



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Tea Frey

**Višerazinsko modeliranje fizikalnih svojstava  
nanoporoznih mreža: predviđanje mehaničkih,  
termičkih i adsorpcijskih svojstava**

**Kemijski seminar I**

Doktorski studij Kemija, smjer: Organska kemija

prema radu: A. Hardiagon, F. X. Coudert, *Acc. Chem. Res.* **57(11)** (2024) 1620–1632

Zagreb, 2025. godina



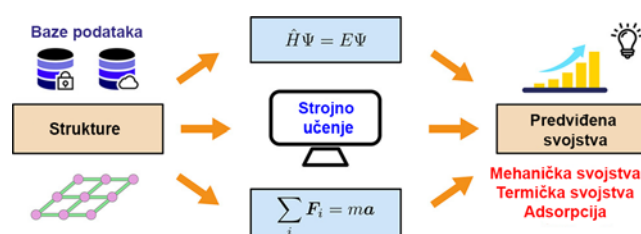
# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Porozne mreže .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Računalne tehnike analize kemijskih sustava .....</b>	<b>3</b>
2.2.1. <i>Kvantno mehaničke metode.....</i>	<i>4</i>
2.2.2. <i>Simulacijske tehnike.....</i>	<i>4</i>
2.2.3. <i>Molekularno modeliranje periodičnih poroznih materijala.....</i>	<i>5</i>
<b>2.3. Računanje mehaničkih svojstava poroznih mreža.....</b>	<b>6</b>
2.3.1. <i>Baze podataka o elastičnim mrežama .....</i>	<i>8</i>
2.3.2. <i>Predviđanje struktura modelima strojnog učenja.....</i>	<i>9</i>
<b>2.4. Računanje termičkih svojstava poroznih mreža .....</b>	<b>11</b>
2.4.1. <i>Primjena molekularne dinamike za visokoučinkovitu pretragu toplinske vodljivosti MOF-ova ..</i>	<i>12</i>
<b>2.5. Računanje adsorpcijskih svojstava poroznih mreža.....</b>	<b>14</b>
2.5.1. <i>Simulacija adsorpcije korištenjem Monte Carlo metoda.....</i>	<i>15</i>
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>17</b>
<b>§ 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>18</b>
<b>§ 5. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>19</b>

## § 1. UVOD

Nanoporozne mreže uključuju niz raznolikih supramolekulskih materijala, čija struktura dozvoljava precizno slaganje određenih organskih i anorganskih građevnih jedinica u dvodimenzijske (2D) i trodimenzijske (3D) mreže s prilagodljivom topologijom i veličinom pora. Zahvaljujući svojem jedinstvenom načinu slaganja, nanoporozne mreže zahtijevaju kombiniranje različitih disciplina tipično korištenih u organskoj i anorganskoj kemiji te molekularnoj fizici i fizici čvrstog stanja. Igraju znatnu ulogu u razvoju novih funkcionalnih materijala široke primjene, od kojih najčešća je skladištenje plinova i separacija fluida. Kvaliteta i sposobnost poroznih mreža za ciljanu primjenu usko je povezana s njihovim fizikalno–kemijskim svojstvima. Determinacija i optimizacija željenih svojstava u posljednjih desetak godina dovela je do naglog povećanja broja istraživanja s fokusom razvoja novih funkcionalnih materijala.

Većina istraživanja fokusira se na jednu od dvije metodologije pretrage novih materijala. U prvom pristupu, nastoji se smanjiti broj struktura u proučavanom skupu podataka (na temelju strukturne analize i primjenjivih metoda sinteze) uz povećanje njihove raznolikosti. Alternativne metode izvršavaju pretragu u više koraka, gdje se u prvom koraku provode računi fizikalnih svojstava niskog vremenskog i računalnog troška koji daju najrelevantnije informacije za ciljanu primjenu (slika 1.). U ovome radu opisano je nekoliko takvih istraživanja s fokusom na analizu tri krucijalna fizikalna svojstva: mehanička, termička i adsorpcijska svojstva. Proučeno je kako se različitim računalnim tehnikama i strojnim učenjem mogu izgraditi baze podataka koje služe kao orijentir za sintezu i eksperimentalnu analizu nanoporoznih funkcionalnih mreža.<sup>1</sup>

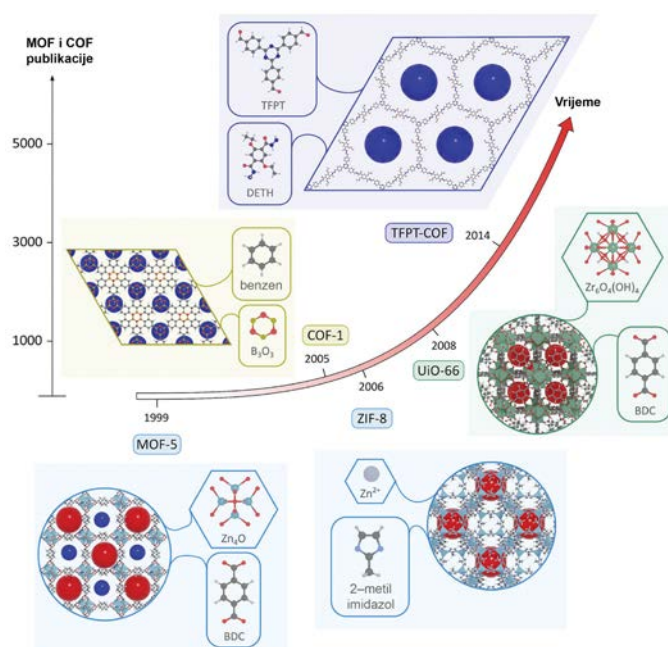


**Slika 1.** Shema predviđanja novih funkcionalnih materijala željenih fizikalnih svojstava.<sup>1</sup>

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Porozne mreže

Nanoporozne mreže član su tzv. retikularne kemije koja proučava povezivanje diskretnih molekula i/ili metalnih klastera kovalentnim ili koordinacijskim vezama u polimere koji se međuslojnim interakcijama slažu u mreže definirane poroznosti i funkcionalnosti. Ovisno o sastavu i načinu slaganja građevnih jedinka, nanoporozne mreže dijele se na nekoliko podvrsta od kojih glavnima se smatraju metalo-organske mreže (MOF, engl. *metal-organic framework*), kovalentno-organske mreže (COF, engl. *covalent-organic framework*) i zeolitne imidazolne mreže (ZIF, engl. *zeolitic-imidazolate framework*) dok ovisno o poroznosti kristalnih materijala, postoje i porozne organske mreže (POF, engl. *porous-organic framework*), porozne aromatske mreže (PAF, engl. *porous-aromatic framework*), supramolekulske organske mreže (SOF, engl. *supramolecular-organic framework*) i organske mreže s vodikovima vezama (HOF, engl. *hydrogen-bonded organic framework*). Prvi MOF-ovi (slika 2.) sintetizirani su 1999. godine, te je od tada sintetizirano više od 100 000 poroznih mreža.



