



โครงการ  
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ      ความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของพอลิเอมีน  
CO<sub>2</sub> capture capability of polyamine

ชื่อนิสิต            นางสาวณัฐชยา ธีมปสาโท  
ภาควิชา              เคมี  
ปีการศึกษา        2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของพอลิเอมีน

CO<sub>2</sub> capture capability of polyamine

โดย

นางสาวณัฐชยา รั่มปสาโท

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

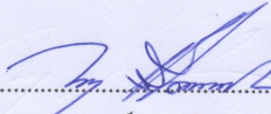
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

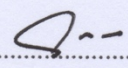
ปีการศึกษา 2560

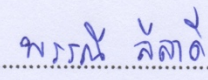
โครงการ ความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของพอลิเอมีน  
โดย นางสาวณัฐชยา อัมปสาโท

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

  
.....ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ)

  
.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

  
.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. พรรณี สีลาดี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

หัวหน้าภาควิชาเคมี .....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ .... ..เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ ความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของพอลิเอมีน  
ชื่อนิติในโครงการ นางสาวณัฐชยา คุ้มปสาโท เลขประจำตัว 5733085923  
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

### บทคัดย่อ

งานวิจัยชิ้นนี้ศึกษาถึงความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ของสารในกลุ่มพอลิเอมีน (polyamine) ได้แก่ Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA) ซึ่งมีหมู่เอมีนอยู่ในโครงสร้าง 2 และ 3 ตำแหน่งตามลำดับ ซึ่งจะทำการศึกษาหาโครงสร้างทรานสิชันสเทต (Transition state) และ ค่า activation energy ( $E_a$ ) ในขั้นตอนการเกิด zwitterion โดยการคำนวณเคมีควอนตัม ด้วยระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) ที่มีฟังก์ชันนัล M06-2X และ เบซิสเซต 6-31+g (d,p) ในสารละลายน้ำ พบว่า EDA และ DETA มีค่า  $E_a$  เท่ากับ 3.26 และ 2.36 kcal/mol ตามลำดับ และ  $\Delta G^\ddagger$  มีค่า 5.04 kcal/mol และ 4.26 kcal/mol ตามลำดับ

คำสำคัญ: เอทิลีนไดเอมีน, ไดเอทิลีนไตรเอมีน, การดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, ทฤษฎีฟังก์ชันนัล ความหนาแน่น

Project Title           CO<sub>2</sub> capture capability of polyamine  
Student Name           Miss Natchaya Thampasatho   Student ID 5733085923  
Advisor Name           Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

### Abstract

This research studied about CO<sub>2</sub> capture capability of polyamine such as Ethylenediamine (EDA) and Diethylenetriamine (DETA). The two compounds have 2 and 3 amine groups in their structures, respectively. Transition state structures and free energy of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) of the zwitterion formation step were studied by quantum chemical calculations using Density Functional Theory (DFT) with M06-2X functional and 6-31+g (d,p) in aqueous solvent. It was found that activation energies ( $E_a$ ) for Ethylenediamine (EDA) and Diethylenetriamine (DETA) are 3.26 and 2.36 kcal/mol, respectively and free energies of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) are 5.04 and 4.26 kcal/mol, respectively.

Keywords: Ethylenediamine (EDA), Diethylenetriamine (DETA), CO<sub>2</sub> capture, DFT

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือและการดูแลเอาใจใส่เป็นอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่คอยให้ความรู้ คำแนะนำ คำชี้แนะ สอนการใช้งานคำสั่งและโปรแกรมต่าง ๆ ตลอดจนถึงเทคนิคที่เกี่ยวข้องและคำแนะนำอื่น ๆ ที่เป็นประโยชน์ที่ส่งผลทำให้การดำเนินการของโครงการนี้เป็นไปอย่างราบรื่น

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ และ อาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี ที่เสียสละเวลาในการปฏิบัติหน้าที่เป็นประธานกรรมการ และ กรรมการสอบงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry Unit Cell; CCUC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์คอมพิวเตอร์แม่ข่ายสำหรับการคำนวณ และขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณผู้ให้คำแนะนำทุกท่าน รวมถึงอาจารย์ เพื่อน พี่ น้อง และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจจนทำให้การดำเนินโครงการสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ท้ายนี้ขอสัญญาว่าความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยฉบับนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจและก่อให้เกิดแนวคิดในการพัฒนางานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องต่อไป



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 มูลเหตุจูงใจและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.4.1 กลไกการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ของสารกลุ่ม primary และ secondary amine	2
1.4.2 การคำนวณเคมีควอนตัม	3
1.4.3 ระเบียบวิธี Density Functional Theory	5
1.4.4 การหาตำแหน่งทรานสิชันสเตต (transition state)	6
<b>บทที่ 2 การทดลอง</b>	<b>8</b>
2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง	8
2.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์	8
2.1.2 ระบบปฏิบัติการ	8
2.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง	8
2.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง	9
2.2.1 การคำนวณระหว่าง Ethylenediamine (EDA) และ CO <sub>2</sub>	9
2.2.1.1 การหาตำแหน่งที่เหมาะสมของ Polyamine และ CO <sub>2</sub> ที่ตำแหน่งทรานสิชันสเตต (Transition state)	9
2.2.1.2 การตรวจสอบโครงสร้างทรานสิชันสเตต (transition state)	11
2.2.1.3 การหาโครงสร้างของสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product)	12
2.2.1.4 การคำนวณหาค่า E <sub>a</sub> และ ΔG <sup>‡</sup>	13
2.2.2 การคำนวณระหว่าง Diethylenetriamine (DETA) และ CO <sub>2</sub>	13
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	<b>14</b>
3.1 การคำนวณระหว่าง Ethylenediamine (EDA) และ CO <sub>2</sub>	14
3.2 การคำนวณระหว่าง Diethylenetriamine (DETA) และ CO <sub>2</sub>	17

3.3 การเปรียบเทียบค่า  $\Delta G$  ระหว่าง Ethylenediamine (EDA)  
และ Diethylenetriamine (DETA)

19

**บทที่ 4** สรุปผลการทดลอง

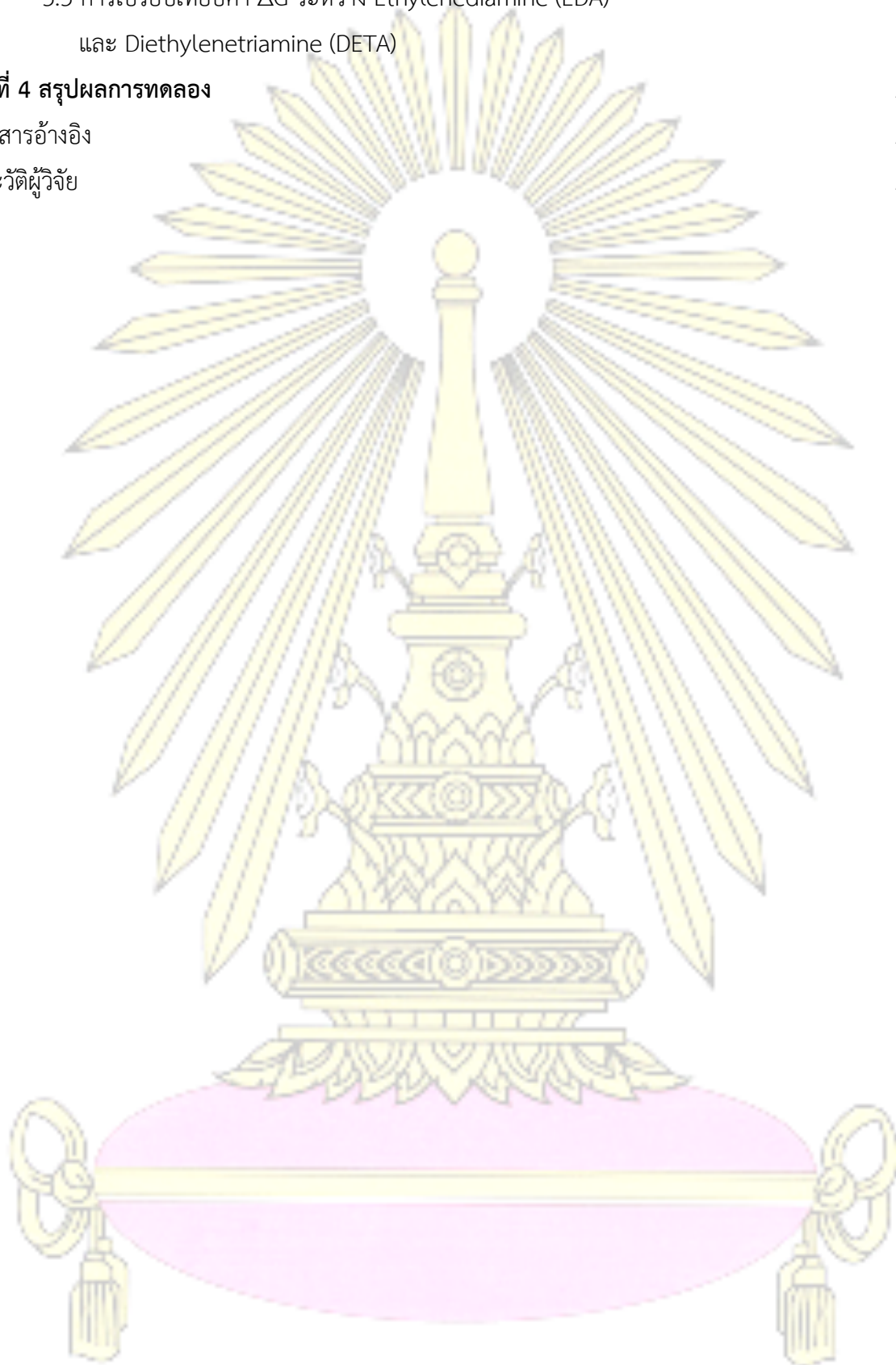
21

เอกสารอ้างอิง

22

ประวัติผู้วิจัย

24





## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 3.1	ค่าระยะระหว่าง 7N-10C และ Energy ของ RC, TS และ PC รวมถึง imaginary frequency ของ TS ของ EDA	15
ตารางที่ 3.2	ค่าพลังงาน $\Delta U(0)$ , $\Delta U(0)+ZPE$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ และ $\Delta G$ ของ EDA	16
ตารางที่ 3.3	ค่าระยะระหว่าง 7N-9C และ Energy ของ RC, TS และ PC รวมถึง imaginary frequency ของ TS ของ DETA	18
ตารางที่ 3.4	ค่าพลังงาน $\Delta U(0)$ , $\Delta U(0)+ZPE$ , $\Delta H$ , $\Delta S$ และ $\Delta G$ ของ DETA	19



