

## บทคัดย่อ

ได้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุลแก๊สขนาดเล็กในโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOF) โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัม และการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล พลังงานการยึดจับที่ดีที่สุดของโมเลกุลมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์บน MOF ได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยวิธี ONIOM (MP2/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p)) โดยรวมความผิดพลาดอันเกิดจากการใช้เบซิสเซตไม่สมดุล ผลการศึกษาพบว่าตำแหน่งการดูดซับของโมเลกุลแก๊สที่ได้จากการทำแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลสอดคล้องกับการคำนวณทางเคมีควอนตัม

จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของการดูดซับและการแพร่ของโมเลกุลแก๊สในโครงข่ายวัสดุอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIF) ซึ่งอยู่ในตระกูลของ MOF โดย force field ที่ใช้สำหรับโครงข่ายแบบยืดหยุ่นนั้นได้พัฒนามาจากพารามิเตอร์ของ Amber ผลการศึกษาพบว่าความยืดหยุ่นของโครงข่ายนั้นมีความจำเป็นมากต่อการศึกษาการแพร่ของโมเลกุลแก๊สในระบบ ประจวบเหมาะสำหรับอะตอมของโครงข่ายนั้นนำมาจาก Restricted Electrostatic Potential ซึ่งเป็นผลจากการคำนวณทางควอนตัมด้วยวิธี HF/6-31G(d) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาพฤติกรรมเชิงโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน อีเทน อีทีน ในโครงข่าย ZIF-8 ทั้งนี้รวมถึงการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของระบบ ซึ่งทำให้เข้าใจกลไกการดูดซับและการแยก

นอกจากนี้ยัง ได้ทำแบบจำลองมอนติคาร์โลของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเพื่อสร้าง adsorption isotherm และนำผลที่ได้ไปปรับค่าพารามิเตอร์ force field ก่อนที่จะนำมาใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของการแพร่ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน ZIF-8 นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาโครงสร้างของ Layer-Pillar MOFs ด้วยการคำนวณทางควอนตัม โดยใช้วิธี B3LYP/6-31G(d) ซึ่งค่าพลังงานกีดขวางการหมุนและโครงสร้างเสถียรที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง

## ABSTRACT

Structural and dynamical properties of small gas molecules in metal organic framework (MOF) were investigated using quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulations. The best binding energies of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> molecules on MOF were obtained from the quantum calculations at ONIOM (MP2/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p)) with basis set super position error (BSSE). The preferential adsorption sites of gas molecules observed from molecular dynamics simulations agree well with those obtained from quantum calculations.

MD simulations of adsorption and self-diffusion of gas molecules in Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), members of MOF family, were conducted. The force-field parameters used for the flexible ZIF lattices were developed from Amber parameters. The lattice flexibility was needed for the diffusion of guest molecules in the system. The partial charges for the lattice atoms were obtained from the “Restricted Electrostatic Potential (RESP) charge”, which were calculated from quantum calculations at HF/6-31G(d). Behaviors of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecules in ZIF-8 lattice and also their structural properties were investigated to understand the adsorption and separation processes.

The Monte Carlo simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> molecules in ZIF-78 were performed to obtain the adsorption isotherms. The force-field parameters validated from the adsorption isotherms were, then, used for the MD simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> diffusions in ZIF-78. Moreover, the structures of Layer-Pillar MOFs were optimized using quantum calculations at B3LYP/6-31G(d). Their rotational energy barriers and optimum structures are comparable with the experiments.