



جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن توسط چهارچوب‌های آلی فلزی تغییر یافته

مسعود عربیه^۱، یاور تقی‌پور آذر^{۲*}، سید شهاب‌الدین نقوی^۳، سید جواد احمدی^۱، محمد علی خزائی^۱

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران- ایران

۲. پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران- ایران

۳. گروه شیمی فیزیک و محاسباتی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه شهید بهشتی، صندوق پستی: ۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱، تهران- ایران

*Email: ytaghipour@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۵/۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۸/۲۹

چکیده

جداسازی ایزوتوپ‌های سبک می‌تواند از طریق سازوکار محدودسازی در ساختارهای مزومتخلخل و یا جذب قوی حاصل گردد. چارچوب‌های آلی با توجه به ساختار متخلخل قابل تنظیم و جایگاه‌های جذب نسبتاً قوی گزینه‌های مناسبی جهت جداسازی ایزوتوپ به نظر می‌رسند. در این پژوهش تشکیل کمپلکس‌های دی هیدروژن در مجاورت جایگاه فلزی باز چارچوب‌های آلی فلزی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا در گام نخست ساختار الکترونی چارچوب‌های آلی فلز مبتنی بر ردیف اول فلزات واسطه با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس با بهره‌گیری از رهیافت شیمی کوانتومی و ملاحظات مربوط به سطح انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکول هیدروژن و جایگاه‌های فلزی باز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصله نشان می‌دهد ساختار Fe-MOF چاه پتانسیل عمیق تری داشته و با توجه به جداسازی مؤثر انرژی نقطه صفر شانس بالاتری برای جداسازی ایزوتوپ ایجاد می‌نماید.

کلیدواژه‌ها: جداسازی ایزوتوپی، چارچوب‌های آلی فلزی، نظریه تابعی چگالی، کمپلکس دی هیدروژن

The separation of Hydrogen Isotopes via Modified Metal Organic Frameworks

M. Arabieh¹, Y. Taghipour Azar^{2*}, S. Shahab Naghavi³, S.J. Ahmadi¹, M.A. Khazaie¹

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran - Iran
2. Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran
3. Department of Physical and Computational Chemistry, Shahid Beheshti University, P.O.Box: 1983969411, Tehran - Iran

Research Article

Received 24.7.2022, Accepted 20.11.2022

Abstract

Hydrogen isotope separation can be achieved by confinement to small mesoporous structures or by strong adsorption sites. MOFs are attractive candidates for isotope separation, considering their tunable pore structures and the potential to introduce adsorption sites. In this research, we investigate the formation of elongated dihydrogen complexes near MOF's open metal sites as a promising reaction for isotope separation. The electronic structure of all MOFs (M is the first-row transition metal) is studied based on density functional theory. The quantum chemical approach suggests Fe-MOF as a promising candidate for isotope separation by modeling the non-covalent interactions with the active site/H₂ cluster.

Keywords: Isotope separation, Metal-organic frameworks, Density functional theory, Dihydrogen complexes



۱. مقدمه

رهیافت به کار گرفته شده مورد آزمون قرار می‌گیرد. در ادامه با توجه به تعداد بالای اتم‌ها در سلول واحد در این ساختارها، گروه فعال در فرایند جذب را از ساختار بزرگ چارچوب آلی فلزی جدا نموده و محاسبات شیمی کوانتومی بر روی این گروه محدود انجام می‌شود. در خلال این محاسبات انرژی جذب ایزوتوپ‌های هیدروژن بر روی جایگاه‌های مستعد ساختارهای فوق‌الذکر محاسبه شده و نقش اتم‌های همسایه و آرایش ساختاری بر انرژی جذب مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۹-۱۳].

در گام بعدی، تأثیر جایگزینی فلزات واسطه پرکاربرد (فلزات واسطه دوره چهارم جدول تناوبی عناصر) در این ساختارها و اثر آرایش ساختاری بر انتخاب فلز بهینه مطالعه خواهد شد. سپس به بررسی تأثیر جذب بر انرژی نقطه صفر به عنوان یک عامل مهم در فرایند جداسازی ایزوتوپی پرداخته می‌شود. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات کوانتومی انجام شده، ساختار پیشنهادی جهت جداسازی ایزوتوپ‌های گازی مانند H_2/D_2 بر پایه MOF-74 معرفی می‌گردد. انتظار می‌رود نتایج این پروژه تحقیقاتی در طراحی ساختارهای نوین با کارایی بیش‌تر در حوزه جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن مؤثر واقع گردد.

