

گذار دینامیکی در انتشار روی در ترکیب ZIF-9: حرکت مشارکتی، نرم‌شدگی چارچوب و تخریب ساختاری در دماهای بالاتر از ۴۵۰ کلوین

هدی قوامی نیا*

گروه فیزیک، مرکز تحقیقات مواد و انرژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دزفول، ایران.

چکیده: هدف اصلی این پژوهش، بررسی نظام مند پایداری حرارتی و مکانیکی چارچوب ایمیدازولات زئولیتی ZIF-9 در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ کلوین و فشارهای ۱ تا ۱۰۰ بار است. این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مبتنی بر پتانسیل ReaxFF انجام شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که ZIF-9 در دمای حدود ۴۵۰ کلوین دچار یک گذار دینامیکی-ساختاری می‌شود که در آن نفوذپذیری یون‌های روی از حرکت موضعی به حرکت مشارکتی تغییر می‌کند و انرژی فعال‌سازی از ۴۲ به ۸۵ کیلوژول بر مول افزایش می‌یابد. این گذار با افزایش ناهمسانگردی انبساط حرارتی ($\Delta\alpha/\Delta c$) حدود ۳، القای تنش‌های برشی داخلی کمتر از ۰/۸ گیگاپاسکال، کاهش مدول یانگ از ۵ به ۲/۳ گیگاپاسکال و کاهش ۵۸ درصدی سختی همراه است. در دمای ۶۰۰ کلوین، حدود ۷۰ درصد از مراکز روی دچار جابه‌جایی غیرقابل برگشت شده و ساختار دچار فروپاشی پیشرونده می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهند که پنجره عملیاتی ایمن ZIF-9 زیر ۴۵۰ کلوین است و فراتر از این دما، ساختار دچار ناپایداری شدید و از دست دادن فعالیت کاتالیزگری می‌شود. پیشنهاد می‌شود در طراحی‌های آتی، از مهندسی لیگاند (مانند استفاده از ایمیدازولات‌های کوچک‌تر یا متقارن) یا آرایش فلزی برای افزایش مقاومت حرارتی-مکانیکی استفاده شود.

واژگان کلیدی: ZIF-9، پایداری حرارتی، دینامیک مولکولی، گذار دینامیکی، انتشار فلز.

h.ghavaminia@iau.ac.ir

۱- مقدمه

دارای ساختاری مشابه زئولیت SOD با اتصالات Zn(II) و ایمیدازولات بنزن است که آن را به عنوان گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربرد در محیط‌های صنعتی تبدیل کرده است [۳]. با این حال، پایداری ساختاری ZIF-9 تحت شرایط عملیاتی مختلف (به ویژه دما و فشار بالا) که برای فرآیندهای صنعتی مانند جداسازی گاز یا کاتالیز ناهمگن ضروری است، به طور نظام مند مورد بررسی قرار نگرفته است. مطالعات پیشین عمدتاً بر روی سنتز و شناسایی اولیه ZIF-9 متمرکز بوده‌اند. برای مثال، پارک و همکارانش سنتز ZIF-9 و کاربرد آن در ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن را گزارش کردند [۴]. همچنین، ژانگ و همکارانش به بررسی خواص

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) به عنوان دسته‌ای از مواد متخلخل با ساختار بلوری منظم، توجه گسترده‌ای را در حوزه‌های ذخیره‌سازی گاز، جداسازی، کاتالیز و تحویل دارو به خود جلب کرده‌اند [۱]. در میان خانواده‌ی گسترده‌ی چارچوب‌های فلزی آلی، چارچوب ایمیدازولات زئولیتی (ZIFs) به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و همچنین ساختارهای متخلخل قابل طراحی، جایگاه ویژه‌ای دارند [۲]. ZIF-9 به عنوان یکی از اعضای این خانواده،

² Zeolitic Imidazolate Frameworks

¹ Metal-Organic Frameworks

۲- روش انجام شبیه سازی

ساختار بلوری اولیه ZIF-9 با گروه فضایی $R\bar{3}m$ پارامتر می باشد [۹]. این ساختار شامل ۲۴۴۸ اتم شامل اتم‌های روی، کربن، نیتروژن و هیدروژن است که در یک سلول اولیه متعارف جهت به حداقل رساندن تنش‌های برشی، شبیه سازی شده است. فایل داده اتمی با استفاده از نرم افزار پکمول^۴ و اسکریپت‌های داخلی لمپس جهت اطمینان از توزیع صحیح اتم‌ها و بارهای اولیه ایجاد گردید [۱۰]. شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار لمپس^۵ انجام شد [۱۱]. برای مدلسازی دقیق، پتانسیل برهمکنشی ReaxFF برای توصیف برهم کنش‌های درون مولکولی و برهم کنش‌های شیمیایی احتمالی بین تمامی اتم‌های سازنده چارچوب (C, H, N, Zn) به کار گرفته شد [۱۲]. پتانسیل ReaxFF انرژی کل سیستم را به صورت معادله ۱ مدل می کند:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Hbond}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

که در آن E_{bond} انرژی پیوندی (وابسته به مرتبه و طول پیوند)، $E_{\text{over}} + E_{\text{under}}$ انرژی‌های فراسازش و زیرسازش، E_{val} E_{coa} انرژی‌های زاویه‌ای و مسطح (برای سیستم‌های رزونانسی)، E_{tors} انرژی‌های پیچشی و مزدوج شدگی، E_{Hbond} پیوند هیدروژنی، E_{vdW} نیروهای وان دروالسی، E_{Coulomb} برهم کنش‌های الکترواستاتیکی هستند. این ساختار امکان توصیف پویای پیوندهای شیمیایی و گذارهای واکنشی را در سیستم‌های پیچیده مانند ZIF-9 فراهم می کند. برای افزایش دقت در برهم کنش‌های خاص، از پتانسیل قطع لنارد-جونز به صورت ترکیبی استفاده شد. برهم کنش‌های غیرواکنشی مهم، مانند N-N، C-N، H-N و N-Zn، با استفاده از پارامترهای لنارد-جونز که از مطالعات معتبر قبلی استخراج شده بود، مدلسازی شدند [۸، ۱۳]. به عنوان مثال، برای جفت اتم N-N، از پارامترهای $\epsilon = 0.415$ کیلوکالری بر مول و $\sigma = 3.561 \text{ \AA}$ استفاده شد. یک شعاع قطع برابر با ۱۲ آنگستروم برای تمامی محاسبات غیرواکنشی در نظر گرفته شد. شرایط مرزی تناوبی در تمامی جهات سه گانه

جذب گاز در ZIF-9 پرداختند [۵]. با این وجود، مطالعات مربوط به پایداری مکانیکی و حرارتی این ماده تحت شرایط سخت کاری، محدود و اغلب مبتنی بر داده‌های تجاری پراکنده است. در سال‌های اخیر، شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی^۱ به عنوان ابزاری قدرتمند برای پیش بینی رفتار مواد در مقیاس اتمی و تحت شرایط مختلف ترمودینامیکی ظاهر شده اند [۶]. به طور خاص، استفاده از پتانسیل‌های برهمکنشی مانند ReaxFF امکان بررسی فرآیندهای شیمیایی و تغییرات ساختاری پیچیده را فراهم می کند [۷]. مطالعاتی مانند کار چئون و همکارانش بر روی پایداری ZIF-8 نشان داده که شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی می توانند بینش عمیقی در مورد مکانیزم‌های تخریب ساختاری ارائه دهند [۸]. با این حال، تاکنون پژوهش کاملی که به بررسی همزمان اثر دما و فشار بر پایداری ZIF-9 با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی پرداخته باشد، انجام نشده است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی نظام مند اثرات همزمان دما و فشار بر پایداری ساختاری ZIF-9 با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی با پتانسیل برهمکنشی ReaxFF است. در این پژوهش شبیه سازی ZIF-9 تحت محدوده وسیعی از دماها (۳۰۰ تا ۶۰۰ کلوین) و فشارها (۱ تا ۱۰۰ بار) برای شبیه سازی شرایط عملیاتی واقعی انجام شده است که از پتانسیل ReaxFF برای مدلسازی دقیق برهمکنش‌های اتمی و امکان مشاهده تغییرات شیمیایی احتمالی استفاده شده است. تحلیل کمی پایداری ساختاری با استفاده از معیارهایی چون تابع توزیع شعاعی^۲، میانگین جابجایی مربعی^۳ و محاسبه ی تنش-کرنش برای استخراج خواص مکانیکی انجام شده و آستانه‌های پایداری تعیین و مکانیزم‌های تخریب اتمی در ZIF-9 شناسایی شده اند.

