บทสรุปผู้บริหาร

[Executive Summary]

1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

1.1. ชื่อเรื่อง

เกสต์โมเลกุลดูดซับและแพร่ผ่านสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุนได้อย่างไร: การคำนวณด้วยวิธีทางเคมีควอนตัมและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

How Do the Guest Molecules Adsorb on and Diffuse through Metal-Organic Frameworks: Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics Simulations

1.2. คณะผู้ดำเนินการวิจัย

ศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว (หัวหน้าโครงการ)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603
ผศ.ดร.สมศักดิ์ เพียรวณิช
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603
ผศ.ดร.เทวัญ เริ่มสูงเนิน
ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โทรศัพท์ +66-4320-2376 โทรสาร +66-4320-2376
ผศ.ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีโทรศัพท์ +66-2470-8962
ดร.อัจฉรา เพียรวณิช
ศูนย์นวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7602-3
ดร.อรพรรณ แสงสว่าง
หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603

1.3. งบประมาณและระยะเวลาทำวิจัย

ได้งบประมาณประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2552,2554 จำนวนเงิน 1,162,000.- บาท
ระยะเวลาทำการวิจัยตั้งแต่ กันยายน 2552 ถึง มีนาคม 2555

2. สรุปโครงการวิจัย

งานวิจัยตามโครงการนี้ เป็นวิธีการทางทฤษฎี ซึ่งมีจุดเด่นคือ สามารถทำให้เข้าใจพฤติกรรมของแต่ละอะตอมที่อยู่ในระบบได้ ซึ่งขอบเขตของการศึกษาคือ ความพยายามที่จะเข้าใจพฤติกรรม ซึ่งหมายถึงการเคลื่อนที่ การยึดเกาะ รวมไปถึงความยากง่ายและผลการทบของพฤติกรรมต่างๆ ของโมเลกุลขนาดเล็ก ซึ่งเน้นไปที่กลุ่มไฮโดรคาร์บอน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุน ทั้งนี้ในทางวิทยาศาสตร์ เชื่อว่าพฤติกรรมต่างๆ ในระดับโมเลกุล เป็นข้อมูลที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาหรือการหาวัสดุรูพรุนที่สามารถใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

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 ผลการศึกษาพบว่าความยืดหยุ่นของโครงข่ายนั้นมีความจำเป็นมากต่อการศึกษาการแพร่ของโมเลกุลเกสต์ในระบบ ประจุสำหรับอะตอมของโครงข่ายนั้นนำมาจาก Restrained Electrostatic Potential ซึ่งเป็นผลจากการคำนวณทางควอนตัมด้วยวิธี HF/6-31G(d) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาพฤติกรรมเชิงโมเลกุลของแก๊ซไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน อีเทน อีทีน ในโครงข่าย ZIF-8 ทั้งนี้รวมถึงการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของระบบ ซึ่งทำให้เข้าใจกลไกการดูดซับและการแยก

นอกจากนี้ยัง ได้ทำแบบจำลองมอนติคาร์โลของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเพื่อสร้าง adsorption isotherm และนำผลที่ได้ไปปรับค่าพารามิเตอร์ force field ก่อนที่จะนำมาใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของการแพร่ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน ZIF-8 นอกจากนั้น 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_4 and CO_2 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 “Restrained Electrostatic Potential (RESP) charge”, which were calculated from quantum calculations at HF/6-31G(d). Behaviors of H_2, CO_2, CH_4, C_2H_6 and C_2H_4 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_2 and CH_4 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_2 and CH_4 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.