

Mô phỏng phân tử - tính toán lượng tử, khảo sát cấu trúc, tính chất điện tử vật liệu khung cơ kim (MOF) trên nền ligand mới

Trần Trọng Minh

Trường Đại học Công nghệ

Luận văn ThS Chuyên ngành: Vật liệu và Linh kiện Nanô

Mã số Chuyên ngành đào tạo thí điểm

Người hướng dẫn: TS. Phạm Trần Nguyên Nguyên

Năm bảo vệ: 2010

Abstract. Tổng quan cơ sở lý luận về vật liệu khung cơ kim (MOF): cấu trúc, đặc tính, ứng dụng và các phương pháp mô phỏng. Trình bày lý thuyết về cấu trúc tinh thể, cấu trúc vùng năng lượng trong chất rắn, nguyên lý hấp phụ, cơ sở tính toán hóa học lượng tử, bộ hàm cơ sở, lý thuyết Hartree Fork và lý thuyết hàm mật độ. Nghiên cứu lựa chọn phối tử và xây dựng cấu trúc MOF: mô phỏng, tối ưu hóa (phối tử, cấu trúc tinh thể MOF); tính toán tối ưu hóa (cấu trúc tinh thể, các tính chất của MOF, hấp phụ hydro).

Keywords. Vật liệu Nanô; vật liệu khung cơ kim.

MỞ ĐẦU

Vật liệu có cấu trúc lỗ li ti như zeolite hay carbon hoạt tính đóng vai trò đáng chú ý trong các lĩnh vực tách khí và xúc tác. Một trong những đặc tính chủ yếu của các loại vật liệu này là chúng chứa mật độ lớn các lỗ trống có kích thước ở thang nanomet, gần bằng kích thước của các đơn phân tử. Thực nghiệm cho thấy khả năng giam giữ mạnh các phân tử bên trong lỗ trống này dẫn đến một số khác biệt về đặc tính lý, hóa so với các loại vật liệu khối khác.

Một trong những phân lớp của loại vật liệu có cấu trúc vi lỗ trên, đáng kể đến là loại vật liệu khung cơ-kim hay còn gọi tắt là MOF (Metal Organic Frameworks). Trong những thập kỷ vừa qua, vật liệu MOF đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu và tổng hợp của các nhà khoa học, trong đó có GS. Omar Yaghi được biết đến như một người tiên phong trong nghiên cứu vật liệu MOF. Bởi MOF là loại vật liệu lỗ trống cấu trúc nano có nhiều tiềm năng vượt trội so với các vật liệu lỗ trống cấu trúc nano và micro truyền thống trong các ứng dụng hấp phụ và các công nghệ phân tách hóa học khác, đặc biệt trong lĩnh vực lưu trữ Hydro cho các mục đích cung cấp năng lượng dân dụng.

MOF có cấu trúc tinh thể, được cấu thành từ một nhóm phức của kim loại ở các vị trí nút mạng được liên kết lại bởi những phân tử hữu cơ gọi là phối tử.

Trong những thập kỷ qua đã có hàng ngàn loại vật liệu MOF khác nhau được tổng hợp, tuy nhiên trải qua thực nghiệm phần lớn các MOF đó chưa đem lại hiệu quả tốt nhất cho các ứng dụng mà nó nhắm tới. Do đó kết quả dự đoán đặc tính của các vật liệu MOF trước khi tổng hợp đóng một vai trò quan trọng trong việc lựa chọn vật liệu cho mỗi ứng dụng cụ thể.

Tuy nhiên, MOF vẫn còn mới mẻ đối với các nhóm nghiên cứu trong nước trong cả lĩnh vực thực nghiệm cũng như mô phỏng tính toán. Năm 2009, theo nghị định thư của chính phủ Việt Nam và chính phủ Hoa Kỳ, Việt Nam đã thành lập nhóm nghiên cứu về vật liệu cấu trúc phân tử có tên là Manar-VN có sự tham gia của hai trường đại học của Đại học Quốc gia TpHCM là Đại học Bách khoa và Đại học Khoa học Tự nhiên với sự cộng tác của nhóm nghiên cứu Manar-USA do giáo sư Omar Yaghi dẫn đầu.