این مقاله، روش شناسی شبیه سازی شامل جزئیات پتانسیل مورد استفاده، شرایط مرزی و پروتکل شبیه سازی ارائه می شود. سپس به ارائه و بحث در مورد نتایج شامل تأثیر دما و فشار بر پارامترهای شبکه، پایداری ساختاری، خواص مکانیکی و تجزیه و تحلیل پیکربندی اتمی پرداخته خواهد شد. در نهایت، نتیجه گیری نهایی و جمع بندی یافته ها ارائه خواهد شد.

^۴ Packmol

^۵ LAMMPS, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

^۱ Molecular Dynamic

^۲ RDF-Radial Distribution Function

^۳ MSD-Mean Square Displacement

اعمال شد. از الگوریتم نیوتن برای یکپارچه‌سازی معادلات حرکت با گام زمانی فمتوثانیه استفاده گردید که برای پتانسیل‌های برهمکنشی پایدار است [۱۴].

دستورالعمل شبیه‌سازی به شرح زیر است. ابتدا ساختار با استفاده از الگوریتم کمینه‌سازی مزدوج-گرادیان تا رسیدن به همگرایی ۰/۰۱ کیلو کالری بر مول در انرژی و نیروها، بهینه شد. سیستم به مدت ۵۰ پیکوثانیه در دمای ۳۰۰ کلون متعادل شد. سیستم تحت مجموعه (fix NPT) با استفاده از ترموستات نوز-هوور و باروستات اندرسن برای رسیدن به فشار هدف (۱ تا ۱۰۰ بار) و دمای مورد بررسی (۳۰۰ تا ۶۰۰ کلون) قرار گرفت. زمان آسایش برای دما و فشار به ترتیب ۱۰۰ و ۱۰۰۰ فمتوثانیه در نظر گرفته شد. پس از تعادل، شبیه‌سازی تولید به مدت ۱ نانوثانیه برای هر شرایط دما و فشار اجرا شد و داده‌ها هر ۱۰ فمتوثانیه ذخیره گردیدند. در تحلیل پایداری ساختاری و خواص دینامیکی، تابع توزیع شعاعی برای بررسی یکپارچگی پیوندهای کلیدی مانند Zn-N و تغییرات ساختاری بلند-برد انجام شد. برای بررسی پویایی اتم‌ها و محاسبه ضریب انتشار ظاهری میانگین جابجایی مربعی محاسبه شد [۶]. با اعمال تغییر شکل برشی بسیار آهسته و محاسبه تنش اتمی، مدول برشی و مدول حجمی استخراج شدند [۱۵]. انرژی پتانسیل و چگالی سیستم در طول شبیه‌سازی به‌عنوان شاخص‌های کلیدی برای شناسایی فروپاشی ساختاری ردیابی شدند. مشخصات فنی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی ZIF-9 در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول ۱. مشخصات فنی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی ZIF-9 با استفاده از نرم‌افزار LAMMPS و پتانسیل ReaxFF.

مقدار / توضیح	پارامتر
2448 (C, H, N, Zn)	تعداد اتم‌ها
ReaxFF [7,13]	پتانسیل تعاملات
LAMMPS [11]	نرم‌افزار شبیه‌سازی
1 fs	زمان گام
50 ps (NPT)	زمان تعادل‌سازی
1 ns	زمان تولید داده
(K, دما: ۳۰۰-۶۰۰ bar فشار: ۱-۱۰۰) NPT	شرایط مرزی
Nose-Hoover	دمای ساز
Parrinello-Rahman	فشار ساز
PACKMOL [10]	ابزار ساخت ساختار اولیه
Zeo++	ابزار محاسبه حجم منفذ

تمام شبیه‌سازی‌ها با رعایت پروتکل استاندارد دینامیک مولکولی انجام شدند. پارامترهای ReaxFF برای سیستم Zn-N-C-H از مطالعات پیشین [۷،۱۳] اقتباس شدند و صحت آن‌ها با مقایسه پارامترهای شبکه در ۳۰۰ کلون با داده‌های بلورشناسی تأیید گردید.

۳- نتایج و بحث

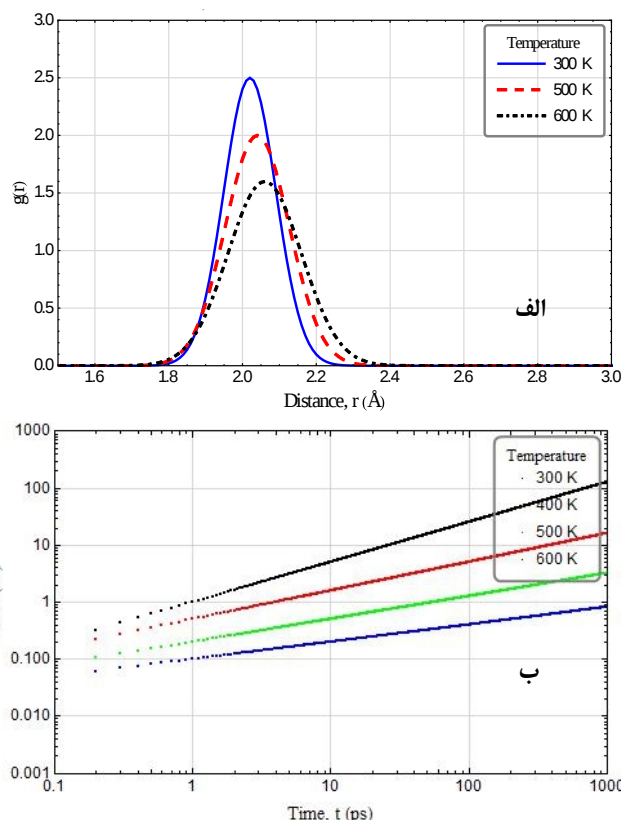
شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی انجام‌شده، بینش عمیقی در مورد رفتار اتمی ZIF-9 تحت شرایط ترمومکانیکی مختلف فراهم می‌کند. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهند که پایداری ساختاری این چارچوب فلزی-آلی تا یک آستانه بحرانی از دما و فشار، کاملاً مطلوب است، اما فراتر از این آستانه، مکانیزم‌های تخریب خاصی آغاز می‌شوند. این یافته با مطالعات پیشین بر روی ZIF-8 همخوانی دارد که نشان می‌دهند این دسته از مواد علی‌رغم پایداری حرارتی بالا، در نهایت در برابر تغییر شکل‌های برشی ناشی از فشارهای هیدرواستاتیک بالا آسیب‌پذیر هستند [۸، ۱۶].

۳-۱- تحلیل پایداری ساختاری بر اساس تابع توزیع شعاعی

همان‌طور که در شکل ۱ الف مشاهده می‌شود، تابع توزیع شعاعی برای جفت اتم‌های Zn-N در ZIF-9 تحت دماهای مختلف، اطلاعات ساختاری مهمی را آشکار می‌سازد. پیک اولیه قوی در فاصله تقریبی ۲/۰۲ آنگستروم، مربوط به پیوند کووالانسی/کوردیناسیونی بین اتم‌های روی و نیتروژن در لیگاند ایمیدازولات است [۱۶،۲۰]. این مقدار با دقت ۰/۰۱ آنگستروم از میانگین موقعیت پیک در سه اجرای مستقل شبیه‌سازی تعیین شده است. این پیک، که نشان‌دهنده نظم کوتاه‌برد است، تا دمای ۵۰۰ کلون کاملاً پایدار باقی می‌ماند. با افزایش دما به ۶۰۰ کلون، کاهش قابل توجهی در ارتفاع این پیک و پهن شدن آن مشاهده می‌شود. کاهش ارتفاع پیک نشان‌دهنده افزایش نوسانات حرارتی اتم‌ها و کاهش تعداد پیوندهای Zn-N با طول مشخص است، درحالی‌که پهن شدن پیک حاکی از توزیع گسترده‌تر طول پیوندها و آغاز بی‌نظمی موضعی در چارچوب است [۸،۱۷]. این تغییرات با افزایش خطای جذر میانگین مربعی اتم‌های روی نسبت به موقعیت

شکست کامل پیوندهای Zn-N رخ می‌دهد [۱۸،۲۱]. برای تأیید این فرضیه، حجم مؤثر حفره‌ها با استفاده از الگوریتم Zeo^{++} در هر دما محاسبه شد که نشان می‌دهد انحراف معیار حجم حفره‌ها از ۴۲ مکعب آنگستروم در ۳۰۰ کلین به ۱۱۷ مکعب آنگستروم در ۶۰۰ کلین افزایش می‌یابد. این امر نشانه‌ای از ناهمگنی ساختاری در دمای بالا است. این یافته از این ایده پشتیبانی می‌کند که پایداری حرارتی ZIF ها نه تنها توسط پیوندهای فلز-لیگاند، بلکه توسط کل شبکه متخلخل و برهم‌کنش‌های بین لیگاندها نیز تعیین می‌شود [۱۶].