**Slika 2.** Vremenski slijed razvoja tri najveće klase nanoporoznih mreža, zajedno s različitim građevnim jedinkama i trodimenzijskom strukturom najvažnijih primjera retikularnih materijala.<sup>2</sup>

Raznovrsnost svojstava ovih materijala potakla je istraživanje niza mogućih primjena poput heterogene katalize, odvajanje i skladištenje plinova, sakupljanje vode, biološku primjenu itd. Veliki broj kemijskih elemenata, topologija i svojstava podrazumijevao je razvoj metoda za modeliranje materijala točno određenih svojstava i namjene. Da bi se uštedili resursi eksperimentalnog proučavanja poroznih mreža potreban je sustav koji može predvidjeti i dizajnirati hipotetske nanoporozne mreže željenih svojstava. Metode računalne kemije vrlo su važne za modeliranje materijala u njihovom stvarnom okruženju. Za potpunu analizu primjene poroznih mreža potrebno je razumjeti fizikalna svojstva i sastav proučavanog materijala. Kroz godine sakupljen je niz rezultata teorijskih i računalnih metoda pomoću kojih je bilo moguće razviti baze podataka o retikularnim materijalima i njihovim svojstvima. Uz općeniti opis najčešćih računalnih tehnika analize poroznih sustava, u ovome seminaru opisani su primjeri računalne analize odnosa strukture i svojstava navedenih materijala prateći tri fizikalna svojstva ključna za razvoj novih funkcionalnih materijala.<sup>1,2</sup>

## 2.2. Računalne tehnike analize kemijskih sustava

Računalna kemija zasniva se na temeljima teorijske kemije, kojima se računalnim simulacijama objašnjavaju kemijske reakcije i svojstva kemijskih sustava. Svi kemijski sustavi sastoje se od nabijenih čestica (elektrona i jezgre) čije se međusobne interakcije iterativno opisuju Coulombovim silama. Osim za sustave od jedne ili dviju čestica koji se mogu opisati egzaktno, višestručni sustavi rješavaju se iterativnim postupcima čije vrijeme i zahtjevnost smanjuju se uvođenjem računalnih simulacija. Računalna analiza zahtijeva definiranje nekoliko osnovnih značajka sustava. Početni uvjeti sadrže prostorne koordinate i brzine proučavanih jedinka sustava te opis interakcije između njih. Razvoj sustava kroz vrijeme prati se definiranjem dinamičke jednadžbe opisanu klasičnom ili kvantnom mehanikom. Proučavana dinamika pojednostavljuje se separacijom varijabli kompleksne jednadžbe u jednostavnije linearne kombinacije te uvođenjem dodatnih aproksimacija koje smanjuju vrijeme računa. Postoje razne metode analize i simulacije sustava. Jedne od najčešće korištenih su kvantno mehaničke metode temeljene na rješavanju Schrödingerove jednadžbe za elektronski sustav od  $N$  jezgara s namjerom da se dobivenom plohom potencijalne energije (engl. *Potential Energy Surface*, PES) opiše energija sustava. Simulacijske tehnike su druga najrazvijenija grana u kojoj, za razliku od analize PES sustava u kojoj su sve čestice u stanju najniže energije pri temperaturi 0 K, simulacijske metode generiraju reprezentativni sustav pri definiranoj temperaturi. Postoje dvije

velike simulacijske tehnike: vremenski neovisne *Monte Carlo* (MC) metode i vremenski ovisne metode molekularne dinamike (MD, engl. *Molecular Dynamics*).<sup>3</sup>

### 2.2.1. Kvantno mehaničke metode

Jedna od najčešće korištenih kvantno mehaničkih metoda temelji se na teoriji funkcionala gustoće (DFT, engl. *Density Functional Theory*) zbog mogućnosti opisa korelacije elektrona koje su zanemarene jednostavnijim metodama. Prati Kohn-Hohenbergov teorem koji nalaže da je osnovno stanje elektronske energije u potpunosti određeno elektronskom gustoćom. Temeljena na Kohn-Shamovom pristupu, DFT teorija povećava broj varijabli potrebnih za opis sustava, no smanjuje broj nepoznatih funkcionala na samo onaj za izmjenjensko-korelacijsku energiju. Metode se razlikuju po odabiru izmjenjensko-korelacijskog funkcionala. Za periodične sustave česti odabir su tzv. gradijentom korigirane metode (GGA, engl. *generalized gradient approximation*). Za bolji opis energija na većim udaljenostima od jezgre najčešće se uvode i dodatne korekcije poput Grimmeovih D3 disperznih interakcija.<sup>3</sup>

### 2.2.2. Simulacijske tehnike

U *Monte Carlo* metodama, niz točaka u faznom prostoru generiran je iz inicijalne geometrije nasumičnim promjenama koordinata čestica sustava. Nove konfiguracije prihvaćene su ako se energija sustava smanjila ili s vjerojatnošću  $e^{-\Delta E/kT}$  ako se energija sustava povećala. Prednost MC metoda je „nefizična“ perturbacija geometrije koja omogućuje da iako su dvije uzastopne geometrije odvojene velikom energijskom barijerom, sustav može tunelirati energijski odvojenim područjima faznog prostora, čime se postiže njegova jasnija slika. Jednako tako, zato što samo jedna čestica mijenja svoj položaj u svakom iteracijskom koraku, potrebno je izračunati samo promjenu energije toga koraka. To čini većinu MC simulacija vremenski i računalno manje zahtjevnim od ostalih simulacijskih tehnika. Nedostatak MC simulacija je manjak vremenske domene i brzina čestica, tj. nemogućnost proučavanja svojstava sustava koje se mijenjaju kroz vrijeme ili svojstvima koje ovise o količini gibanja. Simulacijske metode koje popunjavaju nedostatke MC metoda su metode molekularne dinamike. Generiraju seriju vremenski ovisnih točaka u faznom prostoru prateći klasični Newtonov zakon:

$$F_n = m_n a_n$$

u kojoj je inicijalni sustav od  $n$  čestica opisan masom  $m_n$ , akceleracijom  $a_n$  i  $F_n$  je sila koja djeluje na česticu  $n$  prilikom interakcije s ostalim atomima. Računski su zahtjevnije od MC metoda, jer zahtijevaju računanje dodatnih parametara u svakom iteracijskom koraku i nemaju mogućnost tuneliranja, ali daju realniji prikaz trajektorije sustava kroz vrijeme. MD simulacije korisne su za istraživanje kompleksnijih fizikalno-kemijskih svojstava.

**Tablica 1.** Razlike između *Monte Carlo* metoda i molekularne dinamike.<sup>3</sup>

Svojstvo	MC	MD
Potrebna informacija	Energija	Gradijent
Broj pomaknutih čestica	Jedna	Sve
Koordinate	Bilo koja vrsta	Kartezijeve
Ograničenja	Jednostavno	Teško
Atomske brzine	Ne	Da
Vremenska ovisnost	Ne	Da
Deterministička	Ne	Da/Ne
Uzorak	Ne-fizikalni	Fizikalni

### 2.2.3. Molekularno modeliranje periodičnih poroznih materijala

Uzevši u obzir veličinu raznolikih struktura i svojstava poroznih mreža, potrebno je usustaviti proces pretraživanja, predviđanja i analize novih potencijalnih funkcionalnih materijala. Velika većina računalnih istraživanja temelji se na sličnom principu rada koji se može podijeliti na nekoliko jednostavnijih cjelina (slika 3.). Tijek rada sastoji se od četiri dijela: (i) Izgradnje strukturnog modela proučavane vrste pogodnog za eksperimentalnu i računalnu analizu ili preuzimanje struktura iz javno dostupnih baza podataka, (ii) modeliranja reprezentativne plohe potencijalne energije kvantno-mehaničkim ili simulacijskim metodama, (iii) pretraživanjem faznog prostora definirano PES-om i (iv) predviđanje fizikalnih svojstava na temelju rezultata eksperimentalnih i računalnih mjerenja. U posljednjih desetak godina razvijene su brojne metodologije usustavljanja ovoga procesa u nadi pružanja preciznih modela s ciljem predviđanja fizikalnih svojstava poroznih mreža. U ovome radu opisan je napredak proučavanja mehaničkih, termičkih i adsorpcijskih svojstava funkcionalnih nanoporoznih materijala.<sup>1,2</sup>