Đề tài này được thực hiện với mục tiêu xây dựng và mô phỏng những cấu trúc MOF chưa được tổng hợp bằng các phương pháp tính toán hóa học lượng tử. Trên cơ sở đó tiên đoán các tính chất của chúng làm tiền đề cho sự lựa chọn để tổng hợp vật liệu MOF mới. Điều này sẽ có ý nghĩa định hướng cho việc lựa chọn cấu trúc MOF mới phù hợp cho từng ứng dụng cụ thể, giảm thời gian cũng như chi phí trong quá trình tổng hợp và đo kiểm các vật liệu MOF mới phù hợp với yêu cầu thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Hoàng Dũng (1999), *Nhập môn cơ học lượng tử*, 1, tr.112-129, Nhà xuất bản giáo dục.
2. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh (2006), *Phức chất phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, tr. 233-236, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội.
3. Lâm Ngọc Thiềm, Phạm Văn Nhiêu, Kim Long (2007), *Cơ sở hóa học lượng tử*, tr. 291-298, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
4. Phạm Văn Tường (2007), *Vật liệu vô cơ*, tr 67-93, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tiếng Anh

5. Sabine Achmann, Gunter Hage, Jaroslaw Kita, Itamar M. Malkowsky, Christoph Kiener and Ralf Moos (2009), “Metal-Organic Frameworks for Sensing applications in the Gas Phase”, *Sensors*, 9, pg. 1574-1589.
6. Jonathan L. Belof, Abraham C. Stern, Brian Space (2009), “A Predictive Model of Hydrogen Sorption for Metal-Organic Materials”, *J. Phys. Chem. C*, 113, pg. 9316–9320.
7. Juan A. Botas, Guillermo Calleja, Manuel Sanchez-Sanchez, M. Gisela Orcajo (2010), “Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties”, *Langmuir*, 26(8), pg. 5300–5303.
8. Kumar Biradha (2007), “Are ‘secondary building units’ the true building blocks in crystal engineering of coordination polymers?”, *CURRENT SCIENCE*, 92, No. 5.
9. C. Combelles & M.-L. Doublet (2008), “Structural, magnetic and redox properties of a new cathode material for Li-ion batteries: the iron-based metal organic framework”, *Ionics*, 14, pg. 279–283.
10. Andrea C. Sudik, Andrew R. Millward, Nathan W. Ockwig, Adrien P. Cote, Jaheon Kim, Omar M. Yaghi (2005), “Design, Synthesis, Structure, and Gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 127, pg. 7110-7118.
11. Jesse L. C. Rowsell, Juergen Eckert, Omar M. Yaghi (2005), “Characterization of H₂ Binding Sites in Prototypical Metal-Organic

- Frameworks by Inelastic Neutron Scattering”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 127, pg. 14904-14910.
12. Anja Car, Chrtomir Stropnik, Klaus-Viktor Peinemann (2006), “Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOF) for gas separation”, Elsevier, *Desalination* 200 , pg. 424–426.
 13. William D. Callister (2000), *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, pg. 368-373, John Wiley & Sons Inc.
 14. R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti¹, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale⁵, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D’Arco, M. Llunell (2008), *Crystal06 user’s manual*.
 15. Tina Düren, Lev Sarkisov, Omar M. Yaghi, Randall Q. Snurr (2004), “Design of New Materials for Methane Storage”, *Langmuir*, 20, 2683-2689.
 16. Mohamed Eddaoudi, David B. Moler, Hailian Li, Banglin Chen, Theresa M. Reineke, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi (2001), “ Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks”, *Acc. Chem. Res.*, 34, 319-330.
 17. Antek G. Wong-Foy, Adam J. Matzger, Omar M. Yaghi (2006), “Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 3494-3495.
 18. Bartolomeo Civalleri, Francesco Napoli, Yves Noe¹, Carla Roetti, Roberto Dovesi (2006), “ab-initio prediction of materials properties with CRYSTAL: MOF-5 as a case study”, *CrystEngComm*, 8, 364–371.
 19. V. Finsy , L. Ma, L. Alaerts, D.E. De Vos, G.V. Baron, J.F.M. Denayer (2009), “Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework”, Elsevier, *Microporous and Mesoporous Materials* 120, pg. 221–227.
 20. Jia Fu, Huai Sun (2009), “An Ab Initio Force Field for Predicting Hydrogen Storage in IRMOF Materials”, *J. Phys. Chem. C*, 113, pg. 21815–21824
 21. Hiroyasu Furukawa, Michael A. Miller^b and Omar M. Yaghi (2007), “Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks”, *Journal of Materials Chemistry*, 17, pg. 3197–3204.
 22. Frank Jensen (2007), *Introduction to computational chemistry*, pg. 80-276, John Wiley & Sons Inc.