۲. جزئیات محاسباتی

محاسبات مربوط به ساختار هندسی و الکترونی MOFها در چارچوب نظریه تابعی چگالی و به کمک بسته نرم‌افزاری سیستم انجام شده است [۱۴]. در این راستا نسخه PBE^2 تقریب شیب تعمیم یافته (GGA^3) به عنوان تابعی‌های تبدیلی همبستگی به کار گرفته شده و برهم‌کنش الکترون‌های مغزه با والانس با استفاده از رهیافت شبه پتانسیل توصیف شده است [۱۵]. با توجه به اندازه نسبتاً بزرگ ثابت‌های شبکه بلور برای انتگرال‌گیری شبکه وارون از مش‌بندی $3 \times 3 \times 1$ استفاده شده و گام‌های بهینه‌سازی ساختار هندسی تا کاهش نیروهای اتمی به کم‌تر از 0.001 Ry/atom ادامه یافته است. در قسمت دوم محاسبات جهت محاسبه انرژی برهم‌کنش بین جایگاه فلزی MOF و مولکول هیدروژن یک مدل غیرتناوبی از گروه‌های درگیر ساخته شده است. از آنجایی که GGA برای محاسبه انرژی و جذب چندان مناسب نمی‌باشد، محاسبات مربوط به انرژی ساختار مدل شده و تغییرات شکل اوربیتال‌های مولکولی قبل و بعد از برهم‌کنش با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی در سطح $B3LYP/6-31G(d)$ و به کمک بسته نرم‌افزاری NWChem انجام شده است [۱۶].

دوتریم، ایزوتوپی پایدار از هیدروژن است که به طور گسترده‌ای نه تنها به عنوان یک ابزار تحقیقاتی در شیمی، بلکه در کاربردهای متعددی مانند هم‌جوشی هسته‌ای، به عنوان یک منبع سرد در رآکتورهای شکافت، ردیابی ایزوتوپ‌های غیررادیواکتیو و هم‌چنین پراکندگی نوترون مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه، با توجه به کاربرد این ایزوتوپ در تحقیقات دانشگاهی و صنعتی، توسعه یک روش جداسازی مقرون به صرفه، ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های معمول برای جداسازی هیدروژن/دوتریم، مانند تقطیربرودتی، پخش گرمایی و سانتریفوژ بسیار پرهزینه و زمان‌بر می‌باشند. علاوه بر این، انتخاب‌گری این روش‌های غالباً کم‌تر از $2/5$ است. در اواخر قرن بیستم، یک روش جدید جداسازی ایزوتوپ‌های گازی از طریق جذب گاز در ساختارهای نانو حفره‌دار، مبتنی بر آثار کوانتومی پیشنهاد شد. نتایج پژوهش‌های تجربی و نظری نشان داده‌اند که راندمان جداسازی می‌تواند تا حد زیادی در چارچوب فلزی آلی (MOF^1) افزایش یابد. این ساختارها شامل حفره‌های کوچک و بزرگ متصل شده می‌باشند به نحوی که اندازه روزنه آن‌ها به قطر سینتیکی هیدروژن نزدیک است. اگر ایزوتوپ‌ها در دمای پایین در یک چارچوب آلی فلزی جذب شوند، جایی که تفاوت بین اندازه مولکولی و اندازه منافذ قابل مقایسه با طول موج دو بروی می‌گردد، ایزوتوپ سنگین‌تر جذب می‌شود و می‌تواند سریع‌تر از ایزوتوپ سبک‌تر نیز نفوذ کند. این پدیده به عنوان غربالگری کوانتومی شناخته می‌شود و می‌تواند برای جداسازی مخلوط‌های ایزوتوپ‌های گازی مانند H_2/D_2 مورد بهره‌برداری قرار گیرد [۱-۸].

در این تحقیق ساختار MOF-74 به عنوان ساختاری پایه جهت پیش‌بینی امکان جداسازی مخلوط گازی H_2/D_2 استفاده می‌گردد. این ساختار از ترکیب کاتیون فلزی دو ظرفیتی با لیگاند 2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylate (DBDC) ساخته می‌شود و گستره وسیعی از مواد بر اساس این توپولوژی امکان سنتز دارند (شکل ۱). جایگزینی فلز واسطه مرکزی از جمله پارامترهای قابل تنظیم در این ساختار است که در پژوهش اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این ساختار به دلیل داشتن آنتالپی بالای جذب هیدروژن و جایگاه‌های فلز باز مؤثر، می‌تواند گزینه مناسبی در حوزه جداسازی ایزوتوپ‌های گازی هیدروژن باشد. بر این اساس در ابتدا ساختار الکترونی چارچوب فلزی آلی منتخب با بهره‌گیری از نظریه تابعی چگالی محاسبه و از طریق مقایسه با نتایج تجربی و محاسباتی موجود صحت

