten, 2011) โดยนิยามคืออัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิดที่ 1 (H_2) กับสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิดที่ 2 (CH_4) นั่นคือ

$$S_{diff} = \frac{D_{1s}}{D_{2s}} \quad (2)$$

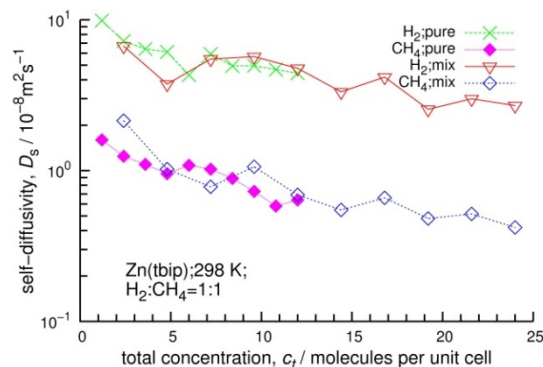
เมื่อ D_{1s} คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิดที่ 1 D_{2s} คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิดที่ 2 หากค่าการแพร่จำเพาะมากกว่า 1 แสดงว่าโมเลกุลชนิดที่ 1 มีอัตราการแพร่เร็วกว่าโมเลกุลชนิดที่ 2 และในงานวิจัยนี้ค่าการแพร่จำเพาะที่ได้จากวิธี MD จะถูกเปรียบเทียบกับค่า Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$) (Krishan and van Baten, 2011) ที่คำนวณจากสมการ

$$S_{diff,Kn} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (3)$$

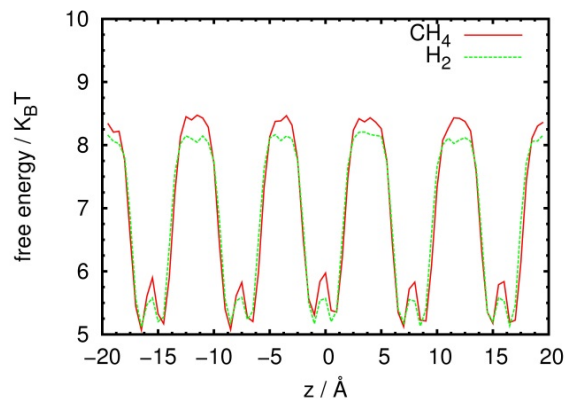
เมื่อ M_1 คือ มวลโมเลกุลของโมเลกุลชนิดที่ 1 M_2 คือ มวลโมเลกุลของโมเลกุลชนิดที่ 2 เพื่อนำไปสู่การอภิปรายกระบวนการแพร่และการดูดซับของทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสม H_2/CH_4 ในโครงข่าย Zn(tbip)

ผลการวิจัย

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนและมีเทนทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมในช่วงความเข้มข้นรวม (total concentration; c_t) ที่ทำการศึกษาแสดงในรูปที่ 3 โดย $c_t = c_1 + c_2$ เมื่อ c_1 คือความเข้มข้นของไฮโดรเจนและ c_2 คือความเข้มข้นของมีเทนค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนอยู่ระหว่าง 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} m^2/s ส่วนของมีเทนอยู่ระหว่าง 3.0×10^{-9} - 2.0×10^{-8} m^2/s ซึ่งจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนมากกว่าของมีเทน ทั้งนี้เนื่องจากความจริงที่ว่า การแพร่ของก๊าซในวัสดุที่มีรูพรุนที่ซึ่งรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้โดยไม่ชนกัน (mean free path) ก๊าซที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่าจะสามารถแพร่ผ่านรูพรุนได้ดีกว่าก๊าซที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า นอกจากนี้ทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ขึ้นกับความเข้มข้น (loading-dependence of self-diffusivity) กล่าวคือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลงเมื่อค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้นโดยสาเหตุเกิดจากการกีดขวางกันเองของโมเลกุล (mutual steric hindrance) ที่กำลังแพร่ภายในวัสดุที่มีรูพรุน พฤติกรรมนี้เกิดกับการแพร่ของก๊าซหลายชนิดในหลากหลาย MOFs (Krishna and van Baten, 2009; Wehring et al., 2010; Seehamart et al., 2011)



