

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

Tea Frey mag. chem.

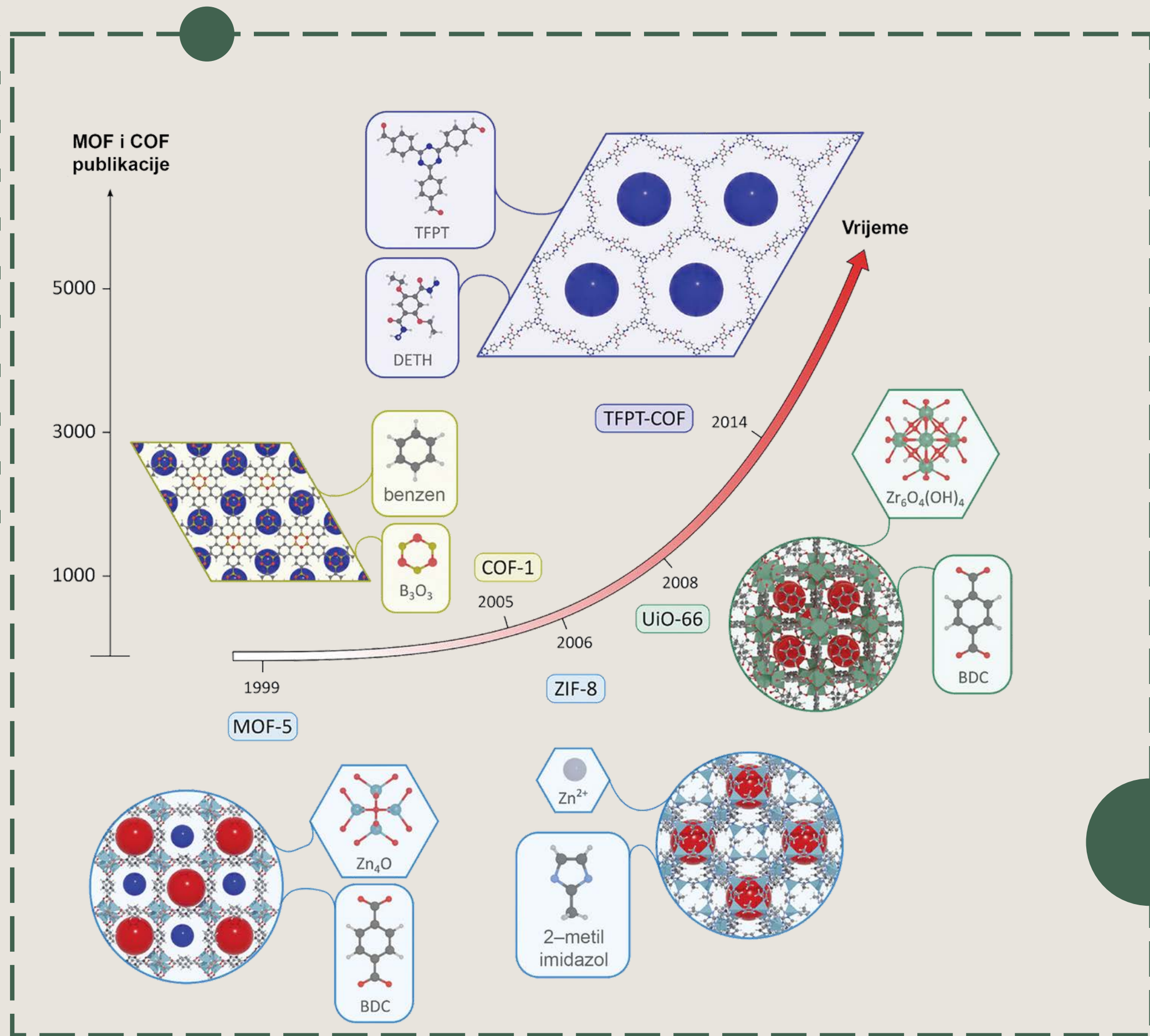
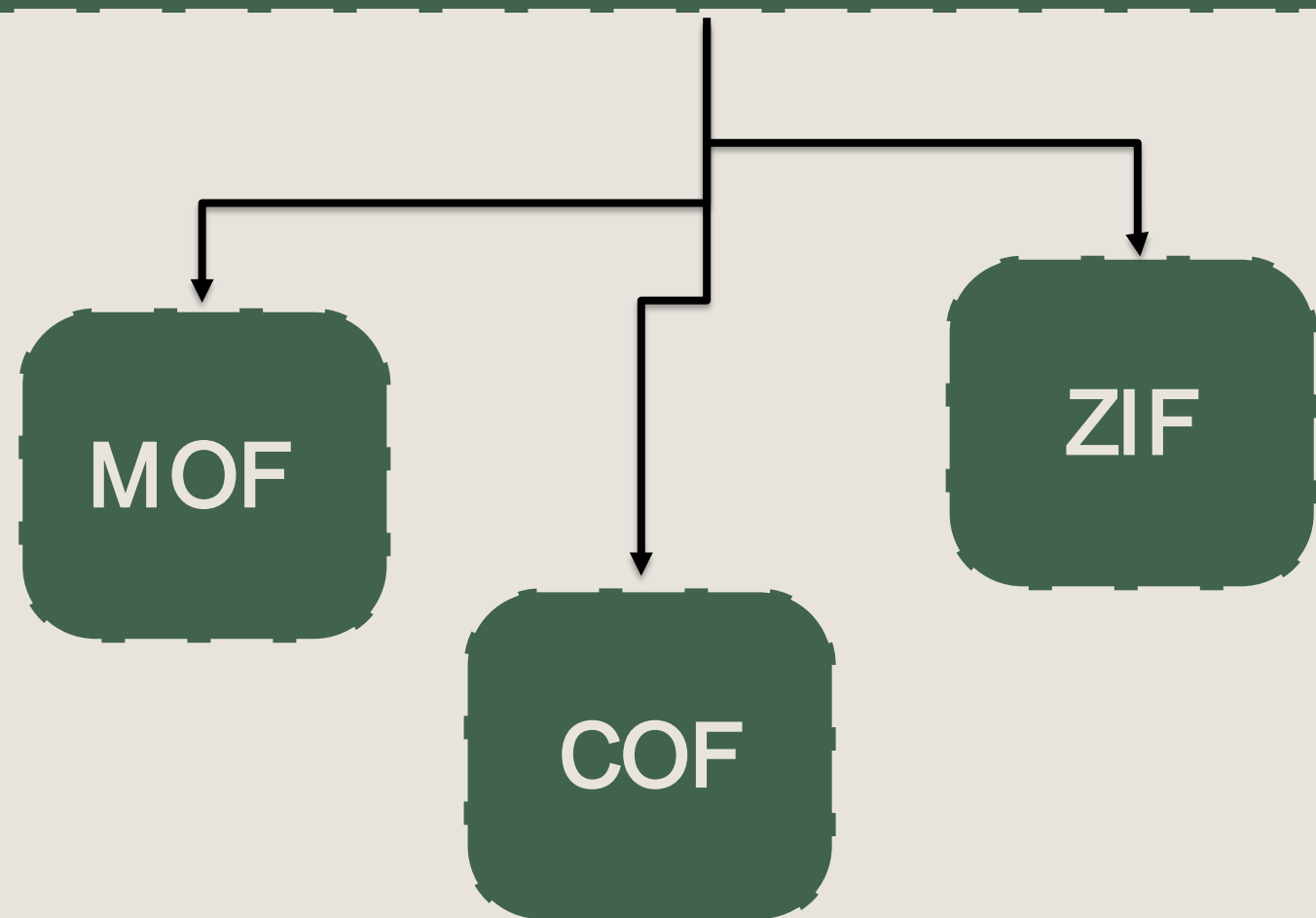


