

一. 簡介

以分子動態模擬分析離子於無機膜內之輸送現象，申請團隊於分子模擬研究投入多年，在轉入無機薄膜領域之前有多篇關於高分子薄膜的論文，發表於ACS、RSC 學會與Elsevier 出版社等此領域之重要期刊。例如，本研究團隊以分子動態模擬(MD)及蒙地卡羅模擬(MC)等分子模擬技術探討有機薄膜內分子之輸送機制。

分子模擬技術於薄膜發展應用主可分為材料結構設計與小分子輸送行為兩大範疇，前者可由材料基礎結構為出發點，進行微觀材料鑑定；而後者可以以一不連續體的微觀原子尺度下，解析氣態及凝態物質於薄膜上下游及內部的傳送機制，為一相當具有潛力的理論模擬技術。其發展可略述如下。

由1980 年代開始，因高效能電腦 (High Performance Computer, HPC) 與個人電腦叢集(PC Cluster)發展之突飛猛進，以電腦模擬計算來替代實驗的發展亦一日千里。計算機模擬不僅可以針對物質做定性研究，在定量分析上也有相當好的表現。

二. 問題描述

比較模擬與文獻之實驗擴散係數與吸附常數結果發現，MD 及MC 分子模擬技術可對實際實驗結果提供實用可信之微觀資訊，有助於分子輸送機制的了解及新膜材的開發。未來將延此方向以微觀到巨觀(microscopic to macroscopic; bottom-up)為理論分析之發展趨向，因應化工分離系統的微小化，精密分離系統牽涉到多種不同尺度的模擬與分析的需求，建立多尺度模擬(multi-scale coupling)技術的核心，提供新分離技術與材料製程技術的可行性分析。

三. 擬採用方法

分子模擬常用之計算方法有量子力學 (Quantum Mechanics, QM) 、分子力學 (Molecular Mechanics, MM) 分子動態技術(Molecular Dynamic technique, MD) 與蒙地卡羅法 (Monte Carlo method, MC) 。分述如下：

(1) 量子力學 (Quantum Mechanics, QM)

在二十世紀之前，描述微觀系統中粒子之行為可由牛頓力學來做解釋。但隨微觀世界理論之發展，依原子與電子之效應，牛頓力學無法完全解釋微觀粒子之特性。而量子力學方法考慮到原子與電子之效應，可以描述系統中電子的運動、週期光譜等特性，但也因此而產生大量的計算量。我們在描述微觀系統中，常常因處理量過大而無法計算。因此，學者發展出藉由帶入半經驗式而簡化的分子力學方法來做描述系統特性。

(2) 分子力學 (Molecular Mechanics, MM)

分子力學是一種由古典力學為出發點，來描述分子結構與物理性質的方法。其基本原理可以由雙原子分子模型做解釋，討論其鍵長、鍵角等物理量變化，進而計算系統的巨觀特性。但因分子力學並無描述分子動能，所以也無法表示出系統的動態行為。換言之，在分子力學計算下，所有的系統結構皆是建立於絕對零度下。針對量子力學討論電子效應而產生龐大的計算量而負荷過大，且原子核之質量遠大於電子。於是分子力學忽略電子效應，僅計算原子核位置相關的能量，常有令人滿意的計算結果。但這樣近似的計算方式的確會與精準的量子計算有一定程度差距，故在分子力學中，引入含半經驗式之分子力場參數予以修正，以描述與實際情形更為接近的系統特性。

(3) 分子動態模擬 (Molecular Dynamic technique, MD)

由於分子力學僅描述系統的靜態行為，但真實的分子行為除位能以外，還受外在因素如溫度、壓力等因素影響。於是分子動態模擬來描述系統行為，更能符合真實情形。分子動態模擬引入牛頓第二運動定律，先以分子力學獲一穩定系統結構，後給定速度、加速度等，則可計算出系統之受力以得整體系統穩定與平衡的動態行為。

(4) 蒙地卡羅方法 (Monte Carlo method, MC)

蒙地卡羅方法之基本原理在於，系統中分子排列方式皆有其存在機率，而每一種排列所得之分子結構皆可計算出系統能量，於是以亂數機率取樣可計算出系統能量。此法可以對系統做大量取樣計算而得能量最小化之分子排列，而得一穩定之結構。分子模擬之應用分子模擬於分離薄膜分離之應用，主要有結構特性分析如薄膜自由體積形態分析、孔徑大小分析、分子結構熱穩定性與結構易曲性等；亦可分析小分子在膜面親和性、膜內吸附行為與膜內擴散機制等^[1-9]。

