

Thermodynamica van adsorptie in ademende flexibele roosters met behulp van Monte Carlo-simulaties

Ruben Demuynck

Promotoren: dr. ir. An Ghysels, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck
Begeleider: Louis Vanduyfhuys

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master of Science in Engineering Physics

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2013-2014





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

Voorwoord

Een thesis is voor iedere student het einde van zijn opleiding. Een kans om zijn creativiteit los te laten op een praktisch probleem en zijn kennis opgedaan gedurende de voorgaande jaren te laten zegevieren. Het laat toe zijn zelfstandigheid te bewijzen maar met de nodige begeleiding van experts ter zake.

Hierbij wil ik de kans grijpen om de personen te bedanken die dit werk mogelijk hebben gemaakt. In eerste instantie mijn promotoren: dr. ir. An Ghysels voor de introductie in de onderzoekswereld, haar technische expertise omtrent het onderwerp gaf vaak nieuwe inzichten, maar ook haar algemene academische bagage resulteren in een betere scriptie en prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck voor het bijsturen van dit werk waar nodig was. Graag wil ik ook mijn begeleider ir. Louis Vanduyfhuys bedanken bij wie ik steeds terecht kon voor raad en die steeds de oplossing in petto had.

Daarnaast richt ik ook een dankwoord aan mijn medethesisstudent, Sven Rogge, om dit werk na te lezen. *Special thanks to dr. Clemens Liedel of Cornell University for proof reading the extended abstract.* Ook wil ik alle CMM'ers en in het bijzonder de medethesisstudenten bedanken voor de gemoedelijke sfeer van het afgelopen jaar.

Een thesis is natuurlijk het einde van opleiding waarin een heleboel docenten gepassioneerd hun kennis overdragen, waarvoor ik hen wil bedanken. Ook mijn medestudenten verdienen een plek in dit voorwoord, voor de ontelbare lesdagen die we samen tot fijne momenten gemaakt hebben. Ten slotte dank ik ook mijn ouders en mijn broer voor hun interesse en de steun die ze steeds aan de dag legden.

Ruben Demuyneck
1 juni 2014

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In case of any other use, the limitations of the copyright have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.

Ruben Demuyneck

1 juni 2014



Thermodynamica van adsorptie in flexible roosters met behulp van Monte Carlo-simulaties

door

Ruben DEMUYNCK

Promotoren: dr. ir. An GHYSELS, prof. dr. ir. Veronique VAN SPEYBROECK
Begeleider: ir. Louis VANDUYFHUYS

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
MASTER OF SCIENCE IN ENGINEERING PHYSICS

Vakgroep Toegepaste Fysica

Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe LEYS

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2013–2014

Samenvatting

Sommige metaal-organische roosters zijn in staat om onder externe factoren een structurele transitie te ondergaan tussen twee stabiele geometriën. Dit werk handelt over structuurverandering geïnduceerd door adsorptie van gastmoleculen in zulke flexibele materialen. Met behulp van de ensembletheorie wordt een thermodynamisch model uitgewerkt op basis van verschillende vrije-energiebijdragen om het flexibele gedrag te kunnen begrijpen. De bijdragen bevatten thermodynamische grootheden die bepaald kunnen worden op basis van Monte Carlo-simulaties. In dit werk worden de Monte Carlo-simulaties gepresenteerd en vervolgens ook geïmplementeerd in de software tool *yaff*, ontwikkeld aan het Centrum voor Moleculaire Modelling.

Op basis van simulaties met MIL-53, een populair flexibel metaal-organisch rooster, wordt de temperatuurafhankelijkheid van de vrije-energiebijdragen gemodelleerd. Dit laat toe om het huidig model voor gast-geïnduceerd gedrag uit te breiden met de invloed van de temperatuur op de flexibiliteit van metaal-organische roosters.

Trefwoorden

Monte Carlo-simulaties, statistische mechanica, osmotisch ensemble, metaal-organische roosters, moleculaire modellering

Thermodynamics of adsorption in flexible frameworks with the aid of Monte Carlo simulations

Ruben Demuyck

Supervisor(s): An Ghysels, Louis Vanduyfhuys, Veronique Van Speybroeck

Abstract—Some metal-organic frameworks, nanoporous materials consisting of metal oxides connected by organic linkers, exhibit structural flexibility. Under the influence of external stimuli these materials perform a transition between structural geometries without loss of crystallinity. In this work a thermodynamic approach is provided in order to examine guest-induced structural transitions. By subdividing the free energy in three contributions, (a) the host free energy, (b) the guest free energy and (c) the interaction free energy, a model is proposed to predict the structural transitions with the aid of molecular modelling. In order to model the guest-induced transition use is made of Monte Carlo simulations. This work addresses the practical implementation of Monte Carlo algorithms and applies them to MIL-53, one of the most popular flexible frameworks. Moreover, the simulation results allow for the extension of the current thermodynamic model with a temperature dependency of the guest-induced structural transition.

Keywords—statistical mechanics, osmotic ensemble, molecular modelling, Monte Carlo, metal-organic frameworks

I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

METAL-ORGANIC frameworks (MOFs) are hybrid materials consisting of inorganic clusters and organic linkers. Due to their porous nature they show some promising applications such as storage, purification and separation of molecules [1]. Several of these MOFs, among which MIL-53, undergo structural changes due to external stimuli. MIL-53 was synthesized at the beginning of this century and it consists of the inorganic $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ group with organic linkers[2]. Later on several variants were synthesized with various metal centers (Al, Ga, In, Fe). Under external pressure, temperature and guest adsorption MIL-53 undergoes reversible structural changes from its narrow pore configuration to its large pore configuration [2][3][4]. This transition is called ‘breathing’ and is visualised in Fig. 1.