**Slika 3.** Sekvenca molekularnog modeliranja funkcionalnih poroznih mreža.<sup>2</sup>



### 2.3. Računanje mehaničkih svojstava poroznih mreža

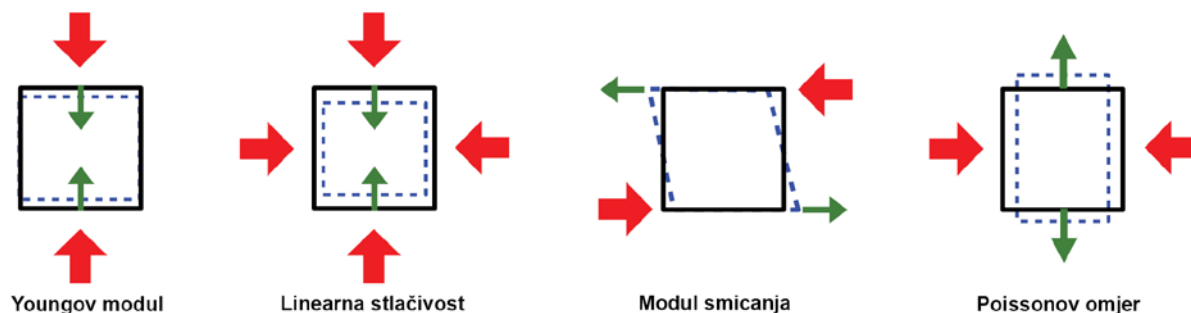
Mehanička svojstva materijala opisuju se deformacijom geometrijskog oblika prilikom primjene sile. Materijale možemo podijeliti na elastične, plastične te krte. Spomenutu podjelu najbolje je opisati preko ovisnosti napreznja i deformacije materijala. Kada je deformacija materijala reverzibilna i prati Hookeov zakon (ovisnost napreznja i deformacije materijala je linearna), on se smatra elastičnim. Ako je materijal anizotropan, tj. nema jednaka mehanička svojstva u svim smjerovima poput većine kristala, Hookeov zakon je zapisan u obliku tenzora. Elastični tenzori trodimenzijskih sustava opisani su formulom:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl}, i, j, k, l = x, y, z$$

gdje je ovisnost napreznja  $\sigma_{ij}$  i deformacije  $\epsilon_{kl}$  povezana preko elastičnih konstanti drugog reda (SOEC, engl. *second-order elastic constants*).<sup>4,5</sup> Oznake  $i, j, k, l$  predstavljaju Kartezijeve indekse.  $\sigma_{ij}$  i  $\epsilon_{kl}$  najčešće se zapisuju preko Voigtove notacije uz pojednostavljeni zapis Kartezijevih koordinata  $xx \mapsto 1, yy \mapsto 2, zz \mapsto 3, yz \mapsto 4, xz \mapsto 5, xy \mapsto 6$ . Kristalni sustavi, zahvaljujući svojoj simetriji, u potpunosti su opisani  $6 \times 6$  matricom koja sadrži 21 neovisni tenzor i izražava gore prikazanu linearnu elastičnu povezanost napreznja i deformacije:

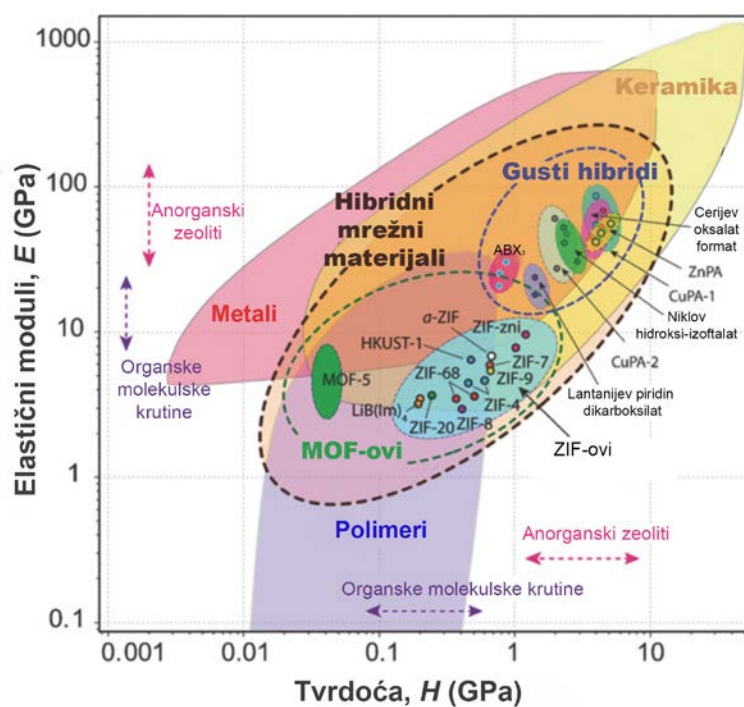
$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ 2\epsilon_4 \\ 2\epsilon_5 \\ 2\epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Dobivenom matricom moguće je izračunati niz mehanička svojstva poput Youngovih modula, modula stlačivosti, modula smicanja i Poissonova omjera (slika 4.) te s duktilnošću i tvrdoćom materijala.<sup>6</sup>



**Slika 4.** Shematski prikaz elastičnih svojstava materijala: Youngov modul  $E$ , linearna stlačivost  $\beta$ , modul smicanja  $G$  i Poissonov omjer  $\nu$ .<sup>6</sup>

Podvrsta poroznih mreža koje reagiraju na mehaničke podražaje često se nazivaju meke porozne mreže ili fleksibilni materijali te se u nju ubraja veliki broj MOF-ova, COF-ova i SOF-ova. Najistraženiji, primarno radi svoje raznolikosti, su MOF-ovi koji uz skladištenje plinova, imaju funkcionalnu primjenu kao nanouređaji, mikrokonzolni senzori, katalizatori, itd. U usporedbi s klasičnim tvrdim i mekim materijalima MOF-ovi sadrže veliki raspon mehaničkih odziva (slika 5.) te određena rijetka svojstva poput negativnog Poissonova omjera.<sup>7-9</sup> Fleksibilni COF-ovi nisu istraživani kao MOF-ovi, no trenutno njihovo područje proživljava brzi razvoj s naglaskom na istraživanje zanimljivih svojstava poput međuslojne fleksibilnosti inducirane molekulom gosta.<sup>10</sup>