在本計畫中，擬利用分子模擬技術探討將有機片段混摻入無機二氧化矽薄膜內對薄膜分子網絡、孔徑分佈、與氣體輸送機制之影響，並探討不同操作環境對薄膜結構與氣體輸送機制之影響，過去相關研究分述如下：

Hofmann^[10] 等人以分子模型概念分析薄膜內自由體積大小分佈狀況，該研究採用兩種不同概念方法V_Connect 法與R_Max 法解析薄膜自由體積。其中，其中V_connect 方法計算網格整體之自由體積元素而得，而R_max 則是計算區域內局部網格之自由體積再進行加總而得，如Figure 1 所示。同時，該研究亦以實驗結果和模擬數據相互比較，以定量分析討論氣體透過行為中的小分子擴散係數與吸

附係數，進而計算其透過係數。結果發現在透過特性上雖有準確之趨勢，但數值仍有些許誤差。造成差異主因在模擬計算中，系統大小與分子數量與真實薄膜有相當大的差距，以致在定量分析之計算上產生誤差。一般認為模擬所得之薄膜內小分子輸送性質與實驗誤差在3~5 倍之內為可接受範圍。

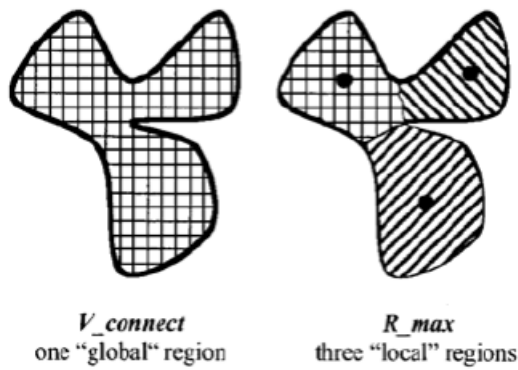


Figure 1 Principal view of the two approaches to connect free grid points in an example free volume region^[10].

Wang 等人^[11]使用能量分析概念作估算薄膜之自由體積與孔徑分佈(不同以往常以用幾何結構方式探測)。此外，在MD 分析部分，亦使用多達50 組模型取樣但減少計算時間至200ps，與多數學者僅取約5 組數據而計算時程至少達1ns 有所差異，此方式亦得相當好的模擬結果。隨後，Wang 等人^[12]亦使用此概念建構由對位異購物(*para*-isomer) 與間位異購物 (*meta*-isomer) 所組成之分子薄膜模型，分析此兩類薄膜之自由體積與氣體擴散係數。模擬結果顯示，含對位之分子所組成之薄膜平均自由體積皆大於間位高分子製成之薄膜，且自由體積大小分佈皆有向大孔洞延伸之現象(見**Figure 2** (a))。在CO₂ 之擴散係數分析中發現，含對位之高分子薄膜亦顯示較高的CO₂擴散係數值。該研究並將模擬所得之Ne 擴散係數值(D)取對數後與薄膜自由體積相關連，其結果與free volume theory 相符合，如**Figure 2** (b)所示。

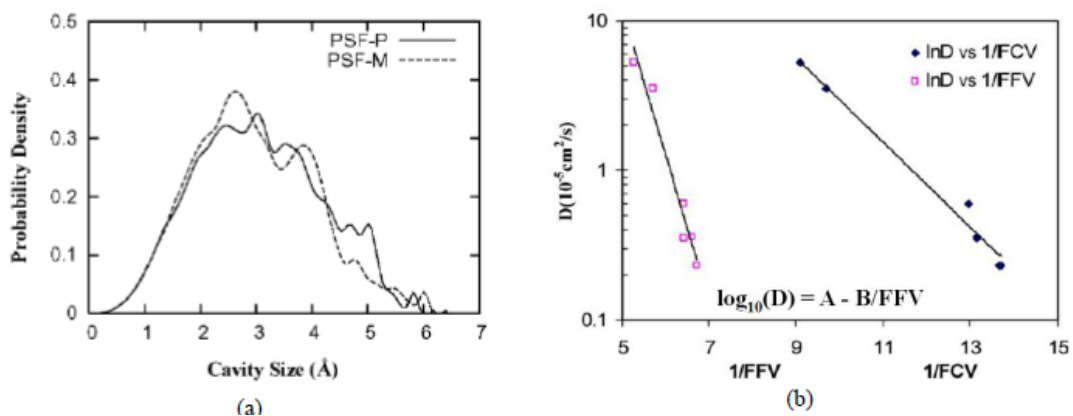


Figure 2 (a) Cavity size distribution in the PSF-P (*para*) and PSF-M (*meta*) membranes, and (b) Plot of $\ln D$ vs. $1/FFV$ and $1/FCV$ for the diffusion of neon in isomers.^[12]

