

# جداسازی ایزوتوپهای هیدروژن توسط چارچوب های فلزی-آلی تغییر یافته

یاور تقی پور آذر<sup>۱\*</sup>، سید شهاب الدین نقوی<sup>۲</sup>، مسعود عربیه<sup>۳\*</sup>، سید جواد احمدی<sup>۲</sup>، محمد علی خزائی<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده فیزیک و شتابدهنده ها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۱۳۳۹، تهران - ایران

۲. گروه شیمی فیزیک و محاسباتی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۳. پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۱۳۳۹، تهران - ایران

**چکیده:** چارچوب های آلی با توجه به ساختار متخلخل با اندازه قابل تنظیم و جایگاه‌های جذب نسبتاً قوی گزینه های مناسبی جهت جداسازی ایزوتوپ به نظر می‌رسند. برهم کنش غیرکووالان مولکول های هیدروژن با جایگاه های فلزی این ترکیبات میتواند امکان جداسازی ایزوتوپها را مهیا سازد. در این پژوهش تشکیل کمپلکس‌های دی هیدروژن در مجاورت جایگاه های فلزی باز چارچوب های فلزی-آلی مورد مطالعه قرار گرفته است. در گام نخست ساختار الکترونی چارچوب های فلزی-آلی 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 برهم کنش بین مولکول هیدروژن و جایگاههای فلزی باز بررسی شده است. نتایج نشان میدهد که از میان فلزات مطالعه شده ساختار Fe-MOF چاه پتانسیل عمیق تری داشته و با توجه به جداسازی موثر انرژی نقطه صفر شانس بالاتری برای جداسازی ایزوتوپ ایجاد مینماید.

**کلیدواژه‌ها:** جداسازی ایزوتوپی، چارچوب های فلزی - آلی، نظریه تابعی چگالی، کمپلکس دی هیدروژن

## The separation of Hydrogen Isotopes via Modified Metal Organic Frameworks

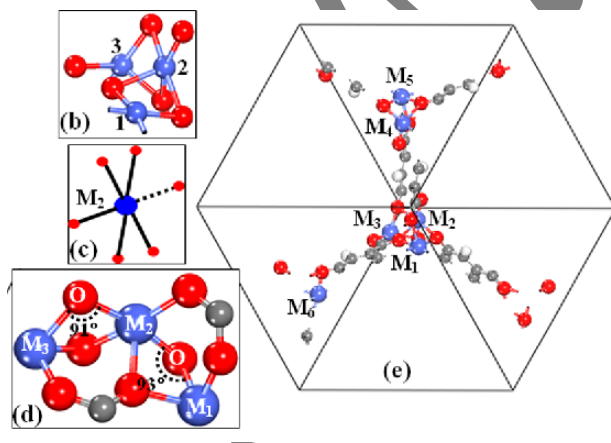
**Abstract:** Hydrogen isotopes separation can be achieved either by confinement in small mesoporous structures or by strong adsorption sites. MOFs are attractive candidates for isotope separation considering tunable pore structures and the potential to introduce adsorption sites. In this research, we investigate the formation of elongated dihydrogen complexes at vicinity MOF's open metal sites as a promising reaction for isotope separation. In this regard, the electronic structure of all MOFs (M is the first-row transition metals) is studied based on Density functional theory. The quantum chemical approach suggests, among the studied 3d transition metals, Fe-MOF as promising candidate for isotope separation by modeling the non-covalent interactions with the active site/H<sub>2</sub> cluster.

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

## ۱. مقدمه

چارچوب فلزی آلی منتخب با بهره‌گیری از نظریه تابعی چگالی محاسبه و از طریق مقایسه با نتایج تجربی و محاسباتی موجود صحت رهیافت بکارگرفته 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 جایگاه های مستعد ساختارهای فوق الذکر محاسبه شده و نقش اتمهای همسایه و آرایش ساختاری بر انرژی جذب مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۹-۱۳].