รูปที่ 3 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนและมีเทน



รูปที่ 4 ค่าพลังงานอิสระของ H_2 และ CH_4 ใน Zn(tbip)

นอกจากนี้ในรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นรวมต่ำ ๆ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนในก๊าซผสมน้อยกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมันเองในก๊าซเดี่ยว ในทางตรงกันข้ามค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมีเทนในก๊าซผสมมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมันเองในก๊าซเดี่ยว สาเหตุของพฤติกรรมการแพร่ดังกล่าว เนื่องจากโมเลกุลก๊าซที่แพร่เร็วกว่า (H_2) ช่วยฉุดลาก (drag) โมเลกุลที่แพร่ช้ากว่า (CH_4) ให้แพร่เร็วขึ้น ในขณะที่เดียวกันโมเลกุลที่แพร่ช้ากว่าจะฉุดรั้ง (decelerate) การแพร่ของโมเลกุลก๊าซที่แพร่เร็วกว่า ให้แพร่ช้าลงขณะที่โมเลกุลทั้งสองแพร่ผ่านรูเปิดของ Zn(tbip)

เพื่อให้ความเข้าใจถึงลักษณะทางโครงสร้างและคุณสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุลก๊าซที่กำลังแพร่ใน Zn(tbip) เราได้คำนวณหาพลังงานอิสระ (free energy; $F(z)$) (Chandler, 1978) บางครั้งรู้จักในนามของ potential of mean force (PMF) มีค่าเท่ากับงานเฉลี่ยที่ต้องให้แก่โมเลกุลสำหรับการย้าย (หรือการแพร่) โมเลกุลจากตำแหน่งหนึ่งไปยังตำแหน่งที่กำหนด โดยการย้ายตำแหน่งโมเลกุลใดๆ ถูกต้านจากแรงอันตรกิริยาอันเกิดจากทุกอะตอมในระบบ โดย ค่า พลังงาน อิสระ หา ได้ จาก สมการ $F(z) = -k_B T \ln \rho(z)$ และ ใช้ วิธี histogram

sampling (Chipotand, 2007) เมื่อ k_B คือค่าคงที่ของโบลตซ์มานน์ (Boltzmann constant) T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน และ $\rho(z)$ คือ ความหนาแน่นเชิงตำแหน่งหรือโอกาสที่จะพบโมเลกุล (probability) ตามแนวแกนของรูเปิด ในกรณีก๊าซเดี่ยว ค่าพลังงานอิสระสำหรับการแพร่ของไฮโดรเจนและมีเทนที่ความเข้มข้น 1.2 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ (มีจำนวนโมเลกุลก๊าซเพียง 1 โมเลกุลใน 1 รูเปิด) แสดงดังรูปที่ 4

จากรูปที่ 4 ตำแหน่งต่ำสุดและสูงสุดของพลังงานอิสระสอดคล้องกับตำแหน่งของกระเปาะและตำแหน่งหน้าต่างตามลำดับ กล่าวอีกอย่างคือตำแหน่งกึ่งกลางของกระเปาะตามแนวแกน z อยู่ที่ -16 -8 0 8 และ 16 Å เนื่องจากที่ตำแหน่งใดๆ หากค่า $F(z)$ มีค่าน้อยแสดงว่าโอกาสที่จะพบโมเลกุลที่ตำแหน่งนั้นมีมาก (และเป็นจริงหากกล่าวตรงข้าม) ทำให้เราทราบว่ทั้งไฮโดรเจนและมีเทนใช้เวลาส่วนมากเคลื่อนที่แบบสุ่มกลับไปกลับมาภายในกระเปาะและใช้เวลาส่วนน้อยอยู่ที่ตำแหน่งหน้าต่างระหว่างกระเปาะก่อนที่จะกระโดดข้ามไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกัน การกระโดดข้ามระหว่างกระเปาะเป็นพฤติกรรมแพร่ของทั้งไฮโดรเจนและมีเทนในโครงข่าย Zn(tbip) และจากรูปที่ 4 ที่ตำแหน่งหน้าต่างความสูงของกำแพงพลังงานอิสระ (free

energy barrier) ที่ไฮโดรเจนต้องกระโดดข้ามมีค่าประมาณ $8.1 \text{ k}_\text{B}\text{T}$ ส่วนของมีเทนประมาณ $8.5 \text{ k}_\text{B}\text{T}$ ดังนั้นไฮโดรเจนจึงแพร่ได้เร็วกว่าและมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่ามีเทน