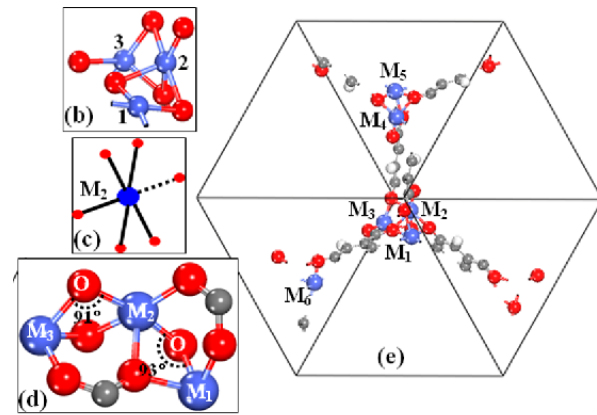
2. Perdew-Burke-Ernzerhof
3. Generalized Gradient Approximation
Journal of Nuclear Science and Technology

1. Metal-Organic Framework



هیدروژن با مرکز فلزی پیوند برقرار می‌کند اما پیوند H-H همچنان برقرار است مکانیزم چنین پیوندی تا ۱۹۸۴ میلادی شناخته شده نبود. برای شکل‌گیری کمپلکس M^+-H_2 ابتدا انتقال بار از اوربیتال پیوندی σ مولکول هیدروژن به اوربیتال d فلز می‌دهد و بازگشت بار از فلز به واسطه برهم‌نهی مؤثر اوربیتال d فلز با اوربیتال غیرپیوندی σ^* رخ می‌دهد [۱۸، ۱۹]. هرچند شکل‌گیری یک پیوند از طریق اوربیتال‌های ضدپیوندی در نگاه نخست متناقض به نظر می‌آید اما باید خاطر نشان شد که اوربیتال σ^* یک اوربیتال ضدپیوندی نسبت به شکل‌گیری پیوند بین دو اتم هیدروژن است و همین اوربیتال می‌تواند برای کمپلکس فلز با دی هیدروژن نقش یک اوربیتال پیوندی را ایفا کند هم‌چنین طول پیوند دی هیدروژن از ۰٫۷۴۶ آنگستروم در حالت گازی به حدود ۰٫۷۵-۰٫۹۰ افزایش می‌یابد. این افزایش در طول پیوند با کاهش فرکانس ارتعاشی از ۴۱۶۰ به حدود 2600 cm^{-1} همراه است.

بنا به آنچه گفته شد درک صحیح برهم‌کنش‌های غیرکووالان در ناحیه دوربرد و هم‌چنین مطالعه امکان شکل‌گیری کمپلکس‌های دی-هیدروژنی بین مولکول هیدروژن با فلز موجود در ساختارهای آلی-فلزی، نقش به‌سزایی در تعیین ترکیب بهینه این ساختارها دارد. بنابراین در این بخش ابتدا با بهره‌گیری از روش‌های مبتنی بر توابع موج تخت به مطالعه دقیق ساختار تناوبی این مواد پرداخته و در گام بعدی با بهره‌گیری از یک مدل منتخب در سطح شیمی کوانتومی تغییرات سطح انرژی پتانسیل ناشی از نزدیک و دور شدن مولکول هیدروژن به هسته فلزی را، مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در مورد ساختارهای آلی-فلزی MOF-۷۴ نوع فلز واسطه مهم‌ترین متغیر جهت حصول خواص متنوع این خانواده می‌باشد. بنابراین بررسی ساختارهای حاصل از این جایگزینی‌ها و هم‌چنین خواص الکتریکی هر یک از آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. این خانواده از چارچوب‌های آلی فلزی در فاز رومبوهدرال تبلور می‌یابند (شکل ۱). در این پژوهش محاسبات مربوط به استخراج پارامترهای ساختاری انجام شده و نتایج حاصل در جدول ۱ برای هر دو فاز رومبوهدرال و شش‌گوشی گزارش شده است. همان‌گونه که از نتایج برمی‌آید تغییر فلز مرکزی می‌تواند تأثیر محسوسی در هندسه ساختار ایجاد کند هرچند که از نظر کیفی تمام ساختارها دارای تقارن و شکل کلی یکسانی می‌باشند. نکته قابل توجه در پارامترهای ساختاری فوق کاهش طول c برای دو عنصر کروم و مس با ساختارهای الکترونی استثنایی‌شان می‌باشد. به‌نظر می‌رسد که تغییر آرایش ۴s برای این دو ساختار تأثیر قابل توجهی بر شعاع یونی آن‌ها در ترکیب MOF دارد.