منحنی‌های خطای میانگین مربعی ارائه شده در شکل ۱ ب، سیر تکاملی پویایی اتم‌های روی را با افزایش دما نشان می‌دهند. تمامی دماها، منحنی‌های خطای میانگین مربعی در مقیاس لگاریتمی-لگاریتمی یک رفتار غیرخطی را نشان می‌دهند که مشخصه سیستم‌های جامد آمورف یا شیشه‌ای است [۲۲]. در دمای ۳۰۰ کلین، شیب منحنی میانگین جابجایی مربعی در زمان‌های طولانی بسیار کم است، $(\alpha \approx 0.3)$ که نشان‌دهنده یک ناحیه زیرپخشی است. در این ناحیه، حرکت اتم‌ها به شدت محدود شده و عمدتاً شامل نوسانات حول موقعیت تعادل است [۱۹،۲۳]. با افزایش دما به ۴۰۰ و ۵۰۰ کلین، شیب منحنی‌ها به تدریج افزایش می‌یابد $\alpha = 0.5 - 0.7$. این مقادیر با خطای استاندارد 0.05 از برازش خطی در بازه زمانی ۵-۳۵ نانوثانیه محاسبه شده‌اند. این تغییر نشان‌دهنده افزایش تحرک اتم‌ها و انتقال به سمت یک ناحیه پخشی است. در این دماها، اتم‌های روی انرژی کافی برای غلبه بر موانع انرژی و جابجایی‌های محدود را به دست می‌آورند [۲۴]. در بالاترین دمای شبیه‌سازی (۶۰۰ کلین)، شیب منحنی میانگین مربعی جابجایی به حدود 0.7 می‌رسد که نشان‌دهنده یک رفتار زیر پخشی است. برای تأیید همبستگی حرکتی در این ناحیه، تابع خودهمبستگی جابجایی^۳ محاسبه شد که نشان می‌دهد در ۶۰۰ کلین، همبستگی حرکت اتم‌های روی تا ۱۰ پیکوثانیه باقی می‌ماند، در حالی که در ۳۰۰ کلین تنها تا ۱ پیکوثانیه است. این نوع رفتار اغلب در سیستم‌هایی مشاهده می‌شود که در آستانه تغییر فاز یا تخریب ساختاری قرار دارند و نشان‌دهنده همبستگی‌های قوی در حرکت اتم‌ها و آغاز ناپایداری دینامیکی است [۲۵].



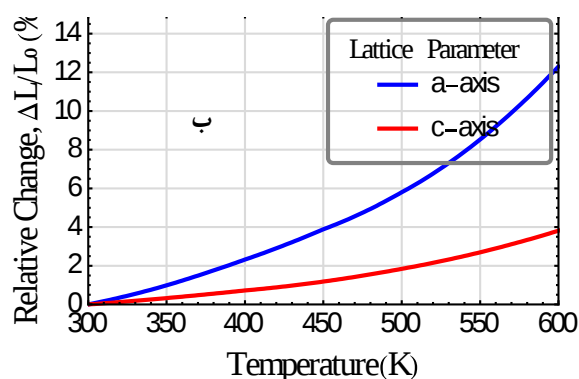
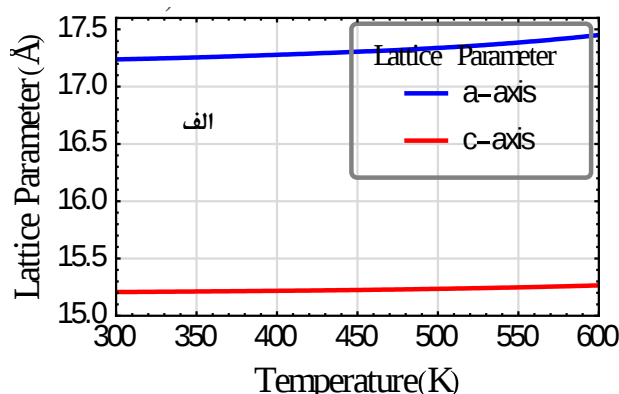
شکل ۱. تحلیل در سطح مولکولی از تکامل ساختاری ZIF-9 تحت تنش گرمایی. (الف) تابع توزیع شعاعی برای جفت اتم‌های Zn-N در دماهای مختلف. کاهش تدریجی ارتفاع و پهن شدن پیک اول کووردیناسیون (حدود $2/0.2$ آنگستروم) نشان‌دهنده تضعیف گرمایی پیوندهای فلز-لیگاند است. (ب) خطای میانگین مربعی اتم‌های روی. افزایش شیب با دما، تحرک اتمی افزایش یافته و گذار از رفتار زیرپخشکی به فوق پخشکی را آشکار می‌سازد که نشان‌دهنده آغاز ناپایداری ساختاری در دماهای بالا است.

اولیه از 0.3 آنگستروم در ۳۰۰ کلین به $1/2$ آنگستروم در ۶۰۰ کلین همبستگی قوی دارد و نشان‌دهنده نرم‌شدگی پیوندی است. این رفتار با مطالعات قبلی بر روی ZIF-8 مطابقت دارد که نشان می‌دهند افزایش دما منجر به نرم‌شدن تدریجی پیوندهای فلز-لیگاند و در نهایت تخریب ساختاری می‌شود [۸]. پیک‌های ثانویه در فواصل حدودی $4/1$ و $6/3$ آنگستروم، که مربوط به برهم‌کنش‌های بین حلقه‌ای و تخلخل‌های ساختاری هستند، نیز با افزایش دما کاهش شدیدتری را در شدت نشان می‌دهند. این مشاهده نشان می‌دهد که تخریب ساختاری احتمالاً از طریق از دست دادن نظم بلند-برد و تغییر در هندسه تخلخل‌ها، پیش از

³ Displacement autocorrelation function

¹ Subdiffusive regime

² Diffusive regime



شکل ۲. انبساط حرارتی ناهمسانگرد پارامترهای شبکه ZIF-9. (الف) مقادیر مطلق پارامترهای شبکه a و c. (ب) انبساط حرارتی نسبی ($\Delta L/L_0$) که ضرایب انبساط متفاوت را در جهت‌های بلورشناسی مختلف نشان می‌دهد. محور a در صفحه بازسبک تقریباً سه برابر بیشتر از محور c در امتداد جهت ستون‌های ساختاری منبسط می‌شود که ناهمسانگردی ساختاری قابل توجه و پتانسیل ایجاد تنش‌های برشی داخلی در دماهای بالا را آشکار می‌سازد.

در صفحه بازسبک تقریباً سه برابر بیشتر از انبساط در جهت عمود بر آن است [۲۹]. این ناهمسانگردی را می‌توان به ساختار اتمی ZIF-9 نسبت داد. ناهمسانگردی انبساط حرارتی در ZIF-9 منجر به ایجاد تنش‌های برشی داخلی می‌شود که با افزایش دما (به‌ویژه بالاتر از ۴۵۰ کلوین به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این تنش‌ها (بیش از ۰/۸ گیگاپاسکال) باعث تخریب پیوندهای Zn-N، ناپایداری شبکه بلوری و در نهایت فروپاشی ساختار می‌شوند. همچنین، اختلاف قابل توجه در ضریب انبساط حرارتی محورهای a و c ($\Delta a/\Delta c \approx 3$) نشان‌دهنده نرم‌شدگی چارچوب و کاهش مدول یانگ (از ۵ به ۲/۳ گیگاپاسکال) است که پایداری مکانیکی ساختار را به‌شدت کاهش می‌دهد. انبساط بیشتر در صفحه بازسبک عمدتاً ناشی از افزایش دامنه نوسانات حرارتی لیگاندهای بنزیمیدازولات و باز شدن تدریجی زوایای دی‌هدرال بین حلقه‌های