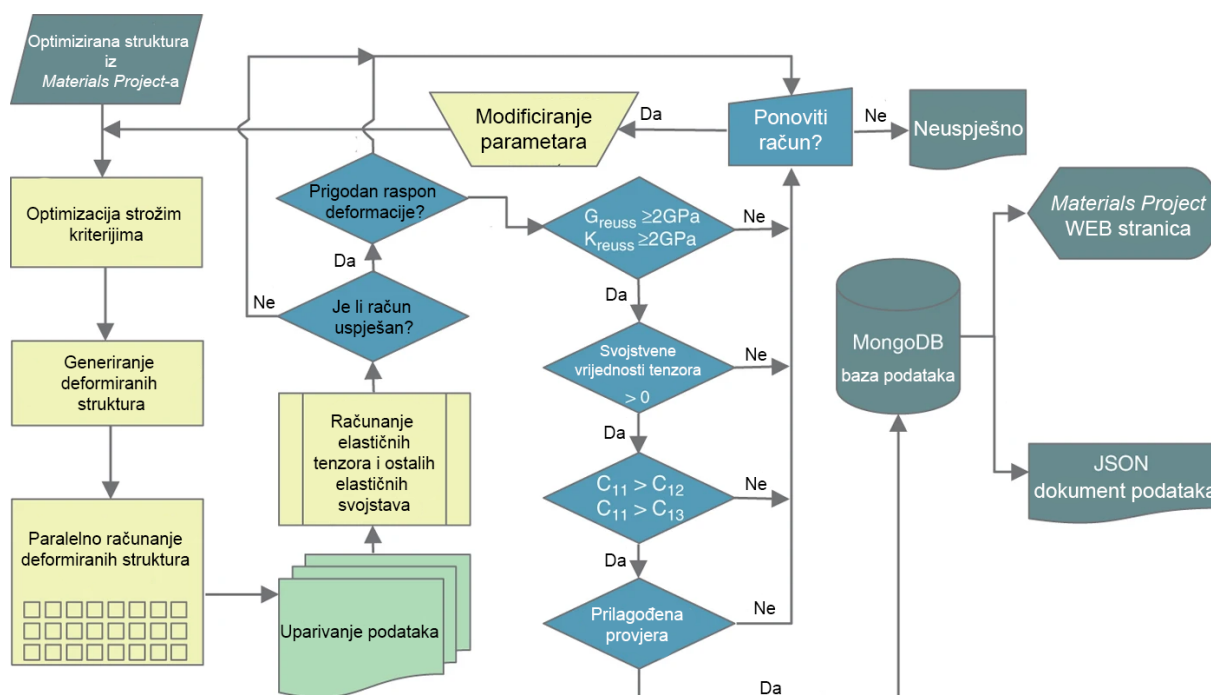
**Slika 5.** Shematski prikaz ovisnosti elastičnog modula i tvrdoće metalo-organskih mreža u usporedbi s klasičnim tvrdim i mekim materijalima.<sup>9</sup>

Dok je anizotropne materijale poput poroznih mreža teško proučavati eksperimentalno, računalno određivanje njihovih svojstava je jako rašireno. Najčešći načini proučavanja mehaničkih svojstva materijala su pomoću DFT računa. U daljnjem tekstu navedeno je nekoliko značajnih primjera računalno proučavanih mehaničkih svojstava poroznih mreža.

### 2.3.1. Baze podataka o elastičnim mrežama

Zahvaljujući brzom napretku računala visokih performansi (HPC engl. *high performance computing*) nekoliko računalnih grupa znanstvenika odlučilo je napraviti sistemsku analizu strukturnih baza podataka o mehaničkim svojstvima poroznih mreža. Prva takva baza podataka bila je objavljena 2013. godine te je sadržavala 121 silicijevu mrežu.<sup>11</sup> Od tada pa do 2025. godine broj je porastao na 13,094 kristalnih struktura s okarakteriziranim elastičnim tenzorima. Svi podaci sadržani su u *Materials Project*<sup>12</sup> bazi podataka. Upotreba generiranih podataka imala je 2 svrhe: statističko istraživanje mehaničkih svojstava materijala i korištenje tih svojstava za predviđanje i dizajn novih materijala željenih mehaničkih svojstava. Na temelju izračunatih podataka moguće je generirati mape korelacija modula stlačivosti, smicanja, Poissonovih omjera sa atomskim volumenom kristala koje prikazuju način na koji anizotropni materijali odstupaju od zakona kojima su opisana elastična svojstva izotropnih krutina.

Jedan od najvećih računalnih istraživanja mehaničkih svojstva kristala sadrži 1,181 anorganskih spojeva.<sup>13</sup> Tijek rada započeo bi s optimiziranjem struktura sa strožim kriterijima konvergencije koristeći DFT razinu teorije. Ovaj korak značajan je za precizan izračun elastičnih konstanti, jer osigurava da proučavana struktura je uistinu minimum na plohi potencijalne energije. Minimum na plohi potencijalne energije označava strukturu na čije atome ne djeluju sile. U svim računima koristila se vrsta GGA metode temeljena na Perdew, Becke i Ernzerhof (PBE)<sup>14</sup> funkcionalu implementiranom u Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)<sup>15</sup> paketu. Sljedeći korak bio je konstruirati strukture s jednolikim deformacijama duž jedne od 6 komponenti elastičnog tenzora za simuliranje naprezanja. Strukture su bile deformirane u rasponu od -1 do 1% što je rezultiralo skupovima od 24 deformirane strukture kojima su bili izračunati elastični tenzori. Po potrebi rasponi deformacija su bili modificirani za precizniji opis elastičnih tenzora. Uspješni izračuni prolazili su kroz skup filtera dizajniranih za detekciju grešaka pretpostavljenog elastičnog ponašanja i numeričkih nepreciznosti do kojih može doći tijekom računanja (slika 6.). Svi elastični tenzori koji su postigli dostatnu konvergenciju bili su pohranjeni u *Materials Project* bazu podataka, dok su se na neuspješnim računima ugađali DFT parametri i raspon deformacija.



Slika 6. Shema tijeka rada za izračun i filtraciju konstanti elastičnosti.<sup>13</sup>

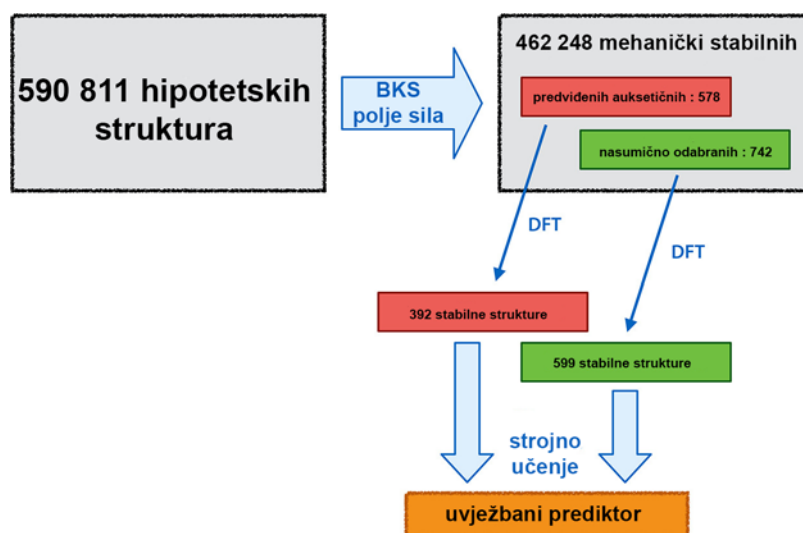
*Materials project* baza podataka omogućava filtraciju i jednostavno pretraživanje svih prijavljenih struktura s elastičnim svojstvima te vizualizaciju navedenih svojstva u programu ELATE<sup>6</sup> koja je direktno povezana s *Materials Project* web portalom. Trenutno sadrži informaciju o 20,375 MOF-ova, od kojih je dio iskorišten za strojno učenje predviđanja mehaničkog odaziva.

### 2.3.2. Predviđanje struktura modelima strojnog učenja

Velike baze podataka omogućile su razvoj modela statističkog strojnog učenja. Tijekom godina razvijeno je nekoliko modela strojnog učenja treniranih na rezultatima DFT računa. Cilj strojnog učenja je identificirati korelaciju između strukture i svojstva materijala za predviđanje mehaničkog odziva na temelju strukture materijala bez vremenski i računski zahtjevnih molekularnih simulacija.