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 1.1 แผนผังขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MEA กับ CO <sub>2</sub>	3
รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ MEA และ CO <sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเตต (Transition state)	9
รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ MEA และ CO <sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเตต (Transition state) ที่ปรับโครงสร้างเป็น EDA	10
รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ EDA และ CO <sub>2</sub>	10
รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างทรานสิชันสเตตของ EDA	14
รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างรูปแบบ gauche ของ EDA	14
รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้าง Reactant Complex (RC) ของ EDA	15
รูปที่ 3.4 แสดงโครงสร้าง Product Complex (PC) ของ EDA	16
รูปที่ 3.5 แสดงโครงสร้างทรานสิชันสเตตของ DETA	17
รูปที่ 3.6 แสดงโครงสร้างรูปแบบ gauche ของ DETA	17
รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้าง Reactant Complex (RC) ของ DETA	18
รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้าง Product Complex (PC) ของ DETA	18
รูปที่ 3.9 การเปรียบเทียบค่า $\Delta G$ ระหว่าง Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA)	20

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 มลเหตุจูงใจและความสำคัญ

ปัญหาสภาวะโลกร้อนนั้นเป็นปัญหาที่ส่งผลกระทบต่อทั่วโลกไม่ว่าจะเป็น ปัญหาของระดับน้ำทะเลที่สูงขึ้น หรือปัญหาของอุณหภูมิของโลกที่เพิ่มขึ้น ปัญหาเหล่านี้ทำให้เกิดผลกระทบต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างมาก ปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อนคือ แก๊สเรือนกระจก โดยแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ซึ่งมาจากการพัฒนาอุตสาหกรรมและชุมชนเมือง เช่น โรงกลั่น, แหล่งผลิตน้ำมันและแก๊ส, โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ และโรงไฟฟ้าถ่านหิน โดยที่มีการปล่อย  $\text{CO}_2$  ออกสู่ชั้นบรรยากาศในจำนวนที่เพิ่มมากขึ้น รัฐบาลหลายแห่งในโลกได้ตระหนักถึงปัญหาการปล่อย  $\text{CO}_2$  เป็นอย่างดี จึงได้มีการออกกฎหมายเพื่อควบคุมการปล่อย  $\text{CO}_2$  ออกสู่ชั้นบรรยากาศ ซึ่งกฎหมายดังกล่าวย่อมกระทบต่อภาคอุตสาหกรรมทุกภาคส่วนโดยเฉพาะอย่างยิ่งภาคอุตสาหกรรมเคมีที่มีการปล่อย  $\text{CO}_2$  จำนวนมาก ดังนั้นทางภาคอุตสาหกรรมจึงมองหาวิธีการที่จะจำกัดการปล่อย  $\text{CO}_2$  เพื่อลด carbon footprint วิธีหนึ่งที่ใช้ในการจำกัดการปล่อยแก๊ส  $\text{CO}_2$  ออกสู่ชั้นบรรยากาศ คือการดักจับ  $\text{CO}_2$  ที่ปล่อยมาจากการกระบวนการผลิตด้วยสารดูดซับเคมี (chemical absorber) ยกตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมโรงไฟฟ้าถ่านหินที่มีการใช้สารกลุ่ม alkanolamines ในการดักจับ  $\text{CO}_2$  โดยกระบวนการดักจับ  $\text{CO}_2$  ด้วยสารเอมีนเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ สารละลายสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ รวมทั้งสามารถกำจัดปริมาณไอเสียได้ในปริมาณมาก<sup>1-7</sup> สารตัวสำคัญในกลุ่มนี้คือ Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Triethanolamine (TEA) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสารกลุ่ม polyamine เช่น Diethylenetriamine ( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ , DETA) ที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีหมู่เอมีนหลายหมู่ทำให้สามารถจับกับ  $\text{CO}_2$  ได้เพิ่มขึ้น โดยได้มีผู้ศึกษาประสิทธิภาพในการดักจับ  $\text{CO}_2$  ระหว่างสารละลาย 30 wt% ของ MEA และ DETA ผสมกับ piperazine (PZ) ใน rotating packed bed พบว่า DETA มีประสิทธิภาพในการดักจับกับ  $\text{CO}_2$  มากกว่า MEA<sup>8</sup> ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ทำการศึกษากถึงผลกระทบของหมู่เอมีนในสารกลุ่ม polyamine โดยพบว่าเมื่อสารกลุ่ม polyamine มีหมู่เอมีนเป็นองค์ประกอบที่มากขึ้น ความสามารถในการดักจับ  $\text{CO}_2$  ของสารกลุ่ม polyamine ก็มีประสิทธิภาพที่มากขึ้น<sup>9</sup>

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษากลไกการดักจับ  $\text{CO}_2$  ของสารกลุ่ม polyamine ได้แก่ Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA) ในขั้นตอนของการเกิด zwitterion ซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตรา ด้วยวิธีทางเคมีควอนตัม โดยเลือกใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) และใช้ฟังก์ชันนัล M06-2X และเบซิสเซต 6-31+g (d,p) คำนวณในสารละลายน้ำ เพื่อทำความเข้าใจในกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาโครงสร้างทรานสิชันสเตต (transition state structure) ของขั้นกำหนดอัตราของสาร Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA)
2. เพื่อคำนวณค่า activation energy ( $E_a$ ) และ free energy of activation energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) ในการเกิดทรานสิชันสเตต (Transition state) ของสาร Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA)

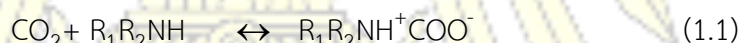
## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

จลนศาสตร์ของการดักจับ  $\text{CO}_2$  ของสารกลุ่ม polyamine อันจะนำไปสู่การออกแบบสารดักจับ  $\text{CO}_2$  ที่มีประสิทธิภาพต่อไป

## 1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

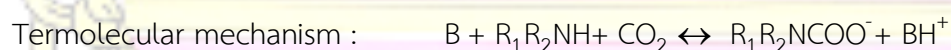
### 1.4.1 กลไกการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ของสารกลุ่ม primary และ secondary amine

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CO}_2$  และ primary และ secondary amine นั้น ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางและครอบคลุมทั้งในตัวทำละลายน้ำและตัวทำละลายชนิดอื่น<sup>10</sup> โดยขั้นตอนการเกิด zwitterion นั้น ได้มีการเสนอโดย Caplow (1968) ซึ่งได้เสนอกฎการเกิด zwitterion ระหว่าง  $\text{CO}_2$  และ primary และ secondary amine โดยมีตัวทำละลายเบส (B) เป็นตัวรับโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) และมีปฏิกิริยา ดังนี้<sup>10-11</sup>

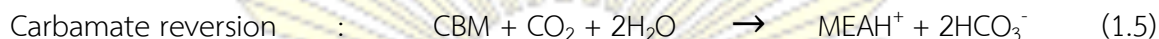
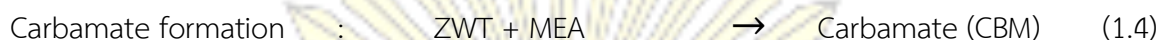


ขั้นตอนในสมการที่ 1 นั้นเป็นขั้นตอนการเกิด zwitterion ของ primary และ secondary amine ส่วน สมการที่ 2 คือขั้นตอนการเกิด deprotonation ของ zwitterion โดยเบส

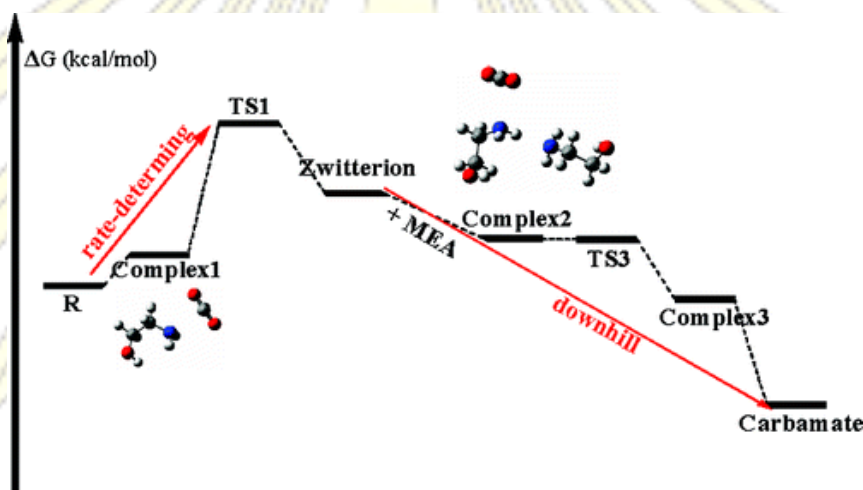
นอกจากนี้ Crooks and Donnellan (1989)<sup>11</sup> ได้เสนอขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CO}_2$  และ primary และ secondary amine เป็นขั้นตอนเดียว ดังนี้