Kemijski seminar I  
Doktorski studij Kemija, smjer: Organska kemija

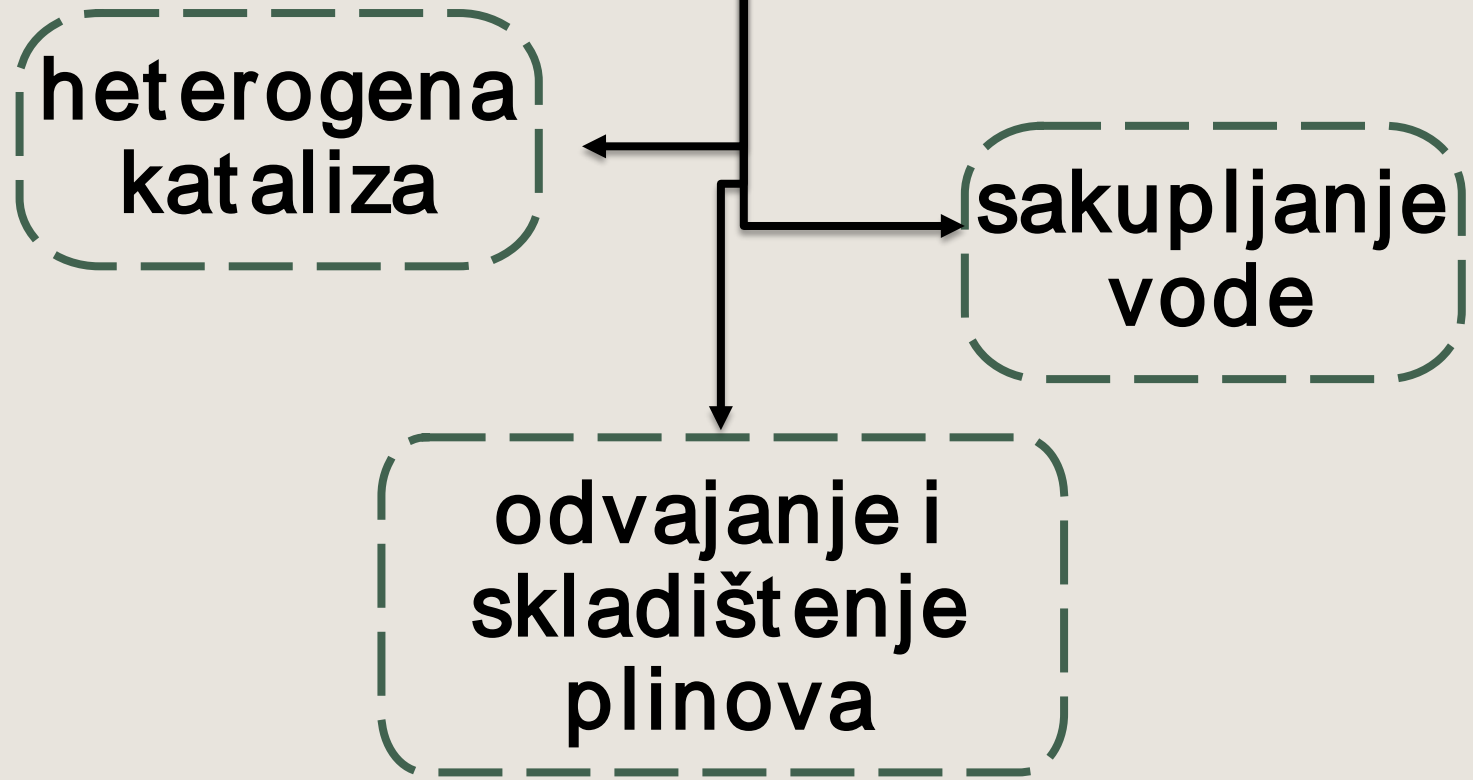


# Porozne mreže

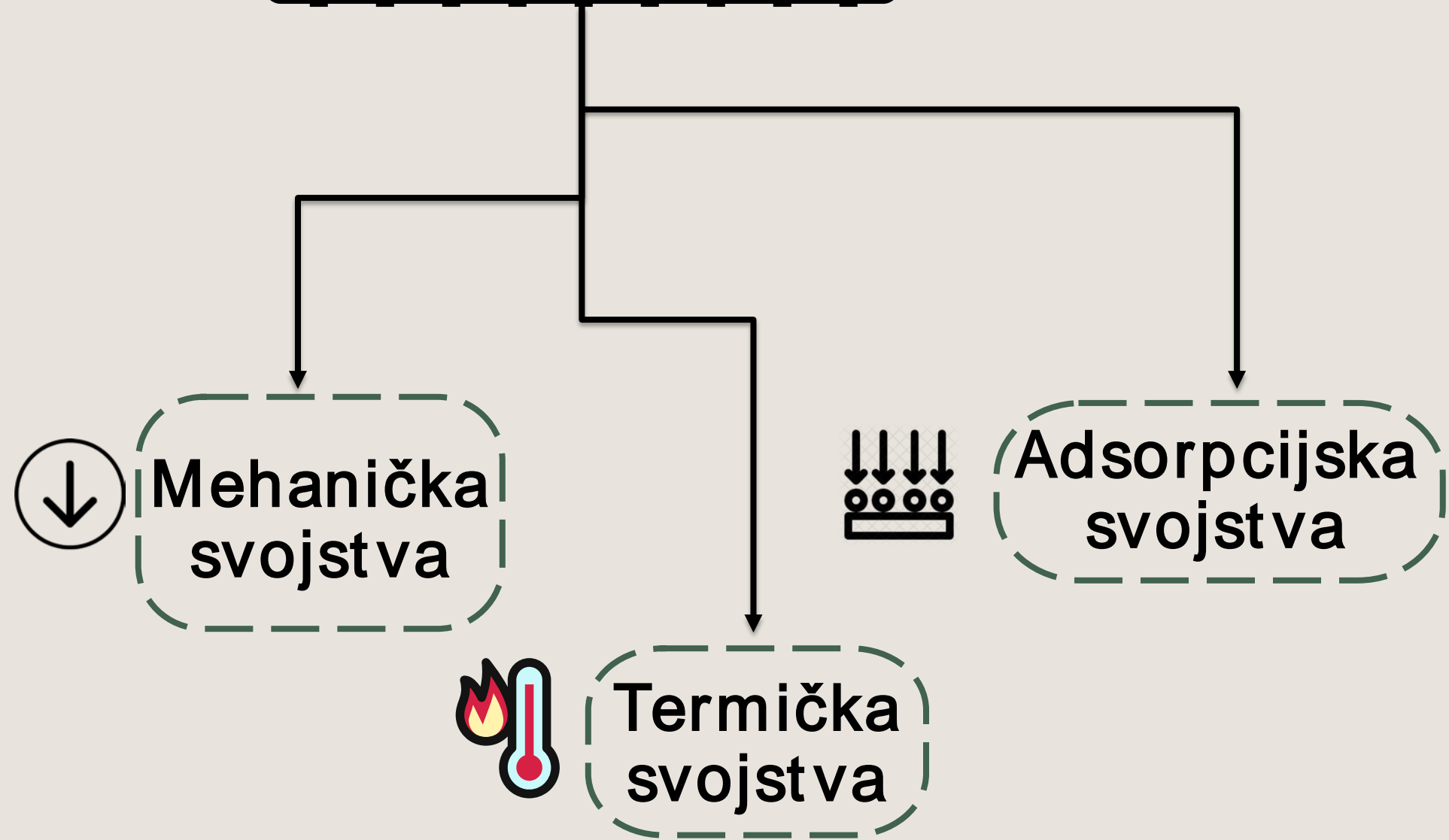
- Prvi MOF-ovi sintetizirani su 1999. godine
- Od tada sintetizirano više od 100 000 poroznih mreža