شکل ۱. تصویر سلول تناوبی MOF-۷۴ و موقعیت فلزات در میان اتم‌های اکسیژن (به رنگ قرمز) و جایگاه فلزی (به رنگ آبی).

۳. نتایج

در چارچوب‌های فلزی-آلی، یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به عنوان واحدهای سازنده اولیه شناخته می‌شوند. اخیراً گروهی از محققین نشان داده‌اند که می‌توان عملکرد فرایند جداسازی D_2/H_2 را از طریق افزایش تعداد جایگاه‌های غیراشباع فلزی مانند کبالت (II) بهبود بخشید. این گروه در تحقیقات خود دریافتند که در MOFها، تنها جایگاه‌های باز فلزی هستند که آنتالپی‌های جذب با حداقل ۱۰ کیلو کالری برمول یا بالاتر را دارند [۱۷]. بر این اساس انتظار می‌رود که این جایگاه‌ها قوی‌ترین اثرات غربالگری کوانتومی را نشان می‌دهند، زیرا تفاوت انرژی نقطه صفر (ZPE^1) بین مولکول‌های جذب شده H_2 و D_2 در آن‌ها بالاترین مقدار است و دیگر جایگاه‌ها که انرژی جذب کم‌تری دارند به دلیل تفاضل ZPE بسیار کم‌تر، دارای انتخاب‌گری ضعیف‌تری هستند.

از آنجایی که برهم‌کنش مولکول هیدروژن با سایر جایگاه‌ها (غیر فلزی) ناچیز می‌باشد ($E < K_B T$) دماهای بالاتر از ۵۰ کلوین انرژی لازم برای واجد از آن جایگاه‌ها را فراهم می‌کنند. لذا در دماهای بالاتر استفاده شده در کاربرد واقعی تنها جایگاه‌های فلزی آزاد امکان جذب هیدروژن را دارند. بنابراین ما می‌توانیم تحقیقات نظری خود را صرفاً به جایگاه‌های فلزی محدود کنیم. لذا می‌توان جایگاه مزبور را به‌صورت فشرده‌تری مدل‌سازی کرده و سپس روش‌های شیمی کوانتومی را برای آن به‌کار ببریم. این مسأله باعث می‌شود زمان انجام محاسبات تا حد زیادی کاهش یابد.

به‌طور کلی دی هیدروژن (مولکول هیدروژن) با کاتیون‌های فلزی کمپلکس‌هایی به شکل M^+-H_2 تشکیل می‌دهد که پلی بین حالت‌های مقید و نامقید دی هیدروژن (بین جذب فیزیکی و شیمیایی) را به وجود می‌آورد. در این کمپلکس‌ها مولکول

1. Zero-Point-Energy



مؤلفه‌های مختلف اوربیتال d در مورد آهن نشان می‌دهد که مؤلفه d_{z^2} بالاترین سهم را در قطبش اسپینی داشته و سایر مؤلفه‌های در راستای Z هم‌چون (d_{yz} و d_{xz}) نیز با اهمیت کم‌تر بر قطبش اسپینی تأثیرگذارند. با توجه به این‌که جهت‌گیری راستای Z در جهت عمود بر صفحه اکتاهدرال سیستم می‌باشد، انتظار داریم جایگاه فلزی باز و برهم‌کنش‌های جاذب‌ها در این محل عمدتاً اوربیتال‌های d را متأثر سازند. بررسی دقیق‌تر این مسأله در تفسیر توزیع فضایی اوربیتال‌ها در بخش بعدی انجام یافته است.

در ادامه به ازای حالت‌های مختلف اسپینی محاسبات شیمی کوانتومی برای بررسی جذب هیدروژن و دوتریم بر روی مدل‌های ساختاری MOF-۷۴ انجام شده است. برای انجام این محاسبات ابتدا مدل مولکولی شامل فلزی مرکزی و همسایه‌های نزدیک آن را در نظر گرفته و مولکول هیدروژن در موقعیت‌های متفاوت قرار داده شده و دو پارامترهای ساختاری طول H-H و زاویه چهارجبهی (MHH~ فلز مرکزی) به عنوان درجات آزادی سیستم در نظر گرفته می‌شود. شکل ۴ تصویر چنین محاسباتی را نشان می‌دهد. هدف از این محاسبات یافتن پایدارترین پیکربندی هیدروژن/MOF و تغییرات انرژی پتانسیل سیستم به شکل تابعی از فاصله می‌باشد.