Smit 等人^[13]以MD 分析CO₂ 在薄膜模型中之擴散係數，由CO₂ 之均方位移發現小分子在分子薄膜模型中有兩種移動機制，依Odagaki 與Hiwatari^[1]定義：一為Residence time，小分子在單一孔洞被捕捉住，無實際擴散能力；另一為Flying time，表示小分子因分子網絡之開合而產生跳動(如Figure 3 所示)。其結果雖然與實驗有一致的趨勢，但其數值卻相差三個數量級。造成如此大之差距原因在於模擬的分子系統(分子模型維度與取樣分析之大小)與實際薄膜有相當大的差距，且CO₂ 於高分子內濃度亦與真實狀況有所出入。故對定量分析上無法有令人滿意之結果，但定性分析卻可以看出小分子在分子模型中系統之移動能力。

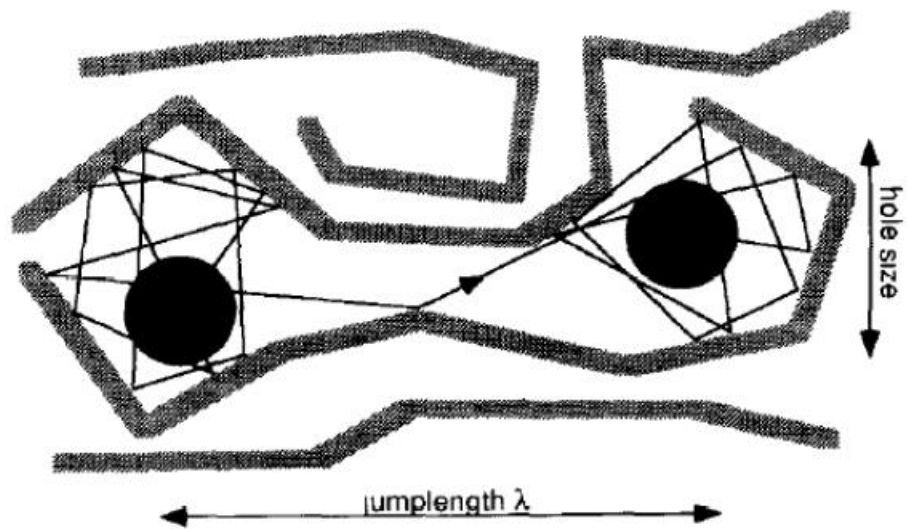


Figure 3 Confined movement and jump motion inside the matrix^[13].

Gee 等人^[14]以MD 分析小分子在polybutadiene 薄膜中的擴散行為，希望藉由微觀分子角度瞭解氣體在膜中的透過現象。結果顯示，在定量的擴散係數上與實驗有很好的一致性。在定性分析則顯示，當溫度越高時，小分子在膜中的熱運動也越劇烈而提高擴散係數。同時以一探測粒子探測不同溫度下之自由體積分率，亦發現高溫時也可探測出較高自由體積分率，如Figure 4 所示。

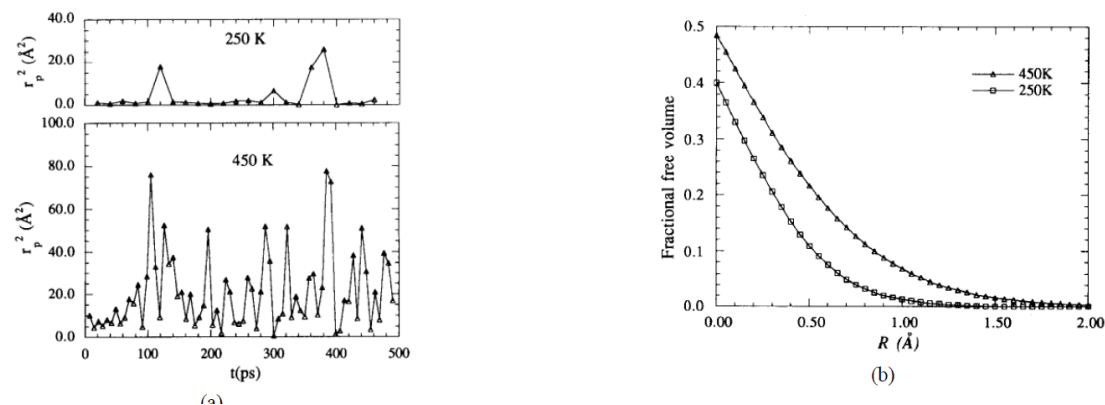


Figure 4 (a) Mean-squared displacement of small species in the membrane, and (b) fractional free volume of the membrane at 250K and 450 K.^[14]