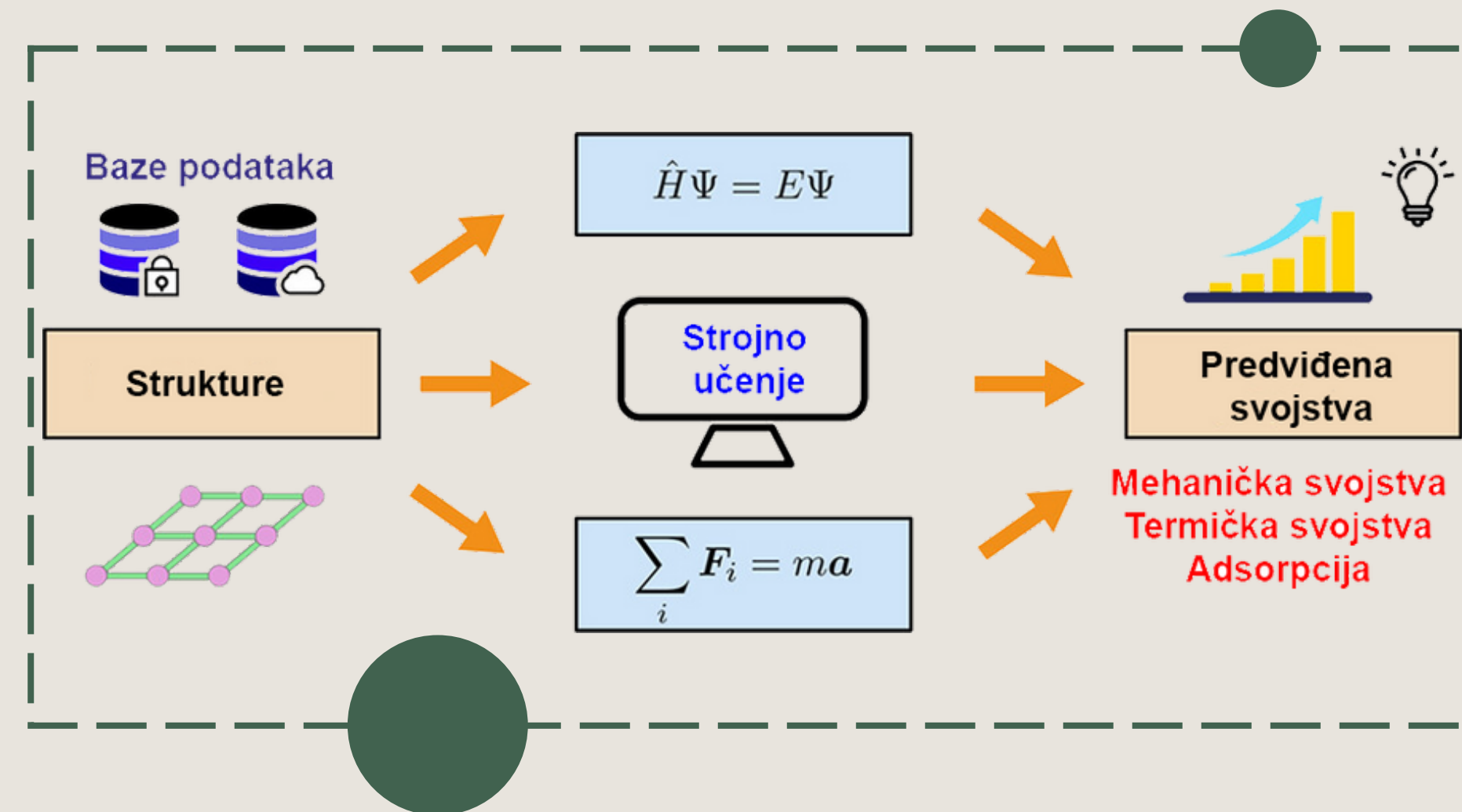
# Primjena



# Fizikalna svojstva



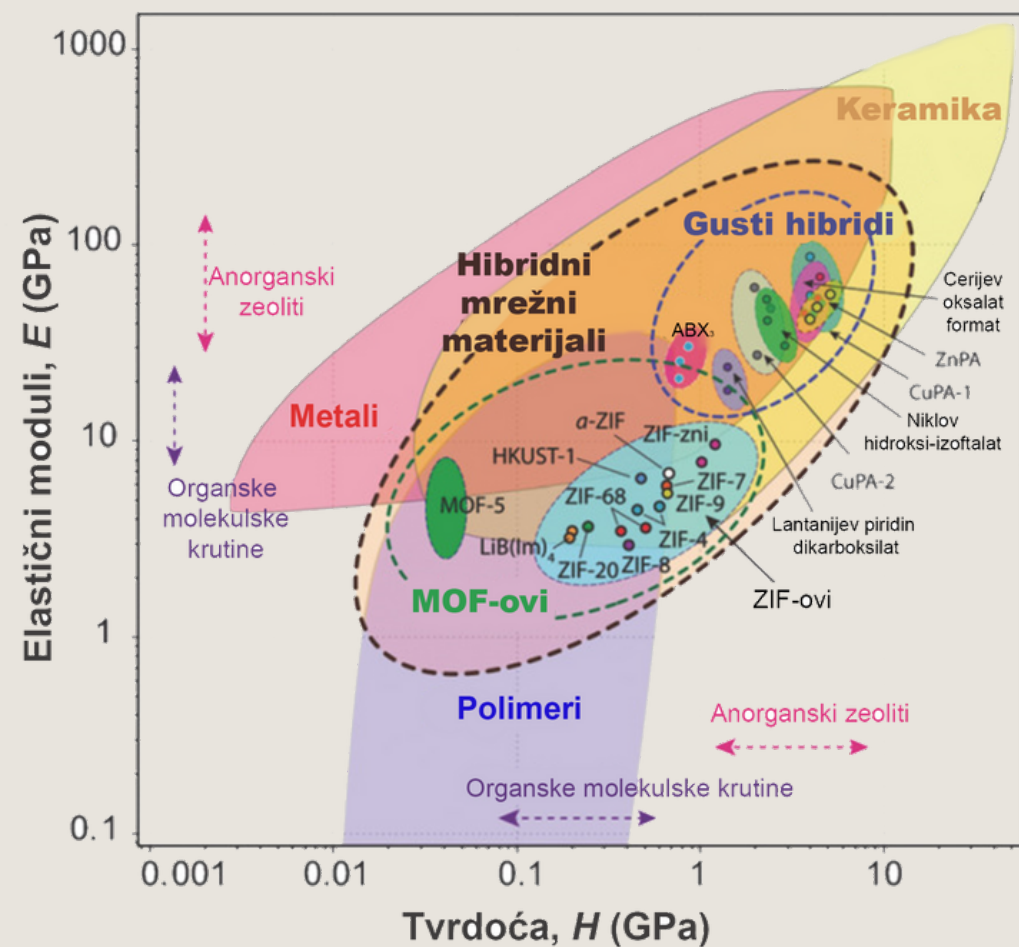
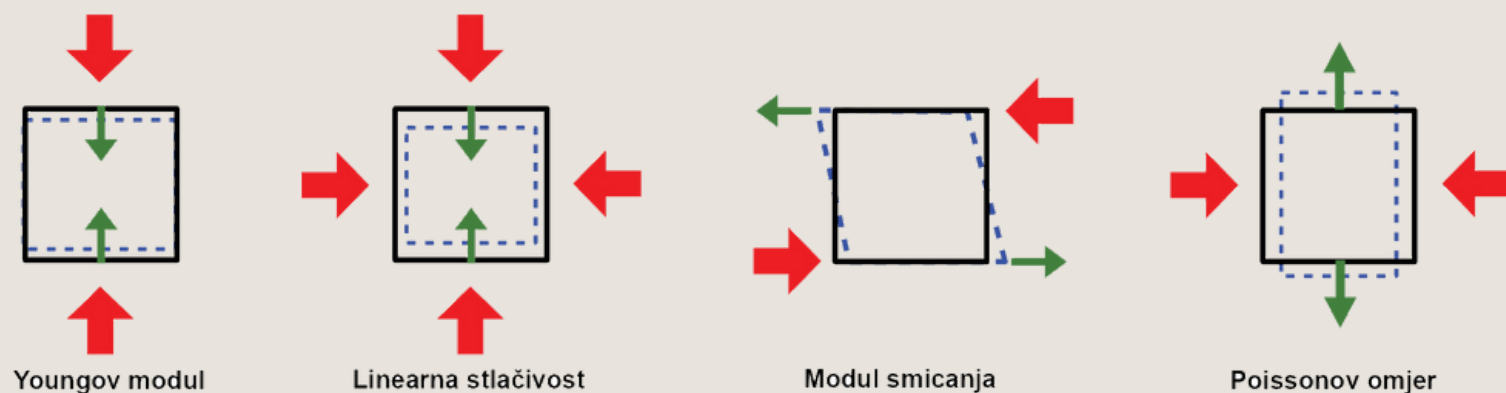
# Računalne tehnike analize kemijskih sustava