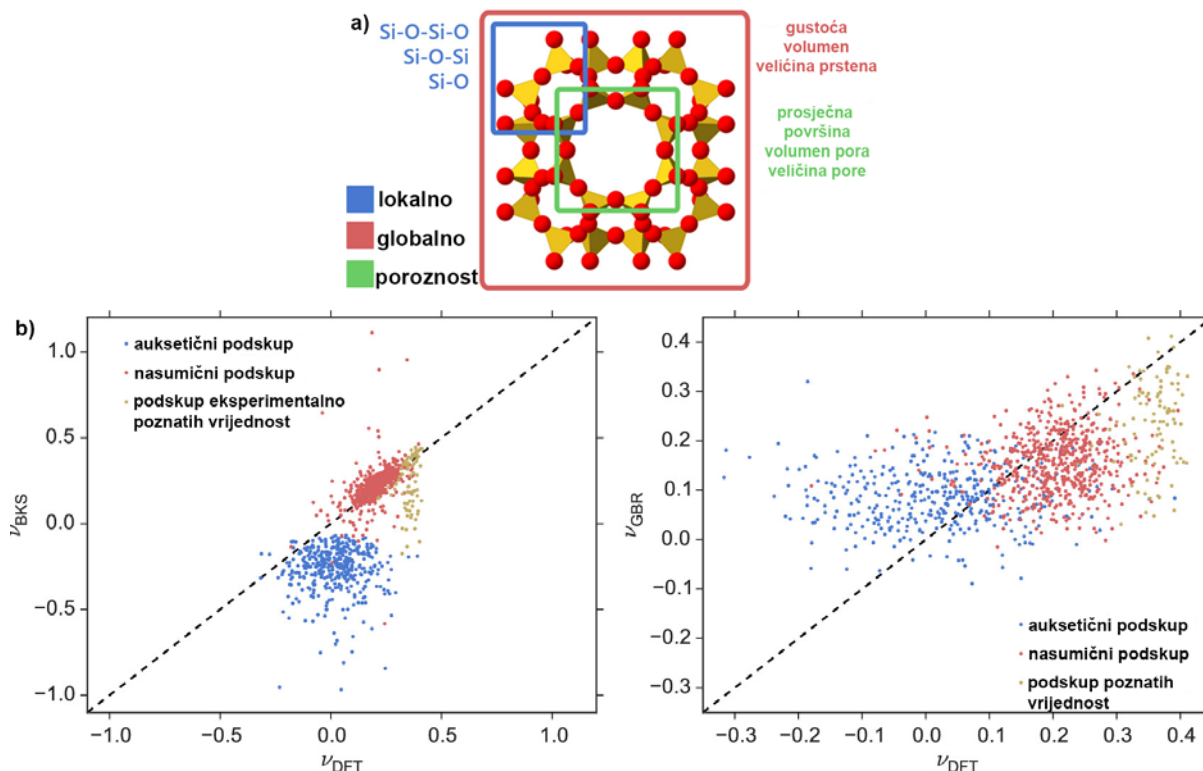
Jedan od istaknutijih modela strojnog učenja na poroznim mrežama bio je objavljen 2020. godine u kojem su uspoređivani rezultati DFT računa na 991 zeolitnih mreža s ciljem pronalaska novih struktura s rijetkim auksetičnim svojstvima (negativnim Poissonovim omjerom).<sup>16</sup> Predloženo je 590,811 hipotetskih struktura čije su geometrije optimizirane klasičnim poljem sila uz primjenu Beest–Kramer–van Santen (BKS) potencijala. Sve geometrije su reoptimizirane sa strožim kriterijima konvergencije da bi izračun konstanti elastičnosti bio precizniji. Za reoptimizaciju i računanje konstanti elastičnosti korišten je

program CRYSTAL14<sup>17</sup>. Pronađeno je 578 struktura kojima je Poissonov omjer bio negativan u svim smjerovima u prostoru. Uz navedene kandidate uzete su još 742 nasumične strukture. Sve odabrane strukture bile su reoptimizirane PBE funkcionalom prilagođenim za krutine (PBESOL)<sup>18</sup>. Nakon što je reoptimizacijom broj mehanički stabilnih struktura pao na 392 auksetičnih zeolita i 599 nasumičnih struktura, rezultati su podvrgnuti strojnom učenju (slika 7).



**Slika 7.** Strategija modeliranja korištena za pronalaženje novih auksetičnih zeolitskih mreža.<sup>16</sup>

Algoritam učenja zasnovan je na 2 skupa varijabli: jednostavni geometrijski deskriptori materijala (koji su računalno manje zahtjevni) i željeno svojstvo koje se proučava (izračunato na visokoj razini teorije). Lokalni deskriptori zeolita izračunati računalnim metodama (slika 8a) korelirani su s minimalnom, maksimalnom i prosječnom vrijednosti Poissonova omjera. Kao prediktor korišten je tzv. *gradient boosting regressor* (GBR) algoritam napisan u Pythonu<sup>19</sup>. Vrijednosti Poissonova omjera dobivene BKS poljem sila i GBR prediktorom direktno su uspoređivane s vrijednostima dobivenim na visokoj razini DFT teorije (slika 8b). Rezultati dobiveni GBR prediktorom pokazivali su bolje preklapanje s rezultatima visoke razine teorije, što čini predloženi algoritam obećavajućim kandidatom za računalno manje zahtjevno predviđanje i probir auksetičnih zeolitnih mreža.



**Slika 8.** a) Sažetak deskriptora korištenih za strojno učenje klasificiranih prema lokalnim, globalnim i poroznim svojstvima mreža i b) prosječni Poissonov omjer dobiven računima s primjenom BKS polja sila (lijevo) i algoritma strojnog učenja (desno) u usporedbi s rezultatima DFT računa.<sup>16</sup>

## 2.4. Računanje termičkih svojstava poroznih mreža

Fizikalna svojstva krutina povezana s primjenom toplinske energije definirana su kao termička svojstva. Svojstva poput toplinskog rastezanja, toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti, itd. proučavaju se metodama računalne kemije u dizajnu i simulaciji poroznih mreža uz cilj pronalaska odnosa strukture i svojstava materijala.

Za razliku od računa mehaničkih svojstava, računanje termičkih svojstava materijala vrlo je zahtjevno, što je razlog slabijeg razvoja baza podataka o termičkim svojstvima poroznih mreža. Najčešći način proučavanja ponašanja materijala metodama računalne kemije uključuje simulacije metodama molekularne dinamike u kojima se toplinski procesi razvijaju kroz vrijeme. Takvi računi zahtijevaju upotrebu klasičnih polja sila za precizan izračun svih termičkih svojstava materijala. Računalno brža tzv. „univerzalna“ polja sila rijetko se primjenjuju u računanju termičkih svojstava zbog ograničene preciznosti opisa međumolekulskih interakcija.