สำหรับ Monoethanolamine (MEA) ที่มีการนำมาใช้ในการดักจับ  $\text{CO}_2$  ก็ได้มีผู้เสนอกกลไกการดักจับ  $\text{CO}_2$  ของ Monoethanolamine (MEA)<sup>12-13</sup> ซึ่งมี primary amine group อยู่ในโครงสร้าง ดังนี้



จากกลไกปฏิกิริยาของ zwitterion formation และ carbamate formation จะพบว่าจะต้องใช้สาร Monoethanolamine (MEA) 2 โมเลกุลในการจับ  $\text{CO}_2$  1 โมเลกุลและจากการศึกษาพบว่าขั้นกำหนดอัตราคือ ขั้นตอนในการเกิด zwitterion<sup>14</sup> ดังรูปที่ 1.1 นอกจากนี้ก็ม้งานวิจัยหลายชิ้นที่ได้ทำการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{CO}_2$  และ Monoethanolamine (MEA)<sup>12,15-19</sup>



รูปที่ 1.1 แผนผังขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MEA กับ  $\text{CO}_2$

#### 1.4.2 การคำนวณเคมีควอนตัม

ปรากฏการณ์ต่างๆทางฟิสิกส์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ด้วยกลศาสตร์ของนิวตัน (Newtonian mechanics) ที่ได้มีการนำเสนอโดยนิวตันในปี 1687 และ ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ (หรือทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า) ในขณะเดียวกันก็ยังมีทดลองหรือปรากฏการณ์บางอย่างที่ไม่สามารถใช้ทั้งทฤษฎีทางกลศาสตร์ของนิวตัน และทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าในการอธิบายได้ซึ่งถือว่าการทดลองที่วิกฤติ (critical experiments) ที่เกิดขึ้นในช่วงต้นศตวรรษที่ 19 ซึ่งการทดลองที่ไม่สามารถอธิบายได้นั้นก็คือ<sup>20</sup>

1. การแผ่รังสีของวัตถุดำ (Black-body Radiation)
2. ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (The photoelectric effect)
3. สเปกตรัมแบบเส้น (Optical line spectra)

สาเหตุที่กลศาสตร์ของนิวตัน และ ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าไม่สามารถอธิบายการทดลองข้างต้นได้นั้น เนื่องจากกลศาสตร์ของนิวตัน จะใช้สำหรับการอธิบายอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และมีความเร็วที่ต่ำได้ดี ส่วน ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าอธิบายเฉพาะปรากฏการณ์ของคลื่น จึงไม่สามารถที่จะนำมาใช้อธิบายอนุภาคที่มีขนาดเล็กและเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่สูงและมีสมบัติวิภาพของคลื่นและอนุภาค เช่น อิเล็กตรอน ได้ ดังนั้นในปี ค.ศ. 1900 แมกซ์ แพลงค์ (Max Planck) นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ได้ทำการตีพิมพ์ทฤษฎีที่มีการอธิบายถึงการปล่อยสเปกตรัมออกจากวัตถุดำ และได้เสนอทฤษฎีใหม่ที่เรียกว่า “ทฤษฎีควอนตัม (quantum theory)” เพื่อที่จะนำมาใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ที่มีการแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาจากวัตถุดำ ซึ่งทฤษฎีควอนตัมนี้ได้อธิบายว่าพลังงานนั้นไม่ได้คงอยู่แบบต่อเนื่องกัน แต่มีลักษณะเป็นห้วง (quantize) และมีการอยู่กันเป็นกลุ่มพลังงานที่เรียกว่า “ควอนตัม (quantum)”

กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics) คือกลศาสตร์ที่คำนึงถึงสมบัติวิภาพอนุภาคโดยการใช้ฟังก์ชันคลื่น (wave function,  $\Psi$ ) ในการอธิบายอนุภาค หรือระบบต่างๆ ซึ่งฟังก์ชันคลื่น เป็นฟังก์ชันที่รวบรวมข้อมูลต่าง ๆ ของอนุภาคที่สนใจโดยจะเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งและเวลา โดยฟังก์ชันคลื่น (wave function,  $\Psi$ ) มีสมการดังนี้

$$\Psi = \Psi (\{x_i, y_i, z_i\}, t) \quad (1.6)$$

และจะได้ว่า  $|\Psi|^2$  คือความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคที่ตำแหน่งต่างๆ

Erwin Schrödinger ได้เสนอสมการที่ใช้สำหรับการหาฟังก์ชันคลื่น ดังนี้<sup>21</sup>

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.7)$$

$\hat{H}$	คือ	ตัวดำเนินการฮามิลโทเนียน (Hamiltonian operator) โดยจะแสดงถึงพลังงานรวมของระบบ ซึ่งคือผลรวมของพลังงานจลน์ และ พลังงานศักย์
$E$	คือ	ค่าไอเกน (Eigen value) ซึ่งเป็นค่าพลังงานรวมของระบบ
$\Psi$	คือ	ฟังก์ชันคลื่น (wave function) รวมของระบบหรือฟังก์ชันไอเกน (Eigen function)

สามารถหาผลเฉลยตรงของสมการ Schrödinger ได้เฉพาะระบบที่มีหนึ่งอิเล็กตรอนเท่านั้น เช่น อะตอมของไฮโดรเจน แต่สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัวนั้นไม่สามารถหาผลเฉลยตรงได้ การแก้สมการจึงต้องใช้การประมาณค่า<sup>22</sup> ดังนั้นสำหรับระบบโมเลกุล เพื่อลดความซับซ้อนและให้สามารถคำนวณได้ด้วยคอมพิวเตอร์จึงมีการใช้เทคนิคดังต่อไปนี้

- Hartree-Fock Approximation หรือ mean field approximation : มองแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอน เป็นแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนและสนามเฉลี่ยที่เกิดจากอิเล็กตรอนตัวอื่น

- Born-Oppenheimer Approximation : ลดมิติการคำนวณโดยแยกการเคลื่อนที่นิวเคลียสที่มีมวลที่มากและเคลื่อนที่ช้ากว่าอิเล็กตรอนออกจากกันได้
- Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO) : ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลเขียนได้ในรูปของผลรวมของฟังก์ชันพื้นฐาน
- Single Determinant Wave-Functions : การเขียนฟังก์ชันคลื่นในรูปดีเทอร์มิแนนท์ เนื่องจากสมบัติความเป็น antisymmetric ของอิเล็กตรอน

Hartree-Fock Method นั้นยังมีข้อจำกัดคือไม่ได้คำนึงถึงสหสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละคู่ (electron correlation) จึงทำให้พลังงานที่คำนวณได้จากวิธี Hartree-Fock มีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาระเบียบวิธีอื่นๆซึ่งได้มีการประมาณค่าสหสัมพันธ์

### 1.4.3 ระเบียบวิธี Density Functional Theory

เนื่องจากการอธิบายระบบโดยการใช้ฟังก์ชันคลื่นนั้นมีปัญหาสำคัญคือ ฟังก์ชันคลื่นนั้นเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับพิกัดของอิเล็กตรอนทุกตัวในระบบ  $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$  จึงทำให้แก้สมการได้อย่างลำบากเนื่องจากมีจำนวนตัวแปรที่มาก และฟังก์ชันคลื่นไม่แทนสมบัติกายภาพ Hohenberg-Kohn ได้เสนอว่าสามารถหาพลังงานและสมบัติต่างๆของระบบที่สถานะพื้นจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ( $\rho$ ) ของระบบได้ โดยที่  $\rho = \rho(x, y, z)$  และจะได้ค่าไอเกน (Eigen value) ดังนี้<sup>22</sup>

$$E = T + V + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{xc}} \quad (1.8)$$

T	คือ	พลังงานจลน์ (Kinetic energy)
V	คือ	พลังงานศักย์ (Potential energy)
$E_{\text{coulomb}}$	คือ	Classical coulomb energy
$E_{\text{xc}}$	คือ	Exchange-correlation energy

โดยที่<sup>22</sup>

$$E_{\text{coulomb}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{\Delta r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.9)$$

$$E^{\text{xc}}(\rho) = E^{\text{x}}(\rho) + E^{\text{c}}(\rho) \quad (1.10)$$

สำหรับเทอมของ  $E^X(\rho)$  และ  $E^C(\rho)$  นั้นสามารถประมาณได้จากฟังก์ชันนัลแบบต่างๆ ดังนี้

- Local exchange functional (uniform electron gas)

$$E_{LDA}^X(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (1.11)$$

- Beck88 exchange functional

$$E_{Beck88}^X(\rho) = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1}x)} d^3r \quad (1.12)$$