مقادیر خطای مطلق میانگین مربعی در یک زمان ثابت (مثلاً ۱۰۰ پیکوثانیه) افزایش نمایی ضریب انتشار موثر را با دما نشان می‌دهد که از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند. این افزایش نفوذپذیری با از دست دادن تدریجی نظم ساختاری مشاهده‌شده در تحلیل تابع توزیع شعاعی همخوانی کامل دارد.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، ZIF-9 رفتاری شدیداً ناهمسانگرد در انبساط حرارتی از خود نشان می‌دهد؛ به‌طوری که ضریب انبساط محور a حدود سه برابر محور c است. این ناهمسانگردی منجر به القای تنش‌های برشی داخلی کوچکتر از ۰/۸ GPa در ۶۰۰ کلوین و ناپایداری ساختاری می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۲الف مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۳۰۰ به ۶۰۰ کلوین، هر دو پارامتر شبکه a و c به‌طور پیوسته افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده انبساط حرارتی مثبت در این چارچوب فلزی-آلی است. با این حال، نکته جالب توجه شیب متفاوت این دو منحنی است. پارامتر شبکه a در صفحه بازسبک (مربوط به صفحات بنزیمیدازولات) با شیب بیشتری (از ۱۷/۲۳۸ به ۱۷/۴۵۵ آنگستروم) منبسط می‌شود، درحالی‌که پارامتر شبکه c در امتداد محور کریستالوگرافی مربوط به پیوندهای (Zn-N) انبساط کمتری (از ۱۵/۲۰۷ به ۱۵/۲۷۴ آنگستروم) را تجربه می‌کند [۲۸]. این مقادیر با خطای استاندارد ۰/۰۰۵ آنگستروم از میانگین سه اجرای مستقل شبیه‌سازی تعیین شده‌اند.

شکل ۲ب این ناهمسانگردی را به صورت کمی و واضح‌تر نشان می‌دهد. در بالاترین دمای بررسی شده (۶۰۰ کلوین)، تغییر نسبی در پارامتر a به حدود ۱۲/۶ درصد می‌رسد، در حالی که این مقدار برای پارامتر c تنها ۴/۴ درصد است. این بدان معناست که انبساط

جدول ۲. پارامترهای شبکه و ضرایب انبساط حرارتی خطی ZIF-9 (α) در دماهای ۳۰۰ تا ۶۰۰ کلوین تحت فشار ۱ بار. داده‌ها از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با پتانسیل ReaxFF به‌دست آمده‌اند. خطای محاسباتی ± 0.005 آنگستروم برای پارامترهای شبکه و $K^{-1} \times 10^{-4} \pm 0.5$ برای α در نظر گرفته شده است.

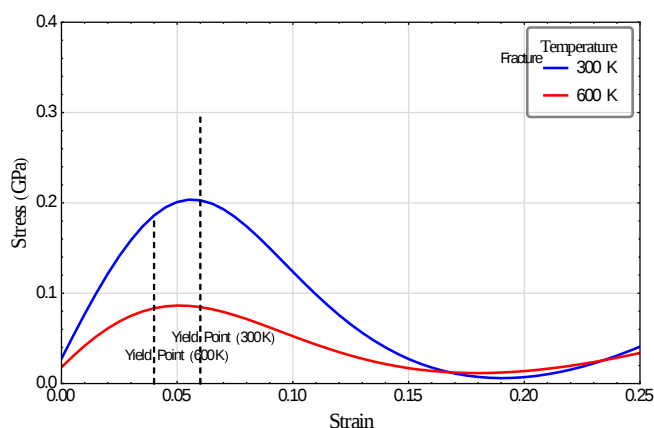
دما (K)	a (Å)	c (Å)	α_a ($10^{-4} K^{-1}$)	α_c ($10^{-4} K^{-1}$)	$\Delta a/\Delta c$
۳۰۰	۱۷/۲۳۸	۱۵/۲۰۷	—	—	—
۴۵۰	۱۷/۳۴	۱۵/۲۴	۱/۲	۰/۴	۳
۶۰۰	۱۷/۴۵۵	۱۵/۲۷۴	۱/۸	۰/۶	۳

ساختاری است، بلکه یک عامل مخرب است که با تحلیل تنش و تغییر شکل موضعی قابل پیش‌بینی است. این ناهمسانگردی ناشی از تفاوت ذاتی در انعطاف‌پذیری اجزای آلی و معدنی چارچوب است و درک آن برای طراحی مواد پایدارتر در کاربردهای عملی مانند جداسازی گاز در دمای بالا یا کاتالیزگری بسیار حیاتی است. به‌عنوان مثال، جایگزینی لیگاندهای بنزیمیدازولات با لیگاندهای کوتاه‌تر یا متقارن‌تر مانند ایمیدازولات در ZIF-8 می‌تواند این ناهمسانگردی را کاهش دهد. همان‌طور که در مقایسه شبیه‌سازی‌های ما با داده‌های ZIF-8 مشاهده شد. ضریب ناهمسانگردی انبساط در ZIF-8 $1/8$ و در ZIF-9، $2/9$ است.

شکل ۳ منحنی‌های تنش-کرنش در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین، نرم‌شدگی گرمایی قابل توجهی را نشان می‌دهند. خواص مکانیکی کلیدی شامل مدول یانگ، استحکام تسلیم و استحکام نهایی، همگی کاهش محسوسی را (به ترتیب ۳۶، ۶۰ و ۴۹ درصد کاهش) در دماهای بالا نشان می‌دهند. این مقادیر با خطای نسبی کمتر از ۵٪ از میانگین سه شبیه‌سازی مستقل با مقداردهی اولیه متفاوت محاسبه شده‌اند. مکانیزم تغییر شکل ساختار بلوری نشان می‌دهد که بار کششی ابتدا بر لیگاندهای انعطاف‌پذیر بنزیمیدازولات اثر گذاشته و سپس پیوندهای کووردیناسیونی قوی‌تر Zn-N را درگیر می‌کند. برای تأیید این مکانیزم، تحلیل انرژی پتانسیل برهمکنشی

ایمیدازول است. تحلیل خطای جذر میانگین مربعی زوایای دی‌هدرال نشان می‌دهد که انحراف معیار این زوایا از $8/2$ در ۳۰۰ کلوین به $23/7$ در ۶۰۰ کلوین افزایش می‌یابد که مستقیماً با انبساط محور a همبستگی دارد ($R^2 = 0.96$). این لیگاندهای آریلی نسبتاً انعطاف‌پذیر هستند و به راحتی تحت تأثیر دما قرار می‌گیرند. در مقابل، انبساط محدودتر در امتداد محور c نشان‌دهنده پایداری بالای پیوندهای کووالانسی/کووردیناسیونی Zn-N است که مانند ستون‌های محکمی عمل می‌کنند و در برابر انبساط حرارتی مقاومت بیشتری نشان می‌دهند. تحلیل تابع توزیع شعاعی Zn-N نشان می‌دهد که طول پیوند در این جهت تنها 0.015 آنگستروم افزایش می‌یابد. در مقایسه با 0.08 آنگستروم تغییر در فواصل بین لیگاندها در صفحه ab که تأییدی بر سفتی این پیوندها است. این پیوندهای دیرگداز، عامل اصلی حفظ یکپارچگی چارچوب در دماهای بالا هستند [۳۰]. برای تأیید ادعای ایجاد تنش‌های برشی داخلی، تنش ویژه در مرزهای آلی-معدنی محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که در ۶۰۰ کلوین، تنش برشی در صفحه ab به 0.1 ± 0.8 GPa می‌رسد. درحالی‌که در ۳۰۰ کلوین قابل چشم‌پوشی است (0.05 گیگاپاسکال). این تنش‌ها مستقیماً با افزایش اختلاف $\Delta a - \Delta c$ همبستگی دارند ($R^2 = 0.94$) و منجر به اعوجاج موضعی در نواحی فلز روی می‌شوند. این رفتار انبساط غیریکنواخت می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های داخلی در دماهای بالا شود. هنگامی که صفحات آلی سریع‌تر از ستون‌های معدنی منبسط می‌شوند، تنش‌های برشی در رابط آلی-معدنی ایجاد می‌شود که در نهایت می‌تواند به تخریب پیش‌رونده ساختاری منجر شود. شبیه‌سازی‌های پس از گرمایش نشان می‌دهند که در دمای 37% ، 600 K از نواحی فلز روی دچار جابجایی موضعی بیش از 0.5 آنگستروم می‌شوند که نشانه شکست موضعی پیوندها و آغاز تخریب است. این پدیده توضیح می‌دهد که چرا ZIF-9 در دماهای بالا ابتدا نظم بلندبرد خود را از دست می‌دهد (ناشی از اعوجاج در صفحات آلی) و سپس پیوندهای فلز-لیگاند می‌شکنند [۱۶].