### 2.4.1. Primjena molekularne dinamike za visokoučinkovitu pretragu toplinske vodljivosti MOF-ova

U 2023. godini provedena je računalna analiza u kojoj je proučena toplinska vodljivost ukupno 10,194 hipotetskih MOF-ova koristeći MD simulacije. Toplinska vodljivost je sposobnost materijala da prenosi toplinsku energiju iz područja visoke temperature u područje niske temperature.<sup>20</sup> Korištena je tzv. Green-Kubova formulacija temeljena na teoremu fluktuacija-disipacija<sup>21</sup>, koji nalaže da termodinamičke fluktuacije (odstupanja od prosječnog stanja sustava u ravnoteži) predviđaju odgovor kvantificiran admitancijom (koliko lako sustav daje struji/toplini da teče) i obrnuto. Green-Kubova formulacija opisuje tenzor toplinske vodljivosti formulom:

$$k_{ii} = \frac{V}{k_b T^2} \int_0^\infty \langle J_i(t) J_i(0) \rangle dt, i = x, y, z$$

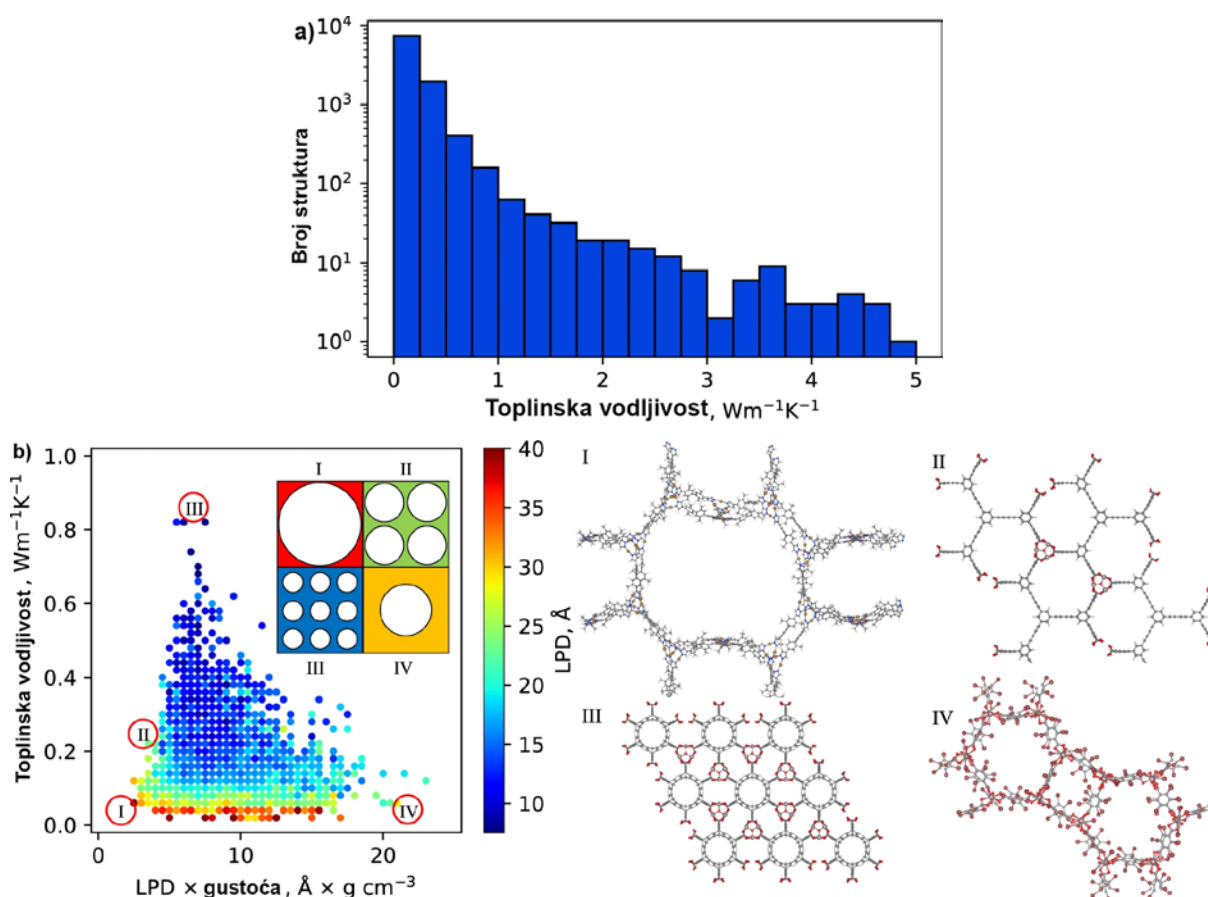
u kojoj je  $V$  volumen simulacijske ćelije,  $T$  je temperatura i  $k_b$  Boltzmannova konstanta.  $\langle J_i(t) J_i(0) \rangle$  označava korelaciju između toplinskog toka u trenutku vremena 0 i  $t$ . Za dobar opis faznog prostora u prosjeku je računato 8 različitih simulacija s različitim početnim brzinama čestica. Svih 9 komponenata tenzora toplinske vodljivosti bilo je računato, iako se pokazalo da su dijagonalne komponente dovoljne za postizanje točne procjene.

$$k = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix}$$

Za sve račune korišten je MD paket LAMMPS<sup>22</sup> uz upotrebu UFF4MOF<sup>23</sup> polja sila za opis međuatomskih interakcija. Simulacije su proučavane u vremenskom rasponu od 500 ps pri temperaturi od 300 K. Rezultati MD simulacija uspoređivani su sa strukturnim svojstvima MOF-ova, poput prosječne površine, gustoće mreže i dostupnog volumena pora.

Rezultati su pokazali da 97% proučavanih MOF-ova posjeduje prosječnu toplinsku vodljivost manju od  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri 300 K (slika 9a). Uspoređujući odnos strukturnih svojstava i prosječne toplinske vodljivosti, ona raste s porastom gustoće MOF-ova i pada porastom promjera pora (slika 9b). Mali podskup proučavanih MOF-ova (105 struktura) pokazao je toplinsku vodljivost veću od  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri 300 K, te se smatraju MOF-ovima visoke toplinske

vodljivosti. Dvije strukture su pokazale toplinsku vodljivost veću od  $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a 608 struktura kao toplinski izolatori, s toplinskom vodljivošću manjom od  $0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Za usporedbu, najniža eksperimentalno zabilježena toplinska vodljivost pri sobnoj temperaturi izmjerena je za derivat fullerena,  $0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Staklo ima toplinsku vodljivost  $1.34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri  $300 \text{ K}$ <sup>24</sup>, a čelik  $54 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri  $298 \text{ K}$ <sup>25</sup>. Teško je potvrditi točnost dobivenih apsolutnih vrijednosti toplinske vodljivosti  $k$ , zbog mogućih netočnosti korištenog polja sila i broja faktora koje mogu utjecati na rezultate eksperimentalnih mjerenja. Usprkos tome, simulacijske MD metode pokazale su se korisnim alatom za istraživanje trendova, mehanizama prijenosa topline te odnosa strukture i toplinskih svojstava.<sup>26</sup>

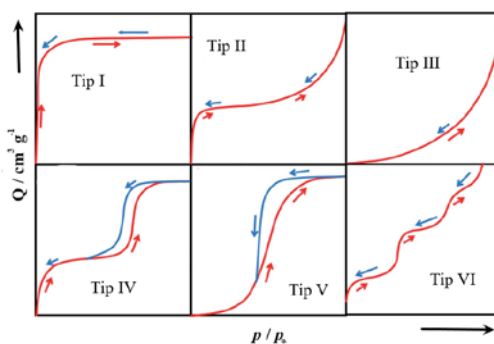


**Slika 9.** a) Raspodjela prosječnih vrijednosti toplinske vodljivosti ( $< 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) proučavanih hipotetskih MOF-ova. Vertikalna os je logaritamska. b) Hipotetske MOF-strukture različite gustoće i toplinske vodljivosti.<sup>26</sup>