- Gradient-corrected correlation functional

$$E^C(\rho) = \int \rho \epsilon_C(r_s(\rho(r)), \zeta) d^3r \quad (1.13)$$

#### 1.4.4 การหาตำแหน่งทรานสิชันสเตต (transition state)

หนึ่งในการประยุกต์ใช้ของการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม คือ การจำลองปฏิกิริยาเคมี หรือ การศึกษาทางจลนศาสตร์ ดังนั้นจึงมีการนำกลศาสตร์ควอนตัมมาใช้ในการศึกษากลไกปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดปฏิกิริยา ตามทฤษฎีของทรานสิชันสเตต (transition state theory) จะต้องมีการระบุตำแหน่งของ ทรานสิชันสเตต (transition state) แต่การระบุตำแหน่งนั้นทำได้ค่อนข้างยาก โดยจุดที่เป็นทรานสิชันสเตต (transition state) นั้น คือ จุดอานม้า หรือ saddle point ที่อยู่บนพื้นผิวพลังงานศักย์ (potential energy surface) ประกอบด้วย degrees of freedom เป็นจำนวนมากจึงทำให้มีหลายเส้นทางในการหาจุดที่เป็น ทรานสิชันสเตต (transition state) ของปฏิกิริยา ดังนั้นจึงเป็นเรื่องยากในการหาทรานสิชันสเตต (transition state) ที่เหมาะสม แต่ความซับซ้อนเหล่านี้จะลดลงเมื่อใช้ “reaction coordinates” (rc) สำหรับปฏิกิริยาเคมี ทั้งการสร้างพันธะและการสลายพันธะนั้นสามารถอธิบายความยาวพันธะระหว่าง 2 พันธะคือ สร้างพันธะและ สลายพันธะได้ด้วย reaction coordinates หรือ rc ความแตกต่างของพลังงานระหว่างสารตั้งต้นและทรานสิ-ชันสเตต (transition state) สามารถนิยามได้เป็น “activation energy” ( $E_a$ ) ตามปกติในกระบวนการนั้นใน ขั้นแรกโมเลกุลของสารตั้งต้น 2 โมเลกุล จะเกิดเป็นสารประกอบที่เรียกว่า “reactant complex” ก่อนที่ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น โดย reactant complex จะเกิดเป็นทรานสิชันสเตต (transition state) ก่อนที่จะ เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ สำหรับความแตกต่างของพลังงานระหว่างสารประกอบของสารตั้งต้นและทรานสิ-ชันสเตต (transition state) จะเรียกว่า “intrinsic activation energy” ในขณะที่ความแตกต่างระหว่างผลรวม ของพลังงานของสารตั้งต้นและพลังงานของทรานสิชันสเตต (transition state) เรียกว่า “apparent



activation energy” ในการทดลองนั้น activation energy ( $E_a$ ) สามารถระบุได้จากสมการอาร์เรเนียส “Arrhenius equation” โดยสมการอาร์เรเนียส คือ

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (1.14)$$

$k$  = ค่าคงที่อัตรา

$A$  = ค่าคงที่ของอาร์เรเนียส

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส

นอกจากนี้ยังสามารถหาได้จากทฤษฎีที่มีชื่อว่า “Eyring-Polanyi equation” และมีสมการดังนี้

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1.15)$$

$k_B$  คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มานน์

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์

$\Delta G^\ddagger$  คือ ค่า Gibbs energy ที่แตกต่างระหว่างสารตั้งต้นและทรานสิชันสเทต (transition state) หรือ activation Gibbs energy หรือ reaction barrier

ดังนั้นค่าคงที่อัตราจึงหาได้จากทั้งความแตกต่างของพลังงานดังสมการที่ (1.14) และ ความแตกต่างของ Gibbs energy ดังสมการที่ (1.15)<sup>23</sup>

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง

##### 2.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์

2.1.1.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ของหน่วยปฏิบัติการเคมี-คอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.1.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) สำหรับเข้าถึงคำสั่ง ส่งคำสั่ง และรับข้อมูลจากเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer)

##### 2.1.2 ระบบปฏิบัติการ

2.1.2.1 เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย : ระบบปฏิบัติการ CentOS

2.1.2.2 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล : ระบบปฏิบัติการ Windows รุ่นที่ 8

##### 2.1.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

2.1.3.1 vi Editor (The Visual Editor) : โปรแกรมสำหรับแก้ไขเอกสารผ่านทางหน้าจอ สำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท โดยในงานวิจัยนี้ใช้สำหรับการนำเข้าไฟล์สคริปต์เพื่อสั่งงานในการคำนวณ

2.1.3.2 Terminal : โปรแกรมสำหรับส่งคำสั่งควบคุม (command line) สำหรับระบบปฏิบัติการที่มี Unix เป็นพื้นฐานทุกประเภท

2.1.3.3 GaussView : โปรแกรมที่ใช้สำหรับการกำหนดโครงสร้างเริ่มต้นของโมเลกุลที่จะใช้เป็นข้อมูล input ซึ่งเป็นโปรแกรมเสรีที่อยู่ภายใต้สัญญาอนุญาตสาธารณะทั่วไปของกนู (GNU General Public Licence, GNU GPL, GPL) เพื่อสร้าง input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com)

2.1.3.4 Gaussian 09 : โปรแกรมสำหรับใช้คำนวณด้านเคมีในระดับควอนตัมเกี่ยวกับพลังงาน รูปร่างของโมเลกุล โดยใช้เบสิสเซต สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เป็นโปรแกรมหลักในการหาค่าพลังงานของโมเลกุลแต่ละโครงสร้าง รวมทั้งใช้ในการหารูปแบบของโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุด

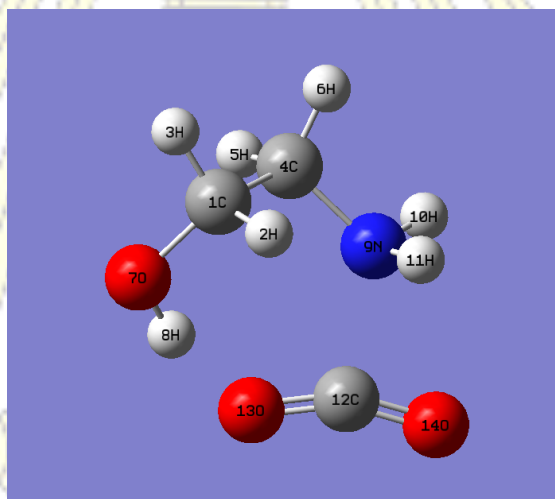
## 2.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

### 2.2.1 การคำนวณระหว่าง Ethylenediamine (EDA) และ CO<sub>2</sub>

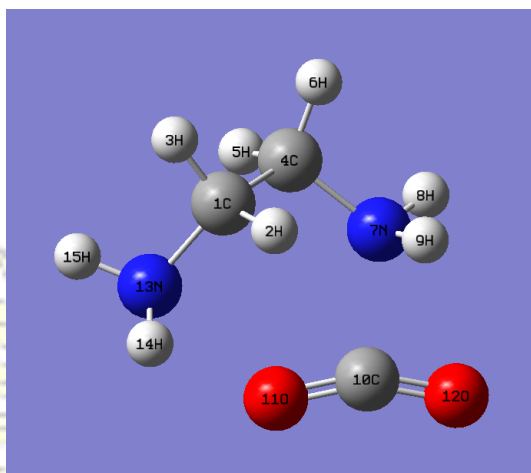
#### 2.2.1.1 การหาตำแหน่งที่เหมาะสมของ Polyamine และ CO<sub>2</sub> ที่ตำแหน่งทรานสิชัน-สเทต (Transition state)

2.2.1.1.1 เข้าใช้งานเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ผ่านทางคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) โดยใช้โปรโตคอล SSH (Secure Shell) ผ่านโปรแกรม Terminal

2.2.1.1.2 เตรียมโปรแกรม Gaussview เพื่อสร้าง input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com) ของโครงสร้างระหว่าง polyamine และ CO<sub>2</sub> โดยการนำเข้าไฟล์ของ Monoethanolamine (MEA) และ CO<sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเทต (Transition state) และแทนตำแหน่ง -OH ใน MEA ให้เป็น -NH<sub>2</sub> เพื่อปรับโครงสร้างให้เป็น Ethylenediamine (EDA) ซึ่งตัวอย่างไฟล์นำเข้าที่แสดงผลโดยโปรแกรม Gaussview เป็นดังรูปที่ 2.1 และ 2.2



รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ MEA และ CO<sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเทต (Transition state)

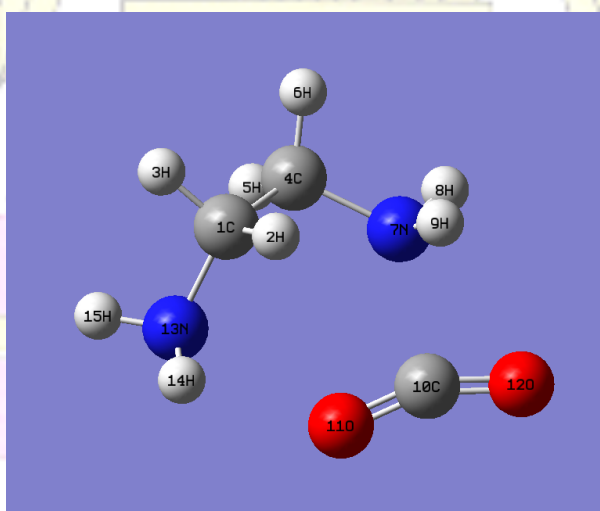


รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ MEA และ CO<sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเตต (Transition state) ที่ปรับโครงสร้างเป็น EDA