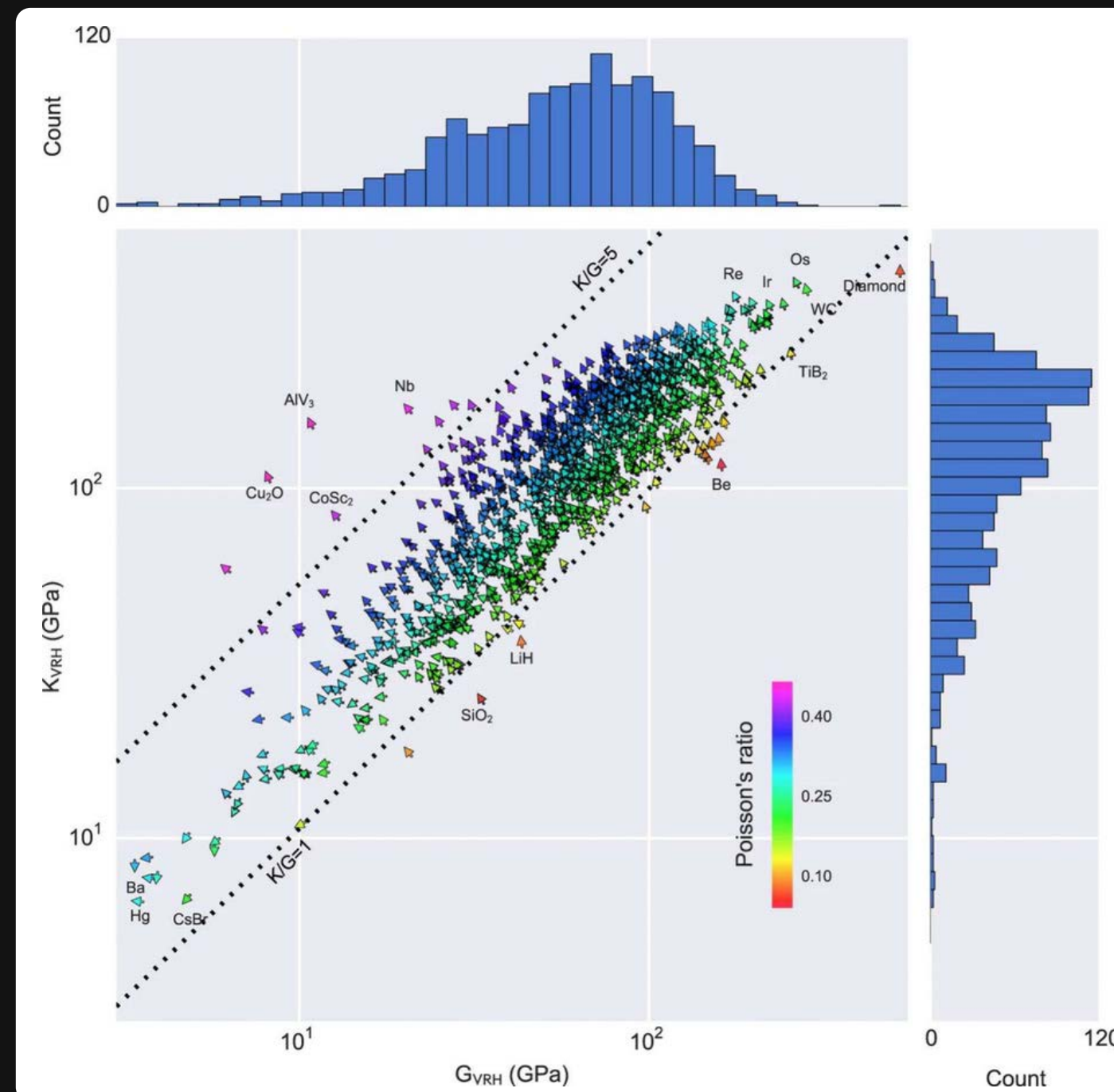
# Mehanička svojstva poroznih materijala