Chang 等人^[15]以分子動態模擬 (molecular dynamics, MD) 技術分析He、N₂、及CO₂ 透過二氧化矽薄膜行為。結果顯示，除氣體-膜孔親和力外，氣體分子進入膜孔時角度也為影響氣體透過量的因素之一。**Figure 5** 為CO₂ 及 N₂ 進入膜孔時與膜面所成之角度分佈。由**Figure 5** 可知，CO₂ 大多以35~45 度的角度進入孔洞而 N₂ 多以60 度的角度進入孔洞，顯示N₂ 進入膜孔時其角度較為垂直膜孔方向，不利於氣體透過。

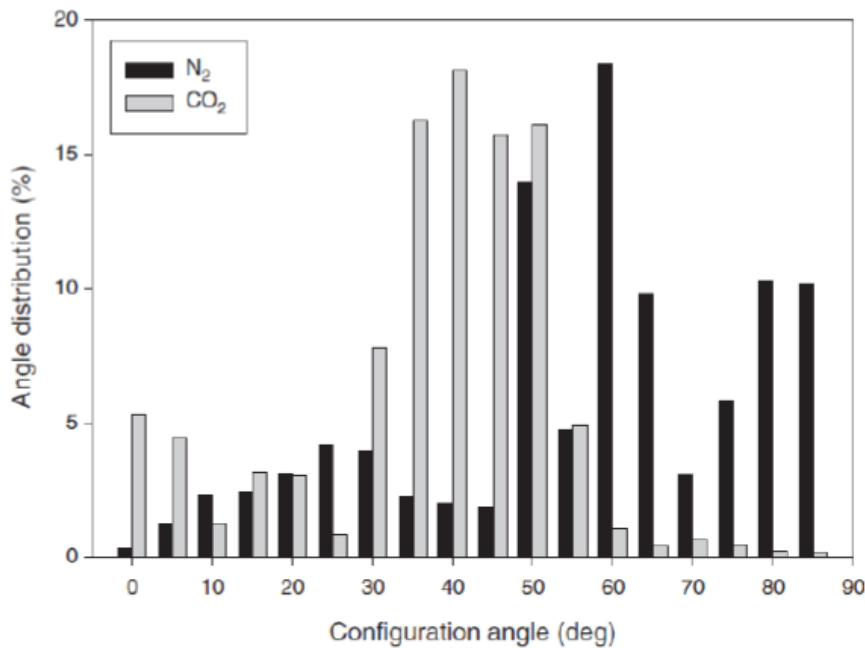


Figure 5 Molecular configuration inside pore^[15].

Yoshioka 等人^[16]以dual control plane non-equilibrium molecular dynamics (DCP-NEMD) 方法製備二氧化矽薄膜並解析薄膜結構對氣體輸送現象影響。DCP-NEMD 概念係將分子模型分為薄膜上游、薄膜層及下游三部分，分別在上下游處設定不同壓力，產生一驅動力使氣體經由薄膜到達下游區，如**Figure 6** 所示。該研究製備不同密度二氧化矽薄膜模型。結果顯示，隨密度下降，薄膜孔徑分佈有提升的趨勢，隨即亦會有較顯著的氣體擴散行為。