2.2.1.1.3 Freeze พิกัดคาร์ทีเซียนสามมิติของอะตอมทั้งหมดใน EDA ยกเว้น -NH<sub>2</sub> ที่ได้แก้ไขในข้อ 2.2.1.1.2

2.2.1.1.4 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้คำสั่ง opt=Modredundant, ระเบียบวิธี m062x , เบสิคเซต คือ 6-31+g (d,p) , ตัวทำละลาย (solvent) คือ H<sub>2</sub>O, ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian, ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม

2.2.1.1.5 เตรียมไฟล์นำเข้าสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่ง input file เข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) เพื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09 โดยตัวอย่างไฟล์นำเข้าที่แสดงผลโดยโปรแกรม Gaussview เป็นดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างไฟล์นำเข้าของ EDA และ CO<sub>2</sub>

- 2.2.1.1.6 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับการสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ทำการคำนวณตามคำสั่ง
- 2.2.1.1.7 รวบรวมผลการคำนวณ
- 2.2.1.1.8 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อดูระยะระหว่างอะตอม N หมายเลข 7 และอะตอม C หมายเลข 10
- 2.2.1.1.9 กำหนดระยะของอะตอม N หมายเลข 7 และอะตอม C หมายเลข 10 ที่ต้องการทราบพลังงานเพื่อหาโครงสร้างที่เป็นทรานสิชันสเทต (transition state)
- 2.2.1.1.10 เตรียมโปรแกรม Gaussview เพื่อสร้าง input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com) สำหรับหาค่าพลังงาน โดย Freeze พิกัดคาร์ที่เขียนสามมิติของอะตอม N หมายเลข 7 และอะตอม C หมายเลข 10 ตามระยะที่ต้องการทราบค่าพลังงาน
- 2.2.1.1.11 ทำซ้ำตามข้อ 2.2.1.1.4 – 2.2.1.1.7
- 2.2.1.1.12 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อดูค่าพลังงาน
- 2.2.1.1.13 ทำซ้ำตามข้อ 2.2.1.1.10 – 2.2.1.1.12 เพื่อหาค่าพลังงานที่สูงที่สุด

## 2.2.1.2 การตรวจสอบโครงสร้างทรานสิชันสเทต (transition state)

- 2.2.1.2.1 นำ output file ที่มีค่าพลังงานสูงที่สุดจากข้อ 2.2.1.1.13 มาสร้างเป็น input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com) เพื่อหาโครงสร้างของทรานสิชันสเทต (transition state)
- 2.2.1.2.2 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้คำสั่ง opt=(calcf,ts), ระเบียบวิธี m062x , เบสิสเซต คือ 6-31+g (d,p), ตัวทำละลาย (solvent) คือ H<sub>2</sub>O, ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian, ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม
- 2.2.1.2.3 เตรียมไฟล์นำเข้าสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่ง input file เข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) เพื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09
- 2.2.1.2.4 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับการสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ทำการคำนวณตามคำสั่ง
- 2.2.1.2.5 รวบรวมผลการคำนวณ
- 2.2.1.2.6 หากประสบความสำเร็จจะรายงานค่าพลังงาน และพิกัดคาร์ที่เขียนสามมิติออกมาในไฟล์ที่ได้มาจากการคำนวณ และสามารถดำเนินข้อ 2.2.1.2.7 ต่อไปได้ แต่หากเกิดข้อผิดพลาด ระบบจะส่งข้อผิดพลาดเข้ามาในไฟล์เพื่อแสดงถึงปัญหา ให้กลับไปทำข้อ

2.2.1.1.9 – 2.2.1.1.13 เพื่อหาระยะของอะตอม N หมายเลข 7 และอะตอม C หมายเลข 10 ที่ให้ค่าพลังงานที่สูงที่สุด

2.2.1.2.7 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer)

2.2.1.2.8 นำ output file มาสร้างเป็น input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com) เพื่อหาความถี่ (Frequency) ของทรานสิชันสเทต (transition state)

2.2.1.2.9 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้คำสั่ง freq, ระเบียบวิธี m062x , เบสิสเซต คือ 6-31+g (d,p), ตัวทำละลาย (solvent) คือ H<sub>2</sub>O, ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian, ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม

2.2.1.2.10 เตรียมไฟล์นำเข้าสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่ง input file เข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) เพื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09

2.2.1.2.11 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับการสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ทำการคำนวณตามคำสั่ง

2.2.1.2.12 รวบรวมผลการคำนวณ

2.2.1.2.13 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อดูโครงสร้างของ polyamine

2.2.1.2.14 หากการคำนวณประสบความสำเร็จและโครงสร้างที่นำไปคำนวณเป็นทรานสิชันสเทต (transition state) จะได้ Frequency ที่มีค่าติดลบ 1 ค่า

### 2.2.1.3 การหาโครงสร้างของสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product)

2.2.1.3.1 นำ output file ที่เป็นทรานสิชันสเทต (transition state) จากข้อ 2.2.1.2.13 มาสร้างเป็น input file ของ Gaussian input Files (\*.gjf\*.com) เพื่อหาโครงสร้างของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

2.2.1.3.2 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้คำสั่ง irc=(reverse,calcf) สำหรับการทำ reverse สู่สารตั้งต้น และใช้คำสั่ง irc=(forward,calcf) สำหรับการทำ forward สู่ผลิตภัณฑ์, ระเบียบวิธี m062x , เบสิสเซต คือ 6-31+g (d,p), ตัวทำละลาย (solvent) คือ H<sub>2</sub>O, ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian, ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม

2.2.1.3.3 เตรียมไฟล์นำเข้าสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่ง input file เข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) เพื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09

2.2.1.3.4 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับการสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ทำการคำนวณตามคำสั่ง

2.2.1.3.5 รวบรวมผลการคำนวณ

2.2.1.3.6 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อดูโครงสร้างของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

2.2.1.3.7 นำ output file จากข้อ 2.2.1.3.6 มาสร้างเป็น input file ของ Gaussian input Files (\*.gif\*.com) เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

2.2.1.3.8 เขียนไฟล์สคริปต์สำหรับสั่งงานการคำนวณ โดยใช้คำสั่ง opt, ระเบียบวิธี m062x , เบสิคเซต คือ 6-31+g (d,p), ตัวทำละลาย (solvent) คือ H<sub>2</sub>O, ตำแหน่งของไฟล์โปรแกรม Gaussian, ชื่อไฟล์นำเข้า และชื่อของไฟล์ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม

2.2.1.3.9 เตรียมไฟล์นำเข้าสำหรับโปรแกรม Gaussian 09 ส่ง input file เข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) เพื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09

2.2.1.3.10 ส่งคำสั่งผ่านไฟล์สคริปต์สำหรับการสั่งงานการคำนวณ เพื่อให้คอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ทำการคำนวณตามคำสั่ง

2.2.1.3.11 รวบรวมผลการคำนวณ

2.2.1.3.12 นำ output file ที่แสดงผลการคำนวณ ย้ายมายังเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) เพื่อดูค่าพลังงานของสารตั้งต้น และ ผลิตภัณฑ์

#### 2.2.1.4 การคำนวณหาค่า $E_a$ และ $\Delta G^\ddagger$

คำนวณหาค่า  $E_a$  ได้จากค่า  $\Delta H$  ระหว่าง Transition state และ Reactant Complex และหาค่า  $\Delta G^\ddagger$  ได้จากค่า  $\Delta G$  ระหว่าง Transition state และ Reactant Complex

#### 2.2.2 การคำนวณระหว่าง Diethylenetriamine (DETA) และ CO<sub>2</sub>

ทำซ้ำตามข้อ 2.2.1.1 – 2.2.1.4 โดยมีเพิ่มเติม ดังนี้

ข้อ 2.2.1.1.2 นั้น เตรียมโปรแกรม Gaussview เพื่อสร้าง input file ของ Gaussian input Files (\*.gif\*.com) ของโครงสร้างระหว่าง polyamine และ CO<sub>2</sub> โดยการนำเข้าไฟล์ของ EDA และ CO<sub>2</sub> ที่สถานะทรานสิชันสเตต จากข้อ 2.2.1.2.8 และเพิ่มอะตอมในโครงสร้าง EDA เพื่อทำให้เป็นโครงสร้างของ DETA

ข้อ 2.2.1.1.3 Freeze พิกัดคาร์ที่เขียนสามมิติของอะตอมทั้งหมดใน DETA ยกเว้นอะตอมที่ได้แก้ไขเพิ่มเติมในข้อ 2.2.1.1.2

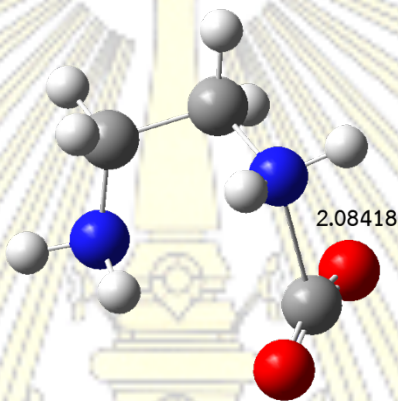
ในการทำซ้ำนั้นจะพิจารณาระหว่างอะตอม N หมายเลข 7 และอะตอม C หมายเลข 9