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

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

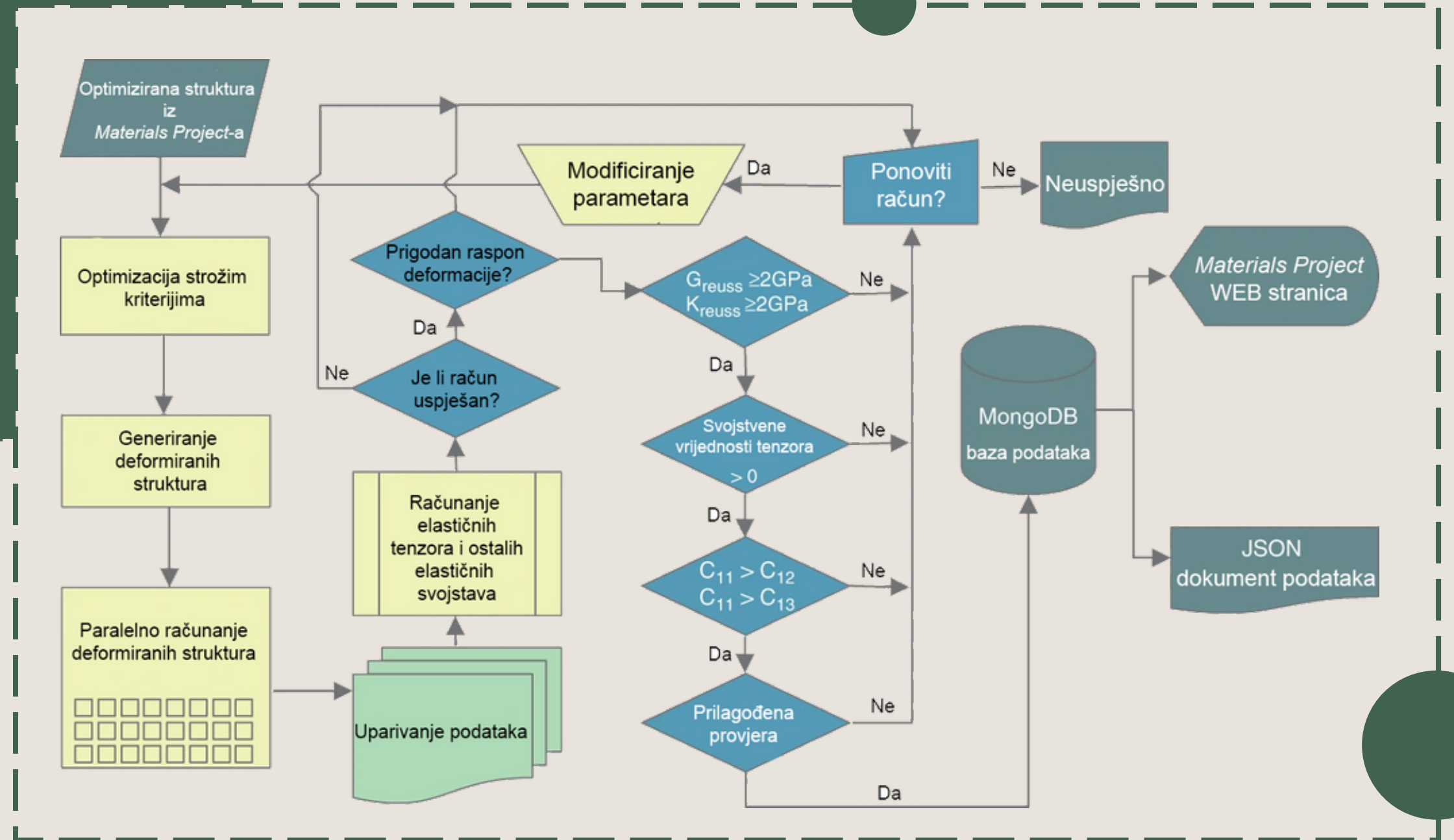


# Baze podataka o elastičnim mrežama



## Baze podataka o elastičnim mrežama

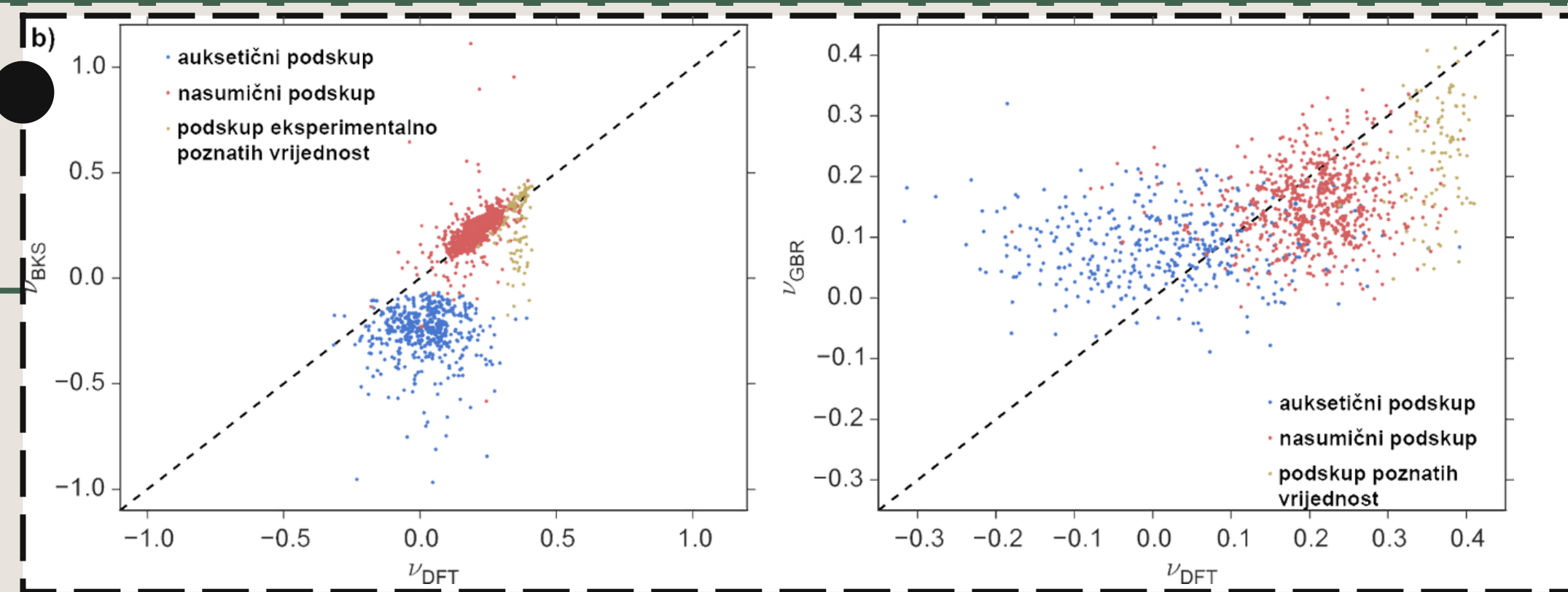
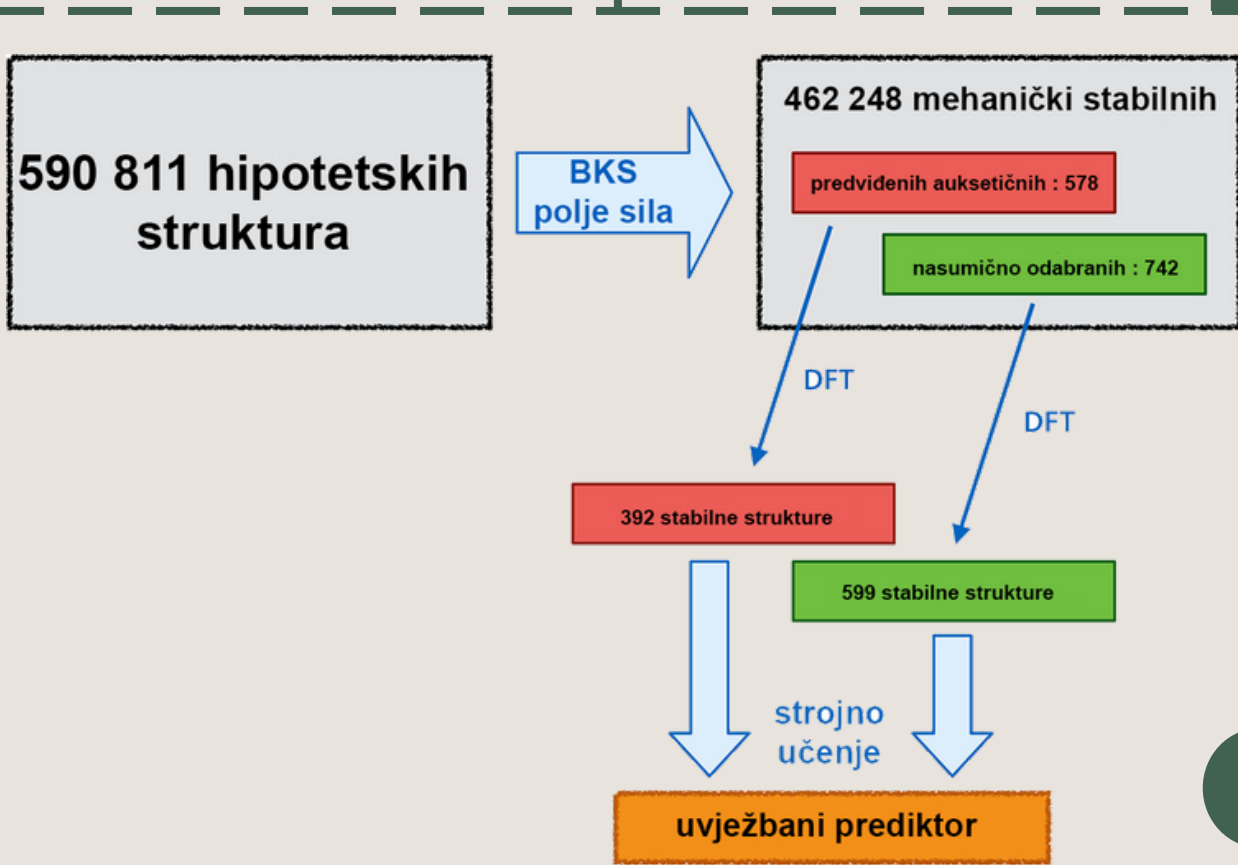
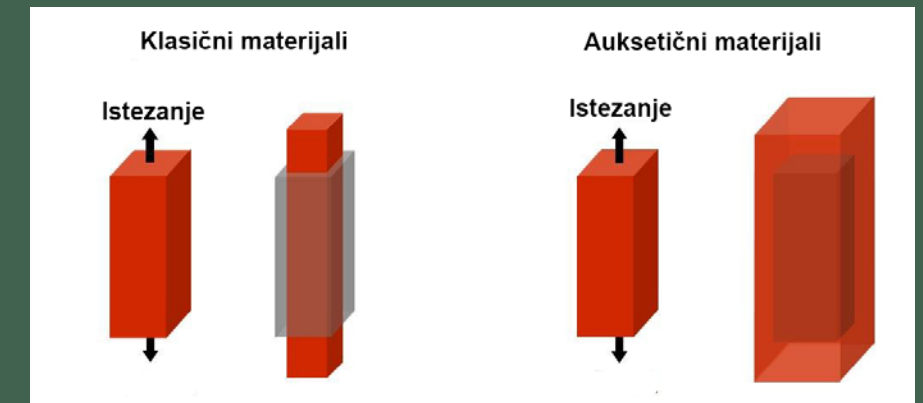
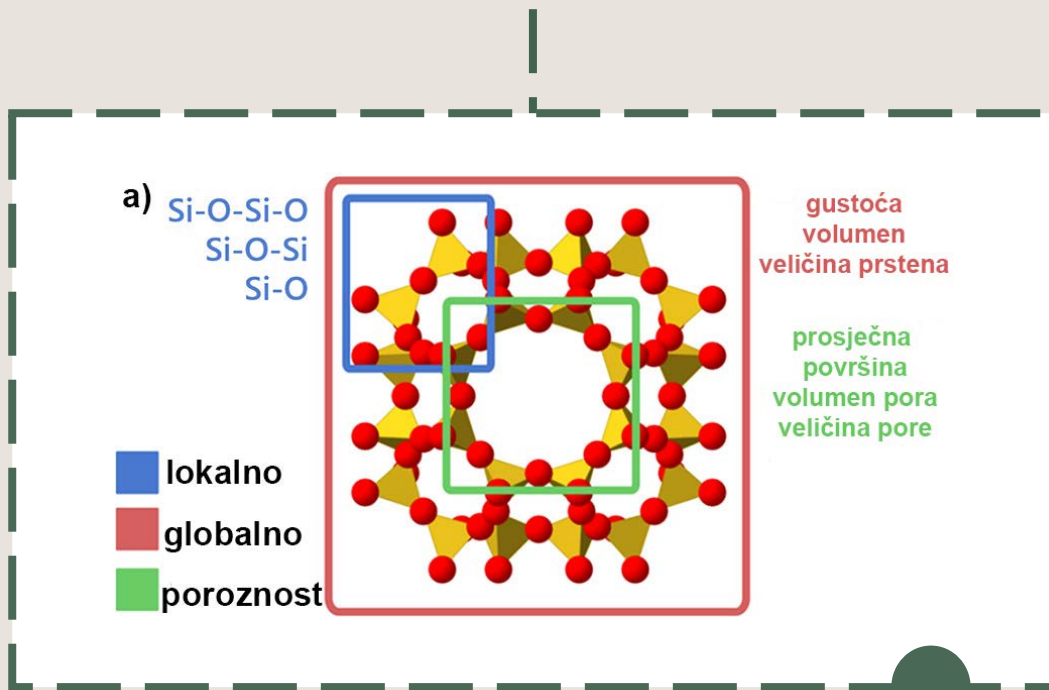
- 2015. godine
- Jedno od najvećih istraživanja sadrži 1181 anorganskih spojeva
- DFT razina teorije
  - PBE funkcional
  - VASP programski paket
- Podaci pohranjeni u *Materials project* bazu podataka