در گام بعدی، تاثیر جایگزینی فلزات واسطه پر کاربرد ( فلزات واسطه دوره چهارم جدول تناوبی عناصر) در این ساختارها و اثر آرایش ساختاری بر انتخاب فلز بهینه مطالعه خواهد شد. سپس به بررسی تاثیر 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 موثر واقع گردد.



شکل ۱. تصویر سلول تناوبی MOF-74 و موقعیت فلزات در میان اتمهای اکسیژن (به رنگ قرمز) و جایگاه فلزی (به رنگ آبی)

## ۲. جزئیات محاسباتی

محاسبات مربوط به ساختار هندسی و الکترونی MOF ها در چارچوب نظریه تابعی چگالی و به کمک بسته نرم افزاری

دوتریوم، ایزوتوپی پایدار از هیدروژن است که به طور گسترده ای نه تنها به عنوان یک ابزار تحقیقاتی در شیمی، بلکه در کاربردهای متعددی مانند همجوشی هسته ای، به عنوان یک منبع سرد در راکتورهای 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/دوتریوم، مانند تقطیر برودتی، پخش گرمایی و سانتریفوژ بسیار پرهزینه و زمان بر می‌باشند. علاوه بر این، انتخابگری این روش‌های غالباً کمتر از ۲/۵ است. در اواخر قرن بیستم، یک روش جدید جداسازی ایزوتوپهای گازی از طریق جذب گاز در ساختارهای نانو حفره دار، مبتنی بر آثار کوانتومی پیشنهاد شد. نتایج پژوهشهای تجربی و نظری نشان داده اند 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 سنگین تر جذب می‌شود و می‌تواند سریعتر از ایزوتوپ سبک تر نیز نفوذ کند. این پدیده به عنوان غربالگری کوانتومی شناخته می‌شود و می‌تواند برای جداسازی مخلوطهای ایزوتوپهای گازی مانند  $H_2/D_2$  مورد بهره برداری قرار گیرد [۸-۱].

در این تحقیق ساختار MOF-74 به عنوان ساختاری پایه جهت پیش بینی 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 موثر، می‌تواند گزینه مناسبی در حوزه جداسازی ایزوتوپهای گازی هیدروژن باشد. بر این اساس در ابتدا ساختار الکترونی

<sup>1</sup> Metal-Organic Framework

ما می‌توانیم تحقیقات نظری خود را صرفاً به جایگاههای فلزی محدود کنیم. لذا می‌توان جایگاه مزبور را بصورت فشرده‌تری مدلسازی کرده و سپس روش‌های شیمی کوانتومی را برای آن بکار بریم. این مساله باعث می‌شود زمان انجام محاسبات تا حد زیادی کاهش یابد.

بطور 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 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  $\sigma$  مولکول هیدروژن به اوربیتال  $d$  فلز می‌دهد و بازگشت بار از فلز به واسطه برهم نهی موثر اوربیتال  $d$  فلز با اوربیتال غیر پیوندی  $\sigma^*$  رخ می‌دهد [۱۸، ۱۹].

هرچند شکل‌گیری یک پیوند از طریق اوربیتال‌های ضد پیوندی در نگاه نخست متناقض به نظر می‌آید اما باید خاطر نشان شد که اوربیتال  $\sigma^*$  یک اوربیتال ضد پیوندی 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  $2600\text{ cm}^{-1}$  همراه است.

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

Metal	Hexagonal		Rhombohedral	
	a	c	a	$\Theta$
Sc	24.3	7.69	14.24	117.75
Ti	26.47	6.94	15.43	117.35
V	27.98	6.96	15.11	117.11
Cr	26.33	6.62	15.37	117.8
Mn	26.36(26.23)	7.08(7.03)	15.42	117.75
Fe	26.3	6.7	15.44	117.96
Co	26.21(25.90)	6.88(6.81)	15.32	117.85
Ni	25.92	6.84	15.17	117.74
Cu	26.27	6.44	15.33	118.2
Zn	26.19	6.95	15.31	117.79