23. Agnieszka Kuc, Thomas Heine, Gotthard Seifert, Hélio A. Duarte (2008), “On the nature of the interaction between H₂ and metal-organic frameworks”, Springer, *Theor Chem Account* 120, pg. 543–550.
24. Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi (1999), “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”, *Nature*, 402, pg. 276-279.
25. Jun S. Liu (2001), *Monte Carlo strategies in scientific computing*, Springer, pg 1-151.
26. Jeffrey Long, Omar Yaghi (2009), “Reviewing the latest developments across the interdisciplinary area of metal–organic frameworks from an academic and industrial perspective”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1257–1283.
27. Jesse L. C. Rowsell, Juergen Eckert, Omar M. Yaghi (2005), “Characterization of H₂ Binding Sites in Prototypical Metal-Organic Frameworks by Inelastic Neutron Scattering”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 127, 14904-14910.
28. Junhua Luo, Hongwu Xu, Yun Liu, Yusheng Zhao, Luke L. Daemen, Craig Brown, Tatiana V. Timofeeva, Shengqian Ma, Hong-Cai Zhou (2008), “Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies” *J. AM. CHEM. SOC.*
29. Kaido Sillar, Alexander Hofmann, and Joachim Sauer (2008), “Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 131, pg. 4143–4150.
30. David J. Tranchemontagne, José L. Mendoza-Cortés, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi (2009), “Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.*, 38, 1257–1283.
31. David J. Tranchemontagne, Zheng Ni, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi (2008), “Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5136 –5147.
32. Miguel Wong, Benjamin E. Van Kuiken, Corneliu Buda, and Barry D. Dunietz (2009), “Multiadsorption and Coadsorption of Hydrogen on Model Conjugated Systems”, *J. Phys. Chem. C*, 113, No. 28.
33. F.X. Llabrés i Xamena, O. Casanova, R. Galiasso Tailleur, H. Garcia, A. Corma (2008), “Metal organic frameworks (MOF) as catalysts: A combination of Cu²⁺ and Co²⁺ MOF as an efficient catalyst for tetralin oxidation”, *ScienceDirect, Journal of Catalysis* 255, pg. 220–227.
34. Seda Keskin, Jinchun Liu, Rees B. Rankin, J. Karl Johnson, and David S. Sholl (2008), “Progress, Opportunities, and Challenges for Applying

- Atomically-detailed Modeling to Molecular Adsorption and Transport in Metal-Organic Framework Materials”, *Ind. Eng. Chem. Res.*
35. Michael Hirscher, Barbara Panella (2007), “Hydrogen storage in metal-organic frameworks”, *ScienceDirect* 56, pg 809-812.
 36. Michael McCoy (2010), *Chemical & Engineering News* , Vol. 88, N. 41.
 37. Kuppler, R.J., et al. (2009), “Review : Potential applications of metal-organic frameworks”, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, pg. 3042–3066.
 38. Douglas M. Ruthven (1984), *Principle of Adsorption and adsorption processes*, pg. 29-59, John Wiley & Sons Inc.
 39. Randall Q. Snurr, Shaji Chempath, Louis A. Clark, Tina Düren, Amit Gupta, Martin J. Sanborn, Lev Sarkisov (2003), *MuSic documentation*, Northwestern University.
 40. Randall Q. Snurr, Linda J. Broadbelt, Donald E. Ellis, Joseph T. Hupp, and SonBinh T. Nguyen (2005), “Design of Nanoporous Materials for Enantioselective Single-Site Catalysis”, *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*.
 41. Omar M. Yaghi, Qiaowei Li (2009), “Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy”, *MRS Bulletin*, 34.
 42. Krista S. Walton, Andrew R. Millward, David Dubbeldam, Houston Frost, John J. Low, Omar M. Yaghi, Randall Q. Snurr (2007), “Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks”, *J. AM. CHEM. SOC.*, 130, 406-407.
 43. P.J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch (1994). "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields". *J. Phys. Chem.* 98, pg 11623–11627
 44. E. Bright Wilson, J.C Decious, Paul C. Cross (1955), *Molecular Vibrations – The theory of infrared and Raman vibrational spectra*.
 45. Yinxi Zhou, Jinliang Song, Shuguang Liang, Suqin Hu, Huizhen Liu, Tao Jiang, Buxing Han (2009), “Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification”, *Science Direct*, 308, pg. 68-72.