R. Gaillac, S. Chibani, F. X. Coudert, *Chem. Mater.* 32 (2020) 2653–2663.

# Predviđanje struktura modelima strojnoj učenja

- 2020. godine
- Istraživanje Poissonova omjera 590 811 hipotetskih struktura
- Prvobitna optimizacija BKS poljem sila
- Reoptimizacija DFT metodama
  - PBESOL funkcional
  - CRYSTAL14 program
- Izgrađen prediktor temeljen na GBR sustavu implementiranom u Pythonu

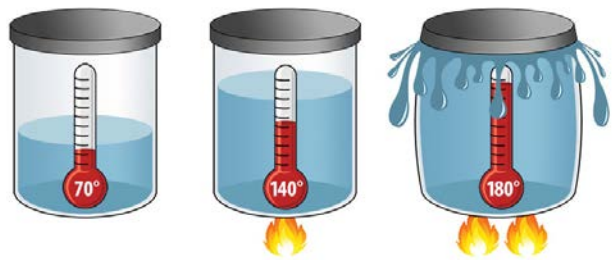


# Termička svojstva poroznih materijala

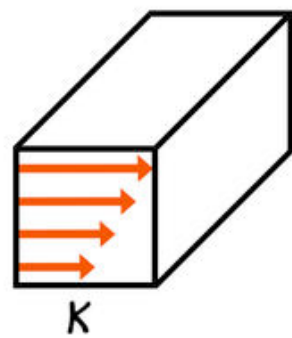
$$k_{ii} = \frac{V}{k_b T^2} \int_0^\infty \langle J_i(t) J_i(0) \rangle dt, i = x, y, z$$