Since a molecular system typically consists of a vast amount of particles – of the order of the number of Avogadro, i.e. 10^{23} particles per mole, the principles of statistical physics will be applied to describe a system. In order to describe the guest-induced frameworks, the osmotic ensemble is considered. On the basis of the partition function of the guest-host system a thermodynamic model for the breathing of MOFs was proposed at the Center for Molecular Modelling [5]. In this model the free energy of the guest-host system consists of three

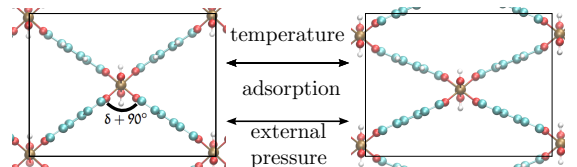


Fig. 1: Depiction of the different structures of MIL-53: narrow pore configuration and large pore configuration.

contributions, (a) the free energy of the empty framework, (b) the free energy of the guest molecules and (c) the interaction free energy. The effect of guest adsorption and the external pressure was investigated with this model, but the influence of the temperature was not.

A common algorithm to simulate the flexible structures is Molecular Dynamics (MD). At the Center for Molecular Modelling (CMM) an in-house simulation package, *yaff*, is used to perform MD simulations using force fields [6]. However, for guest-induced structural changes MD simulations are inadequate and Monte Carlo simulations (MC) are considered.

The objective of this work is to continue the research performed at the Center for Molecular Modelling and is threefold: (1) Derive the free energy contributions as determined by Ghysels et al.; (2) implement the MC algorithm in *yaff* and validate the implementation; (3) extend the current model with the influence of the temperature upon the guest-induced breathing.

II. THERMODYNAMICS OF ADSORPTION

A. General ensemble

In a general ensemble a set of microstates is considered under the same thermodynamic boundary conditions. For a classical system under the condition of fixed temperature, defined by its Hamiltonian \mathcal{H} , which has N particles, the microstates obey a probability density:

$$p(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\Lambda^{3N} N! Q} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (1)$$

with $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ an element of the phase space, h the Planck constant, Λ the de Broglie wavelength and Q the partition function. The partition function Q equals:

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \int e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (2)$$

R. Demuyck is with the Center for Molecular Modelling, Ghent University (UGent), Ghent, Belgium. E-mail: Ruben.Demuyck@UGent.be.

where $\beta = 1/k_B T$, with T the temperature and k_B the Boltzmann constant. One can define the thermodynamic potential X of an ensemble as:

$$X = -k_B T \ln Q, \quad (3)$$

B. General Monte Carlo algorithm

For a set of microstates \mathbf{q}_i the expectation value for a thermodynamic observable A amounts to:

$$\langle A \rangle = \sum_i A(\mathbf{q}_i) p(\mathbf{q}_i).$$

However due to the large phase space no numerical approach allows for the direct calculation of the probability $p(\mathbf{q}_i)$ (see Eq. 1-2). In order to deal with this inconvenience, several simulation techniques can be considered, among which MC simulations. Algorithm 1 summarizes the Metropolis algorithm [7].

Algorithm 1 i^{th} MC step

- 1: **MC step** $\mathbf{q}'_i \leftarrow \mathbf{q}_i$
 - 2: **create random number** r
 - 3: **if** $r \leq \frac{p(\mathbf{q}'_i)}{p(\mathbf{q}_i)}$ **then**
 - 4: $\mathbf{q}_{i+1} \leftarrow \mathbf{q}'_i$
 - 5: **else**
 - 6: $\mathbf{q}_{i+1} \leftarrow \mathbf{q}_i$
 - 7: **end if**
-

By using an acceptance rule based on the probability ratio $\frac{p(\mathbf{q}'_i)}{p(\mathbf{q}_i)}$ most of the sampling time is spent in the region of the phase space with high probability. Hence, the enormous phase space is sampled in an elegant fashion. The set of microstates \mathbf{q}_j , created with the aid of an MC algorithm, is thus distributed with the probability p . A thermodynamic observable is then computed as a simple sampling average:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_{MC}} \sum_j A(\mathbf{q}_j).$$

C. Guest-host system in the nN' VT-ensemble

In the NVT-ensemble or canonical ensemble the thermodynamic potential equals the Helmholtz free energy F :

$$F = -k_B T \ln Q = \langle \mathcal{U} \rangle - T S, \quad (4)$$

where $\langle \mathcal{U} \rangle$ is the expectation value of the internal energy, S equals the entropy of the system and Q represents the partition function of the system in the NVT-ensemble. Now consider the host-guest system in the nN' VT-ensemble, with N' guest atoms and n host unit cells (u.c.). The free energy has three contributions:

$$F = F_{\text{host}} + F_{\text{gas}} + F_{\text{int}}, \quad (5)$$

with individual contributions of the empty host system and the guest system:

$$\begin{aligned} F_{\text{host}} &= \langle \mathcal{U}_{\text{host}} \rangle - T S_{\text{host}}, \\ F_{\text{guest}} &= \langle \mathcal{U}_{\text{guest}} \rangle - T S_{\text{guest}}. \end{aligned}$$

If one assumes there is no interaction entropy, one obtains an expression for the interaction free energy:

$$F_{\text{int}} \approx \langle \mathcal{U} \rangle - \langle \mathcal{U}_{\text{host}} \rangle - \langle \mathcal{U}_{\text{guest}} \rangle = \langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}} \rangle, \quad (6)$$

where $\Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}}$ represents the adsorption energy felt by by guest particles.

D. Individual contributions and their temperature dependency

In order to define the host structure use is made of the angle δ is used (the deviation of the linker angle from 90° , see Fig. 1), which is related to the volume of the system.