بنا به آنچه گفته شد درک صحیح برهمکنش‌های غیرکووالان در ناحیه دوربرد و همچنین مطالعه امکان شکل‌گیری کمپلکس

سیستما انجام شده است [۱۴]. در این راستا نسخه  $PBE^1$  تقریب شیب تعمیم یافته ( $GGA^2$ ) به عنوان تابعی های تبدالی همبستگی بکار گرفته شده و برهم کنش الکترون های مغزه با والانس با استفاده از رهیافت شبه پتانسیل توصیف شده است [۱۵]. با توجه به اندازه نسبتاً بزرگ ثابت های شبکه بلور برای انتگرال گیری شبکه وارون از مش بندی  $3 \times 3 \times 1$  استفاده شده و گام‌های بهینه‌سازی ساختار هندسی تا کاهش نیروهای اتمی به کمتر از  $0.01\text{ Ry/atom}$  ادامه یافته است. در قسمت دوم محاسبات جهت محاسبه انرژی برهمکنش بین جایگاه فلزی MOF و مولکول هیدروژن یک مدل غیر تناوبی از گروه‌های درگیر ساخته شده است. از آنجایی که GGA برای محاسبه انرژی و جذب چندان مناسب نمی باشد، محاسبات مربوط به انرژی ساختار مدل شده و تغییرات شکل اوربیتال‌های مولکولی قبل و بعد از برهم کنش با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی در سطح  $B3LYP/6-31G+(d)$  و به کمک بسته نرم افزاری NWChem انجام شده است [۱۶].

### ۳. نتایج

در چارچوب‌های فلزی-آلی، یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به عنوان واحدهای سازنده اولیه شناخته می‌شوند. اخیراً گروهی از محققین نشان داده اند که می‌توان عملکرد فرایند جداسازی  $D_2/H_2$  را از طریق افزایش تعداد جایگاه‌های غیر اشباع فلزی مانند کبالت (II) بهبود بخشید. این گروه در تحقیقات خود دریافتند که در MOF ها، تنها جایگاه‌های باز فلزی هستند که آنتالپی های جذب با حداقل ۱۰ کیلو کالری برمول یا بالاتر را دارند [۱۷]. بر این اساس انتظار می‌رود که این جایگاهها قوی ترین اثرات غربالگری کوانتومی را نشان می‌دهند، زیرا تفاوت انرژی نقطه صفر ( $ZPE^3$ ) بین مولکول‌های جذب شده  $H_2$  و  $D_2$  در آنها بالاترین مقدار است و دیگر جایگاهها که انرژی جذب کمتری دارند بدلیل تفاضل ZPE بسیار کمتر، دارای انتخابگری ضعیفتری هستند.

از آنجایی که برهم کنش مولکول هیدروژن با سایر جایگاهها (غیر فلزی) ناچیز می باشد ( $E < K_B T$ ) دماهای بالاتر از ۵۰ کلوین انرژی لازم برای واجذب 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