یافته‌ها در مورد ساختارهای آلی فلزی با الکترون‌های زوج (پوسته بسته) در شکل ۵ نمایش داده شده است. با توجه به شکل می‌توان دید چارچوب‌های حاوی آهن، تیتانیوم و کروم از مدل واندروالس برهم‌کنش‌های غیرکووالان تبعیت می‌کنند در حالی که برای دو ساختار شامل نیکل و روی پتانسیل در تمامی گستره مورد محاسبه رفتار دافعه را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر برای ساختار روی و نیکل که اوربیتال d آن‌ها در حال پر شدن است تمایلی به تشکیل کمپلکس دی هیدروژن دیده نمی‌شود و این ساختارها مایل به برهم‌کنش با هیدروژن نیستند.

از سوی دیگر در مورد فلزات با تعداد الکترون‌های فرد اوربیتال d، برهم‌کنش بین مولکول هیدروژن و فلز مرکزی عمدتاً به شکل دافعه بوده و نقطه کمینه انرژی در مورد آن‌ها مشاهده نمی‌شود (شکل ۶). در نتیجه این فلزات در ساختار MOF-۷۴ به عنوان کاندیدای مناسبی برای جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن پیشنهاد نمی‌شوند.

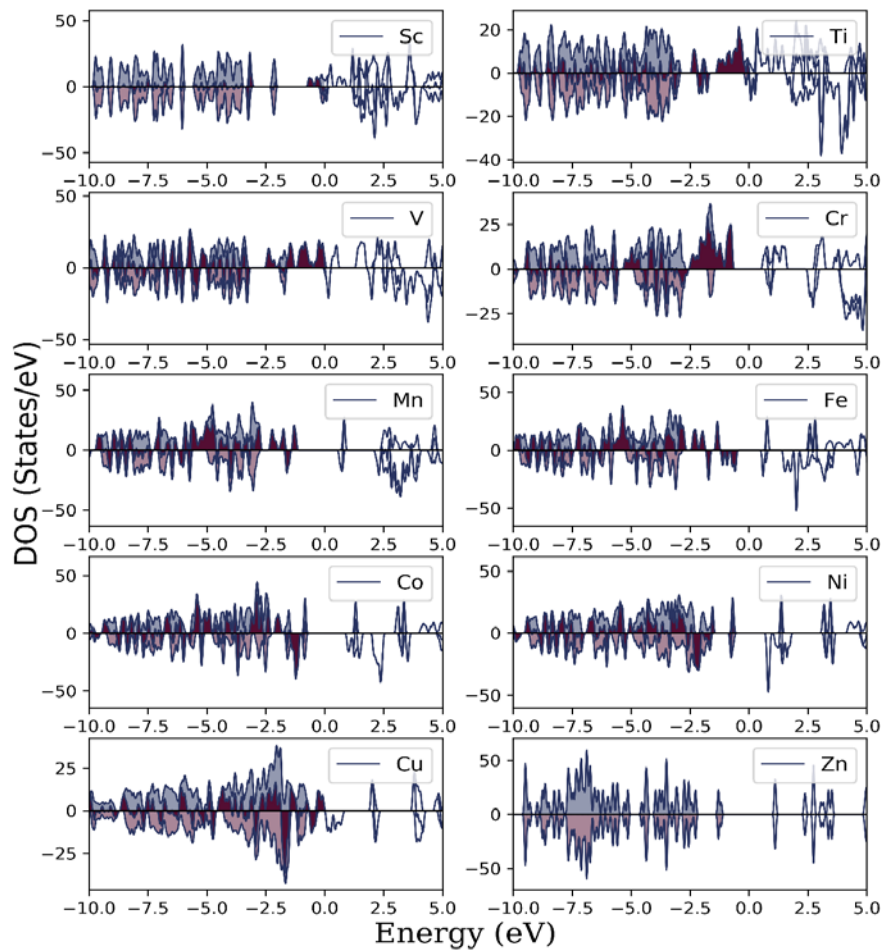
جدول ۱. مقایسه ثابت‌های شبکه محاسبه شده با نتایج تجربی دیگران

فلز	شش ضلعی		لوزی و جبهی	
	a	c	a	θ
Sc	۲۴۳	۷۶۹	۱۴۲۴	۱۱۷٫۷۵
Ti	۲۶۴۷	۶۹۴	۱۵۴۳	۱۱۷٫۳۵
V	۲۷۹۸	۶۹۶	۱۵۱۱	۱۱۷٫۱۱
Cr	۲۶۳۳	۶۶۲	۱۵۳۷	۱۱۷٫۸
Mn	۲۶۳۶(۲۶٫۲۳)	۷۰۸(۷٫۰۳)	۱۵۴۲	۱۱۷٫۷۵
Fe	۲۶۳	۶۷	۱۵۴۴	۱۱۷٫۹۶
Co	۲۶۲۱(۲۵٫۹۰)	۶۸۸(۶٫۸۱)	۱۵۳۲	۱۱۷٫۸۵
Ni	۲۵۹۲	۶۸۴	۱۵۱۷	۱۱۷٫۷۴
Cu	۲۶۲۷	۶۴۴	۱۵۳۳	۱۱۸٫۲
Zn	۲۶۱۹	۶۹۵	۱۵۳۱	۱۱۷٫۷۹