Due to the lack of accurate schemes to obtain the free energy for solids, direct calculation for the empty host free energy is difficult. In the paper of Ghysels et al. a proposition is made to obtain the free energy from the experimental information which relates the pressure to the volume of the host structure [3]. The free energy F relates the volume $V(\delta)$ to the pressure P , by integrating the relation:

$$\frac{\partial F_{\text{host}}}{\partial V(\delta)} = -P.$$

However, due to the limited temperature range of the experiment, no conclusions can be drawn for the temperature dependence of the free energy of the empty host.

Hence, an alternative approach is proposed making use of the Legendre transform of the entropy of the system in the NVE-ensemble to the free energy of the system in the NVT-ensemble. The Legendre transform is performed:

$$S(E) \rightarrow F(T) = E - TS,$$

where the entropy S is a function of the energy E , which itself is a function of the temperature T . Subsequently a Taylor expansion for the entropy is considered:

$$S(E) = S|_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_0 \Delta E + \mathcal{O}(\Delta E^2).$$

Rugh et al. propose a method to extract the unknown coefficients $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$ from an MD run [8]. However, since this work mainly focusses on MC, runs the free energy of the empty host is not obtained in this work.

In the case of gaseous guest system, the free energy contribution of the guest follows from an analytic expression for a van der Waals gas (vdW). The free energy equals:

$$\begin{aligned} F_{\text{gas}} &= k_B T \ln N'! \\ &- N' k_B T \ln \left(\frac{P_0(nV_p(\delta) - bN')}{k_B T} \right) \\ &- a \frac{N'^2}{nV_p(\delta)} + N' \mu_0(T), \end{aligned} \quad (7)$$

where the pore volume $V_p(\delta)$ is an estimate for the available space where the gas molecules behave as a

free gas. The free energy is an analytic expression of the temperature. However the pore volume also depends upon the temperature. Its value will be determined with the aid of an MC simulation.

The interaction free energy can be obtained from an ensemble average. For N host atoms and N' guest atoms the ensemble average equals:

$$\begin{aligned} F_{\text{int}} &= \langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}} \rangle, \\ &= \frac{\int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{r}^{N'} \Delta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^{N'}) e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^{N'})}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}}. \end{aligned} \quad (8)$$

The adsorption energy and its temperature dependence can be obtained from an MC simulation.

E. Legendre transform

The natural ensemble to describe a guest-host system is the osmotic ensemble or constant $n\mu$ PT-ensemble, where the thermodynamic controlled variables are the chemical potential of the guest μ , the number of host u.c. n , the external pressure P and the temperature T . In order to indicate the favourable state of the system in the osmotic ensemble, a Legendre transformation of the free energy in the nN' VT-ensemble to the thermodynamic potential in the osmotic ensemble is necessary:

$$X = \min_{N', \delta} [F_{\text{host}} + F_{\text{gas}} + F_{\text{int}} - N'\mu + PnV(\delta)].$$

III. METHODOLOGY

A. Insertion Monte Carlo algorithm

In the previous section the pore volume and adsorption energy were introduced. To model these thermodynamic variables the insertion or Widom algorithm is of particular importance. Algorithm 2 summarizes the insertion algorithm in its most rudimental form, for N host atoms and the addition of one guest atom.

Algorithm 2 i^{th} MC step Widom algorithm

- 1: **Add extra atom:** $\mathbf{r}_i^{N+1} \leftarrow \mathbf{r}_i^N$
 - 2: **Determine:** $e^{-\beta \Delta \mathcal{U}_i} = e^{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_i^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)]}$
 - 3: **Remove extra atom:** $\mathbf{r}_i^N \leftarrow \mathbf{r}_i^{N+1}$
-

The pore volume is defined in section II-D. In order to determine the available space for the guest molecules the Rosenbluth factor \mathcal{R} is used, which is defined as:

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{1}{N_{MC}} \sum_i^{N_{MC}} e^{-\beta \Delta \mathcal{U}_i}, \\ V_p &= V \mathcal{R}. \end{aligned} \quad (9)$$

For a small molecule like helium (He), the Rosenbluth contributions amount to one for attractive interaction, and to zero for repulsive interaction. For larger molecules with stronger attractive interactions, the Rosenbluth contributions for attractive interactions are manually set to one.

The total adsorption energy for N' guest atoms can be determined by an ensemble average in the nN' VT-ensemble (see Eq. 8). However, under the assumption of a mean field and for rigid host structures, the equation simplifies. The integration runs only over the phase space of one guest atom, which allows to use an insertion algorithm. By sampling the insertion position of guest molecule uniformly, and using the weight factor $e^{-\beta \Delta \mathcal{U}}$ for each insertion, the expression yields:

$$\langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle = \frac{\sum_i \Delta \mathcal{U}_i e^{-\beta \Delta \mathcal{U}_i}}{\sum_i e^{-\beta \Delta \mathcal{U}_i}}, \quad (10)$$

where $\langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle$ equals the adsorption energy felt by one guest atom. The mean field approach gives rise to a interaction free energy:

$$F_{\text{int}} = N' \langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle.$$

B. Force fields

A classical force field (FF) is used to mimic the quantum mechanical interaction between atoms in a molecular system, yielding an empirical relation between the atomic positions and their potential energy. In order to obtain an empirical expression for the potential energy, force field parameters are fit to ab initio calculations. In the case of the guest-host interactions only the non-bonding interactions are of importance, i.e. the vdW interactions and the Coulombic interaction:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{vdW}}^{\text{LJ}} &= 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \\ \mathcal{U}_{\text{Coulomb}} &= \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}. \end{aligned} \quad (11)$$

with r_{ij} the atom distance for atom i and atom j . $\{\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}\}$ are the force field parameters of the Lennard-Jones (LJ) force field and $\{q_i\}$ are the atomic charges allocated to the atoms in the Coulombic force field.