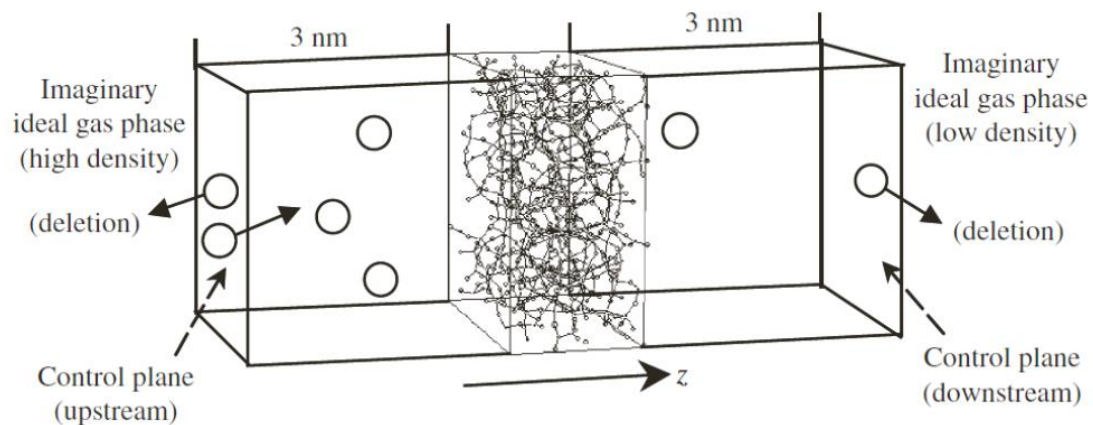


Figure 6 Schematic diagram showing the DCP-NEMD simulation cell^[16].

Yoshioka 等人^[17] 製備含圓柱狀二氧化矽薄膜模型(見 **Figure 7**)，以DCP-NEMD 概念模擬He 和CO₂ 經過膜孔之透過行為。於260 K 下發現，CO₂ 有較多的分子進入孔洞，而He 的氣體分子相較於CO₂ 通過的分子很少，係因CO₂ 對膜孔有較強親合性所致。當溫度漸增時，因氣體吸附行為減弱，而使氣體進入膜孔現象減緩，如 **Figure 8** 所示。

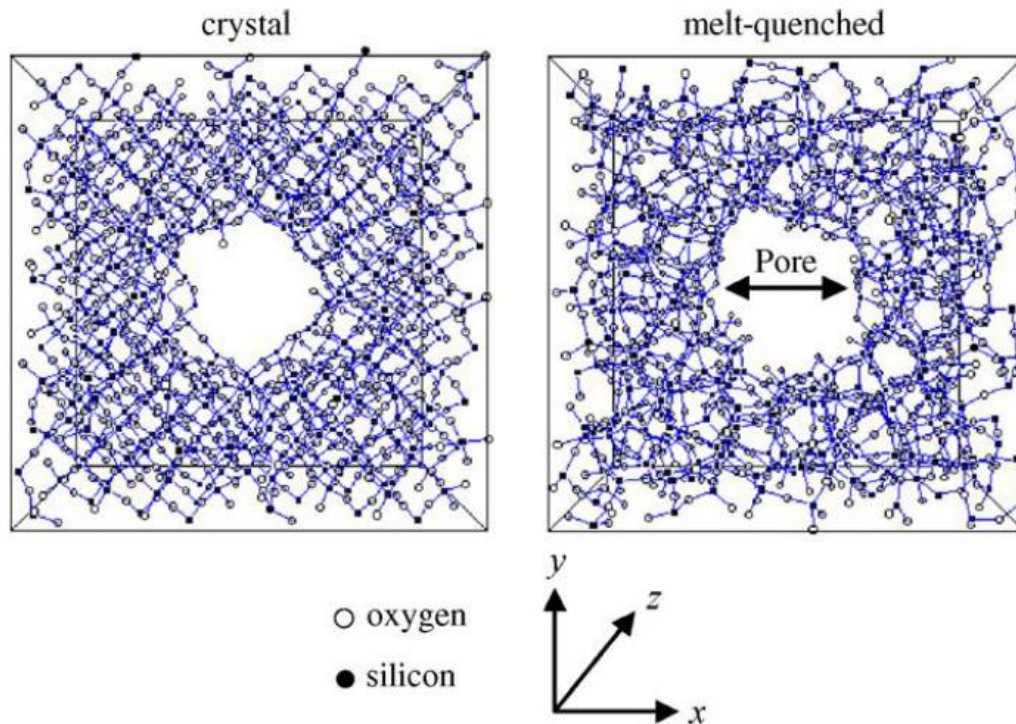


Figure 7 Perspectives of a crystal and a melt-quenched membrane unit with a cylindrical pore viewed through a pore from the upstream side. Atoms and atomic bonds are drawn as small dots and sticks, respectively.^[17]