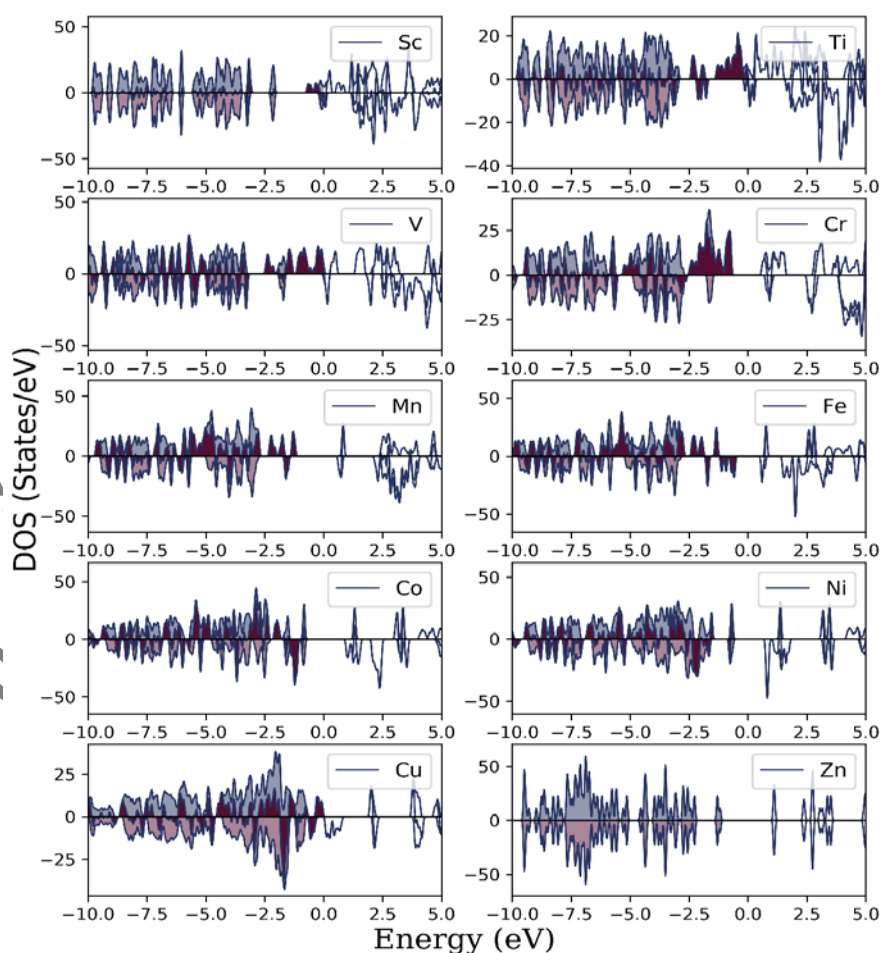
<sup>1</sup> Perdew-Burke-Ernzerhof

<sup>2</sup> Generalized gradient approximation

<sup>3</sup> Zero-point-energy

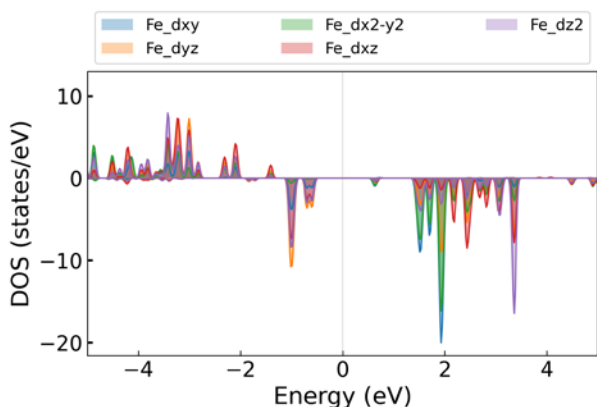
در این پژوهش محاسبات مربوط به استخراج پارامترهای ساختاری انجام شده و نتایج حاصل در جدول ۱- برای هر دو فاز رومبوهدرال و شش گوشه گزارش شده است. همانگونه که از نتایج برمی آید تغییر فلز مرکزی می تواند تأثیر محسوسی در هندسه ساختار ایجاد کند هرچند که از نظر کیفی تمام ساختارها دارای تقارن و شکل کلی یکسانی می باشند. نکته قابل توجه در پارامترهای ساختاری فوق کاهش طول  $c$  برای دو عنصر کروم و مس با ساختارهای الکترونی استثنایی شان می باشد. بنظر می رسد که تغییر آرایش  $4s$  برای این دو ساختار تأثیر قابل توجهی بر شعاع یونی آن ها در ترکیب MOF دارد.

های دی-هیدروژنی بین مولکول هیدروژن با فلز موجود در ساختارهای آلی-فلزی، نقش بسزایی در تعیین ترکیب بهینه این ساختارها دارد. بنابراین در این بخش ابتدا با بهره گیری از روش های مبتنی بر توابع موج تخت به مطالعه دقیق ساختار تناوبی این مواد پرداخته و در گام بعدی با بهره گیری 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 می دهیم. در مورد ساختارهای آلی - فلزی MOF-74 نوع فلز واسطه مهمترین متغیر جهت حصول خواص متنوع این خانواده می باشد. بنابراین بررسی ساختارهای حاصل از این جایگزینی ها و همچنین خواص الکتریکی هر یک از آن ها از اهمیت بالایی برخوردار است. این خانواده از چارچوب های آلی فلزی در فاز رومبوهدرال تبلور می یابند (شکل ۱).