C. Yaff

To simulate the behaviour of the guest-host systems *yaff* is used. *Yaff* is a Python module to perform molecular simulations with a force field. It is developed at the Center for Molecular Modelling and up to now mainly found its application in MD runs or statistical calculations [6]. To perform the guest-host simulations, an MC algorithm has to be implemented and validated in *yaff*.

IV. RESULTS

A. Validation result

To validate the MC implementation, a pressure simulation is performed, whereby the ideal gas pressure P_{id} and vdW pressure P_{vdW} are compared to the pressure obtained from an MC simulation. The reference pressures follow from their corresponding equation of state. One finds for N molecules in a volume V :

$$\begin{aligned} P_{\text{id}} &= \frac{Nk_B T}{V}, \\ P_{\text{vdW}} &= \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}, \end{aligned}$$

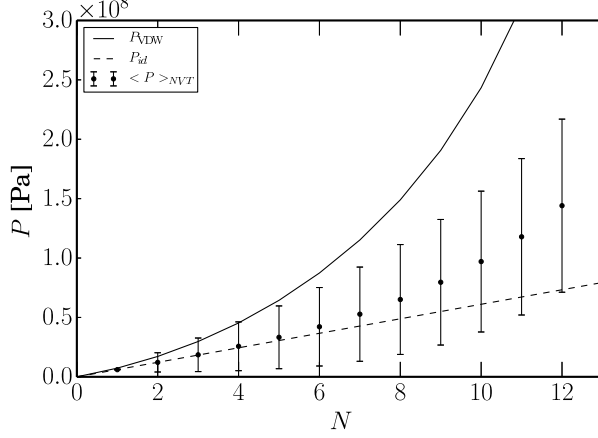


Fig. 2: Validation of the MC implementation by simulating the pressure for CO₂.

with $\{a, b\}$ the vdW parameters, representing the interaction and the molecular size [11].

If one considers a gas system in an NVT-ensemble. The pressure follows from the ensemble average of the trace of the virial $\text{Tr}(\bar{v})$ [9]:

$$\langle P \rangle_{NVT} = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{\langle \text{Tr}(\bar{v}) \rangle_{NVT}}{3V}, \quad (12)$$

Fig. 2 shows the pressure for CO₂ gas in a unit cell of 10^3 \AA^3 and at a temperature of 500 K for an increasing number of atoms. CO₂ was described with a Lennard-Jones potential taken from Ref. [10]. The ideal gas pressure is an underestimation, due to the lack of interactions. Inconsistencies between $\langle P \rangle_{NVT}$ and P_{vdW} are due to the discrepancy of the used parameters $\{a, b\}$ and $\{\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}\}$.

B. Guest-host simulation for MIL-53

In order to simulate MIL-53(A1), the force field developed at the Center for Molecular Modelling by Vanduyfhuys et al. is used [12]. The force field was also extended for MIL-53(Cr). To validate the force field several structures were optimized to their minimum energy geometry.

As was described in the insertion algorithm, the main interest goes to the interaction energy $\Delta\mathcal{U}$ for each of these optimized structures. The long-range interactions between the guest and host atoms are modelled with a Lennard Jones potential, using adapted MM3 parameters. The MM3 force field itself does not behave physically in the limit of $r_{ij} \rightarrow 0$ [13].

Fig. 3 shows the pore volume obtained from simulations for helium insertions at a temperature of 200 and 700 K. One notices that with increasing angle δ , the pore volume for the He atoms declines. The pore volume behaves sinusoidal as a function of δ , with an amplitude that depends linearly on the temperature:

$$\begin{aligned} V_p(\delta) &= A(T) \cos B \delta, \\ A(T) &= \alpha T + \beta. \end{aligned} \quad (13)$$

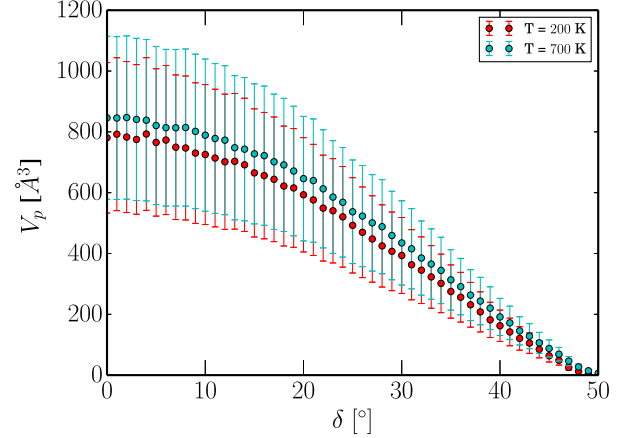


Fig. 3: Pore volume for He insertions as function of the angle δ in MIL-53(A1).

Fig. 4 shows the adsorption-energy of CO₂ insertions at a temperature of 200 and 700 K. The adsorption energy curve has a particular shape. For small angles δ , i.e. near the large pore structure, the adsorption energy is constant; for larger angles δ , i.e. near the narrow pore, the guest molecule feels a higher attractive force. Fig. 5 shows how the favourable interactions increase when the framework folds together. However, the preference for the narrow pore region diminishes as the temperature increases. A critical temperature T_{cr} is defined where no adsorption energy difference between the narrow pore and large pore is present. The following fit is hence proposed:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{U}(T \leq T_{\text{cr}}) &= c_6(T) \tan^6 \delta + c_5(T) \tan^5 \delta \\ &\quad + c_4(T) \tan^4 \delta + c_3(T) \tan^3 \delta \\ &\quad + c_2(T) \tan^2 \delta + c_1(T) \tan \delta \\ &\quad + c_0(T), \\ \Delta\mathcal{U}(T > T_{\text{cr}}) &= c'_6 \tan^6 \delta + c'_5 \tan^5 \delta \\ &\quad + c'_4 \tan^4 \delta + c'_3 \tan^3 \delta \\ &\quad + c'_2 \tan^2 \delta + c'_1 \tan \delta + c_0(T), \end{aligned}$$

where $c_i(T)$ ($i=1, \dots, 6$) are linear functions of the temperature up to the critical temperature, c'_i are constants and $c_0(T)$ behaves linearly with the temperature over the entire temperature range.

