

## **Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ**

### **Аннотация**

В рамках данной работы изучалась подвижность молекул бутана и изобутана в металл-органическом каркасе UiO-66 (Zr) методами моделирования молекулярной динамики. Полученные данные позволили валидировать модели движения гостевых молекул, определенные с помощью метода  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

### **Тема работы:**

Исследование молекулярной подвижности углеводородов в нанопористых средах.

### **Состав коллектива:**

Колоколов Даниил Игоревич, к.ф.-м.н. старший научный сотрудник, Институт катализа им. Борескова СО РАН.

Художитков Александр Эдуардович, м.н.с., Институт катализа им. Борескова СО РАН.

### **Постановка задачи:**

В рамках данной работы ставилась задача по определению активационного барьера и коэффициента диффузии н-бутана и изобутана в металл-органическом каркасе UiO-66. Характеризация диффузии производилась с помощью методов моделирования молекулярной динамики. Расчеты помогают интерпретировать экспериментальные данные и визуализировать молекулярную систему.

### **Современное состояние проблемы:**

Молекулярный транспорт определяет практически важные свойств материалов: электропроводность (ионная), проницаемость, адсорбционные свойства. Знание механизмов молекулярной различных молекул адсорбента в микропористых средах позволяет определять коэффициенты диффузии, характеризовать молекулярное взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, а также между молекулами адсорбента. Это позволяет определять природу селективности разделения, структурных переходов в гибких материалах.

Существует несколько экспериментальных методов, позволяющих изучать молекулярную подвижность на микроскопическом масштабе и определять центры адсорбции: методы ЯМР и ЭПР, нейтронное рассеяние, ИК спектроскопия. Часто полученные экспериментальные данные можно интерпретировать по-разному, делая различные предположения о молекулярном устройстве системы. В таком случае на помощь могут прийти расчетные методы, которые позволяют отбраковывать некоторые предположения, а также предоставлять информацию о свойствах системы, недоступных из эксперимента. На данный момент методы квантовой химии позволяют достаточно точно предсказывать геометрию молекулярных комплексов, рассчитывать ИК спектры и ЯМР параметры ядер молекул.

### **Описание работы:**

С помощью вычислений методом моделирования молекулярной динамики определялись параметры диффузии н-бутана и изобутана в дегидроксилированной форме металл-органического каркаса UiO-66 (Zr). Расчеты осуществлялись с использованием программного пакета Gromacs. Моделируемая система представляет себя блок 3x3x3 ячейки UiO-66 (Zr) в дегидроксилированной форме. В качестве силового поля было выбрано силовое поле UiO-66-FF (Chem.Eur. J. 2011, 17, 8882–8889) для каркаса и силовое поле TraPPE для гостевых молекул. За основу была взята структура каркаса, определенная методами рентгеновской дифракции. Перед моделированием

структура и параметры кристаллической решетки была оптимизирована в используемом силовом поле

Параметры диффузии определялись двумя способами: из анализа среднеквадратичного смещения и из расчета профиля энергии вдоль оси, соединяющей соседние полости.

В первом случае среднеквадратичное смещение определялось из траектории молекул длиной 5 нс в каноническом ансамбле при температурах 500-1000 К (Рис. 1). Использование высоких температур необходимо, в силу медленной динамики молекул.

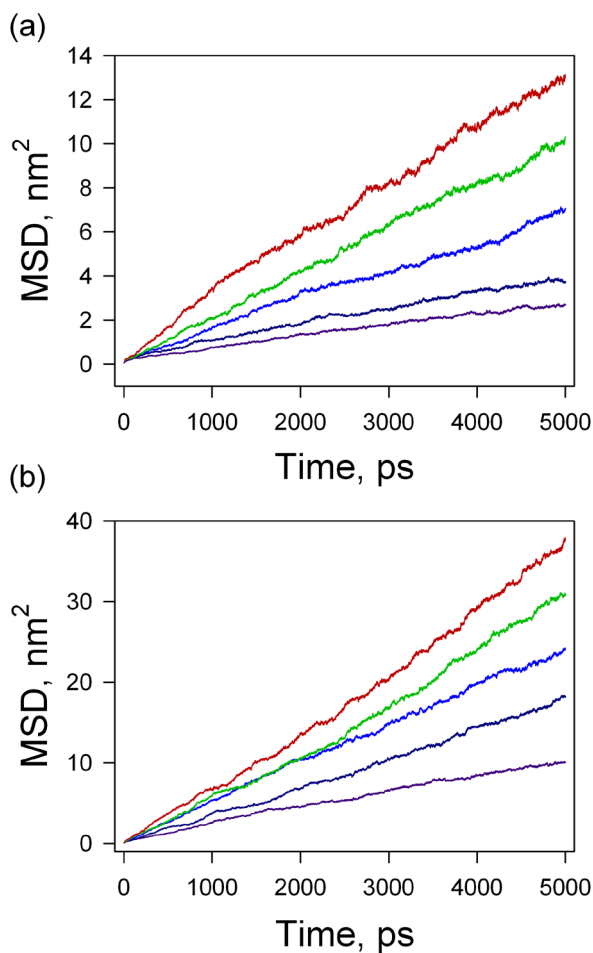


Рисунок 1. Среднеквадратичное смещение (MSD) изобутана (a) и н-бутана (b) в дегидроксилированной форме UiO-66 в диапазоне температур 500 – 1000 К. MSD увеличивается при повышении температуры.