## 2.5. Računanje adsorpcijskih svojstava poroznih mreža

Adsorpcija je jedno od najviše istraženih svojstava poroznih mreža. Na temelju adsorpcijskih svojstava moguće je ugađati polimere za ciljanu primjenu (skladištenje plinova, separacija plinova, kataliza, itd.). Do adsorpcije dolazi interakcijom privlačnih sila ili vezanjem plina ili otopine (adsorbensa) na površinu materijala. Kada se adsorbens veže na površinu čvrste tvari ili u njegove pore, količina adsorbirane tvari ovisi o temperaturi ( $T$ ), parcijalnom tlaku plina ( $P$ ) te o prirodi i svojstvima tvari koje interagiraju. Adsorpcija se uobičajeno mjeri kao ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa ( $Q$ ) o tlaku  $P$  ili ravnotežnoj koncentraciji otopine ( $C_e$ ) te se pri određenoj temperaturi izražava kao adsorpcijska izoterma (slika 10). Tip izoterme ovisi o vrsti interakcija unutar sustava i prirodi materijala koji adsorbira. Osim adsorpcijskih izoterma izračun BET (Brunauer-Emmet-Teller) površine molekule (površina je izražena u jedinici površine po masi  $m^2g^{-1}$ ) može dati korelaciju između površine i udjela adsorbiranog plina ili otopine.<sup>27</sup>



Slika 10. Različiti tipovi adsorpcijskih izoterma klasificirani prema IUPAC-u.<sup>27</sup>

Adsorpcija materijala računalno se najčešće istražuje simulacijskim tehnikama, modeliranjem podataka o ravnotežnoj adsorpciji plina ili tekućine u materijal pri danom tlaku i temperaturi. Moderne računalne tehnike limitirane su u predviđanju adsorpcije zbog manjka točnosti modela korištenih za simulaciju sila koje djeluju prilikom adsorpcije i pouzdanost usporedbe s eksperimentalnim podacima dobivenim različitim metodama. U većini slučajeva, grupe istraživača koriste različite eksperimentalne protokole, tako da se isti sintetizirani materijali ponašaju drukčije prilikom karakterizacije adsorpcijskih svojstava. Standardizacija sinteze i analize i prikaza rezultata adsorpcijskih mjerenja potrebna je za danji razvoj ovoga područja.

### 2.5.1. Simulacija adsorpcije korištenjem Monte Carlo metoda

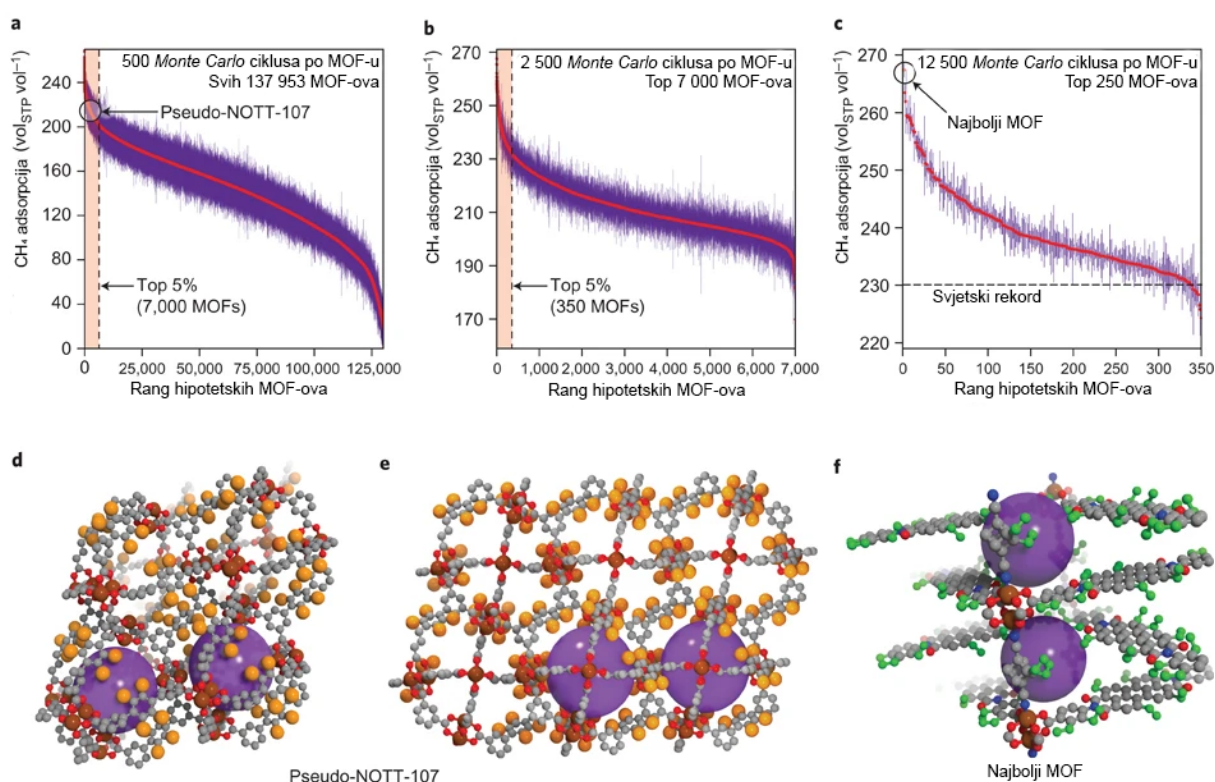
Da bi se usustavile računalne metode proučavanja adsorpcije, potrebna je metoda koja može na brz i efektivan način analizirati različite porozne materijale. Za predviđanja adsorpcije fluida i odvajanje plinova, najčešće korištene su tzv. *Grand Canonical Monte Carlo* (GCMC) simulacije.<sup>28</sup> Uz pomoć limitiranog skupa podataka (rigidna struktura adsorbensa, klasično polje sila) GCMC metode mogu precizno predvidjeti količinu adsorbirane tvari pri stalnoj temperaturi i sastavu smjese. Napravljen je niz analitičkih preglednih studija (tablica 2) za identifikaciju MOF-ova koji bi mogli poslužiti za selektivnu adsorpciju i separaciju pojedinih plinova.<sup>29,30</sup>

**Tablica 2.** Primjeri velikih analitičkih preglednih radova o MOF-ovima za CO<sub>2</sub> selektivnu adsorpciju i separaciju.<sup>29</sup>

MOF-ovi	Sustav plina	Sustav odvajanja	Uvjeti
105 stvarnih	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Adsorpcija	Smjesa, 1 bar
359 stvarnih	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Adsorpcija Membrane	Jedan plin, beskonačno razrjeđenje
489 stvarnih	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Adsorpcija	Jedan plin, beskonačno razrjeđenje
4 764 stvarnih	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Adsorpcija	Smjesa, 0,01–5 bara
5 109 stvarnih	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Adsorpcija	Jedan plin, beskonačno razrjeđenje
55 163 hipotetskih	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Adsorpcija	Smjesa, 20 bara
130 000 hipotetskih	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Adsorpcija	Jedan plin, 1 i 5 bara
137 953 hipotetskih	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Adsorpcija	Jedan plin, beskonačno razrjeđenje Smjesa, 10 bara (za 24 MOF-ova)