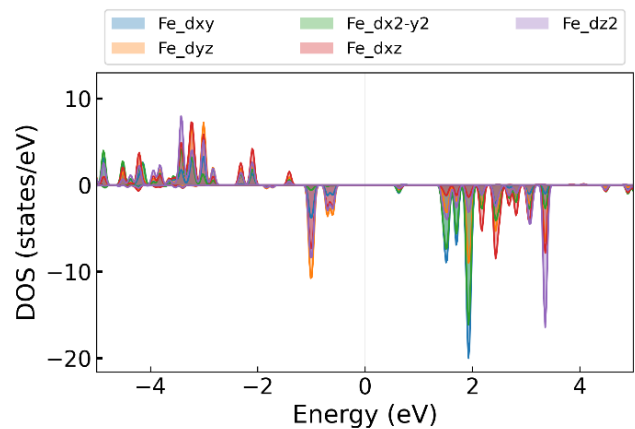
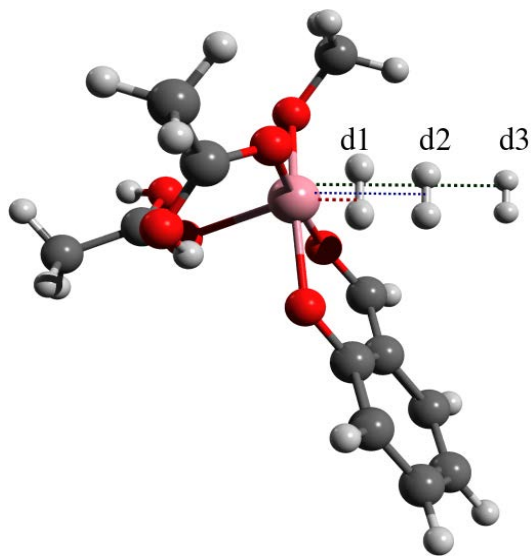
محاسبات مربوط به چگالی حالت‌ها^۱ (DOS) برای تمامی این ساختارها انجام شده و نتایج مربوط به مورد آهن (به عنوان نمونه) به صورت دقیق‌تری بررسی می‌گردند تا نقش اوربیتال‌های فلزی در این سیستم‌ها ارزیابی گردد همان‌گونه که از نمودار چگالی حالت‌های جزئی برمی‌آید در مورد این ساختارها، فلز مرکزی سهم غالب را در چگالی حالت‌های نزدیک به سطح فرمی دارد. به عبارت دیگر اتم فلز مرکزی نقش کلیدی را در واکنش‌های احتمالی این ترکیب با سایر گازها داراست. نکته دیگری که از شکل برمی‌آید عدم توازن چگالی حالت‌های متناظر با اسپین بالا و پایین است که بنا بر نتایج حاصل قطبش اسپینی موجود در این ساختارها ناشی از الکترون‌های جفت نشده در اوربیتال d فلز مرکزی است. آرایش الکترونی مذکور می‌بایست در بررسی برهم‌کنش مولکول‌های H_2/D_2 با ساختار MOF مربوطه لحاظ گردد. محاسبات مربوط به چگالی حالت‌های مربوط به تمامی ساختارهای MOF۷۴ ($M=Sc, Ti, \dots, Zn$) انجام شده و نتایج حاصل در شکل ۲ نمایش داده شده است. مقایسه بین این نمودارها نشان می‌دهد از میان کل ترکیبات تنها ساختارهای شامل فلزات اسکاندیوم و روی فاقد خاصیت مغناطیسی محسوس می‌باشند. در ضمن آهن و منگنز قطبش اسپینی بالایی را در نزدیکی سطح فرمی نشان می‌دهند. برای بررسی دقیق‌تر قطبش استثنی ناشی از اوربیتال‌های d محاسبات چگالی حالت‌ها بر روی آهن انجام شده و تصویر DOS بر روی اوربیتال‌های اتمی مربوط به آهن در شکل ۳ نمایش داده شده است. تفکیک چگالی حالت‌ها بر روی

1. Density of States





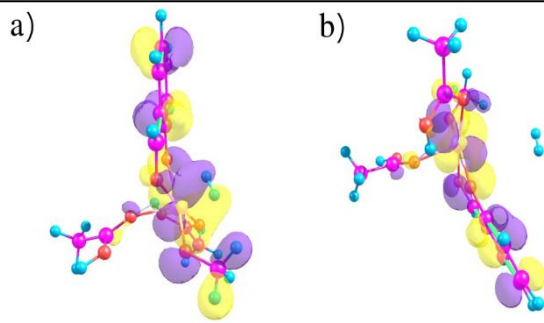
شکل ۲. چگالی حالت متناظر با اسپین‌های بالا و پایین ساختارهای MOF (با در نظر گرفتن تمامی عناصر ردیف اول فلزات واسطه).