### บทที่ 3

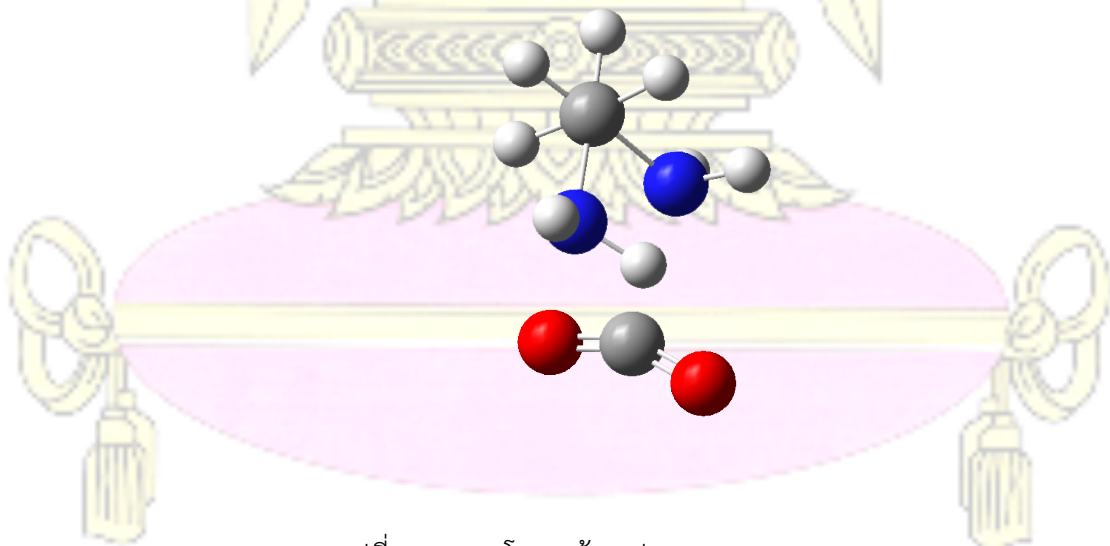
#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

##### 3.1 การคำนวณระหว่าง EDA และ CO<sub>2</sub>

จากการศึกษาหาโครงสร้างทรานส์ซิสเตตของ EDA ในบทที่ 2 จะได้ โครงสร้างทรานส์ซิสเตตของ EDA ดังรูปที่ 3.1 ซึ่งมีระยะระหว่าง 7N-10C อยู่ที่ 2.08418 Å และมีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ gauche ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียร ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างทรานส์ซิสเตตของ EDA



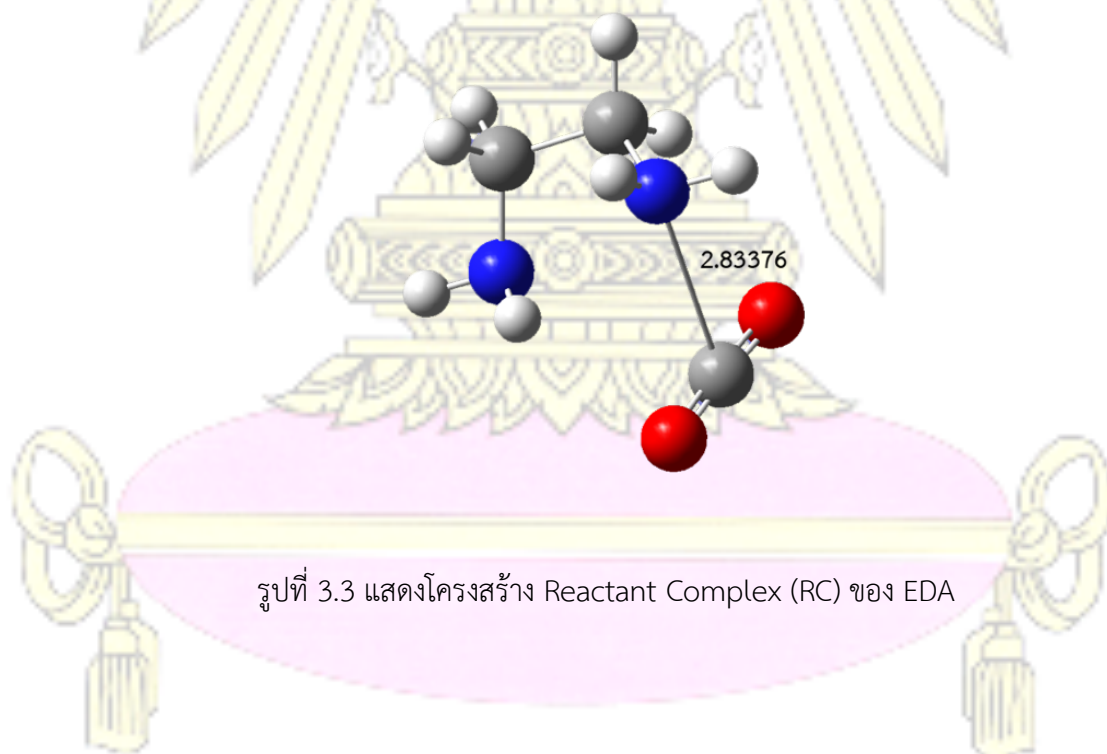
รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างรูปแบบ gauche ของ EDA

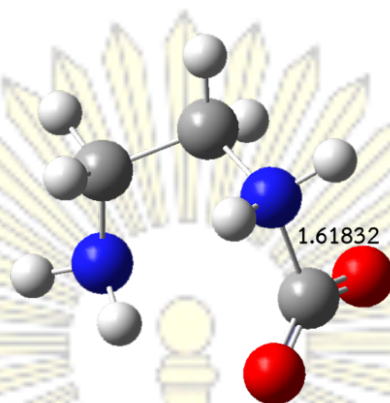


เมื่อนำโครงสร้างทรานสิชันสเตต (Transition state) ของ Ethylenediamine ไปทำ IRC (reverse สู่สารตั้งต้น) และ IRC (forward สู่ผลิตภัณฑ์) ได้ Reactant Complex (RC) และ Product Complex (PC) ที่มีความเสถียร โดยมีระยะระหว่าง 7N-10C, Energy และ Imaginary Frequency (เฉพาะโครงสร้างทรานสิชันสเตต) ดังตารางที่ 3.1 และมีโครงสร้างของ Reactant Complex (RC) และ Product Complex (PC) ดังรูปที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ค่าระยะระหว่าง 7N-10C และ Energy ของ RC, TS และ PC รวมถึง imaginary frequency ของ TS ของ EDA

EDA	ระยะระหว่าง C-N (Å)	Energy (Hartree)	Imaginary Frequency (cm <sup>-1</sup> )
Reactant Complex (RC)	2.834	-378.97410	-
Transition state (TS)	2.084	-378.96816	-233.48
Product Complex (PC)	1.618	-378.97313	-





รูปที่ 3.4 แสดงโครงสร้าง Product Complex (PC) ของ EDA

นอกจากนี้จะได้ค่า  $\Delta U(0)$ ,  $\Delta U(0)+ZPE$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  และ  $\Delta G$  ของ RC, TS และ PC ของ EDA ดังตารางที่ 3.2

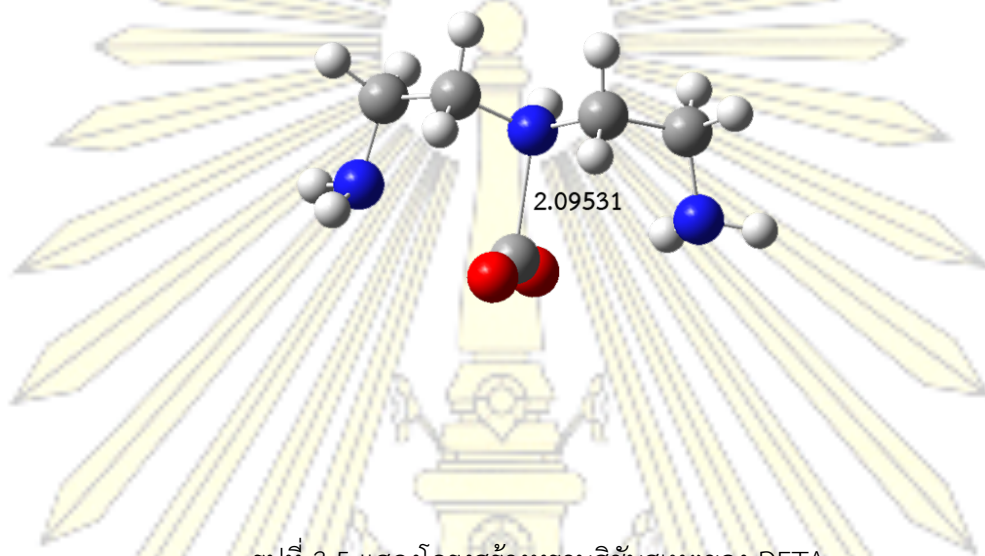
ตารางที่ 3.2 ค่าพลังงาน  $\Delta U(0)$ ,  $\Delta U(0)+ZPE$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  และ  $\Delta G$  ของ EDA

EDA	$\Delta U(0)$ (kcal/mol)	$\Delta U(0) + ZPE$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (Cal/Mol-Kelvin)	$\Delta G$ (kcal/mol)
Dissociation channel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
RC	-5.67	-4.48	-4.48	-29.77	4.40
TS	-1.94	-0.48	-1.22	-35.75	9.44
PC	-5.06	-2.04	-2.82	-36.02	7.92
$E_a/\Delta G^\ddagger$	-	-	3.26	-	5.04
Reaction free energy	-	-	-	-	3.52

จากตารางที่ 3.2 ค่า  $E_a$ ,  $\Delta G^\ddagger$  และ Reaction free energy ของ EDA มีค่า 3.26, 5.04 และ 3.52 kcal/mol ตามลำดับ