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

محاسبات مربوط به چگالی حالت ها<sup>۱</sup> (DOS) برای تمامی این



شکل ۳. چگالی حالت های اسپینی Fe-MOF74 تصویر شده بر روی اوربیتال های اتمی آهن. نواحی پر شده اوربیتال های اشغال شده را نشان می دهد.

در ادامه به ازای حالت های مختلف اسپینی محاسبات شیمی کوانتومی برای بررسی جذب هیدروژن و دوتریوم بر روی مدل های ساختاری MOF-74 انجام شده است. برای انجام این محاسبات ابتدا مدل مولکولی شامل فلزی مرکزی و همسایه های نزدیک آن را در نظر گرفته و مولکول هیدروژن در موقعیت های متفاوت قرار داده شده و دو پارامترهای ساختاری طول H-H و زاویه چهارجهمی (MHH~ فلز مرکزی) به عنوان درجات آزادی سیستم در نظر گرفته می شود. شکل-۴ تصویر چنین محاسباتی را نشان می دهد. هدف از این محاسبات یافتن پایدارترین پیکرندی هیدروژن/MOF و تغییرات انرژی پتانسیل سیستم به شکل تابعی از فاصله می باشد.

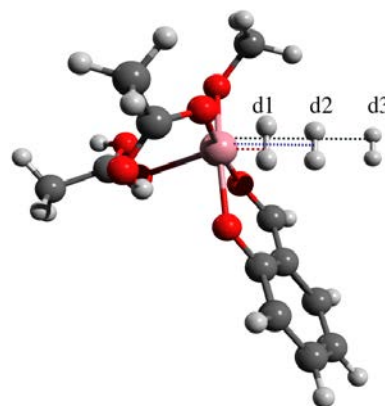
یافته ها در مورد ساختارهای آلی فلزی با الکترون های زوج (پوسته بسته) در شکل ۵ نمایش داده شده است. با توجه به شکل می توان دید چارچوب های حاوی آهن، تیتانیوم و کروم از مدل واندروالس برهمکنش های غیرکووالان تبعیت می کنند در حالی که برای دو ساختار شامل نیکل و روی پتانسیل در تمامی گستره مورد محاسبه رفتار دافعه را نشان می دهد. به عبارت دیگر برای ساختار روی و نیکل که اوربیتال d آنها در حال پر شدن است تمایلی به تشکیل کمپلکس دی هیدروژن دیده نمی شود و این ساختارها مایل به برهم کنش با هیدروژن نیستند.

ساختارها انجام شده و نتایج مربوط به مورد آهن (به عنوان نمونه) بصورت دقیقتری بررسی می گردند تا نقش اوربیتال های فلزی در این سیستمها ارزیابی گردد همانگونه که از نمودار چگالی حالت های جزیبی برمی آید در مورد این ساختارها، فلز مرکزی سهم غالب را در چگالی حالت های نزدیک به سطح فرمی دارد. به عبارت دیگر اتم فلز مرکزی نقش کلیدی را در واکنش های احتمالی این ترکیب با سایر گازها داراست. نکته دیگری که از شکل برمی آید عدم توازن چگالی حالت های متناظر با اسپین بالا و پایین است که بنا بر نتایج حاصل قطبش اسپینی موجود در این ساختارها ناشی از الکترون های جفت نشده در اوربیتال d فلز مرکزی است. آرایش الکترونی مذکور می بایست در بررسی برهمکنش مولکولهای  $H_2/D_2$  با ساختار MOF مربوطه لحاظ گردد. محاسبات مربوط به چگالی حالت های مربوط به تمامی ساختارهای MOF74 (M=Sc, Ti, ..., Zn) انجام شده و نتایج حاصل در شکل ۲ نمایش داده شده است. مقایسه بین این نمودارها نشان می دهد از میان کل ترکیبات تنها ساختارهای شامل فلزات اسکاندیوم و روی فاقد خاصیت مغناطیسی محسوس می باشند. در ضمن آهن و منگنز قطبش اسپینی بالایی را در نزدیکی سطح فرمی نشان می دهند.