The driving force for the existence of the narrow pore shape at 300 K is the attractive adsorption energy [5]. Regarding the small temperature influence on the pore volume and the experimentally exclusively observed large pore geometry for the empty host at higher temperature [4], one could expect that the attractive adsorption energy remains the main incentive for the formation of the narrow pore structure with increasing temperature. However due to decreasing attractive adsorption energy with increasing temperature, it is led to believe that for higher temperatures the narrow pore will be less favourable. Eventually the interaction free energy will not be able to make up for the entropically favourable

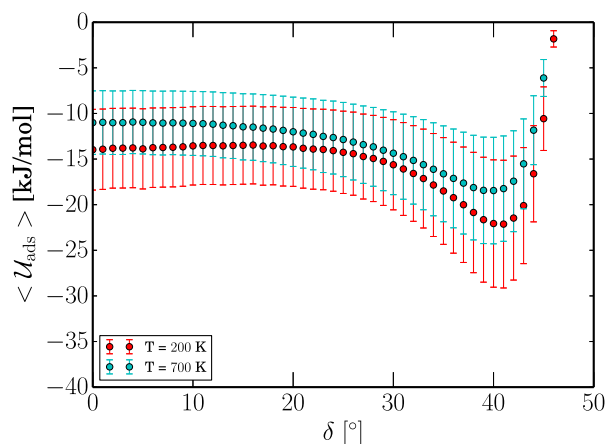


Fig. 4: Adsorption energy for CO₂ insertions in MIL-53(Cr).

large pore shape.

This qualitative prediction is also confirmed experimentally for Xe adsorption in MIL-53(Al). Boutin et al. perceived exclusively the large pore geometry for temperatures of 323 K and higher [14].

V. CONCLUSIONS AND OUTLOOK

In this work the thermodynamic model for the guest-induced structural transition is reviewed. The three contributions $\{F_{\text{host}}, F_{\text{guest}}, F_{\text{int}}\}$ are computed with simulations. The computation of F_{guest} and F_{int} was implemented in *yaff* and validated.

Next, the free energy model was extended to include the effect of temperature. A first order temperature dependence for the pore volume and for the adsorption energy were acquired in the considered temperature range. The observed temperature dependence is expected to favour the large pore geometry at higher temperatures. The decreasing adsorption energy with increasing temperature will eventually not suffice to counteract the entropically more favourable adsorption in the large pore.

In the future the proposed method to obtain F_{host} should be tested and implemented to complete the temperature dependence of the thermodynamic model.

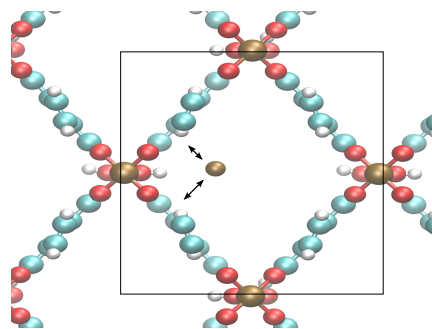


Fig. 5: When the host structures folds a higher attractive adsorption energy is present.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed at the Center for Molecular Modelling (CMM) under the supervision of ir. Louis Vanduyfhuys, dr. ir. An Ghysels and prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck. I wish to thank them for their support and guidance. I also would like to thank the other members of the CMM for their support. The computational resources and services used were provided by Ghent University (Stevin Supercomputer Infrastructure).

REFERENCES

- [1] G. Férey, “Hybrid porous solids: past, present, future.,” *Chemical Society reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, Jan. 2008.
- [2] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue, and D. Loue, “Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III) -Based Solids : MIL-53,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 124, pp. 13519–13526, 2002.
- [3] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel, “Using pressure to provoke the structural transition of metal-organic frameworks.,” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 49, no. 41, pp. 7526–9, Oct. 2010.
- [4] Y. Liu, J.-h. Her, A. Dailly, and A. J. Ramirez-cuesta, “Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, pp. 11813–11818, 2008.
- [5] A. Ghysels, L. Vanduyfhuys, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, and B. Smit, “On the Thermodynamics of Framework Breathing: A Free Energy Model for Gas Adsorption in MIL-53,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 22, pp. 11540–11554, June 2013.
- [6] T. Verstraelen, L. Vanduyfhuys, and S. Vandenbrande, “Yaff, yet another force field.” <http://molmod.ugent.be/software/>, 2013.
- [7] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087, 1953.
- [8] H. H. Rugh, “A geometric, dynamical approach to thermodynamics,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 31, no. 38, pp. 1–7, 1998.
- [9] D. Frenkel and B. Smit, “Understanding molecular simulation: from algorithms to applications,” Jan. 2002.
- [10] F. M. Mourits and F. H. A. Rummens, “A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 55, no. 2, pp. 3007–3020, 1977.
- [11] R. C. Weast, “Handbook of Chemistry and Physics (53rd Edn.),” Jan. 1972.
- [12] L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, “Ab Initio Parametrized Force Field for the Flexible Metal-Organic Framework MIL-53(Al),” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 9, pp. 3217–3231, Sept. 2012.
- [13] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, “Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 23, pp. 8551–8566, Nov. 1989.
- [14] A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F.-X. Coudert, and A. H. Fuchs, “Breathing transitions in MIL-53(Al) metal-organic framework upon xenon adsorption.,” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 48, no. 44, pp. 8314–7, Jan. 2009.