### 3.2 การคำนวณระหว่าง DETA และ CO<sub>2</sub>

จากการศึกษาหาโครงสร้างทรานสิชันสเตตของ DETA ในบทที่ 2 จะได้ โครงสร้างทรานสิชันสเตตของ DETA ดังรูปที่ 3.5 ซึ่งมีระยะระหว่าง 7N-9C อยู่ที่ 2.09531 Å และมีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบ gauche ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียร ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.5 แสดงโครงสร้างทรานสิชันสเตตของ DETA

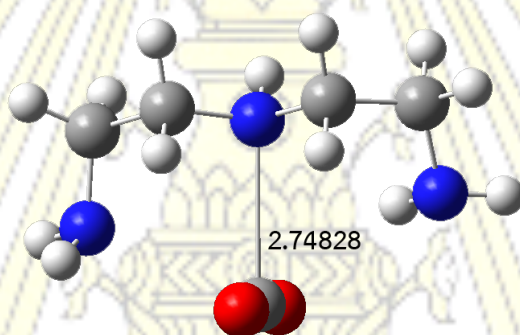


รูปที่ 3.6 แสดงโครงสร้างรูปแบบ gauche ของ DETA

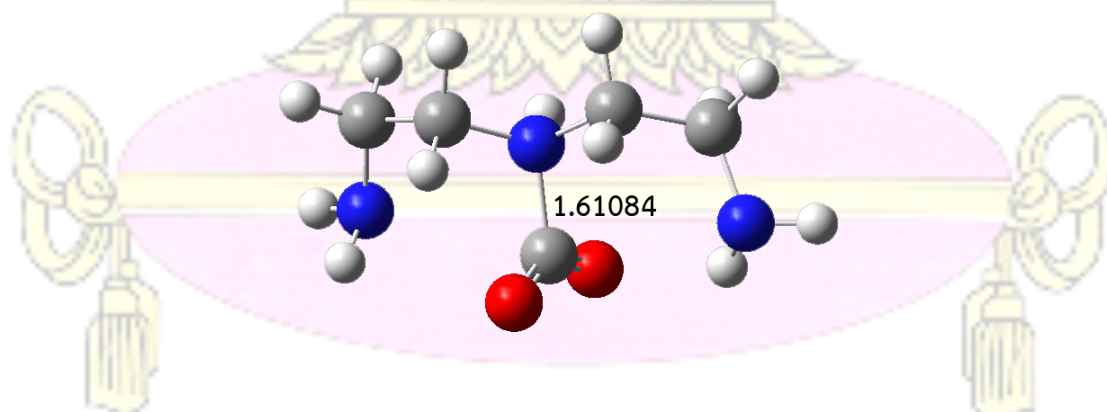
เมื่อนำโครงสร้างทรานสิชันสเตต (Transition state) ของ Diethylenetriamine ไปทำ IRC (reverse สู่สารตั้งต้น) และ IRC (forward สู่ผลิตภัณฑ์) ได้ Reactant Complex (RC) และ Product Complex (PC) ที่มีความเสถียร โดยมีระยะระหว่าง 7N-9C, Energy และ imaginary frequency (เฉพาะโครงสร้างทรานสิชันสเตต) ดังตารางที่ 3.3 และมีโครงสร้างของ RC และ PC ดังรูปที่ 3.7 และ 3.8 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.3 ค่าระยะระหว่าง 7N-9C และ Energy ของ RC, TS และ PC รวมถึง imaginary frequency ของ TS ของ DETA

DETA	ระยะระหว่าง C-N (Å)	Energy (Hartree)	Imaginary Frequency (cm <sup>-1</sup> )
Reactant Complex (RC)	2.748	-512.89347	-
Transition state (TS)	2.095	-512.88850	-200.63
Product Complex (PC)	1.611	-512.89523	-



รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้าง Reactant Complex (RC) ของ DETA



รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้าง Product Complex (PC) ของ DETA

นอกจากนี้จะได้ค่า  $\Delta U(0)$ ,  $\Delta U(0)+ZPE$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  และ  $\Delta G$  ของ RC, TS และ PC ของ DETA ดังตารางที่ 3.4

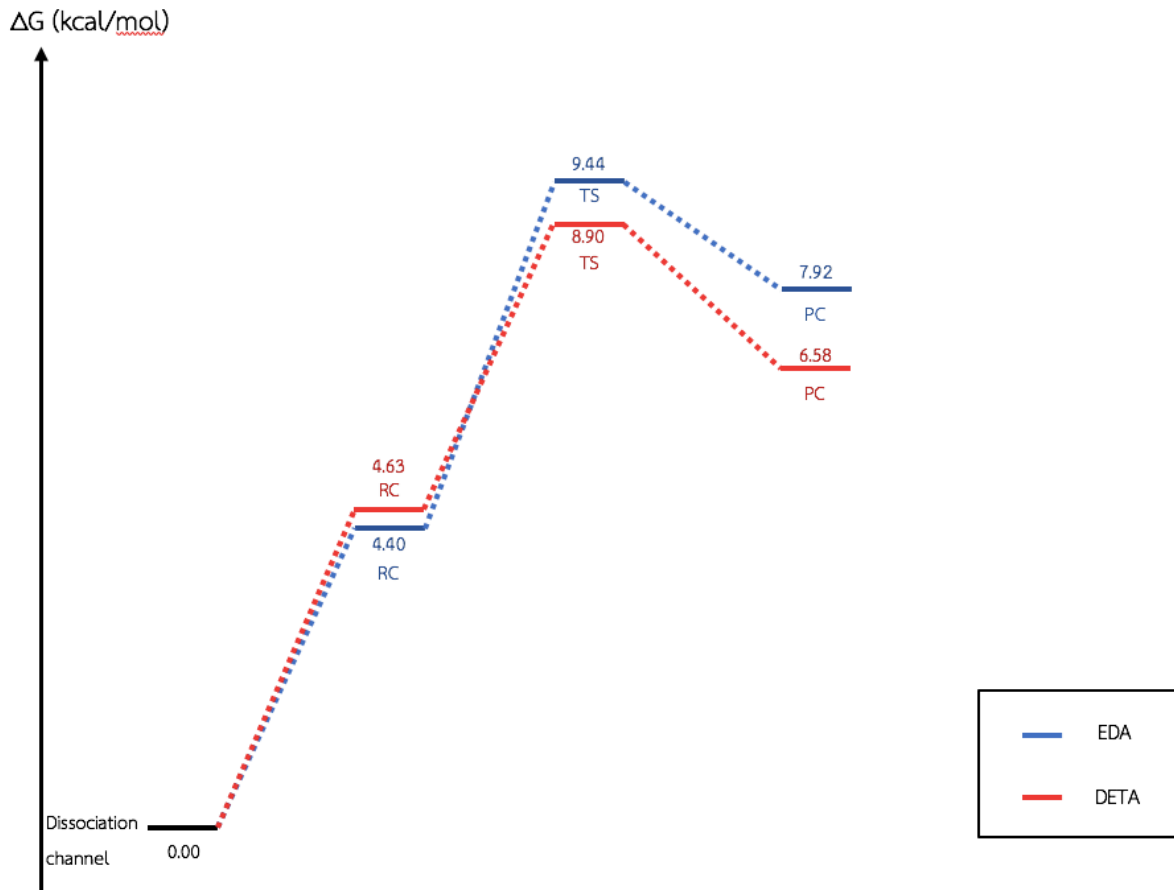
ตารางที่ 3.4 ค่าพลังงาน  $\Delta U(0)$ ,  $\Delta U(0)+ZPE$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  และ  $\Delta G$  ของ DETA

DETA	$\Delta U(0)$ (kcal/mol)	$\Delta U(0) + ZPE$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (Cal/Mol-Kelvin)	$\Delta G$ (kcal/mol)
Dissociation channel	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
RC	-6.96	-5.67	-5.82	-35.06	4.63
TS	-3.85	-2.35	-3.18	-40.51	8.90
PC	-8.07	-4.85	-5.78	-41.44	6.58
$E_a/\Delta G^\ddagger$	-	-	2.64	-	4.26
Reaction free energy	-	-	-	-	1.94

จากตารางที่ 3.4 ค่า  $E_a$ ,  $\Delta G^\ddagger$  และ Reaction free energy ของ DETA มีค่า 2.64, 4.26 และ 1.94 kcal/mol ตามลำดับ

### 3.3 การเปรียบเทียบค่า $\Delta G$ ระหว่าง EDA และ DETA

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงาน  $\Delta G$  ในการเกิด TS ระหว่าง EDA และ DETA จะได้ดังรูปที่ 3.9 โดย EDA มีค่า  $\Delta G^\ddagger$  ที่มากกว่า DETA คือ 5.04 kcal/mol ในขณะที่ DETA มีค่า 4.26 kcal/mol ดังนั้น DETA เกิดปฏิกิริยา กับ  $\text{CO}_2$  ได้ดีกว่า และ DETA มีความสามารถในการดักจับ  $\text{CO}_2$  ได้ดีกว่า EDA