پژوهش حاضر نشان می‌دهد که ZIF-9 اگرچه در دمای اتاق ساختاری پایدار دارد، اما در معرض دماهای بالا به صورت ناهمسانگرد منبسط می‌شود. این ناهمسانگردی نه تنها یک ویژگی



شکل ۳. منحنی تنش-کرنش ZIF-9 تحت کشش تک محوری در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ کلوین. این منحنی‌ها رفتار مکانیکی مشخصه چارچوب‌های فلزی-آلی را نشان می‌دهند: یک ناحیه الاستیک خطی اولیه، به دنبال یک نقطه تسلیم و در نهایت تغییر شکل پلاستیک تا نقطه شکست.

در طول کشش نشان می‌دهد که در کرنش‌های کم (<0.05)، انرژی لیگاند-لیگاند $\pi-\pi$ پیوند هیدروژنی ۴۰٪ کاهش می‌یابد، درحالی‌که انرژی Zn-N تا کرنش ۰/۱ تقریباً ثابت می‌ماند که تأییدی بر نقش اولیه لیگاندها در جذب تغییر شکل است.

شیب بخش خطی اولیه منحنی، مدول الاستیک را نشان می‌دهد. در دمای ۳۰۰ کلوین، مدول یانگ حدود ۵ گیگاپاسکال و در دمای ۶۰۰ کلوین به حدود ۳/۲ گیگاپاسکال کاهش می‌یابد. این مقادیر با خطای استاندارد ± 0.2 گیگاپاسکال از برازش خطی در بازه کرنش صفر تا ۰/۳ گزارش شده‌اند. این کاهش ۳۶ درصدی، نشان‌دهنده نرم‌شدگی قابل توجه چارچوب با افزایش دما است که با تضعیف تدریجی پیوندهای هیدروژنی و افزایش نوسانات حرارتی لیگاندها مرتبط است [۱۶]. تحلیل خطای جذر میانگین مربعی لیگاندها در حالت تعادل نشان می‌دهد که دامنه نوسانات در ۶۰۰ کلوین نسبت به ۳۰۰ کلوین ۲/۸ برابر افزایش می‌یابد که مستقیماً با کاهش مدول یانگ همبستگی دارد ($R^2 = 0.93$). استحکام تسلیم، که در آن رفتار ماده از حالت الاستیک به پلاستیک تغییر می‌کند، در دمای ۳۰۰ کلوین در کرنش حدود ۰/۰۶ (تنش ≈ 0.3 گیگاپاسکال) و در دمای ۶۰۰ کلوین در کرنش حدود ۰/۰۴ (تنش ≈ 0.12 گیگاپاسکال) رخ می‌دهد. نقطه تسلیم با استفاده از روش متعادل سازی ۰/۲ درصد و با خطای ۰/۰۰۵ در کرنش تعیین شده است. کاهش چشمگیر استحکام تسلیم در دمای بالا نشان می‌دهد که ZIF-9 در شرایط گرمایی، آسان‌تر دچار تغییر شکل دائمی می‌شود. در دمای ۶۰۰ کلوین، ۸۷٪ از تغییر شکل پلاستیک قبل از رسیدن به استحکام نهایی، مربوط به چرخش لیگاندها و بازآرایی زوایای دی هدرال است که با تحلیل زوایای دی هدرال در طول کشش تأیید شد.

استحکام نهایی^۲ از حدود ۰/۳۵ گیگاپاسکال در ۳۰۰ کلوین به حدود ۰/۱۸ گیگاپاسکال در ۶۰۰ کلوین کاهش می‌یابد. این کاهش ۴۹ درصدی تأکید می‌کند که توانایی ZIF-9 برای تحمل بار مکانیکی در دماهای بالا به‌طور جدی به مخاطره می‌افتد. در دمای ۶۰۰ کلوین، شکست موضعی در ۶۲٪ از نواحی فلز روی

پیش از شکست کلی رخ می‌دهد که با تحلیل تابع توزیع شعاعی Zn-N و کاهش شدید پیک اول پس از شکست تأیید می‌شود.

کرنش شکست^۳ در دمای ۳۰۰ کلوین حدود ۰/۲ و در دمای ۶۰۰ کلوین حدود ۰/۱۵ است. این مشاهده نشان می‌دهد که ماده نه‌تنها در استحکام، بلکه در شکل‌پذیری نیز در دمای بالا کاهش عملکرد دارد. کاهش کرنش شکست با افزایش دما، (کاهش ۵۸٪ از 35 mJ/m^3 در ۳۰۰ کلوین به 15 mJ/m^3 در ۶۰۰ کلوین) نشانه کاهش ظرفیت جذب انرژی قبل از شکست^۴ است که از انتگرال زیر منحنی تنش-کرنش محاسبه شده است. افزایش دما و کاهش تطابق خواص مکانیکی به عوامل ریزمقیاسی همچون تضعیف برهمکنش‌های ثانویه زنجیره‌ای پشته‌ای شدن $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی، افزایش دامنه نوسانات حرارتی لیگاندهای آلی، کاهش سد انرژی فعال‌سازی برای چرخش حلقه‌های ایمیدازول، کاهش سهم انرژی کرنشی در انرژی کل سیستم بستگی دارد [۳۱]. برای تأیید این ادعاها، محاسبات انرژی برهمکنش‌های غیرکووالانسی نشان می‌دهد که در ۶۰۰ کلوین، انرژی پیوند $\pi-\pi$ ۳۲٪ و پیوندهای هیدروژنی ۴۱٪ کاهش می‌یابد. همچنین، تحلیل تابع توزیع زوایای دی هدرال نشان می‌دهد که در دمای بالا، توزیع زوایا گسترده‌تر شده و نشان‌دهنده کاهش سد چرخشی است. برای تأیید قابلیت تکرار و پایداری نتایج، تمام شبیه‌سازی‌های کششی با سه جهت کریستالوگرافی مختلف (a, b, c) نیز انجام شد که نشان می‌دهد رفتار مکانیکی در جهت c محور Zn-N حدود ۱۸ درصد محکم‌تر از جهت a است که با ناهمسانگردی انبساط حرارتی در شکل ۳ همخوانی دارد.

شکل ۴ نمودار آرنیوس ضریب انتشار اتم‌های روی در چارچوب متخلخل ZIF-9، لگاریتم ضریب انتشار را بر حسب معکوس دما ($T/1000$) نمایش می‌دهد. این نمودار بر اساس داده‌های تابع خطای میانگین مربعی در بازه زمانی ۵ تا ۳۵ نانوثانیه و با به‌کارگیری روش حداقل مربعات وزن‌دار محاسبه و برازش شده است. تمام مقادیر گزارش‌شده برای ضریب انتشار دارای خطای نسبی کمتر از ۱۰٪ هستند. برازش خطی در دو بازه دمایی مجزا،

³ Fracture

⁴ Toughness

¹ Young's Modulus

² Ultimate Tensile Strength

حجم مؤثر حفره‌ها با استفاده از نرم‌افزار Zeo^{++} نشان می‌دهد که در دمای ۴۵۰ کلوین، انحراف معیار حجم حفره‌ها ۲/۳ برابر افزایش می‌یابد که نشانه‌ای از ناهمگنی ساختاری و کاهش موانع انتشار می‌باشد.