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Toelating tot bruikleen	ii
Overzicht	iii
Extended abstract	iv
Inhoudsopgave	ix
Afkortingen en conventies	xi
1 Inleiding	1
2 Situering en doelstelling	3
2.1 Experimentele vaststellingen	4
2.2 Moleculaire modellering van het ademend gedrag	5
2.2.1 Osmotisch ensemble	5
2.2.2 Krachtvelden	5
2.2.3 Moleculaire simulatiemethoden	5
2.3 Doelafbakening	8
3 Thermodynamische beschouwingen	9
3.1 Inleiding in de statistische fysica	9
3.1.1 Grootheden in het NVE-ensemble	9
3.1.2 Boltzmann-verdeling in het NVT-ensemble	11
3.1.3 Klassieke partitiefunctie in het NVT-ensemble	12
3.2 Ensembles en thermodynamische potentiaal	13
3.2.1 NVE-ensemble	14
3.2.2 NVT-ensemble	15
3.2.3 μ V T-ensemble	16
3.2.4 NPT-ensemble	18
3.2.5 Legendre-tranformatie	18
3.3 Monte Carlo	20
3.3.1 Noodzaak van Monte Carlo	20
3.3.2 Metropolis-algoritme	20

3.3.3	Metropolis-algoritme in het NVT-ensemble	22
3.3.4	Metropolis-algoritme in het μ VT-ensemble	23
3.4	Vrije-energieprofiel van een ademend rooster	26
3.4.1	Osmotisch ensemble	26
3.4.2	Vrije-energieopdeling in het N'NVT-ensemble	27
3.4.3	Contributies tot de vrije energie bij 300 K	29
3.4.4	Legendre-transformatie naar het osmotisch ensemble	31
3.4.5	Temperatuurafhankelijkheid van de vrije-energiebijdragen	31
4	Simulaties en resultaten	35
4.1	Validatiesimulaties op denkbeeldig testsysteem	35
4.1.1	Introductie van het denkbeeldig systeem	35
4.1.2	Ensemble-equivalentie: het μ VT- en NVT-ensemble.	36
4.1.3	Valkuilen voor een MC-simulatie a.d.h.v. het denkbeeldig systeem.	39
4.2	Validatiesimulatie op eenvoudige gassystemen	42
4.2.1	Ensemble-equivalentie voor reële gassystemen	42
4.2.2	Toestandsvergelijking voor gassystemen	43
4.3	Simulaties met MIL-53	47
4.3.1	Krachtveld	48
4.3.2	Porievolume	51
4.3.3	Adsorptie-energie	55
4.3.4	Vrije-energieverloop: kwalitatieve voorspelling	59
5	Conclusies	61
A	Interne druk van een klassiek gas	63
A.1	Eenheidscltensor	63
A.2	Afgeleide van de energie en het volume	63
A.3	Druk in het NVT-ensemble	64
B	Vrije energie uit een Moleculaire Dynamica-simulatie	66
B.1	Theorema van Rugh	66
B.2	Eenvoudige testsystemen	67
B.2.1	Harmonische oscillator	68
B.2.2	van der Waals-gas	70
C	Simulatieparameters	74
C.1	LJ-parameters	74
C.2	MM3-parameters	74
	Bibliografie	76

Afkortingen en Conventies

Lijst van afkortingen

fig.	figuur
LJ	Lennard-Jones
lp	<i>large pore</i>
MC	Monte Carlo
MD	Moleculaire Dynamica
MIL	Materialen van het Instituut van Lavoisier
MOF	metaal-organisch rooster
np	<i>narrow pore</i>
tr	transitie
vdW	van der Waals
vgl.	vergelijking
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Conventies

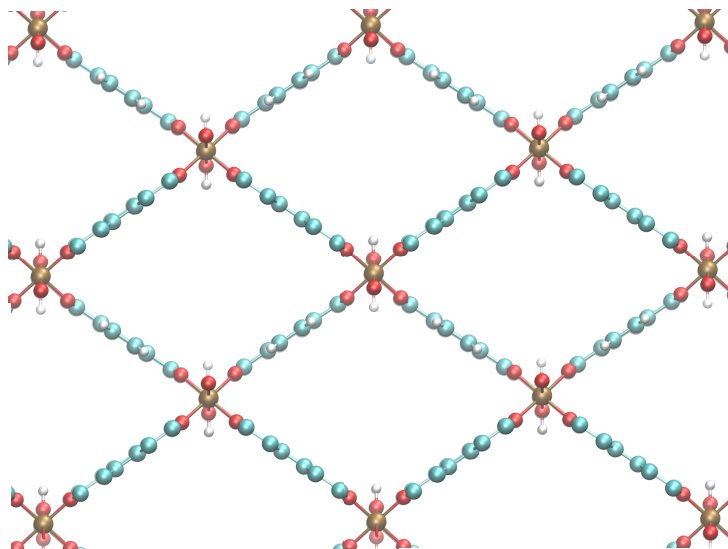
Vectoren worden steeds vet gedrukt, bv. \mathbf{q} . Om tensoren aan te duiden wordt de traditionele notatie gebruikt, bv. $\bar{\bar{A}}$.

Wanneer er ensemblagemiddelden worden beschouwd, dan geeft het subscript steeds aan welk ensemble het betreft.

1 Inleiding

De materialen onder beschouwing in dit werk zijn de metaal-organische roosters (MOFs). Deze speciale klasse materialen werd begin deze eeuw voor het eerst ontwikkeld en is een populair onderwerp voor hedendaags materiaalonderzoek. De metaal-organische materialen danken hun populariteit aan hun veelal poreuze structuur. Een poreuze materiaalstructuur is interessant voor industriële processen, denk bijvoorbeeld aan katalytische processen. De MOFs blinken uit in opslag, zuivering en scheiding van moleculen[1].