รูปที่ 3.9 การเปรียบเทียบค่า  $\Delta G$  ระหว่าง EDA และ DETA



## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยชิ้นนี้ทำการศึกษากลไกการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ของสารกลุ่ม polyamine ซึ่งได้แก่ Ethylenediamine (EDA) และ Diethylenetriamine (DETA) โดยทำการศึกษาโครงสร้างทรานสิชันสเทต (Transition state) ในขั้นตอนการเกิด zwitterion ด้วยวิธีเคมีควอนตัม โดยเลือกใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) และใช้ฟังก์ชันนัล M06-2X และเบซิสเซต 6-31+g (d,p) คำนวณในสารละลายน้ำ พบว่าโครงสร้างทรานสิชันสเทต (Transition state) ของ EDA และ DETA นั้นมีโครงสร้างที่มีรูปแบบเป็น gauche ที่มีความเสถียร และเมื่อศึกษาค่า  $\Delta G^\ddagger$  พบว่า EDA มีค่า  $\Delta G^\ddagger$  เท่ากับ 5.04 kcal/mol ซึ่งมีความมากกว่า DETA ที่มีค่า 4.26 kcal/mol ดังนั้น DETA จึงมีความสามารถในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ที่ดีกว่า EDA และการศึกษาถึงกลไกการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ของสารกลุ่ม Polyamine ในงานวิจัยชิ้นนี้ย่อมสามารถที่จะนำไปสู่การออกแบบสารดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ที่มีประสิทธิภาพต่อไปในอนาคตได้

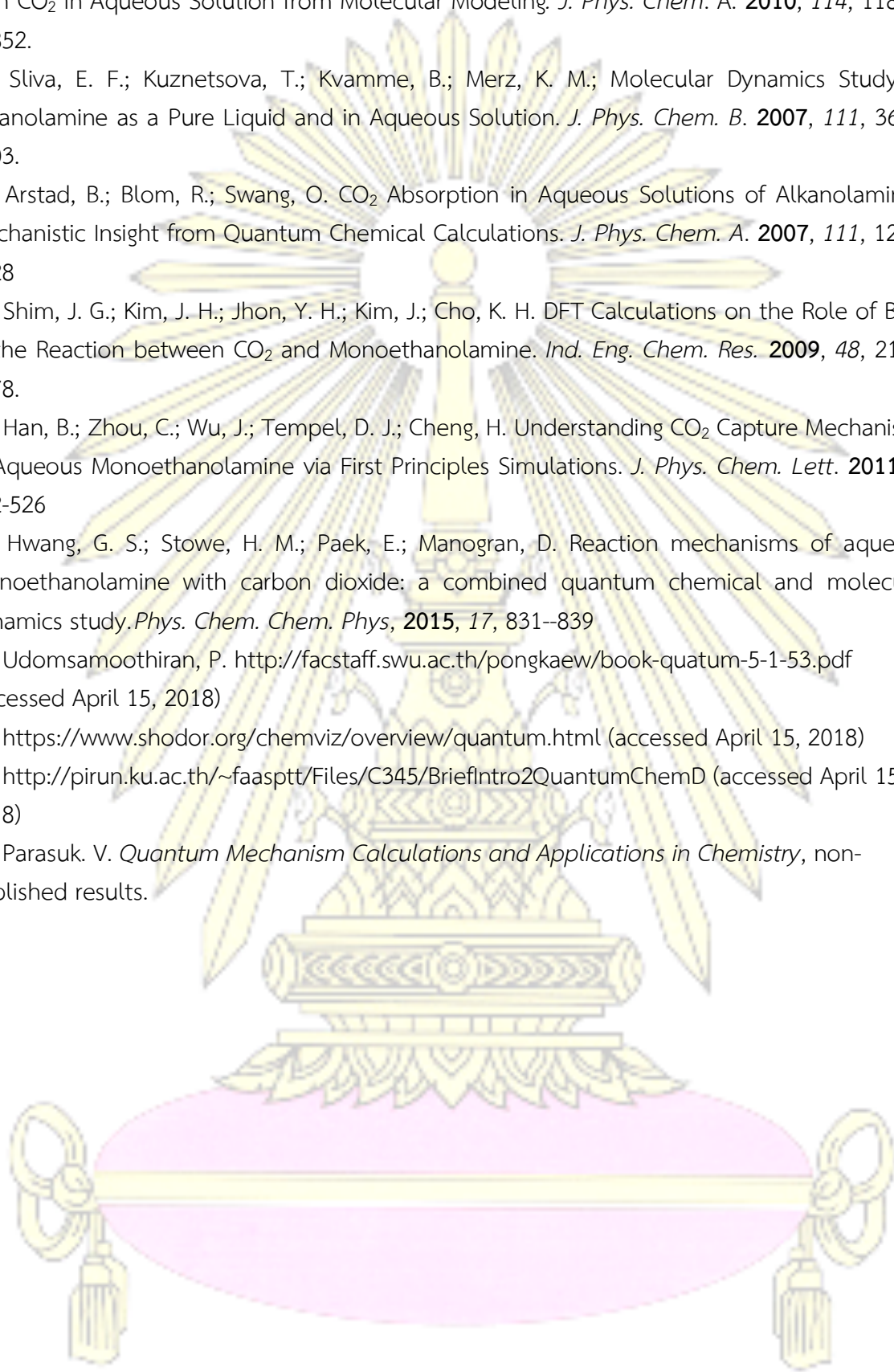


## เอกสารอ้างอิง

1. Hammond, G. P.; Spargo J. The prospects for coal-fired power plants with carbon capture and storage: A UK perspective. *Energy Conversion and Management*. **2014**, *86*, 467-489.
2. Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, B. R.; Bland, A. E.; Wright, I. *Journal of Environmental Sciences*. **2008**, *20*, 14-27.
3. Cousins, A.; Wardhaugh, L. T.; Feron, P. H. M. A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO<sub>2</sub> capture from flue gases using chemical absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. **2011**, *5*, 605-619.
4. Sema, T.; Naami, A.; Liang, Z.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P.; Shi, H.; Wattanaphan, P.; Henni. A. Analysis of reaction kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into a novel reactive 4-diethylamino-2-butanol solvent. *Chemical Engineering Science*. **2012**, *81*, 251-259.
5. Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*. **2013**, *108*, 112-130.
6. Liu, H.; Liang, Z.; Sema, T.; Rongwong, W.; Li, C.; Na, Y.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P. Kinetics of CO<sub>2</sub> Absorption into a Novel 1-Diethylamino-2-propanol Solvent Using Stopped-Flow Technique. *AIChE J.* **2014**, *60*, 3502-3510
7. Arstad, B.; Blom, R.; Swang, O. CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous Solutions of Alkanolamines: Mechanistic Insight from Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A*. **2007**, *111*, 1222-1228.
8. Yu, C. H.; Cheng, H. H.; Tan, C. H. CO<sub>2</sub> capture by alkanolamine solutions containing diethylenetriamine and piperazine in a rotating packed bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. **2012**, *9*, 136-147.
9. Muchan, P.; Narku-Tetteh, J.; Saiwan, C.; Idem, R.; Supap, T. Effect of number of amine groups in aqueous Polyamine solution on carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture activities. *Separation and Purification Technology* **2017**, *184*, 128-134.
10. Little, R.J.; Versteeg, G.F.; Van Swaaij, P.M. Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solutions—I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines. *Chemical Engineering Science*. **1992**, *47*, 2027-2035
11. Singh, P. *Amine Based Solvent for CO<sub>2</sub> Absorption "From Molecular Structure to Process"*, Wöhrmann Print Service, 2011, 18-19.
12. Silva, E. F.; Svendsen, H. F. Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO<sub>2</sub> and Alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3413-3418.
13. Wu, C.; Thomas, P. S.; Schneider, W. F. First-principles-guided design of ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13163-13170.



14. Xie, H. B.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Johnson, J. K. Reaction Mechanism of Monoethanolamine with CO<sub>2</sub> in Aqueous Solution from Molecular Modeling. *J. Phys. Chem. A*. **2010**, *114*, 11844-11852.
15. Sliva, E. F.; Kuznetsova, T.; Kvamme, B.; Merz, K. M.; Molecular Dynamics Study of Ethanolamine as a Pure Liquid and in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 3695-3703.
16. Arstad, B.; Blom, R.; Swang, O. CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous Solutions of Alkanolamines: Mechanistic Insight from Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A*. **2007**, *111*, 1222-1228
17. Shim, J. G.; Kim, J. H.; Jhon, Y. H.; Kim, J.; Cho, K. H. DFT Calculations on the Role of Base in the Reaction between CO<sub>2</sub> and Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2172-2178.
18. Han, B.; Zhou, C.; Wu, J.; Tempel, D. J.; Cheng, H. Understanding CO<sub>2</sub> Capture Mechanisms in Aqueous Monoethanolamine via First Principles Simulations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 522-526
19. Hwang, G. S.; Stowe, H. M.; Paek, E.; Manogran, D. Reaction mechanisms of aqueous monoethanolamine with carbon dioxide: a combined quantum chemical and molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 831-839
20. Udomsamoothiran, P. <http://facstaff.swu.ac.th/pongkaew/book-quatam-5-1-53.pdf> (accessed April 15, 2018)
21. <https://www.shodor.org/chemviz/overview/quantum.html> (accessed April 15, 2018)
22. <http://pirun.ku.ac.th/~faasptt/Files/C345/BriefIntro2QuantumChemD> (accessed April 15, 2018)
23. Parasuk, V. *Quantum Mechanism Calculations and Applications in Chemistry*, non-published results.



## ประวัติผู้วิจัย

นางสาวณัฐชยา คุ้มปสาโท เกิดเมื่อวันที่ 19 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัด ชลบุรี สำเร็จการศึกษา  
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน ชลกันยานุกูล จังหวัด ชลบุรี เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อใน  
หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557  
ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 22 ตำบล ดอนหัวฬ่อ อำเภอ เมือง จังหวัด ชลบุรี รหัสไปรษณีย์ 20000  
อีเมล Natchaya\_aog@windowslive.com