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

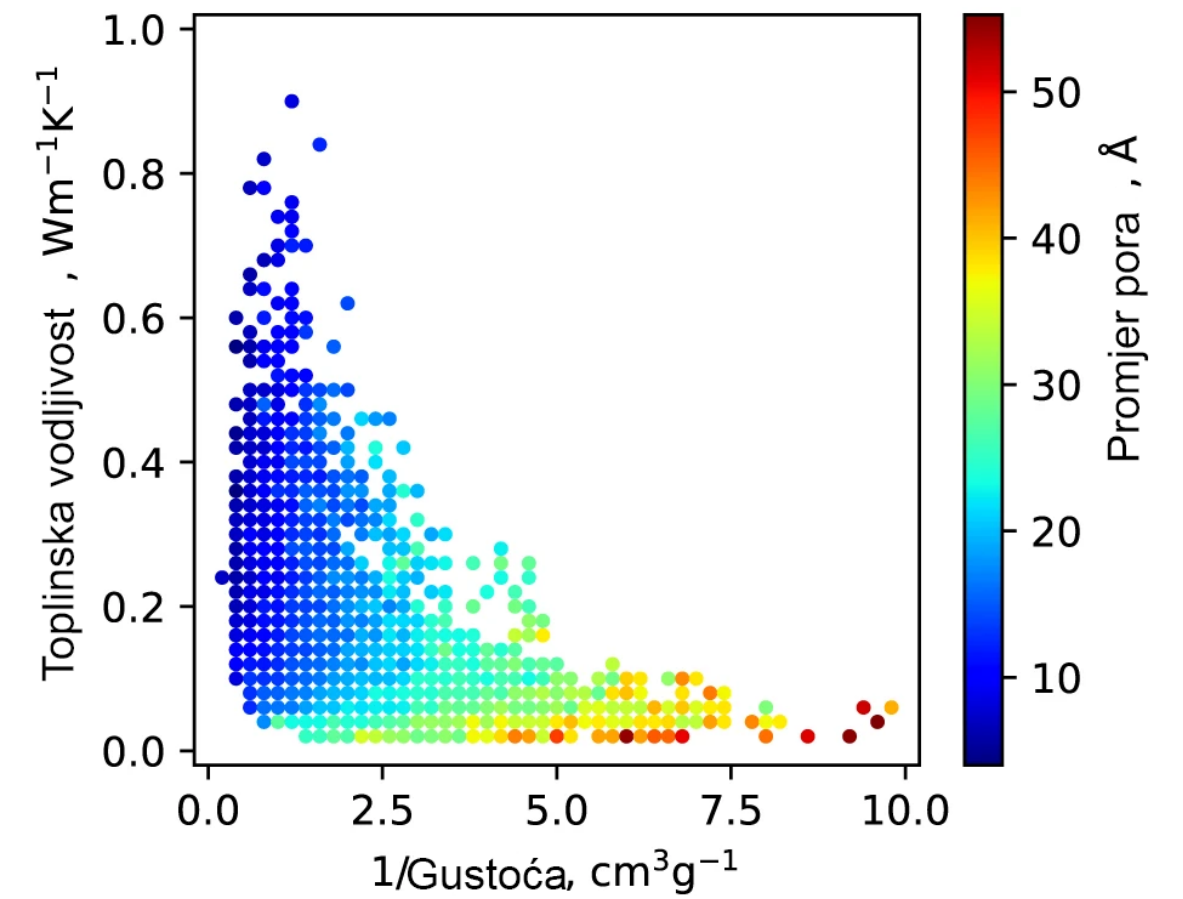
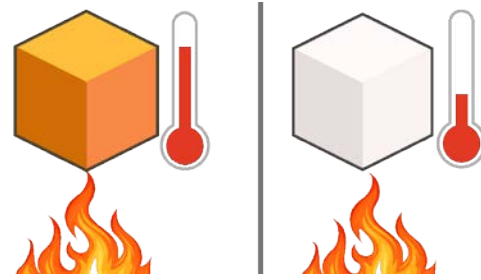
Toplinsko rastezanje



toplinska vodljivost



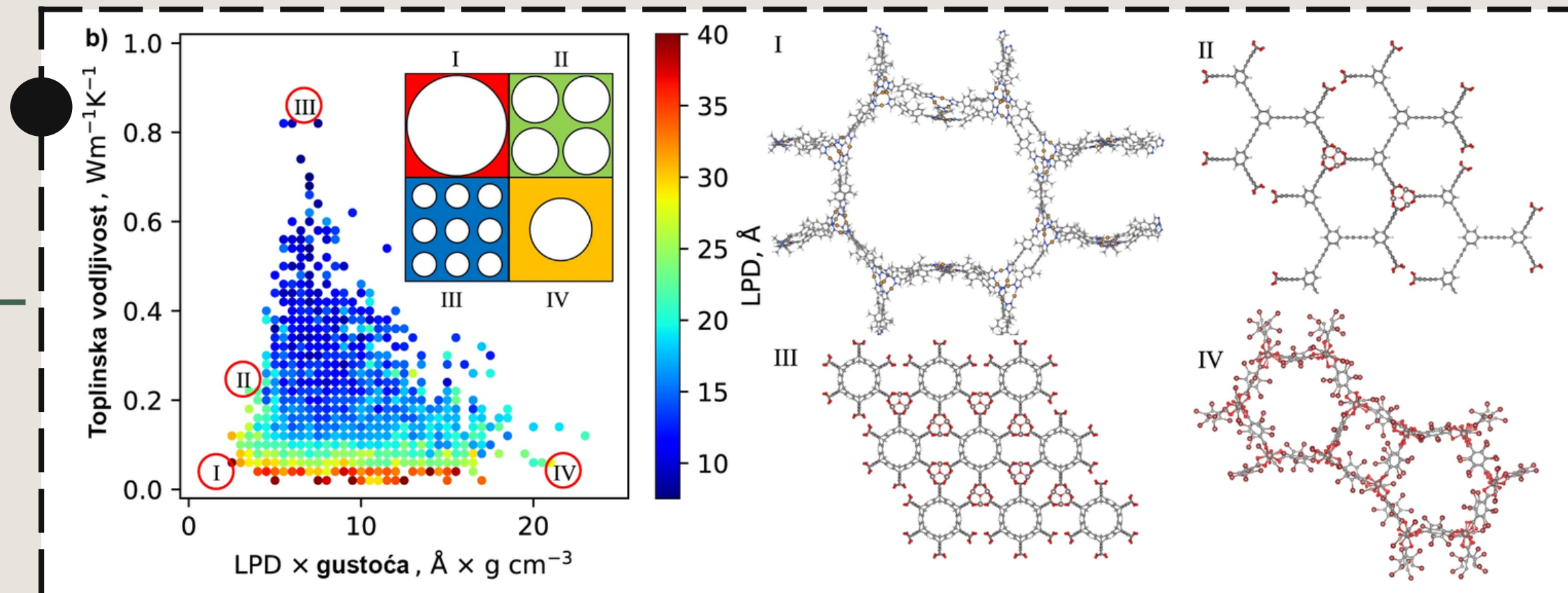
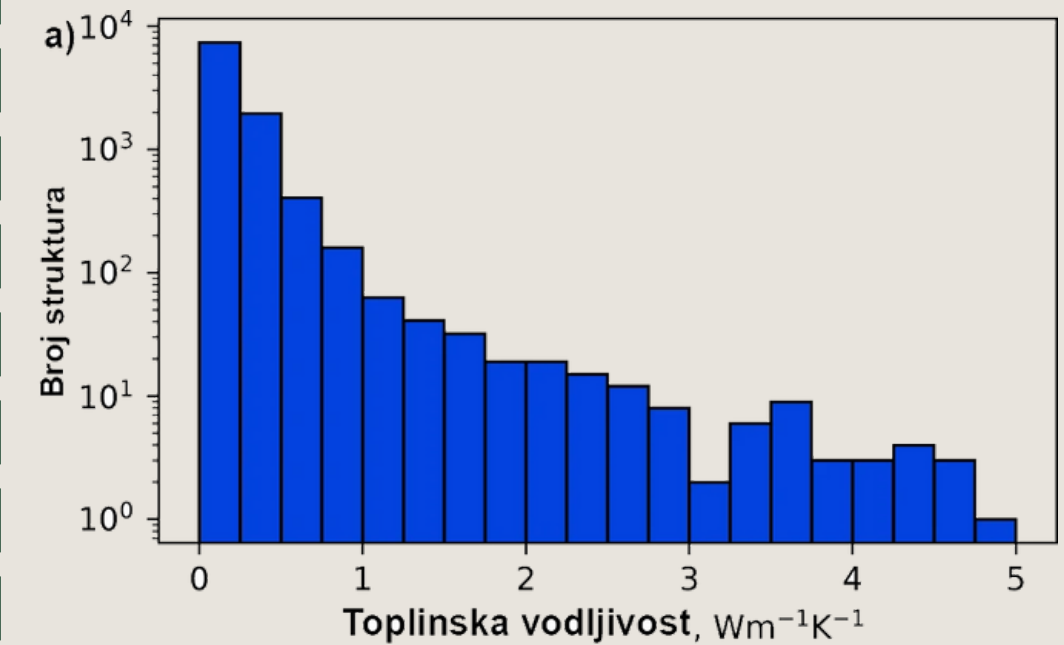
toplinski kapacitet



