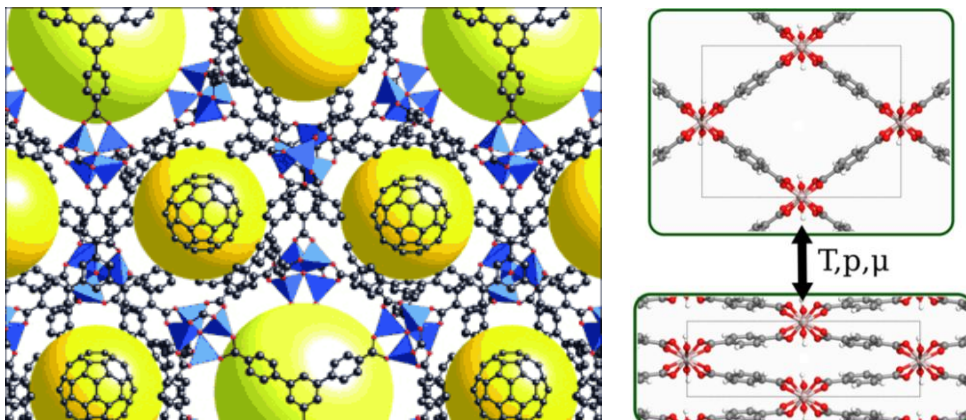


ONTWIKKELING EN VALIDATIE VAN AB INITIO KRACHTVELDEN VOOR METAAL-ORGANISCHE ROOSTERS

Keywords: metaal-organische roosters, krachtvelden, atomaire en moleculaire fysica, nanoschaal, moleculaire modellering, programmeren

Meer dan 10 jaar geleden werd een nieuwe klasse van materialen, zogenaamde metaal-organische roosters (MOFs), in het leven geroepen. Het zijn kristallijne materialen bestaande uit metaalionen of – clusters die met elkaar verbonden worden door middel van organische linkers. Op die manier vormen ze een 1D, 2D of 3D periodieke structuur met poriën van 1 à 2 nanometer en kunnen ze verscheidene gastmoleculen bevatten. Eén van de aantrekkelijke eigenschappen van MOFs zijn hun erg grote interne oppervlakte, tot 5640 m²/gr voor MOF-177. Om een idee te krijgen van de grootteorde, 1 gram van MOF-177 heeft een interne oppervlakte vergelijkbaar met een volledig voetbalveld. Er kunnen dus gigantische hoeveelheden gastmoleculen adsorberen aan dit oppervlak en men kan het materiaal opvatten als een moleculaire spons. Dit levert meteen enkele heel interessante en veelbelovende toepassingen op in het gebied van energie-opslag, CO₂-filtering, gasdetectie, etc. De selectieve adsorptie-eigenschappen van MOFs wordt in bepaalde gevallen sterk beïnvloed door de flexibiliteit van het rooster, waarbij men spreekt van het zogenaamde “breathing effect”. Deze uitzonderlijke eigenschappen hebben MOFs onder de aandacht gebracht bij vele onderzoeksgroepen in zowel de academische als industriële wereld. Dit resulteert dan ook in meer dan 1000 publicaties per jaar waarvan vele in tijdschriften met een hoge impact zoals Nature, Science, ...

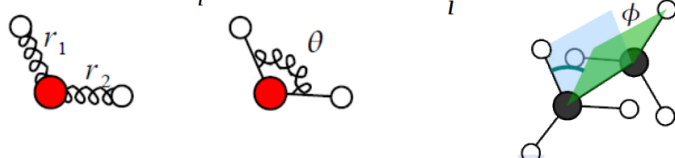


Moleculaire Dynamica (MD) is een populaire modelleringstechniek om de macroscopische eigenschappen van deze materialen te onderzoeken op basis van atomaire eigenschappen op de nanoschaal. Deze methode is gebaseerd op de Born-Oppenheimer benadering die zegt dat de elektronische vrijheidsgraden en nucleaire vrijheidsgraden afzonderlijk kunnen behandeld worden. In een MD simulatie vertrekt men van een potentiële energie die de interactie tussen de verschillende

atomen beschrijft en de elektronische beweging al bevat. Vervolgens lost men de klassieke bewegingsvergelijkingen van Newton op met krachten die afgeleid worden uit deze potentiële energie. De potentiële energie (Potential Energy Surface of PES) kan bepaald worden door middel van kwantummechanische berekeningen (Hartree-Fock, Density Functional Theory, Post-HF, Coupled Cluster...) maar deze zijn computationeel veeleisend en door de grote schaal van de MD simulaties (orde nanoseconde en nanometer) is men aangewezen op snellere methodes. Hier bieden krachtvelden een oplossing. Een krachtveld benadert het PES als een som van klassieke potentialen en wordt gemodelleerd om ofwel het kwantummechanisch PES zo goed mogelijk te benaderen ofwel experimentele data (zoals adsorptie-enthalpiën) te reproduceren.

Doelstelling

Aan het Centrum voor Moleculaire Modelling (CMM) werd reeds een procedure op punt gesteld om een krachtveld te ontwikkelen voor het metaalorganisch rooster Mil-53(Al) op basis van kwantummechanische berekeningen. Het doel van deze thesis is om deze procedure te gebruiken om krachtvelden op te stellen voor andere materialen en zo de algemeenheid van de procedure te valideren. Daar waar het nodig blijkt kan de student de procedure verfijnen en uitbreiden. Om een krachtveld naar waarde te schatten, zal de student MD simulaties uitvoeren om relevante grootheden (celparameters, diffusieconstanten, infrarood spectra, ...) te berekenen en de resultaten te interpreteren. De student zal tijdens dit werk enerzijds theoretisch onderzoek verrichten, maar anderzijds ook de modellen en methodes implementeren en evalueren op computer. Indien nodig, wordt de nodige programmeerkennis bijgebracht tijdens de loop van de thesis.

$$V = \sum_i \frac{1}{2} K_{str,i} (r_i - r_{i0})^2 + \sum_i \frac{1}{2} K_{\theta,i} (\theta_i - \theta_{i0})^2 + \sum_i K_{\phi,i} (1 - \cos(m\phi - \phi_0))$$


The diagram consists of three parts illustrating molecular degrees of freedom. The first part shows a red atom bonded to two white atoms, with bond lengths labeled r_1 and r_2 . The second part shows a red atom bonded to two white atoms, with a bond angle labeled θ . The third part shows a central black atom bonded to two white atoms, with a dihedral angle labeled ϕ between the planes of the two white atoms.

Promotoren: Prof. Dr. ir. V. Van Speybroeck - veronique.vanspeybroeck@ugent.be (09/264.65.58),
Dr. ir. T. Verstraelen - toon.verstraelen@ugent.be (09/264.65.56) / **Begeleiding:** ir. L. Vanduyfhuys -
louis.vanduyfhuys@ugent.be (09/264.65.60) / <http://molmod.ugent.be/student-corner>