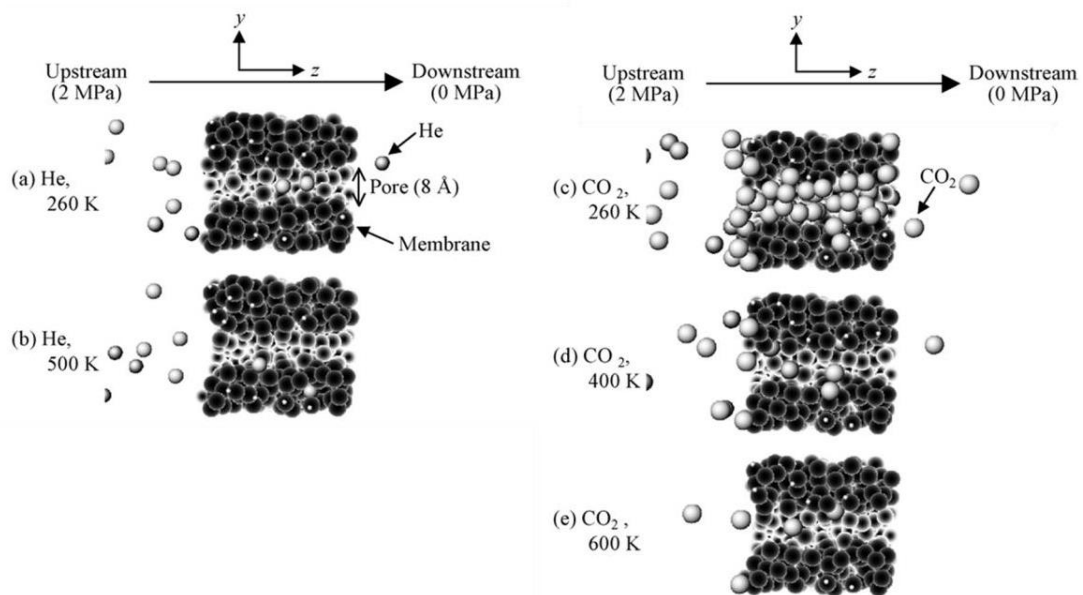


Figure 8 Snap shots of helium (a) and (b) and CO₂ (c)–(e) permeation at different

temperatures through an 8 Å pore. Each figure expresses a vertical section view of the simulation cell. The upstream pressure was 2MPa (left side) and the downstream was evacuated (right side) [10].

Kanezashi 等人 [18] 以 bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) 為反應前驅物製備出有機-無機二氧化矽混成薄膜。由於 BTESE silica 薄膜內含有較長 Si-C-C-Si 片段，可有效的提高孔徑大小，使得 H₂ 的通過量大幅提升；同時亦有效的阻擋較大氣體分子如 SF₆，顯示出高透過高選擇的優異特性。Chang 等人 [19] 進一步以分子動態模擬 (moleculardynamics, MD) 技術建構出有機-無機混成二氧化矽薄膜模型，進一步解析薄膜結構特性並與實驗結果相互映證比較。其結果顯示，MD 可有效準確的描述有機-無機混成薄膜之結構特性，此結果證明 MD 技術於混成材料應用之準確性與可行性。

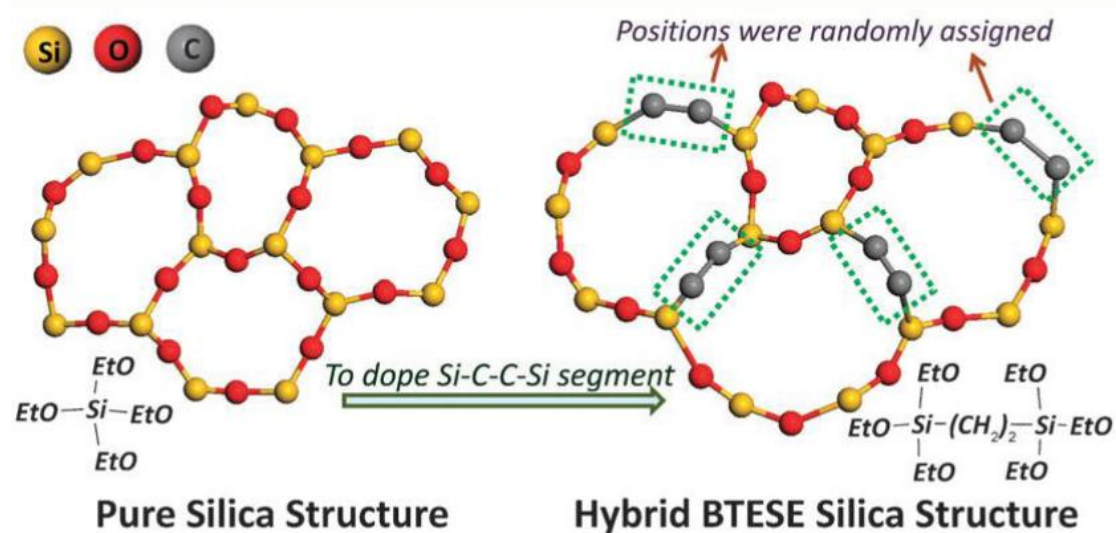


Figure 9 Schematic diagram of the Si-C-C-Si doped in the silica network [19].