شکل ۳. چگالی حالت‌های اسپینی Fe-MOF_۴ تصویر شده بر روی اوربیتال‌های اتمی آهن. نواحی پر شده اوربیتال‌های اشغال شده را نشان می‌دهد.

شکل ۴. مدل توصیف برهم‌کنش جایگاه فلزی باز با مولکول هیدروژن.



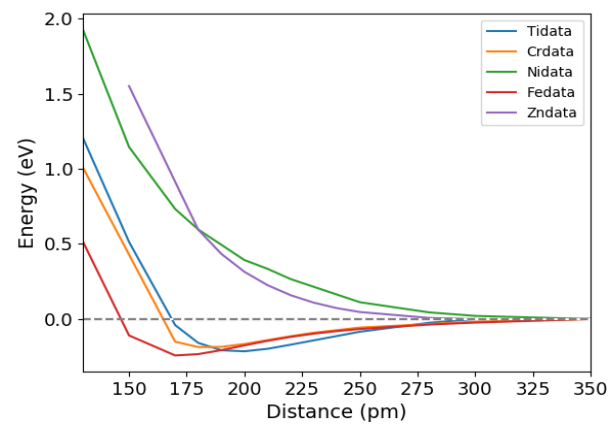


شکل ۷. اوربیتال‌های مولکولی مرزی (HOMO) به ازای فواصل ۱٫۷ و ۳٫۵ آنگستروم بین فلز مرکزی و مولکول هیدروژن.

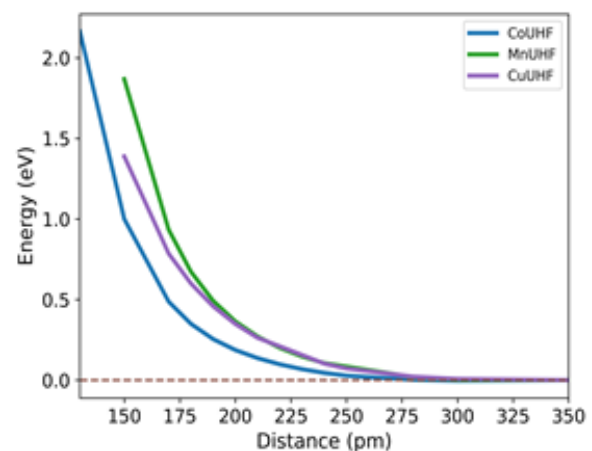
با توجه به شکل فوق و یادآوری نقش میدان ناشی از بلور در جهت‌گیری و ترتیب اوربیتال‌ها می‌توان نتیجه گرفت که مهندسی لیگاندهای متصل به فلز مرکزی نیز می‌تواند بر نوع اوربیتال درگیر در کمپلکس و در نتیجه بر کل برهم‌کنش تأثیرگذار باشد. اوربیتال‌های مولکولی مرزی مربوط به مس در شکل ۷ ب نشان داده شده است و همان‌گونه که از شکل برمی‌آید برخلاف مورد آهن، اوربیتال‌های d_{z^2} در راستای خط واصل فلز به مولکول هیدروژن یا ترکیبات، نقش چندانی در اوربیتال‌های مرزی نداشته و هیبریداسیون مؤثری در این مورد انجام نمی‌شود.

۴. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مطالعه امکان جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن از طریق برهم‌کنش غیرکووالان با فلزات مرکزی MOF مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا تفکیک انرژی نقطه صفر مرتبط به ایزوتوپ‌های متفاوت در یک چاه پتانسیل به عنوان متغیر کلیدی معرفی شده است. با توجه به اهمیت شکل پتانسیل برهم‌کنش بین گاز هیدروژن و اتم‌های فلزی در تفکیک انرژی نقطه صفر ابتدا این برهم‌کنش به شکل تابعی از فاصله محاسبه و نمودار مربوط به فلزات گوناگون مورد مقایسه قرار گرفته است. محاسبات انجام شده بر روی خانواده ساختارهای آلی-فلزی MOF-۷۴ نشان می‌دهد که آرایش الکترونی اوربیتال‌های d نقش کلیدی در تشکیل کمپلکس‌های موسوم به دی-هیدروژن را دارد و با توجه به انحنا و عمق بالاتر نمودار پتانسیل برهم‌کنش MOF(Fe)-H₂ سطح انرژی نقطه صفر کمپلکس‌های تشکیل شده با آهن تفکیک بالاتری را نشان می‌دهد. مدل ارائه شده در بررسی این برهم‌کنش‌ها می‌تواند به عنوان الگویی در انتخاب ساختارهای بهینه متخلخل مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵. انرژی پتانسیل به صورت تابعی از فاصله بین مولکول هیدروژن و جایگاه فلزی برای فلزات با تعداد الکترون زوج.