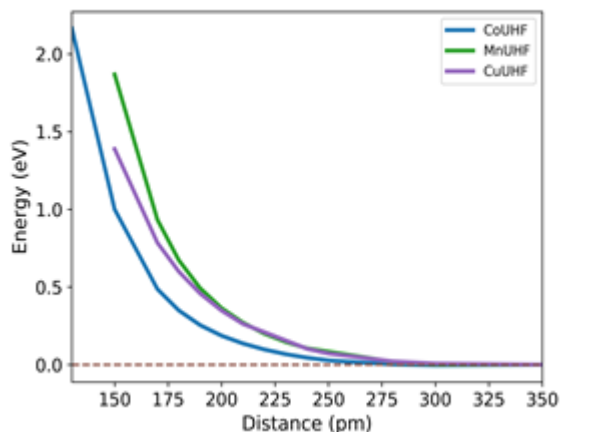
برای بررسی دقیق تر قطبش اسپینی ناشی از اوربیتال های d محاسبات چگالی حالت ها بر روی آهن انجام شده و تصویر DOS بر روی اوربیتال های اتمی مربوط به آهن در شکل-۳ نمایش داده شده است. تفکیک چگالی حالت ها بر روی مولفه های مختلف اوربیتال d در مورد آهن نشان می دهد که مولفه  $d_{z^2}$  بالاترین سهم را در قطبش اسپینی داشته و سایر مولفه های در راستای Z همچون ( $d_{yz}$  و  $d_{xz}$ ) نیز با اهمیت کمتر بر قطبش اسپینی تاثیر گذارند. با توجه به اینکه جهت گیری راستای Z در جهت عمود بر صفحه اکتاهدرال سیستم می باشد، انتظار داریم جایگاه فلزی باز و برهم کنش های جاذبها در این محل عمدتاً اوربیتال های d را متأثر سازند. بررسی دقیق تر این مساله در تفسیر توزیع فضایی اوربیتالها در بخش بعدی انجام یافته است.

<sup>1</sup> Density of states

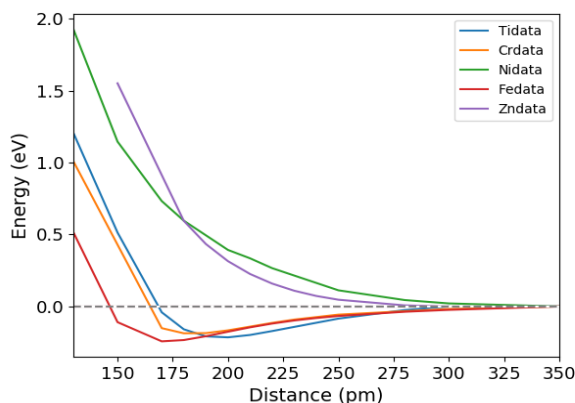
تشکیل کمپلکس‌های دی-هیدروژن هیبریداسیون بین اوربیتال  $\sigma^*$  هیدروژن و اوربیتالهای d مربوط به فلز مرکزی کاملاً محسوس می‌باشد در حالیکه چنین برهم‌نهی فضایی در مورد ترکیباتی با لایه d پر مشاهده نمی‌شود.