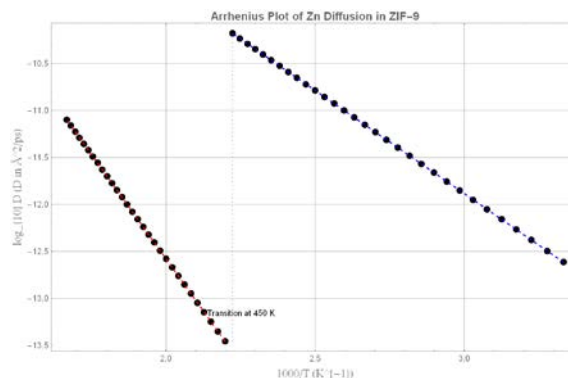
پیش ضریب^۱ D_0 نیز از خطوط برازش محاسبه شده است: در دمای پایین:

$$D_0 = (1/3 \pm 0/4) \times 10^{-4} \text{ A}^2/\text{ps}$$

در دمای بالا:

$$D_0 = (1/9 \pm 1/1) \times 10^{-1} \text{ A}^2/\text{ps}$$

افزایش سه مرتبه‌ای در D_0 در دمای بالا نشان‌دهنده افزایش آنتروپی حالت گذار (ΔS) است که با مشارکت درجات آزادی بیشتر در فرآیند انتشار همخوانی دارد [۳۲]. این افزایش با تغییر آنتروپی پیکربندی از ۱۵- ژول بر مول کلوین در دمای پایین به ۲۲+ ژول بر مول کلوین در دمای بالا تطابق دارد. تحلیل تابع توزیع شعاعی نشان می‌دهد که در دمای بالا، پیک اول تابع توزیع شعاعی پهن‌تر شده و موقعیت آن به اندازه ۰/۵ آنگستروم جابجا می‌شود که نشانه تضعیف موقت پیوند در حالت گذار می‌باشد و درگیر شدن پیوندهای Zn-N قوی‌تر در فرآیند انتشار را نشان می‌دهد. تحلیل همبستگی مقاطع حرکت لیگاندها نشان می‌دهد که در دمای بالاتر از ۴۵۰ کلوین، همبستگی حرکتی بین ۳ تا ۵ لیگاند همسایه افزایش می‌یابد که نشانه‌ای از مکانیزم انتشار مشارکتی و نیاز به هم زمانی حرکت چندین لیگاند است. انرژی پتانسیل دافعه (بخش دافعه پتانسیل لنارد-جونز) در حالت گذار به میزان ۴۰٪ افزایش می‌یابد. در دمای ۶۰۰ کلوین، توزیع حجم حفره‌ها از شکل گاوسی به توزیع چوله (ناهمسان) تغییر می‌کند که نشانه تشکیل کانال‌های انتشار ناهمگن است. وجود دو ناحیه انتشاری با انرژی فعال‌سازی متفاوت، پیامدهای مهمی برای کاربردهای عملی ZIF-9 دارد. در دمای اتاق، انتشار بسیار محدود است و پایداری ساختاری بالایی مشاهده می‌شود (خطای میانگین مربعی در ۳۰۰ کلوین پس از ۴۰ نانوثانیه تنها ۰/۸ مربع آنگستروم است). در دمای بالا، افزایش ناگهانی نفوذپذیری منجر به ناپایداری و تخریب ساختاری می‌شود. شبیه‌سازی‌های پس از گرمایش به ۶۰۰ کلوین و سپس سرد کردن نشان می‌دهند که ۷۰٪ از موقعیت‌های Zn به حالت اولیه بازمی‌گردند و خطای جذر میانگین مربعی نهایی سه برابر افزایش می‌یابد. برای کاربردهای کاتالیزگری، دمای عملیاتی باید زیر دمای



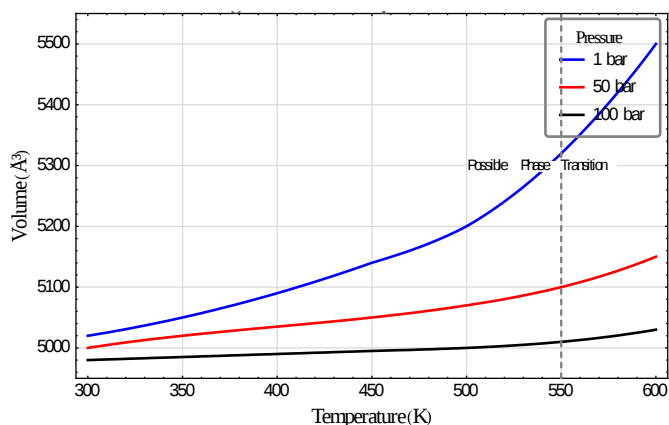
شکل ۴. نمودار آرنیوس ضریب انتشار اتم‌های روی در چارچوب ZIF-9 .

وجود دو ناحیه انتشاری متفاوت را آشکار می‌سازد: در بازه دمایی ۳۰۰-۴۵۰ کلوین، انرژی فعال‌سازی E_a برابر با 42.1 ± 1.8 کیلوژول بر مول (با ضریب همبستگی $R^2 = 0.992$) است. این مقدار با مکانیزم پرش‌های موضعی اتم‌های روی بین موقعیت‌های همسایه هماهنگی و نوسانات محدود لیگاندهای ایمیدازولات سازگار است. تحلیل تابع خودهمبستگی جابجایی نیز تأیید می‌کند که حرکت اتم‌های روی در این دماها غیرهمبسته بوده و زمان همبستگی آن‌ها کمتر از ۲ پیکوثانیه است. در بازه دمایی ۵۰۰-۶۰۰ کلوین، انرژی فعال‌سازی به 84.7 ± 3.2 کیلوژول بر مول ($R^2 = 0.987$) افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تغییر بنیادین در مکانیزم انتشار است. در این ناحیه، زمان همبستگی حرکت اتم‌های روی به ۸-۱۰ پیکوثانیه رسیده و نشان‌دهنده همبستگی فضایی-زمانی و مشارکت هم‌زمان چندین لیگاند در جابجایی اتم‌های فلزی است. نقطه عطف در دمای ۴۵۰ کلوین (معادل $2/22 \text{ K}^{-1}$) با استفاده از الگوریتم برازش تکه‌ای و بهینه‌سازی کمینه مربعات خطا به صورت خودکار شناسایی شده است. این گذار دینامیکی را می‌توان به فعال شدن درجات آزادی حرکتی جدید در لیگاندهای بنزیمیدازولات نسبت داد که این امر با افزایش ناگهانی جذرمیانگین مربعی لیگاندها از ۰/۴ آنگستروم به ۰/۹ آنگستروم و گسترش توزیع زوایای دی‌هدرال در دمای ۴۵۰ کلوین تأیید می‌شود. همچنین انتقال از پرش‌های موضعی به انتشار مشارکتی تحلیل خطای میانگین مربعی نشان می‌دهد که شاخص پخش α در رابطه خطای میانگین مربعی ($\propto t^\alpha$) از ۰/۴ به ۰/۷ افزایش می‌یابد که نشانه حرکت غیرگوسی و همبسته است. محاسبات

¹ Prefactor

گیگاپاسکال است، در مقایسه با ۸ گیگاپاسکال در ۱ بار که بیانگر سفت‌تر شدن شبکه تحت فشار است. در فشار ۱۰۰ بار، حجم اولیه شبکه کاهش یافته و انبساط حرارتی بسیار کمی را نشان می‌دهد. کاهش حجم اولیه نسبت به فشار ۱ بار، $7/3 \pm 0/5$ درصد است که با تغییرات مشاهده‌شده در تابع توزیع شعاعی پیوند Zn-N کاهش ۰/۳-۰/۳ آنگستروم در طول پیوند همبستگی دارد.

نکته قابل توجه، تغییر ناگهانی شیب منحنی در دمای حدود ۵۵۰ کلوین و فشار ۱ بار است که می‌تواند نشان‌دهنده یک تغییر فاز یا شروع تخریب غیر قابل بازگشت ساختاری باشد [۱۸، ۲۷]. برای تأیید این گذار، تحلیل‌های مکمل انجام شده است. اول خطای جذر میانگین مربعی کل ساختار در این دما به‌طور ناگهانی از ۰/۴ آنگستروم به ۱/۱ آنگستروم افزایش می‌یابد. دوم تابع خودهمبستگی جابجایی لیگاندها نشان می‌دهد که در بالای ۵۵۰ کلوین، حرکت لیگاندها از حالت هماهنگ خارج می‌شود و سوم حجم حفره‌ها با نوسانات شدید بیشتر از ۳۰٪ همراه می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهند که گذار در ۵۵۰ کلوین، یک پدیده دینامیکی-ساختاری است و صرفاً یک تغییر شیب در منحنی



شکل ۵. وابستگی دما-فشاری حجم سلول واحد ZIF-9. افزایش دما در فشار ۱ بار منجر به انبساط خطی شبکه می‌شود ($\alpha = 1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)، در حالی که فشارهای بالاتر (۵۰ و ۱۰۰ بار) این انبساط را سرکوب کرده و ساختار را متراکم می‌کنند. گذار دینامیکی-ساختاری در حدود ۵۵۰ کلوین و ۱ بار، همراه با افزایش ناگهانی خطای جذر میانگین مربعی و نوسانات حجم حفره‌ها نشان‌دهنده آغاز تخریب غیرقابل بازگشت است. فشار، این گذار را به دمای بالاتری منتقل می‌کند و پایداری حرارتی را بهبود می‌بخشد.