เพื่อให้เห็นพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซผสม H_2/CH_4 ภายในโครงข่าย $\text{Zn}(\text{tbip})$ เราได้หาการกระจายของจุดศูนย์กลางมวลของไฮโดรเจนและมีเทนบนระนาบ xy ภายในรูเปิดของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 5 ซึ่งจะเห็นว่าไฮโดรเจนที่มีขนาดเชิงจลนพลศาสตร์ (kinetic diameter; σ) เท่ากับ $2.958 \text{ \AA}$ สามารถเคลื่อนที่แบบสุ่มกระจายได้ทั่วทุกส่วนทั้งภายในกระเปาะและรูเปิดและที่ความเข้มข้นสูงแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าบริเวณที่ไฮโดรเจนชอบอยู่คือตรงกลางรูเปิดและใกล้หน้าต่างระหว่างกระเปาะ ทำให้ไฮโดรเจนกระโดดข้ามไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกันได้ง่าย และเป็นผลทำให้ไฮโดรเจนมีสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่ามีเทน

ส่วนมีเทนมีขนาดเชิงจลนพลศาสตร์ ($\sigma = 3.73 \text{ \AA}$) ใหญ่กว่าไฮโดรเจนซึ่งจากรูปจะเห็นอย่างชัดเจนว่าทั้งกรณีความเข้มข้นรวมต่ำและโดยเฉพาะที่ความเข้มข้นรวมสูง ๆ บริเวณผิวด้านในของกระเปาะที่เรียกว่า leaf site (ดูรูปที่ 5 ประกอบ) เป็นบริเวณที่ดูดซับมีเทนได้มาก (adsorption site) ซึ่งเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) เกิดขึ้นเมื่อมีเทนเข้าใกล้ชิดกับผิวของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ แล้วมีเทนยึดเกาะกับผิวของกระเปาะด้วยแรงอย่างอ่อนที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) เนื่องจากมีเทนถูกดูดซับได้ดีที่บริเวณผิวของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ดังนั้นมีเทนจึงแพร่ได้ช้าและมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำกว่าไฮโดรเจน

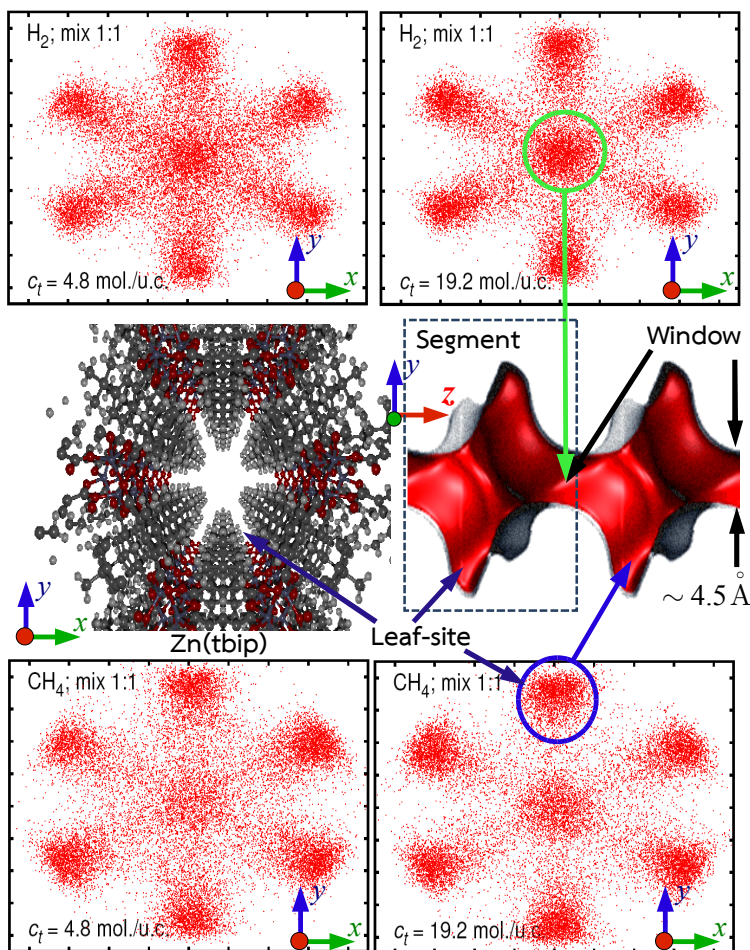
เพื่อให้ทราบถึงความสามารถของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ในการแยกก๊าซผสม H_2/CH_4 เราได้คำนวณค่า S_{diff}