Из наклона среднеквадратичного смещения можно определить коэффициент диффузии (Рис. 2). Полученная температурная зависимость коэффициента диффузии хорошо описывается законом Аррениуса. Полученные барьеры диффузии хорошо коррелируют с величинами, оцененными из данных <sup>2</sup>H ЯМР спектроскопии (Таблица 1).

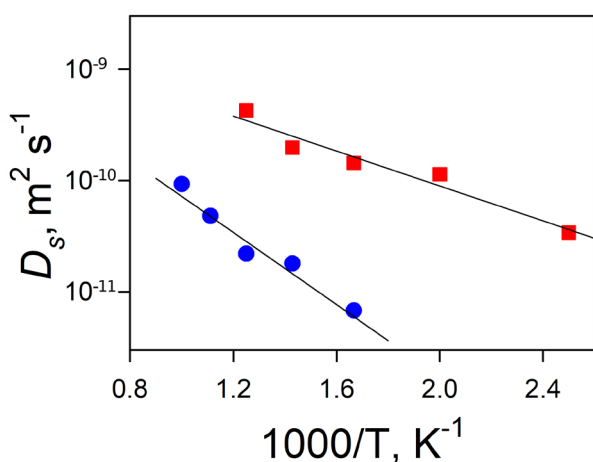


Рисунок 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии изобутана (●) и н-бутана (■) в UiO-66.

Также барьер диффузии может быть определен из профиля свободной энергии. Для его расчета был использован Umbrella Sampling метод с WHAM анализом данных при температуре 300 К (Рис. 3). Данный метод позволяет определять только активационный барьер диффузии. Полученный барьер оказался выше, чем из анализа MSD, и ближе к экспериментальным данным (Таблица 1).

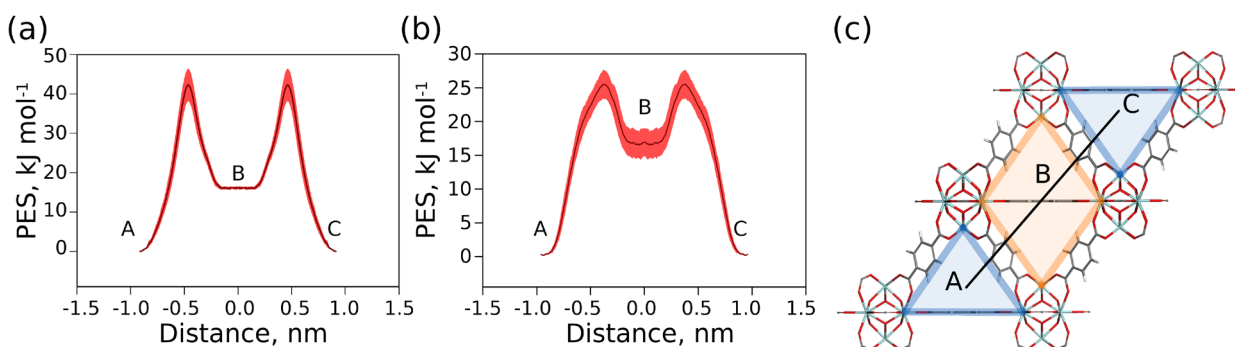


Рисунок 3. Профиль свободной энергии (PES) изобутана (a) и н-бутана (b) вдоль координаты реакции (c) в UiO-66 при 300 К.

Таблица 1. Параметры диффузии изобутана и н-бутана в UiO-66, полученные различными методами.

	MSD		PES		<sup>2</sup> H NMR	
	$E_a$ , кДж/моль	$D_0$ , м <sup>2</sup> /с	$E_a$ , кДж/моль	$D_0$ , м <sup>2</sup> /с	$E_a$ , кДж/моль	$D_0$ , м <sup>2</sup> /с
Изобутан	31	$3 \times 10^{-9}$	42	–	50	$10^{-6}$
н-Бутан	15,3	$3,3 \times 10^{-9}$	25	–	25	$5 \times 10^{-8}$

### Эффект от использования кластера:

Металл-органические кластеры являются сложными кристаллическими структурами. Блок моделирования включает в себя ~3000 атомов, а медленная диффузия гостевых молекул требует большого времени моделирования. Использование вычислительных мощностей кластера НГУ позволяет своевременно получать дополнительные данные, позволяющие усилить работу и опубликовать ее в международных рецензируемых журналах.

### Перечень публикаций, содержащих результаты работы:

J. Phys. Chem. C 2021, 125, 13391–13400. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c02849.