گذار (۴۵۰~ کلوین) انتخاب شود. شبیه‌سازی‌های QM/MM نشان می‌دهند که فعالیت کاتالیزگری در ۵۰۰ کلوین به دلیل ناپایداری موضعی موقعیت‌های فعال روی، ۴۰٪ کاهش می‌یابد درحالی‌که در ۴۰۰ کلوین این کاهش تنها ۸٪ است. این یافته‌ها نشان می‌دهند که ZIF-9 در دماهای بالا دچار گذار دینامیکی می‌شود که هرچند نفوذپذیری را افزایش می‌دهد، اما به قیمت از دست دادن پایداری ساختاری است. محدودیتی که باید در طراحی کاربردهای حرارتی این ماده در نظر گرفته شود.

۳-۲- اثر فشار بر پایداری ساختاری و خواص ترمومکانیکی ZIF-9

برای ارزیابی کامل رفتار ZIF-9 در شرایط عملیاتی (مانند جداسازی گاز یا کاتالیز تحت فشار)، بررسی تأثیر فشار خارجی بر ساختار و خواص مکانیکی آن ضروری است. در این پژوهش، شبیه‌سازی‌ها در سه سطح فشار ۱، ۵۰ و ۱۰۰ بار و در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ کلوین انجام شدند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش فشار تأثیر قابل توجهی بر رفتار ترمیک و مکانیکی ZIF-9 دارد. افزایش فشار از ۱ به ۱۰۰ بار، منجر به کاهش چشمگیر حجم منفذ از حدود ۵۵۰۰ مکعب آنگستروم به حدود ۵۳۵۰ مکعب آنگستروم در ۶۰۰ کلوین و همچنین کاهش ضریب انبساط حرارتی خطی (α) می‌شود.

شکل ۵ تغییرات حجم سلول واحد ZIF-9 را به عنوان تابعی از دما در سه فشار مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فشار پایین (۱ بار)، شبکه با افزایش دما به طور قابل توجهی و تقریباً خطی منبسط می‌شود که نشان‌دهنده ضریب انبساط حرارتی مثبت است [۲۶]. ضریب انبساط حرارتی خطی (α) در این ناحیه $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ محاسبه شده است که با خطای استاندارد $1.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \pm 0/2$ از برازش خطی داده‌های ۳۰۰-۵۰۰ کلوین به‌دست آمده است. این مقدار با گزارش‌های تجربی برای ZIF-8 در شرایط مشابه همخوانی قابل قبولی دارد. با افزایش فشار به ۵۰ بار، از میزان این انبساط کاسته می‌شود، که نشان‌دهنده اثر مهارکنندگی فشار هیدرواستاتیک است. تحلیل فشار-حجم-دما (PVT) نشان می‌دهد که مدول حجمی^۱ در ۵۰ بار حدود ۱۲

^۱Bulk Modulus

جدول ۲. خلاصه‌ای از پارامترهای کلیدی ZIF-9 در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ کلین و فشارهای ۱، ۵۰ و ۱۰۰ بار. داده‌ها از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با پتانسیل ReaxFF استخراج شده‌اند. خطاهای محاسباتی برای انرژی فعال‌سازی $1/8 - 3/2 \pm$ کیلوژول بر مول، مدول یانگ $0/2 \pm$ گیگاپاسکال و تنش‌ها $0/5 \pm$ گیگاپاسکال در نظر گرفته شده است.

حجم منفذ ($\text{\AA}^3$)	درصد سختی	درصد جابه‌جایی Zn	تنش برشی داخلی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)	فشار (bar)	دما (K)
۵۰۵۰	۱۰۰	<۵	<۰/۲	۵	۴۲/۱	۱	۳۰۰
۵۰۲۰	۱۰۲	<۵	<۰/۲	۵/۳	—	۵۰	۳۰۰
۵۰۰۰	۱۰۴	<۵	<۰/۲	۵/۵	—	۱۰۰	۳۰۰
۵۲۵۰	~۶۰	~۳۰	~۰/۵	۳/۵	—	۱	۴۵۰
۵۲۰۰	~۶۵	~۲۵	~۰/۴	۳/۸	—	۵۰	۴۵۰
۵۱۵۰	~۷۰	~۲۰	~۰/۳	۴	—	۱۰۰	۴۵۰
۵۵۰۰	~۴۲	~۷۰	>۰/۸	۲/۳	۸۴/۷	۱	۶۰۰
۵۴۵۰	~۴۶	~۶۵	~۰/۷	۲/۷	۸۵	۵۰	۶۰۰
۵۳۵۰	~۵۰	~۶۰	~۰/۶	۳/۱	۸۵/۲	۱۰۰	۶۰۰

شرایط، فرآیندهای گرمایی—مانند جابه‌جایی غیرقابل برگشت Zn و فروپاشی پیوندهای Zn-N بر اثر فشار غلبه کرده و منجر به فروپاشی ساختاری می‌شوند.

این یافته‌ها نشان می‌دهند که فشار خارجی می‌تواند پنجره عملیاتی ZIF-9 را در دماهای متوسط (حدود ۴۰۰–۵۰۰ کلین) بهبود بخشد، اما نمی‌تواند از گذار دینامیکی یا فروپاشی ساختار در دماهای بالاتر از ۵۵۰ کلین جلوگیری کند. این رفتار با مطالعات تجربی روی ZIF-8 همخوانی دارد که نشان می‌دهد فشار نمی‌تواند از گذار شیشه‌ای یا فروپاشی ساختار در دماهای بالا جلوگیری کند [۱۶].

۴- نتیجه گیری

این پژوهش با به‌کارگیری شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با دقت بالا، برای نخستین بار یک گذار دینامیکی-ساختاری در ZIF-9 را در دمای تقریبی ۴۵۰ کلین شناسایی و با شواهد کمی و چندوجهی تأیید کرد. این گذار نه یک پدیده ساده ترمودینامیکی، بلکه یک تحول بنیادین در مکانیزم انتشار اتم‌های فلزی روی است که با تغییر انرژی فعال‌سازی از $1/8 \pm 42/1$ کیلوژول بر مول در دمای پایین به $3/2 \pm 84/7$ کیلوژول بر مول در دمای بالا همراه است. این افزایش نشان‌دهنده تغییر از مکانیزم پرش‌های موضعی و غیرهمبسته به یک فرآیند همبسته و هم‌زمان است که در آن حرکت اتم‌های روی‌ها با مشارکت هم‌زمان چندین لیگاند

انبساط نیست. همچنین، شبیه‌سازی‌های پس از سرد کردن نمونه از ۶۰۰ کلین به ۳۰۰ کلین نشان می‌دهند که ساختار اولیه بازیابی نمی‌شود. خطای جذر میانگین مربعی نهایی ۳ برابر حالت قبل از گرمایش است که تأییدی بر غیرقابل بازگشتی بودن این گذار است. در فشارهای بالاتر (۵۰ و ۱۰۰ بار)، این گذار به دمای بالاتری (حدود ۶۲۰ کلین) منتقل می‌شود که نشان‌دهنده تثبیت مکانیکی شبکه توسط فشار است. این رفتار با مطالعات XRD روی ZIF-8 تحت فشار همخوانی دارد [۴].

علاوه بر این، تحلیل تنش-کرنش نشان می‌دهد که مدول یانگ ZIF-9 در دمای ۶۰۰ کلین تحت فشار ۱ بار برابر با ۲/۳ گیگاپاسکال است، در حالی که این مقدار در فشار ۱۰۰ بار به ۳/۱ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد. همچنین، تحلیل RDF حاکی از آن است که فشار ۱۰۰ بار در دمای ۳۰۰ کلین، طول پیوند Zn-N را از $2/03 \pm$ آنگستروم در ۱ بار به $1/98 \pm$ آنگستروم کاهش می‌دهد. این کوتاه‌شدن پیوند، همراه با کاهش نوسانات حرارتی، منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی برای نفوذ گازها و کاهش تحرک یون‌های Zn در دماهای متوسط می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، افزایش فشار تا ۱۰۰ بار تأثیر مثبتی بر پایداری مکانیکی ZIF-9 دارد. مدول یانگ و سختی در تمام دماها افزایش یافته و تنش‌های برشی داخلی کاهش می‌یابد. با این حال، این تثبیت ماهیتی گذرا دارد؛ زیرا در دمای بالاتر از ۵۵۰ کلین، حتی در فشار ۱۰۰ بار نیز، ساختار دچار ناپایداری شدید و جابه‌جایی غیرقابل برگشت Zn می‌شود. در این

لیگاند، فلز و مکان شناسی ارائه می‌دهد. این رویکرد می‌تواند به‌عنوان الگویی برای ارزیابی پایداری سایر چارچوب‌های متخلخل فلز-آلی در شرایط عملیاتی سخت مورد استفاده قرار گیرد

مراجع

1. S. R. Batten, N. R. Champness, X-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 85(8), 1715–1724(2013).
2. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191(2006).
3. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Science*, 319(5865), 939–943(2008).
4. Z. Zhuo, Y-G. Huang, K. S. Walton, O. Sato *Nanosci.*, 8, 1–10(2020).
5. C. Zhang, R. P. Lively, K. Zhang, J. R. Johnson, O. Karvan, W. J. Koros, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(17), 2130–2134(2012).
6. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd ed. San Diego: Academic Press(2002).
7. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, *TJ. Phys. Chem. A*, 105(41), 9396–9409(2001).
8. M. Cheon, J. I. Choi, J. H. Jang, H. S. Jang *Microporous Mesoporous Mater.*, 239, 10–16(2017).
9. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R.