參考文獻

1. T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A*, 1990, **41**, 929.
2. A. Soldera, *Polymer*, 2002, **43**, 4269-4275.
3. M. Vacatello and P. J. Flory, *Macromolecules*, 1986, **19**, 405-415.
4. D. Hofmann, M. Heuchel, Y. Yampolskii, V. Khotimskii and V. Shantarovich, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2129-2140.
5. S. Y. Lim, T. T. Tsotsis and M. Sahimi, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 496-504.
6. K. S. Chang, C. C. Hsiung, C. C. Lin and K. L. Tung, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 10159-10169.
7. K. S. Chang, Y. H. Huang, K. R. Lee and K. L. Tung, *J. Membr. Sci.*, 2010, **354**, 93-100.
8. K. S. Chang, T. Yoshioka*, M. Kanezashi, T. Tsuru, and K.L. Tung* (2011), *J.*

- Membrane Sci.* **381**, 90-101. (SCI, 2010 Impact factor: 3.673)
9. K. S. Chang, Y.H. Huang, K.R. Lee*, and K.L. Tung* (**2010**), *J. Membrane Sci.* **354**, 93-100.
 10. D. Hofmann, E. C. Maria, A. Lerbret, M. Heuchel and Y. Yampolskii, *Macromolecules*, 2003,**36**, 8528-8538.
 11. X. Y. Wang, K. M. Lee, Y. Lu, M. T. Stone, I. C. Sanchez and B. D. Freeman, *Polymer*, 2004, **45**, 3907-3912.
 12. X. Y. Wang, P. J. in 't Veld, Y. Lu, B. D. Freeman and I. C. Sanchez, *Polymer*, 2005, **46**,
 13. 9155-9161. E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden and D. Feil, *J. Membr. Sci.*, 1992, **73**, 247-257.
 14. R. H. Gee and R. H. Boyd, *Polymer*, 1995, **36**, 1435-1440.
 15. Chang, T. Y. Lee, *Chem. Eng. Sci.* 2006, **61**,3974-3985.
 16. T. Yoshioka, A. Yasumoto, K. Kishi, T. Tsuru, *Desalination* 2008, **233**,333-341.
 17. T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, 2007,**293**,81-93.
 18. M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 414-415.
 19. K. S. Chang, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, K. L. Tung, *Chem. Commun* 2010, **46**,9140-9142.

四.預期成效

理論模擬主要分4個成效

成效一：分子模型建構。以分子力學為基礎，建構一薄膜基礎結構，並對此分子模型進行能量最小化疊代計算，以獲得一穩定且合理的基本模型。

成效二：薄膜微結構分析。以分子力學為基礎，導入牛頓力學進行分子動態 (molecular dynamics,MD)模擬計算，以MD 技術探討在操作溫度下的薄膜微結構特性。本研究擬將薄膜微結構分為分子特性分析(適合探討pure/hybrid silica & pure/hybrid zeolite 基本結構)與薄膜自由體積分析(適合討論薄膜效能)兩項。在分子特性分析中，以徑向分佈函數 (radial distribution function) 分析pure/hybrid silica & pure/hybrid zeolite 結構擾動性與穩定性；在自由體積分析中，以幾何探測概念分析薄膜自由體積分率 (fractional free volume)、容通體積分率分析 (fractional accessible volume) 與薄膜自由體積大小 (free volume size and shape distribution)分析等。

成效三：薄膜內小分子輸送機制分析。本計畫擬以MD 技術分析小分子於薄膜內部熱運動機制，以利於瞭解薄膜內部氣體分子擴散機制，進而推估分子之擴散行為。同時，並利用蒙地卡羅法 (Monte Carlo method) 計算分子於薄膜內部吸附

行為。結合分子之擴散、吸附行為與實驗所得效能，以驗證模擬結果之正確性。
成效四：延伸分子模擬技術，將介觀模擬技術引入中孔洞材料結構設計，進一步的探討材料特性與製備參數對於孔洞特性如形狀、大小分佈等影響，進而輔助中孔洞材料之設計。本研究冀以建構的模擬平台進一步的探討製備參數與操作環境對膜材結構和輸送效能之影響。主要應用為配合主計畫中，多孔膜的結構模擬與分子輸送機制分析、建立多尺度模擬輔助材料結構實驗分析平台。

