ฉบับปรับปรุง

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ
ไทย-เยอรมัน: 2552, 2554 (2 ปี)

เกสต์โมเลกุลดูดซับและแพร่ผ่านสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุนได้อย่างไร: การคำนวณด้วยวิธีทางเคมีควอนตัมและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

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

โดย

ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว และคณะ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ
ไทย-เยอรมัน: 2552, 2554 (2 ปี)

เกสต์โมเลกุลดูดซับและแพร่ผ่านสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุนได้อย่างไร: การคำนวณด้วยวิธีทางเคมีควอนตัมและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

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

โดย

ศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ผศ.ดร.สมศักดิ์ เพียรวณิช	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ผศ.ดร.เทวัญ เริ่มสูงเนิน	ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ.ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ดร.อัจฉรา เพียรวณิช	ศูนย์นวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ดร.อรพรรณ แสงสว่าง	หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้ ประเภททุนโครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ ไทย-เยอรมัน: 2552, 2554 (2 ปี) ทำให้งานสำเร็จได้ด้วยดี รวมทั้ง ทุน Deutsche Forschungsgemeinschaft ทุนโครงการเครือข่ายเชิงกลยุทธ์เพื่อการผลิตและพัฒนาอาจารย์ในสถาบันการศึกษา หลักสูตรปริญญาเอกร่วมในประเทศและต่างประเทศ ที่สนับสนุนในด้านต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย และขอบคุณคณะผู้ตรวจสอบทางวิชาการ

นอกเหนือจากนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์คอมพิวเตอร์ ไทย-ออสเตรีย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หน่วยวิจัย SMART คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และ Leipzig University ประเทศเยอรมัน ที่ให้การสนับสนุนเพิ่มเติมในรูปของการใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ

รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

ชื่อโครงการ

เกสต์โมเลกุลดูดซับและแพร่ผ่านสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุนได้อย่างไร: การคำนวณด้วยวิธีทางเคมีควอนตัมและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

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

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประเภท โครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ (ไทย-เยอรมัน)
ประจำปีพ.ศ. 2552, 2554 จำนวนเงิน 1,162,000.- บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี **ตั้งแต่** กันยายน 2552 **ถึง** มีนาคม 2555

คณะผู้ดำเนินการวิจัย

ศ.ดร.สุพจน์ หารหนองบัว[1] (หัวหน้าโครงการ)
ผศ.ดร.สมศักดิ์ เพียรวณิช[1]
ผศ.ดร.เทวัญ เริ่มสูงเนิน[2]
ผศ.ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์[3]
ดร.อัจฉรา เพียรวณิช[4]
ดร.อรพรรณ แสงสว่าง[5]

---

[1] คุณวุฒิปริญญาเอก (เคมีคอมพิวเตอร์) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603

[2] คุณวุฒิปริญญาเอก (เคมีคอมพิวเตอร์) ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โทรศัพท์ +66-4320-2376 โทรสาร +66-4320-2376

[3] คุณวุฒิปริญญาเอก (เคมีคอมพิวเตอร์) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โทรศัพท์ +66-2470-8962

[4] คุณวุฒิ ปริญญาเอก (เคมีคอมพิวเตอร์) ศูนย์นวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603

[5] คุณวุฒิ Dr. rer. nat. Physik หน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทรศัพท์ +66-2218-7602 โทรสาร +66-2218-7603

ปัญหา วัตถุประสงค์ วิธีการดำเนินงาน

วัสดุในกลุ่มสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุน มีความเสถียรและมีขนาดปริมาตรพื้นที่ผิวด้านในสูง จึงเหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมาใช้กักเก็บแก๊ส ซึ่งใช้เป็นพลังงาน ตลอดจนใช้กักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นตัวสร้างมลภาวะทางอากาศ วัสดุกลุ่มนี้จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรม การเข้าใจพฤติกรรมและสมบัติเชิงลึกในระดับโมเลกุลจึงเป็นประโยชน์เพื่อการพัฒนาและออกแบบวัสดุกลุ่มนี้เพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาพฤติกรรมการแพร่ และตำแหน่งการยึดจับของเกสต์โมเลกุลชนิดต่างๆ ในสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุน ด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ตลอดจนศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม

ผลการศึกษา

ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่า ค่าพารามิเตอร์และประจุที่ใช้ในการทำแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลมีความสำคัญมากต่อความถูกต้องของการคำนวณ นอกจากนี้ยังพบว่า ในการศึกษาจำเป็นต้องใช้แบบจำลองชนิดยืดหยุ่น พร้อมกันนี้คณะวิจัยได้พัฒนาพารามิเตอร์โดยการใช้ข้อมูลจากการคำนวณทางเคมีควอนตัมซึ่งเมื่อนำพารามิเตอร์ที่พัฒนาขึ้นนั้นไปใช้ในการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของเกสต์โมเลกุลและโครงสร้างของโครงข่ายทำให้ได้ผลที่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ผลการศึกษาที่สำคัญอีกส่วนหนึ่งคือ ค่าพลังงานกีดขวางในการหมุนของ linker และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ layer-pillar MOFs ที่ได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัม ซึ่งนอกจากจะทำให้เข้าใจกลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ MOFs แล้ว ยังจะเป็นข้อมูลสำคัญในการคาดการณ์ความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอีกด้วย

ข้อเสนอแนะ(ถ้ามี) -

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.

สารบัญเรื่อง

		หน้า
บทที่ 1	**: ความสำคัญและที่มาของปัญหา**	1
1.1	สารโลหะอินทรีย์ชนิดที่มีรูพรุน: ความสำคัญและการนำไปใช้ประโยชน์	1
1.2	สารโลหะอินทรีย์ชนิดที่มีรูพรุน: โครงสร้างและตำแหน่งจับยึด	1
1.3	เกสต์โมเลกุล: ความสำคัญต่อการศึกษา	4
1.4	เกสต์โมเลกุล: ตำแหน่ง การจับยึด และพฤติกรรมในสารโลหะอินทรีย์ที่มีรูพรุน	5
1.5	วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.6	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	5
1.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
บทที่ 2	**: ระเบียบวิธีวิจัย**	8
2.1	สร้างตัวกระทำฮามิลโตเนียน, H	8
2.2	สร้างฟังก์ชันที่คลื่น Ψ	8
2.3	การแก้สมการชเรอดิงเงอร์	10
2.4	ระเบียบวิธีการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulations)	12
บทที่ 3	**: ผลการคำนวณและอภิปราย**	14
3.1	การศึกษาวัสดุรูพรุน MOFs	14
3.2	การศึกษาวัสดุรูพรุน ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 และ ZIF-78	14
3.3	การศึกษาวัสดุรูพรุน Layer-Pillar MOFs	22
3.4	การศึกษาระบบอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่ 4	**ปัญหา อุปสรรคและเปรียบเทียบการดำเนินงาน**	26
4.1	ปัญหา / อุปสรรค	26
4.2	ประโยชน์จากงานวิจัย	26
	เอกสารอ้างอิง	27
	ภาคผนวก	

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 ชนิดอะตอมและประจุ RESP และ ESP ที่ได้จากข้อมูลการคำนวณโดยวิธี HF/6-31G(d) 16
ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของโครงสร้าง Layer-Pillar MOFs ที่ใช้ในการศึกษา 24