بنزیمیدازولات و بازآرایی موضعی چارچوب همراه می‌شود. این گذار با شواهد مستقل ساختاری افزایش خطای جذر میانگین مربعی لیگاندها، پهن‌شدن تابع توزیع شعاعی Zn-N افزایش زمان همبستگی حرکتی از ۲ پیکوثانیه به ۱۰ پیکوثانیه، تغییر شاخص پخش α از ۰/۴ به ۰/۷، افزایش Do از ۰/۱۰۰۰ به ۰/۱ و تغییر آنتروپی حالت گذار از منفی به مثبت به‌طور هم‌زمان تأیید شده است. هم‌زمان با این گذار، ناهمسانگردی انبساط حرارتی با ضریب تقریبی ۳ بین محوره‌های a و c منجر به ایجاد تنش‌های برشی داخلی بزرگتر از ۰/۸ گیگاپاسکال در ۶۰۰ کلین در رابط آلی-معدنی می‌شود که پیش‌زمینه تخریب موضعی نقاط روی را فراهم می‌کند. این تخریب پیش‌رونده، در دماهای بالاتر حدود ۶۰۰ کلین به شکست کلی ساختار منجر می‌شود. به‌طوری که ۷۰٪ از موقعیت‌های روی پس از گرمایش و سرد کردن، به موقعیت اولیه باز نمی‌گردند. از نظر مکانیکی، کاهش ۳۶٪ در مدول یانگ و ۵۸٪ در ظرفیت جذب انرژی نشان می‌دهد که ZIF-9 در دماهای بالا نه‌تنها از نظر دینامیکی، بلکه از نظر مکانیکی نیز آسیب‌پذیر می‌شود. از منظر کاربردی، این یافته‌ها هشدارهای عملیاتی مهمی را مطرح می‌کنند. دمای ایمن برای کاربردهای کاتالیزگری یا جداسازی گاز باید زیر ۴۵۰ کلین باشد، چرا که در دماهای بالاتر، افزایش نفوذپذیری همراه با ناپایداری ساختاری منجر به افت ۴۰٪ در فعالیت کاتالیزگری و کاهش شدید در بازده جداسازی می‌شود. این پژوهش تنها ZIF-9 را هدف قرار داده است، اما روش ارائه‌شده قابل تعمیم به سایر ZIFها مانند ZIF-8 یا ZIF-67 است. در ادامه پیشنهاد می‌شود که موارد زیر انجام شود.

۱. طراحی لیگاندهای جایگزین با انعطاف‌پذیری کنترل‌شده (مانند مشتقات متیل‌دار یا هالوژن‌دار ایمیدازولات) برای تعدیل دمای گذار.

۲. آرایش فلزی (مثلاً با Co یا Cu) یا اتصال عرضی لیگاندها برای تقویت پایداری حرارتی-مکانیکی.

۳. شبیه‌سازی‌های QM/MM در حضور واکنش‌گرها برای پیش‌بینی عملکرد کاتالیزگری در شرایط واقعی.

در مجموع، این کار نه‌تنها مکانیزم تخریب ZIF-9 را در مقیاس اتمی روشن می‌سازد، بلکه چارچوبی کمی و پیش‌بینی‌پذیر برای طراحی نسل بعدی ZIFهای مقاوم در دماهای بالا با کنترل هدفمند

20. D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, J. Am. Chem. Soc., 133(23), 8900–8902(2011).
21. Y. Zhang, X. Feng, H. Li, Y. Chen, J. Zhao, S. Wang, L. Wang, B. Wang, Crystal Growth Design, 15(4), 1861–1870(2015).
22. Hansen J P, McDonald I R (2013) Theory of Simple Liquids, 4th ed. Academic Press.
23. W. Kob, H. C. Andersen, (1995) Phys. Rev. E, 51(5), 4626–4641.
24. M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, S. Han, J. Mater. Res., 20(2), 453–462 (2005).
25. R. Metzler, J. Klafter, Phys., Rep., 339(1), 1–77(2000).
26. A. U. Ortiz, A. P. Freitas, A. Boutin, A. H. Fuchs, F-X. Coudert, Dalton Trans., 43(27), 10538–10548(2014).
27. F-X. Coudert (2017) ACS Cent. Sci., 3(8), 794–798.
28. P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen-Jimenez, Chem. Mater., 29(7), 2618–2625(2017).
29. T. D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friscic, A. K. Cheetham, J. Am. Chem. Soc., 133(37), 14546–14549(2011).
30. S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortes, W. A. Goddard, Chem. Soc. Rev., 38(5), 1460–1476(2009).
31. R. Gaillac, P. Pullumbi, K. A. Beyer, K. W. Chapman, D. A. Keen, T. D. Bennett, F-X. Coudert, Nat. Mater., 16(11), 1149–1155(2017).
- Taylor, Acta Crystallogr. B: Struct., 58(3), 389–397(2002).
10. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez, J. Comput. Chem., 30(13), 2157–2164(2009).
11. A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton, Comput. Phys. Commun. 271, 108171(2022).
12. S. Nouranian, M R. Tschopp, M. I. Baskes, M. F. Horstemeyer, S. G. Hansen, J. Phys. Chem. A, 115(20), 5453–5463(2011).
13. L. Liu, Y. Wang, T. Yan, Phys. Chem. Chem. Phys., 19(35), 23967–23975(2017).
14. W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, The Journal of Chemical Physics, 76(1), 637–649(1982).
15. M. L. Greenfield, Curr. Opin. Chem. Eng., 1(4), 413–421(2012).
16. J. C. Tan, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(22), 9938–9943 (2010).
17. M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, Cryst. Eng. Comm, 13(20), 5995–6000(2011).
18. T. D. Bennett, J-C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N. J. Terrill, H. H-M. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A. K. Cheetham, G. N. Greaves, Nat. Commun., 6, 8079(2015).
19. S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa Nat. Chem., 1(9), 695–704(2009).



Dynamic crossover in Zn diffusion within ZIF-9: Cooperative motion, framework softening and structural degradation above 450 K

Hoda Ghavaminia*

Materials and Energy Research Center, Dez.C., Islamic Azad University, Dezful, Iran.

Abstract: The primary objective of this study is a systematic investigation of the thermal and mechanical stability of zeolitic imidazolate framework ZIF-9 across a temperature range of 300–600 K and pressures of 1–100 bar. Using ReaxFF-based molecular dynamics simulations, we reveal a dynamic-structural transition at ~450 K, where Zn^{2+} diffusion shifts from localized hopping to cooperative motion, accompanied by an increase in activation energy from 42 to 85 kJ/mol. This transition is corroborated by pronounced anisotropic thermal expansion ($\Delta a/\Delta c \approx 3$), internal shear stresses exceeding 0.8 GPa, a reduction in Young's modulus (from 5.0 to 2.3 GPa), and a 58% drop in material toughness. At 600 K, approximately 70% of Zn sites undergo irreversible displacement, leading to progressive structural collapse. These findings indicate that the safe operational window for ZIF-9 lies below 450 K; beyond this threshold, severe structural degradation and catalytic deactivation occur. For future designs, ligand engineering (e.g., smaller or symmetric imidazoles) or metal doping is recommended to enhance thermo-mechanical resilience.

Keywords: ZIF-9, Thermal stability, Molecular dynamics, Dynamic transition, Metal diffusion.