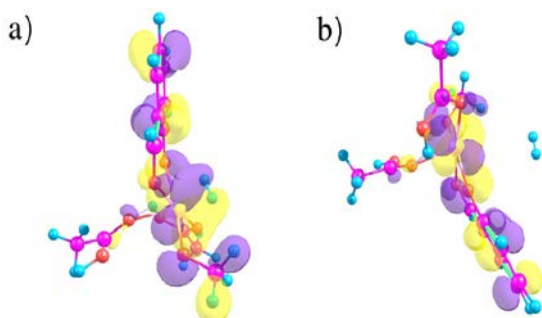
شکل ۴. مدل توصیف برهم کنش جایگاه فلزی باز با مولکول هیدروژن



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



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



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

با توجه به شکل فوق و یادآوری نقش میدان ناشی از بلور در جهت گیری 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 تاثیرگذار 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

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-74 به عنوان کاندیدای مناسبی برای جداسازی ایزوتوپیهای هیدروژن پیشنهاد نمی‌شوند.

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 برهم کنش با تبادل دوطرفه الکترون بین آنها می‌شود. به عبارت دیگر ضمن

- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam/Heidelberg 2005.
- [9] H. K. Rae, *Separation of Hydrogen Isotopes*, Vol. 68, American Chemical Society, Washington D.C., 1978.
- [10] Chu, X. Z.; Zhao, Y. J.; Kan, Y. H.; Zhang, W. G.; Zhou, S. Y.; ZhoEng. J. 2009, 152, 428u, Y. P.; Zhou, L. Chem.
- [11] J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, S. Y. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 232, 379–382
- [12] Polarz, S., Smarsly, B., 2002, *Nanoporous Materials, Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6, 581-612.
- [13] Lu, G. Q., Zhao, X. S., 2004, *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, Imperial College Press, London.
- [14] José M Soler et al 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2745
- [15] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865..
- [16] E. Apra. "NWChem: Past, present, and future", *The Journal of Chemical Physics* 152, 184102 (2020)
- [17] Banglin Chen, Xuebo Zhao et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 20, 6411
- [18] GJ Kubas, RR Ryan, BI Swanson, PJ Vergamini, HJ Wasserman *J Am Chem Soc* 106, 451–452 (1984).
- [19] Natalia V. Belkova, Lina M. Epstein, Oleg A. Filippov, and Elena S. Shubina, *Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides*, *Chem. Rev.* 2016, 116, 15, 8545–8587

واصل فلز به مولکول هیدروژن یا ترکیبات، نقش چندانی در اوربیتال‌های مرزی نداشته و هیبریداسیون موثری در این مورد انجام نمی‌شود.

#### ۴. جمع بندی و نتیجه گیری

در این مطالعه امکان جداسازی ایزوتوپ‌های هیدروژن از طریق برهم کنش غیر کووالان یا فلزات مرکزی MOF مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا تفکیک انرژی نقطه صفر مربوط 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-74 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 برهم کنش MOF(Fe)-H<sub>2</sub> سطح انرژی نقطه صفر کمپلکس‌های تشکیل شده با آهن تفکیک بالاتری را نشان می‌دهد. مدل ارائه شده در بررسی این برهم کنش‌ها می‌تواند به عنوان الگویی در انتخاب ساختارهای بهینه متخلخل مورد استفاده قرار گیرد.

#### مرجع‌ها

- [1] P. P. Povinec, H. Bokuniewicz, W. C. Burnett, J. Cable, M. Charette, J. F. Comanducci, E. A. Kontar, W. S. Moore, J. A. Oberdorfer, J. de Oliveira, R. Peterson, T. Stieglitz, M. Taniguchi, *J. Environ. Radioact.* 2008, 99, 1596-1610
- [2] J. Daillant, *Lecture Notes in Physics* 2016, 917, 413–444.
- [3] S. P. I. Pázsit, *Nucl. Sci. Eng.* 2006, 154, 367–373
- [4] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, S. Furmaniak, *J. Phys. Condens. Matter* 2009, 21, 144210
- [5] H. K. Rae, in: *Separation of Hydrogen Isotopes*, vol. 68, American Chemical Society, 1978, p. 1–26
- [6] Hyunchul Oh, Michael Hirscher, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 4278–4289
- [7] T. X. Nguyen, H. Jobic, S. K. Bhatia, *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 085901