สารบัญภาพ

		หน้า
รูปที่ 1.1	(ซ้าย) โครงสร้าง 1 หน่วยของ MOF วงกลมสีเหลืองแสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรภายในรูของโครงสร้าง และ (ขวา) (a) โครงสร้างเริ่มต้นที่สร้างขึ้นมาสำหรับการศึกษานี้ (b) แสดงส่วนประกอบย่อยของ MOF ในบริเวณตัวเชื่อมโยง (linker) และมุม (corner)	2
รูปที่ 1.2	(a) โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด sodalite และ (b) โครงสร้างของ ZIFs ซึ่งประกอบด้วยคลัสเตอร์ของ ZnN_4 ต่อเชื่อมกันด้วยหมู่ 2-methylimidazolate ($Zn(MeIM)_2$) วงกลมสีเหลืองแสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรภายในรูของโครงสร้าง	2
รูปที่ 1.3	(a) โครงสร้างของกลุ่มโลหะซึ่งถูกล้อมรอบด้วยหมู่ dicarboxylate (b) โครงสร้างสามมิติของ Layer Pillar MOFs ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของแต่ละกลุ่มโลหะเชื่อมโยงกันด้วยตัวเชื่อมโยงชนิดต่างๆ	3
รูปที่ 1.4	(a) ตัวเชื่อมต่อระหว่างชั้น Pillar (b) ตัวเชื่อมโยงระหว่างกลุ่มโลหะ	3
รูปที่ 2.1	แรงกระทำ $\vec{f}_{1j}$ ที่เนื่องมาจากอนุภาคอื่นจำนวน *N*-1 อนุภาคที่กระทำกับ อนุภาคที่ 1 เมื่อ $\vec{F}_1$ คือผลรวมของ $\vec{f}_{1,i,j} = 1, 2, 3, ..., N-1$	12
รูปที่ 2.2	แรงสุทธิ $\vec{F}_i$ ที่เนื่องจากอนุภาคอื่นๆ *N*-1 อนุภาคที่กระทำกับอนุภาค *i* เมื่อ *i* =1, 2, 3 ,..., *N*	12
รูปที่ 2.3	แผนภาพแสดงกระบวนการคำนวณ ตามระเบียบวิธีพลวัตเชิงโมเลกุล	13
รูปที่ 3.1	ขนาดของระบบและการจัดเรียงตัวของเกสต์โมเลกุล ที่ตำแหน่ง linker และ corner	14
รูปที่ 3.2	โครงสร้างผลึกของ ZIF-8	15
รูปที่ 3.3	โครงสร้างของ ZIF-8 โดยใช้ ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี Zn-N เป็นตัวชี้วัด	16
รูปที่ 3.4	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล H_2 ใน ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 295 K เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลอง DREIDING และ AMBER	17
รูปที่ 3.5	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล CH_4 ใน ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 295 K เปรียบเทียบระหว่างแบบจำลอง DREIDING และ AMBER	17
รูปที่ 3.6	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล CH_4 ใน ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 295 K เปรียบเทียบระหว่างค่า D_T ที่ได้จากการทดลอง และ D_S จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง AMBER	18
รูปที่ 3.7	การระบุตำแหน่งต่างๆ ของหมู่ imidazole ในโครงข่าย ZIF-8	18
รูปที่ 3.8	โครงสร้างการจับตัวของ a) H_2 และ b) CO_2 ใน ZIF-8 เมื่อมีการแปรผันจำนวนโมเลกุลเกสต์ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ของโครงข่าย	19
รูปที่ 3.9	โครงข่าย ZIF-11 และโมเลกุล CO_2	20

รูปที่ 3.10	ตัวอย่างโครงแบบสำหรับคำนวณแรงกระทำระหว่าง bIm และโมเลกุล CO_2 โดยแต่ละจุดคำนวณโมเลกุล CO_2 เคลื่อนที่ไปตามแนวเส้นทางที่กำหนด	21
รูปที่ 3.11	โครงสร้างและพลังงานที่ดีที่สุดของ CO_2–bIm	21
รูปที่ 3.12	การเปรียบเทียบพารามิเตอร์ ΔE_{CC}, $\Delta E_{_AMBER}$, $\Delta E_{_UFF}$ และ $\Delta E_{_R_LM}$ สำหรับโครงสร้าง CO_2–bIm	22
รูปที่ 3.13	โครงสร้างพื้นฐานของวัสดุ Layer-Pillar MOFs โดยมีองค์ประกอบ $[M^{II}{}_2L^1{}_2L^2]$ ซึ่ง M^{II} = Zn, Cu ; Layer plane (L^1) = 2,3,5,6-tetrafluorobenzene-1,4-dicarboxylate, 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-dicarboxylate; Pillar plane (L^2) = 1,4-diazabicylco[2.2.2]octane, dabco	23
รูปที่ 3.14	แบบจำลองที่ใช้ในการศึกษาพลังงานกีดขวางการหมุน	23
รูปที่ 3.15	รูปแบบพลังงานการหมุนและพลังงานกีดขวางการหมุนของโครงสร้างสารประกอบ Layer-Pillar MOFs ชนิด (a) compound 1 (b) compound 2 และ (c) compound 3	24