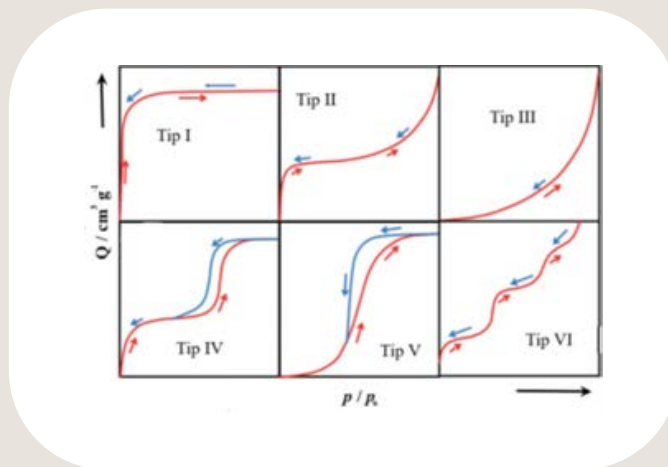


# Primjena MD metoda za pretragu toplinske vodljivosti MOF-ova

- 2023. godine
- Istraživanje 10 195 hipotetskih MOF-ova
- MD simulacije
  - UFF4MOF polje sila
  - LAMMPS programski paket
- 105 struktura visoke toplinske vodljivosti
- 608 struktura potencijalni toplinski izolatori



## Adsorpcijska svojstva poroznih materijala



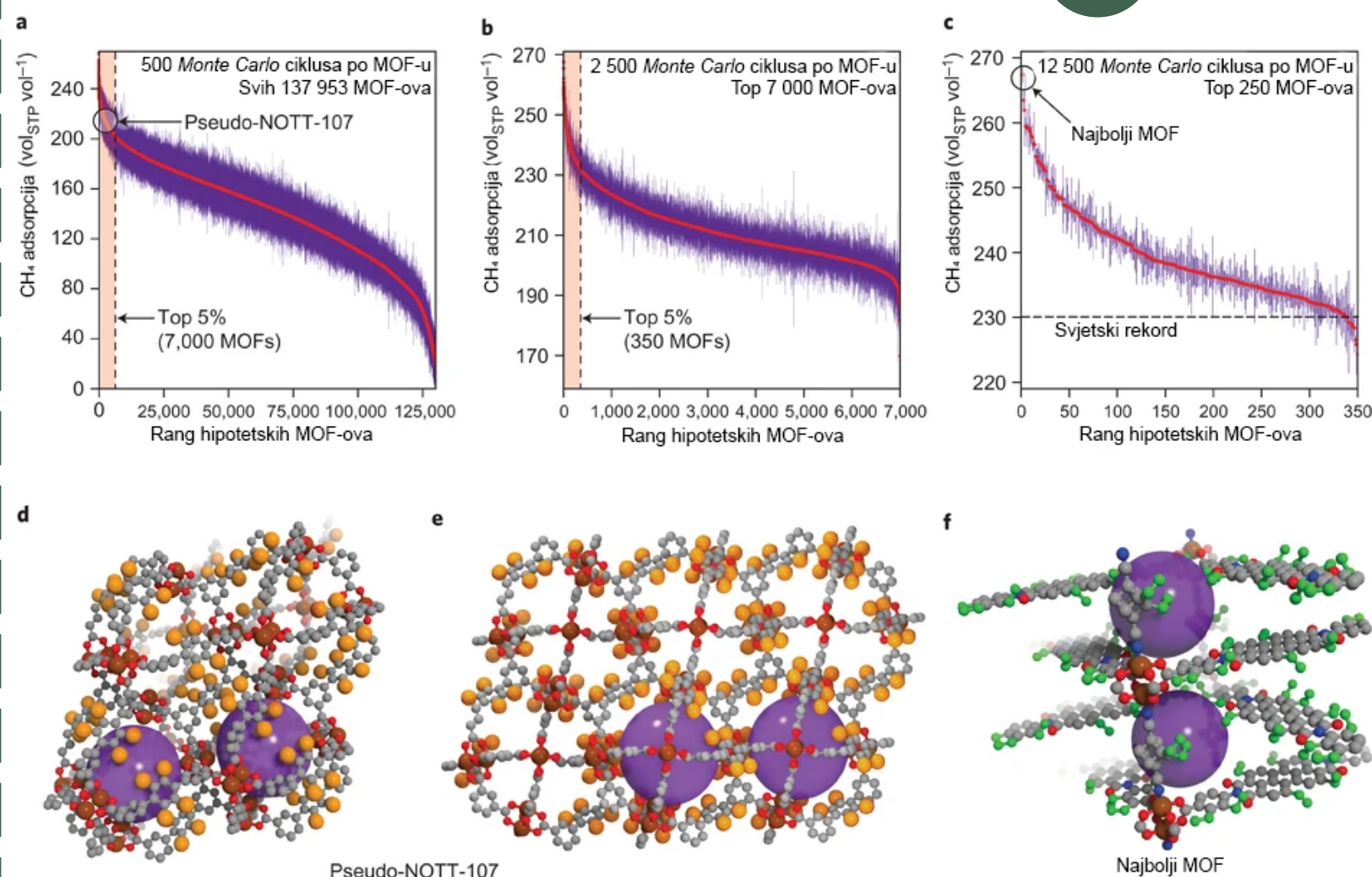
- skladištenje plina, separacija plinova, kataliza, etc.

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)

## Simulacija adsorpcije *Monte Carlo* metodom

- 2012. godine
- Istraživanje 137 953 hipotetskih MOF-ova
- *Monte Carlo* tehnika
  - GCMC metoda
  - UFF polje sila
  - *Forcite* modul u *Materials Studio* programu

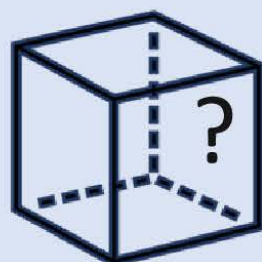
- Adsorpcija metana
- Temperatura 298 K i tlak 35 bar
- ~300 MOF-ova oborilo tadašnji rekord adsorpcije metana



# Zaključak

## I. Višerazinska pretraga selektivnih materijala visoke efektivnosti

Nepoznati 3D MOF-ovi



Preliminarna procjena geometrije



Zeo++

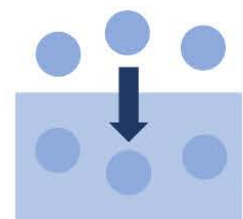
Procjena selektivnosti željenog svojstva



Finalna procjena strojnim učenjem (ML)



## II. Procjena obećavajućih materijala višim razinama teorije



Fizikalna svojstva



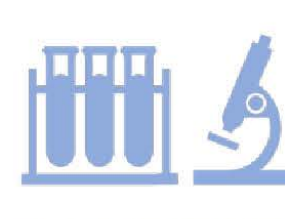
Računalne tehnike



Analiza podataka



Sinteza poroznih mreža



Eksperimentalna svojstva

Znatno ubrzan razvoj otkrića novih poroznih materijala

Potreba za novim algoritmima koji povezuju fizikalna i računalna svojstva te mogućnost sinteze proučavanih spojeva

**Hvala na slušanju!**

*Tea Frey*

*tfrey@chem.pmf.hr*

*Sveučilište u Zagrebu*

*Prirodoslovno-matematički fakultet*