Jedan od najvećih preglednih radova objavljen 2012. godine analizirao je 137,953 hipotetskih MOF-ova. Svakom MOF-u određena je prosječna površina, dostupni volumen pora i kapacitet skladištenja metana. Svi hipotetski sustavi sastojali su se od građevnih jedinki koje su bile dio strukture prethodno sintetiziranih MOF-ova. Generirane geometrije optimizirane su *Forcite* modulom u *Materials Studio* programu te su vezne i nevezne međuatomske interakcije opisane univerzalnim poljem sila (UFF, engl. *Universal Force Field*).<sup>31</sup> Relaksirane hipotetske vrste, superponirane na geometrije referentnih eksperimentalnih MOF-ova, u prosjeku su imale male razlike u molekularnoj strukturi. Svakoj generiranoj strukturi računalno je predviđena adsorpcija

metana pri temperaturi 298 K i tlaku 35 bar. Procedura se sastojala od tri iteracije GCMC simulacija s postupnim povećanjem broja *Monte Carlo* koraka (slika 11). Prvobitne GCMC simulacije svih MOF-ova uključivale su sve hipotetske sustave, a u svakoj sljedećoj iteraciji uzeto je 5% struktura s najvišom adsorpcijom metana. U zadnjoj iteraciji najboljih 350 MOF-ova bilo je podvrgnuto 12,500 simulacijskih koraka, pri čemu je ~300 MOF-ova oborilo tadašnji rekord adsorpcije metana pri određenim reakcijskim uvjetima. Na temelju danih rezultata određena su područja optimalne prosječne površine, dostupnog volumena pora i funkcionalnih skupina koje se mogu koristiti kao smjernice za dizajn novih poroznih mreža za adsorpciju metana.<sup>32</sup>



**Slika 11.** a), b) i c) Adaptivna trofazna analitička pretraga identifikacije najboljih MOF-ova za skladištenje metana. d) e) i f) prikazuju strukture s najboljih 2% najboljom adsorpcijom metana.<sup>32</sup>

## § 3. ZAKLJUČAK

U zadnjih 20 godina, znatno je ubrzan razvoj otkrića novih poroznih materijala. Uz eksperimentalna istraživanja, upotreba računalnih tehnika za predviđanje fizikalnih svojstava materijala dovela je do razvoja velikih preglednih studija o materijalima ciljanih svojstava. Navedene studije ubrzavaju proces analize svojstava poznatih materijala te dizajniraju algoritme predviđanja novih hipotetskih poroznih mreža za ciljanu primjenu. Usprkos velikom broju pretraženih i predviđenih struktura, pristupi temeljeni na velikim bazama podataka još uvijek sadrže broj nedostataka. Dostupnost strukturnih podataka i točnost postojećih podataka ograničava razvoj preciznih algoritama i baza podataka o poroznim materijalima. S druge strane, postojeće studije nerijetko ne uzimaju u obzir mogućnost sinteze hipotetskih struktura. Automatizacija i opisi sintetskih postupaka uključiti će negativne rezultate u strojno učenje, koje bi otvorilo nove baze podataka koje uvažavaju mogućnost sinteze hipotetskih struktura. Unatoč nedostacima, razvojem tehnologije moguće je automatizirano pregledati veliki broj znanstvenih članaka, te time ekstrahirati egzaktna strukturna i fizikalna svojstva te sintetske postupke postojećih materijala, čime bi se unaprijedila točnost i preciznost modela strojnog učenja. Uz postojeće, cilj je razviti nove metode pretrage i identifikacije novih poroznih mreža koje kombiniraju eksperimentalne i računalne pristupe molekularnog modeliranja za izgradnju vjerodostojnih baza podataka.

## § 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BKS – Beest–Kramer–van Santen

COF – kovalentno-organske mreže (engl. *covalent-organic framework*)

DFT – teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*)

GBR – *gradient boosting regressor*

GCMC – *Grand Canonical Monte Carlo*

GGA – gradijentom korigirane metode (engl. *generalized gradient approximation*)

HOF – vodikom-vezane organske mreže (engl. *hydrogen-bonded organic framework*)

HPC – računala visoke performance (engl. *high performance computing*)

MC – *Monte Carlo*

MD – molekularna dinamika (engl. *Molecular Dynamics*)

MOF – metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*),

PAF – porozne aromatske mreže (engl. *porous-aromatic framework*)

PBE – Perdew, Becke i Ernzerhof

PES – ploha potencijalne energije (engl. *Potential Energy Surface*)

POF – porozne organske mreže (engl. *porous-organic framework*)

SOEC – konstante elastičnosti drugog reda (engl. *second-order elastic constants*)

SOF – supramolekulske organske mreže (engl. *supramolecular-organic framework*)

ZIF – zeolitne imidazolatne mreže (engl. *zeolitic-imidazolate framework*)

## § 5. LITERATURNI IZVORI

1. A. Hardiagon, F. X. Coudert, *Acc. Chem. Res.* **57** (2024) 1620–1632.
2. W. Temmerman, R. Goeminne, K. S. Rawat, V. Van Speybroeck, *Adv. Mater.* (2024).
3. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2006.
4. Carmelo. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography* International Union of Crystallography, Chester, England, 1992.
5. W. F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, *Comput. Phys. Commun.* **180** (2009) 1753–1759.
6. R. Gaillac, P. Pullumbi, F. X. Coudert, *J. Condens. Matter Phys.* **28** (2016).
7. L. R. Redfern, O. K. Farha, *Chem. Sci.* **10** (2019) 10666–10679.
8. C. Huang, L. Chen, *Adv. Mater.* **28** (2016) 8079–8096.
9. N. C. Burtch, J. Heinen, T. D. Bennett, D. Dubbeldam, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **30** (2018).
10. C. Ji, C. Kang, B. C. Patra, D. Zhao, *CCS Chemistry* **6** (2024) 856–881.
11. R. Pophale, P. A. Cheeseman, M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 12407–12412.
12. A. Jain, et.al., *APL Mater.* **1** (2013).
13. M. De Jong, et.al., *Sci. Dana.* **2** (2015).
14. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
15. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169–11186.
16. R. Gaillac, S. Chibani, F. X. Coudert, *Chem. Mater.* **32** (2020) 2653–2663.
17. R. Dovesi, et.al., *Int. J. Quantum Chem.* **114** (2014) 1287–1317.
18. J. P. Perdew, et.al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 136406.
19. J. H. Friedman, *The Annal. Stat.* **29** (2001).
20. T. Deng, *Bioinspired Engineering of Thermal Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2018.
21. D. P. Sellan, E. S. Landry, J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, C. H. Amon, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 214305.
22. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117** (1995) 1–19.
23. D. E. Coupry, M. A. Addicoat, T. Heine, *J Chem. Theory Comput.* **12** (2016) 5215–5225.
24. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA951936> (pregledano dana 19. veljače 2025.)
25. [https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d\\_429.html](https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html) (pregledano dana 19. veljače 2025.)
26. M. Islamov, et.al., *NPJ Comput. Mater.* **9** (2023).
27. K. V. Kumar, et.al., *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 10104–10137.
28. T. A. Steriotis, M. Konstantakou, A. Gotzias, M. Kainourgiakis, A. Stubos, *GCMC Simulations of Gas Adsorption in Carbon Pore Structures, in Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, IntechOpen, Rijeka, 2011.
29. I. Erucar, S. Keskin, *Front. Mater.* **5** (2018).
30. E. Ren, P. Guilbaud, F. X. Coudert, *Digit. Discov.* **1** (2022) 355–374.
31. *Materials Studio v 5.0*. Accelrys Software Inc., San Diego, California 92121, USA.
32. C. E. Wilmer, et.al., *Nat. Chem.* **4** (2012) 83–89.