โดยใช้ข้อมูลจากวิธี MD และสมการ (2) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 6 ซึ่งในรูป กราฟเส้นพร้อมสัญลักษณ์ ● เป็นข้อมูลที่คำนวณจากค่า D_s ของไฮโดรเจนและมีเทนในระบบก๊าซผสมได้ค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 3-7 ในช่วงความเข้มข้นรวมที่เราทำการศึกษา อย่างไรก็ตามในช่วงความเข้มข้นรวมเดียวกัน Liu and Johnson (2009) ได้รายงานค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 16-33 มากกว่าค่าที่เราพบทั้งนี้อาจเป็นเพราะความแตกต่างของแบบจำลองของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ เนื่องจากพวกเขาใช้เป็นแบบแข็งเกร็ง แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เป็นแบบยืดหยุ่น นอกจากนี้เพื่อเปรียบเทียบ กราฟเส้นพร้อมสัญลักษณ์ ■ คือข้อมูลที่คำนวณจากค่า D_s ของไฮโดรเจนและมีเทนจากระบบก๊าซเดี่ยว ซึ่งให้ได้ค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ 7 ตลอดช่วงความเข้มข้น ส่วนกราฟเส้นทึบ คือค่า $S_{\text{diff}, \text{Kn}}$ คำนวณจากสมการ (3) มีค่าเท่ากับ $\sqrt{8}$ และเขียนไว้ในรูปเดียวกัน (รูปที่ 6)

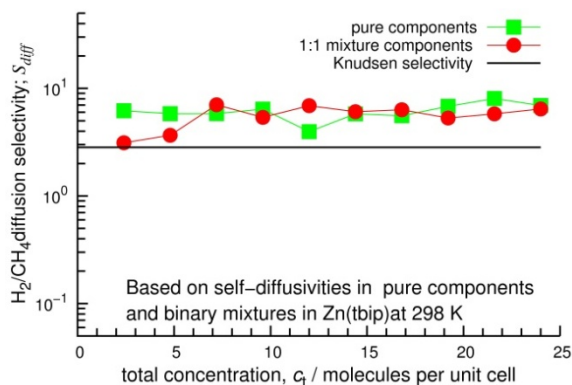
นอกจากนี้รูปที่ 6 มีสิ่งที่น่าสนใจอีกคือที่ความเข้มข้นรวมต่ำสุดที่เราศึกษาใน 1 รูเปิดของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ มีจำนวนของไฮโดรเจนและมีเทนผสมกันอยู่เพียงอย่างละ 1 โมเลกุล ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าที่ความเข้มข้นนี้ยังไม่มีโมเลกุลก๊าซชนิดใดถูกดูดซับที่ผิวของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ซึ่งค่า $S_{\text{diff}} = 3.12$ ใกล้เคียงกับค่า $S_{\text{diff}, \text{Kn}}$ แต่เมื่อความเข้มข้นรวมเพิ่มขึ้น กล่าวคือเมื่อมีเทนถูกดูดซับที่ผิวของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ได้มากขึ้น ค่า S_{diff} แตกต่างจากค่า $S_{\text{diff}, \text{Kn}}$ มากขึ้น และความแตกต่างค่อนข้างคงที่ในช่วงความเข้มข้นสูงๆ โดย $S_{\text{diff}} / S_{\text{diff}, \text{Kn}}$ มีค่าอยู่ระหว่าง 1-2.5 ความแตกต่างของค่าทั้งสองเป็นผลเนื่องจากความแรงของการดูดซับ (Adsorption strenght) ระหว่างมีเทนกับผิวของ $\text{Zn}(\text{tbip})$ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของมีเทนมากขึ้นและมากกว่าของไฮโดรเจนความแตกต่างที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงอิทธิพลของการดูดซับต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการแพร่จำเพาะของระบบก๊าซผสม ซึ่งโดยปกติจะเกิดขึ้น