本研究團隊近三年發表期刊

1. Chang, K.S., Z.C. Wu, C.H. Park, S. Kim, **K.L. Tung***, Y.M. Lee, Y.F. Lin, and J.Y. Lai, **(2014)** "Molecular Modeling of Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes: Structure Characterization and Performance Investigation," *J.Membrane Sci.*, **454**, 105-111. (SCI, 2013 **Impact factor: 3.829**).
2. Chang, K.S.* , **K.L. Tung***, Y.F. Lin, and H.Y. Lin, **(2013)** "Molecular modelling of Polyimides with Intrinsic Microporosity: From Structural Characteristics to Transport Behaviours," *RSC Advances*, **3**, 10403-10413 (SCI, 2013 **Impact factor:2.563**).
3. Kang, C.H., Y.F. Lin*, Y.S. Huang, **K.L. Tung***, K.S. Chang, J.T. Chen., W.S. Hung., K.R. Lee, J.Y. Lai, **(2013)**" Synthesis of ZIF-7/Chitosan Mixed-Matrix Membranes with Improved Separation Performance of Water/Ethanol Mixtures," *J.Membrane Sci.*, **438**, 105-111. (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**).
4. Lin, Y.F.* , J.H. Chen, **K.L. Tung***, T.Y. Wei, S.Y. Lu, and K.S. Chang, **(2013)**"Mesoporous Fluorocarbon-modified Silica Aerogel Membranes enabling Long-term Continuous CO₂ Capture with Large Absorption Flux Enhancements," *ChemSusChem*, **6**, 437-442 (SCI, 2013 **Impact factor: 7.475**).
5. Lin, Y.F.* , J.L. Chen, K.S. Chang, and **K.L. Tung**, **(2013)** "Insight into the Roles of Ethylenediamine and Hydrazine for the Synthesis of ZnO Micro/Nanostructures using Solvothermal Process," *J. Nanopart. Res.*, **15** (1). (SCI, 2013 **Impact factor: 2.175**).
6. Huang, Y.H., W.S. Hung, K.S. Chang, S.H. Huang, K.R. Lee, **K.L. Tung**, and J.Y. Lai **(2012)**, "Investigation of Fine-structure of Polyamide Thin-film Composite Membrane under Swelling Effect by Positron Annihilation Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation," *J. Membrane Sci.* ,**417-418**, 201-209. (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**).
7. Chang, K.S.* , Y.C. Chung, T.H. Y, S.J. Lue*, **K.L. Tung***, and Y.F. Lin **(2012)**, "Free Volume and Alcohol Transport Properties of PDMS Membranes: Insights of Nano-structure and Interfacial Affinity from Molecular Modeling," *J. Membrane Sci.*, **417-418**, 119-130 (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**).

8. Lue, S.J.* , T.H. Yang, K.S. Chang, **K.L. Tung** (2012), "Water Diffusivity Suppression and Ethanol-over-Water Diffusion Selectivity Enhancement For Ethanol/Water Mixtures in Polydimethylsiloxane-Zeolite Membranes" *J. Membrane Sci.* , **415-416**, 635-643 (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**).
9. Chang, K.S.** , Y.L. Wang, C.H. Kang, H.J. Wei, Y.H. Weng and **K.L. Tung*** (2011), "Molecular Dynamics Simulations of Polymeric Structure and Alcohol-membrane Surface Affinity of Aromatic Polyamide Membranes," *J. Membrane Sci.* **382**, 30-40 (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**)
10. Chang, K.S., T. Yoshioka*, M. Kanezashi, T. Tsuru, and **K.L. Tung*** (2011), "Molecular Simulation of Micro-structures and Gas Diffusion Behaviors of Organic-Inorganic Hybrid Amorphous Silica Membranes," *J. Membrane Sci.* **381**, 90-101. (SCI, 2013 **Impact factor: 4.093**).
11. Chang, K.S., Y.F. Lin, and **K.L. Tung*** (2011), "Insight into the Grain Boundary Effect on the Ionic Transport of YSZ at Elevated Temperatures from A Molecular Modeling Aspect," *J. Power Sources* **196**, 9322-9330 (SCI, 2011 **Impact factor: 4.675**).
12. Lin, Y.F. * , **K.L. Tung**** , Y.S. Tzeng, J.H. Chen, and K.S. Chang (2011), "Rapid Atmospheric Plasma Spray Coating Preparation and Photocatalytic Activity of Macroporous Titania Nanocrystalline Membranes, " *J. Membrane Sci.* **389**, 83-90 (SCI, 2011 **Impact factor: 4.093**).