Er bestaan veel mogelijke combinaties van metalen met organische linkers die aanleiding geven tot een grote verscheidenheid aan MOFs. Een bijzondere klasse van deze metaal-organische roosters vertoont naast de poreuze structuur ook een flexibele structuur waarbij onder invloed van externe factoren het materiaal in staat is om zijn geometrie te wijzigen, zonder daarbij drastische kristalwijzigingen te ondergaan. In de literatuur staan deze structurele overgangen bekende als het ‘ademen’ van de roosters. Figuur 1.1 toont de atoomstructuur van MIL-53(Al), een gekende flexibele MOF.



Figuur 1.1: Het metaal-organisch rooster, MIL-53, vertoont een poreuze structuur en ondergaat structuurveranderingen onder invloed van onder meer gasadsorptie [2].

Moleculaire dynamica-simulaties (MD) [3] zijn de computationele methoden bij uitstek om het gedrag van flexibele rooster te simuleren, aangezien een MD-simulatie in combinatie met een krachtveld een eenvoudige voorspelling voor een lage computationele kost toelaat.

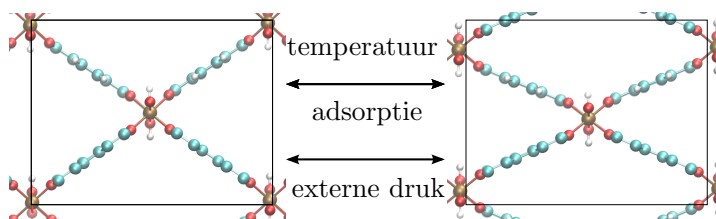
Eén van de externe factoren waaronder een MOF zal ademen is adsorptie van kleinere mo-

leculen. Zo zal MIL-53 ademen onder invloed van H-atomen, Xe-atomen, H₂O-moleculen en CH₄-moleculen [4][5][6]. De adsorptie van een molecule vormt echter een probleem in een MD-simulatie, dit vereist een stap waarin een molecule verschijnt. Om deze speciale stappen te modelleren is een Monte Carlo-simulatie (MC) de uitgewezen methode [7][8].

De doelstelling van deze thesis is te onderzoeken hoe de temperatuur invloed heeft op het ademend gedrag van de MIL-53 en bij uitbreiding andere MOFs, waarvoor er gebruik gemaakt wordt van moleculaire simulaties en in het bijzonder MC-simulaties.

2 Situering en doelstelling

De focus van dit hoofdstuk ligt bij MIL-53 (Materialen van het Instituut van Lavoisier), dit materiaal werd voor de eerste maal gesynthetiseerd door Serre et al. in 2002 [9]. MIL-53 is één van de meest onderzochte MOFs. Het bestaat uit een anorganische $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ -groep (M staat voor een metaal, veelal aluminium of chromium) verbonden via organische linkers. Wat deze MOF zo een bijzonder onderwerp van studie maakt is zijn flexibiliteit. Het heeft twee gekende stabiele configuraties, die bekend staan als de *narrow pore* en *large pore*, die in elkaar overgaan. Deze overgang heet ‘ademen’ en grijpt plaats onder invloed van externe druk, temperatuur en adsorptie [9][11][10]. Voor elk van de drie externe invloedsfactoren is er een hysteresiseffect aanwezig tussen de overgang van *narrow pore* naar de *large pore*-structuur. In werkelijkheid zal ademen veelal plaatsvinden als gevolg van een combinatie van verschillende externe invloeden.



Figuur 2.1: Het metaal-organisch rooster onder studie, MIL-53, vertoont een flexibele, poreuze structuur en ‘ademt’ onder invloed van (i) temperatuur, (ii) adsorptie en (iii) externe druk, MIL-53 ondergaat daarbij een overgang van de *narrow pore*-structuur naar *large pore*-structuur.

In de literatuur is er al uitgebreid gerapporteerd over onderzoek naar het modelleren van de MIL-53-structuur en de bijhorende moleculaire simulaties. Er vallen vier grote lijnen te ontdekken in de gebruikte simulatiemethoden (i) de statische thermodynamische methode, (ii) directe sampling in het osmotisch ensemble, (iii) eenheidsceloptimalisatie en (iv) dynamische thermodynamische methode.

2.1 Experimentele vaststellingen

Bij de ontwikkeling van MIL-53 werden door Serre et al. reeds bij verschillende stabiele structuren het volume van een eenheidscel bepaald op basis van een XRD-meting. Voor de *narrow pore* MIL-53(Cr)-structuur werd experimenteel een eenheidscelvolume van 1072 \AA^3 bepaald, voor de *large pore*-structuur bepaalde men een volume van 1486 \AA^3 . Gelijkaardige vaststellingen werden gedaan voor MIL-53(Al), waarbij een eenheidscelvolume van 864 \AA^3 werd opgemeten voor de *narrow pore*-structuur en een eenheidscelvolume van 1419 \AA^3 voor de *large pore*-structuur [5].

Tabel 2.1: Overzicht van de experimentele eenheidscelvolumes [5][9]

	$V_{lp} [\text{\AA}^3]$	$V_{np} [\text{\AA}^3]$
MIL-53(Cr)	1486	1072
MIL-53(Al)	1419	864

De eenheidscel voor MIL-53(Al) is dus steeds kleiner dan deze van MIL-53(Cr). Zoals reeds in de inleiding werd besproken vindt een transitie plaats tussen beide structuren onder invloed van drie factoren: externe druk, temperatuur en adsorptie.

Beurroies stelde met behulp van Hg-intrusies vast hoe een externe druk invloed heeft op de structuur. Omwille van oppervlaktetenspanning zal kwik (Hg) de porie van MIL-53 niet binnendringen en is er dus uitsluitend sprake van externe druk. Hg-posometrie is een vaak gebruikte techniek om poriën te onderzoeken.