เมื่อโมเลกุลชนิดที่ 2 ถูกดูดซับได้ดีกว่าโมเลกุลชนิดที่ 1 Krishna and van Baten (2011) ได้รายงานค่า $S_{diff} / S_{diff,Kn}$ อยู่ระหว่าง 1-2.0 สำหรับระบบก๊าซผสม H_2/CH_4 ในวัสดุโครงข่าย covalent organic

framework (COF) ชนิด BTP-COF ที่มีโครงสร้างภายในเป็นรูเปิดใน 1 มิติ ขนาด 3.4 nm ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่เราพบ



รูปที่ 5 การกระจายของจุดศูนย์กลางมวลของ H_2 และ CH_4 บนระนาบ xy ของ Zn(tbip)



รูปที่ 6 ค่าการแพร่จำเพาะของก๊าซผสม H_2/CH_4 ใน Zn(tbip) และค่า Knudsen selectivity

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษากระบวนการแพร่ของทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและมีเทนในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip) ที่มีลักษณะโครงสร้างภายในเป็นรูเปิดใน 1 มิติ ขนาดของรูเปิดประมาณ 4.5 Å โดยใช้วิธี MD พบว่า

ทั้งกรณีก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสม ไฮโดรเจนมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่ามีเทน เนื่องจากไฮโดรเจนมีมวลโมเลกุล ขนาดเชิงจลนพลศาสตร์ และกำแพงพลังงานอิสระที่ต้องกระโดดข้ามน้อยกว่าของมีเทน และเมื่อความเข้มข้นของโมเลกุลมากขึ้นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลทั้งสองมีค่าน้อยลงเนื่องจากการกีดขวางกันเองของโมเลกุลขณะเกิดการแพร่ผ่านรูเปิด

ในระบบก๊าซผสม H_2/CH_4 มีเทนเป็นโมเลกุลที่ถูกดูดซับได้ดีที่ผิวด้านข้างกระเปาะของ Zn(tbip) และเนื่องจากความแรงในการดูดซับระหว่างมีเทนกับผิวกระเปาะมากกว่าของไฮโดรเจน ทำให้ค่า S_{diff} แตกต่างจากค่า $S_{diff,Kn}$ โดยค่า $S_{diff}/S_{diff,Kn}$ อยู่ระหว่าง 1-2.5 และค่า S_{diff} ที่ได้อยู่ระหว่าง 3-7 ซึ่งมากกว่า 1 แสดงว่า Zn(tbip) สามารถใช้ประโยชน์ในการแยกก๊าซไฮโดรเจนและมีเทนได้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณ Priv.-Doz. Dr. rer. Nat. habil. Dipl.-Phys. Siegfried Fritzsche จาก Leipzig University Germany ดร.ทานิน นานอก จากมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และ ผศ.ดร. เทวัญ เริ่มสูงเนิน จากมหาวิทยาลัยขอนแก่น ผศ.ดร.สาธิต โพธิ์เกตุ จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน สำหรับคำปรึกษาที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง และขอขอบคุณสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล

อีสาน วิทยาเขตขอนแก่น สำหรับสถานที่และคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- Chandler, D. (1978). Statistical Mechanics of Isomerization Dynamics in Liquids and the Transition State Theory. *J Chem Phys.* 68: 2959-2970.
- Chipot, Ch. and Pohorille, A. (2007). Free Energy Calculations. Theory and Applications in Chemistry and Biology. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp. 77-116.
- Czaja, A.U., Trukhan, N. and Müller, U. (2009). Industrial applications of metal organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 38:1284-1293.
- Furukawa, H. and Yaghi, O.M. (2009). Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. *JAM CHEM SOC.* 131: 8875-8883.
- Heinke, L., Tzoulaki, D., Chmelik, C., Hibbe, F., van Baten, J.M., Lim, H., Krishna, R. and Kärger, J. (2009). Assessing Guest Diffusivities in Porous Hosts from Transient Concentration Profiles. *PRL.* 102: 065901-065904.
- Keskin, S. (2011). Atomistic Simulations for Adsorption, Diffusion, and Separation of Gas Mixtures in Zeolite Imidazolate Frameworks. *J Phys Chem C.* 115: 800-807.
- Krishna, R. and van Baten, J.M. (2009). Unified Maxwell-Stefan description of binary mixture diffusion in micro- and meso-porous materials. *Chem Eng Sci.* 64: 3159-3178.
- Krishna, R. and van Baten, J.M. (2011). Investigating the Validity of the Knudsen Prescription for Diffusivities in a Mesoporous Covalent Organic Framework. *Ind Eng Chem Res.* 50: 7083-7087.

- Liu, J. and Johnson, J.K. (2009). Prediction of CH₄/H₂ Mixture Selectivity in Zn(tbip) from Computer Simulations. *J Low Temp Phys.* 157: 268–276.
- Martin, M.G. and Siepmann, J.I. (1998). Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes. *J Phys Chem B.* 102: 2569-2577.
- Pan, L., Parker, B., Huang, X., Olson, D.H., Lee, J.Y. and Li, J. (2006). Zn(tbip)(H₂-tbip 5-tert-Butyl Isophthalic Acid): A Highly Stable Guest-Free Microporous Metal Organic Framework with Unique Gas Separation Capability. *J AM CHEM SOC.* 128: 4180-4181.
- Seehamart, K., Nanok, T., Krishna, R., van Baten, J.M., Remsungnen, T. and Fritzsche, S. (2009). A Molecular Dynamics investigation of the influence of framework flexibility on self-diffusivity of ethane in Zn(tbip) frameworks. *Micro Meso Mater.* 125: 97–100.
- Seehamart, K., Nanok, T., Karger, J., Chmelik, C., Krishna, R. and Fritzsche, S. (2010). Investigating the reasons for the significant influence of lattice flexibility on self-diffusivity of ethane in Zn(tbip). *Micro Meso Mater.* 130: 92–96.
- Seehamart, K., Chmelik, C., Krishna, R. and Fritzsche, S. (2011). Molecular dynamics investigation of the self-diffusion of binary mixture diffusion in the metal-organic framework Zn(tbip) accounting for framework flexibility. *Micro Meso Mater.* 143: 125–131.
- Smith, W., Forester, T R., Todorov, I.T. and Leslie, M. (2006). THE DL_POLY_2 USER MANUAL. UK: CCLRC Daresbury Laboratory.
- Wehring, M., Gascon, J., Dubbeldam, D., Kapteijn, F., Snurr, R.Q. and Stallmach F. (2010). Self-Diffusion Studies in CuBTC by PFG NMR and MD Simulations. *J Phys Chem C.* 114: 10527-10534.
- Xue, C., Yang, Q. and Zhong, C. (2009). Effects of the side pockets on gas separation in metal-organic framework Cu-BTC: a molecular simulation study. *Molecular Simulation.* 35(15): 1249–1255.
- Yaghi, O.M., O’Keeffe, M., Ockwing, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. and Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 432: 705-714.
- Yaghi, O.M. and Li, Q. (2009). Reticular Chemistry and Metal-Organic Framework for Clean Energy. *MRS BULLETIN.* 34: 682-690.
- Zhou, W., Wu, H., Hartman, M.R. and Yildirim, T. (2007). Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study. *J Phys Chem C.* 111(44): 16131-16137.