شکل ۶. انرژی پتانسیل به صورت تابعی از فاصله بین مولکول هیدروژن و جایگاه فلزی برای فلزات با تعداد الکترون فرد.

اوربیتال‌های مولکولی مرزی (HOMO) به ازای فواصل ۱٫۷ و ۳٫۵ آنگستروم بین فلز مرکزی و مولکول هیدروژن در شکل ۷ الف نمایش داده شده است. همان‌گونه که از شکل برمی‌آید در فاصله نزدیک برهم‌نهی محسوس بین تراز مولکولی هیدروژن و اوربیتال d منجر به شکل‌گیری برهم‌کنش با تبادل دوطرفه الکترون بین آن‌ها می‌شود. به عبارت دیگر ضمن تشکیل کمپلکس‌های دی-هیدروژن هیبریداسیون بین اوربیتال σ^* هیدروژن و اوربیتال‌های d مربوط به فلز مرکزی کاملاً محسوس می‌باشد در حالی که چنین برهم‌نهی فضایی در مورد ترکیباتی با لایه d پر مشاهده نمی‌شود.

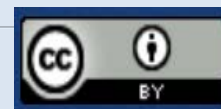


مراجع

1. P.P. Povinec, et al., *Natural radioactivity in Brazilian groundwater*, *J. Environ. Radioact.*, **99**, 1596-1610 (2008).
2. J. Daillant, *Lecture Notes in Physic*, **917**, 413-444 (2016).
3. S.P.I. Pázsit, *Neutron slowing down in a detector with absorption*, *Nucl. Sci. Eng.*, **154**, 367-373 (2006).
4. P. Kowalczyk, et al., *To what extent can mutual shifting of folded carbonaceous walls in slit-like pores affect their adsorption properties*, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 144210-144218 (2009).
5. H.K. Rae, *In: Separation of Hydrogen Isotopes*, *JACS*, **68**, 1-26 (1978).
6. Hyunchul Oh, Michael Hirscher, *Quantum Sieving for Separation of Hydrogen Isotopes Using MOFs Eur*, *J. Inorg. Chem.*, 4278-4289 (2016).
7. T.X. Nguyen, H. Jobic, S.K. Bhatia, *Microscopic Observation of Kinetic Molecular Sieving of Hydrogen Isotopes in a Nanoporous Material*, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 085901-085910 (2010).
8. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam/Heidelberg (2005).
9. H.K. Rae, *Separation of Hydrogen Isotopes*, *American Chemical Society*, **68**, Washington D.C. (1978).
10. X.Z. Chu, et al., *Dynamic experiments and model of hydrogen and deuterium separation with micropore molecular sieve Y at 77 K*, *Chem. Eng. J.*, **152**, 428-433 (2009).
11. J.J.M. Beenakker, V.D. Borman, S.Y. Krylov, *Molecular transport in subnanometer pores: zero-point energy, reduced dimensionality and quantum sieving*, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 379-382 (1995).
12. S. Polarz, B. Smarsly, *Nanoporous Materials*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 581-612 (2002).
13. G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, Imperial College Press, London (2004).
14. José M Soler, et al., *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 2745-2779 (2002).
15. Perdew, John P., Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Physical Review Letters*, **77(18)**, 3865 (1996).
16. E. Apra, *NWChem: Past, present, and future*, *The Journal of Chemical Physics*, **152**, 184102 (2020).
17. Banglin Chen, et al., *Surface Interactions and Quantum Kinetic Molecular Sieving for H₂ and D₂ Adsorption on a Mixed Metal-Organic Framework Material*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(20)**, 6411 (2008).
18. G.J. Kubas, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 451-452 (1984).
19. Natalia V. Belkova, et al., *Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides*, *Chem. Rev.*, **116(15)**, 8545-8587 (2016).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

مسعود عربیه، یاور تقی‌پور آذر، سید شهاب‌الدین نقوی، سید جواد احمدی، محمد علی خزائی (۱۴۰۲)، جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن توسط چهارچوب‌های آلی فلزی تغییر یافته، ۱۰۶، ۲۰-۲۶

DOI: 10.24200/nst.2022.1167.1765

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1517.html