Lui et al. maakten gebruik van een vacuüm om een MOF onder verschillende temperaturen te onderzoeken. Daarbij werd vastgesteld hoe bij hoge temperatuur MIL-53 de *large pore*-structuur bezit en bij lage temperatuur de *narrow pore*-structuur. Net zoals bij de andere twee factoren vertoont de expansie onder invloed van de temperatuur een hysteresiseffect. Nadien werd er door Boutin et al. het ademend gedrag van MIL-53(Al) onder invloed van Xe-adsorptie en temperatuurveranderingen vastgesteld [5]. Daarbij werd een fasediagram voor de MIL-53-structuur opgesteld als functie van de temperatuur enerzijds en als functie van de Xe-gasdruk anderzijds. Daarbij treedt er een kritische temperatuur op in het fasediagram. Voor een temperatuur hoger dan de kritische temperatuur vertoont MIL-53(Al) uitsluitend de *large pore*-structuur, onafhankelijk van de Xe-druk.

Voor de invloed van geadsorbeerde moleculen werden verschillende experimenten uitgevoerd. Er werd vastgesteld dat MIL-53(Cr) ademt onder invloed van H, H₂O en CO₂ [4][6]. In het vervolg van de thesis gaat onze interesse uit naar CO₂-adsorptie, daarbij zijn de vaststellingen door Serre et al. [12] interessant. Serre et al. stelden onder meer experimenteel vast dat MIL-53(Cr) tot 8 CO₂-moleculen per eenheidscel kan adsorberen voor de *large pore*-configuratie en slechts 2 tot 3 CO₂-moleculen voor de *narrow pore*-structuur.

2.2 Moleculaire modellering van het ademend gedrag

2.2.1 Osmotisch ensemble

Het natuurlijke ensemble om een poreus materiaal te beschrijven met een geadsorbeerd gas is het osmotische ensemble of het constante $\mu_{\text{gas}}n\bar{\sigma}T$ -ensemble. De thermodynamische parameters die onder controle staan in dit ensemble zijn de chemische potentiaal van het gas, μ_{gas} , de hoeveelheid MOF, n , de externe druk, $\bar{\sigma}$ en de temperatuur, T . Zoals reeds aangegeven ademt MIL-53 onder invloed van het geadsorbeerde gas, de externe druk en de temperatuur. In het osmotische ensemble bepaalt de chemische potentiaal μ_{gas} de hoeveelheid geadsorbeerd gas en de stress-tensor $\bar{\sigma}$ is een veralgemening van de isotrope externe druk.

2.2.2 Krachtvelden

Ab initio berekeningen geven de meest exacte informatie over de krachten werkzaam op atomaire schaal. Echter, voor complexe structuren zoals MIL-53 vergt een ab initio berekening enorme rekenkracht. In een computersimulatie wordt de bewegende structuur van MIL-53 gesimuleerd. Deze lange simulaties zijn amper uitvoerbaar via DFT-berekeningen. Om aan dit probleem tegemoet te komen zijn er krachtvelden ontwikkeld. Een krachtveld beschrijft het potentiële-energieoppervlak van de MOF via een klassieke uitdrukking voor de interacties. In dit werk worden er twee krachtvelden voor MIL-53 beschouwd: het krachtveld ontwikkeld door Salles et al. en het krachtveld ontwikkeld door Vanduyfhuys et al. [13] [14].

2.2.3 Moleculaire simulatiemethoden

Statische thermodynamische methode

De eerste methode is ontwikkeld door Coudert et al. [15], in eerste instantie voor de modellering van het ademend gedrag onder invloed van gasadsorptie. Startend van een constant $\mu_{\text{gas}}nPT$ -ensemble (i.e. het osmotisch ensemble) wordt een uitdrukking voor de totale vrije enthalpie van de MOF-structuur en het geadsorbeerde gas bepaald. Vervolgens worden er twee vaste structuren voor de MOF beschouwd, namelijk de *narrow pore*- en *large pore*-structuur. Uit een vergelijking van de totale vrije enthalpie voor beide structuren kan men de stabielste structuur bepalen en dit voor de verschillende gasdrukken (dit correspondeert met chemische potentiaal van het gas). Om de vrije enthalpie van de MOF te bepalen in een gegeven structuur maken Coudert et al. gebruik van de experimentele adsorptiecurve.

Neimark et al. hebben vervolgens het bestaande model uitgebreid door er een drukterm aan toe te voegen [16]. De drukterm stelt hen in staat om de drukafhankelijkheid van het ademen onder invloed van gasadsorptie te onderzoeken. Boutin et al. hebben gebruik gemaakt van de techniek van Coudert et al. om de temperatuurafhankelijkheid van het ademen onder invloed van Xe-gasadsorptie te onderzoeken, en gevalideerd met experimentele data [5].

Een gelijkaardige methode als die van Coudert et al. bestaat erin om de vrije enthalpie van de MOF te bepalen op basis van een Monte Carlo-methode in een groot-kanonisch ensemble [17]. Net zoals bij Coudert et al. wordt er vervolgens een vergelijking gemaakt van de vrije enthalpie voor een MOF met een *narrow pore*- en een *large pore*-structuur.

Deze simulatiemethoden maken het mogelijk om succesvol de aanwezigheid van een overgang te voorspellen. Als gevolg van de vaste MOF-structuren is men echter niet in staat om het hysteresiseffect te voorspellen.

Osmotisch ensemble samplen

De tweede simulatiemethode bestaat erin om het ademende gedrag van MIL-53 te onderzoeken op basis van een MD-simulatie. In eerste instantie hebben Salles et. al. een krachtveld ontwikkeld voor MIL-53 [13]. Het ontwikkelde krachtveld werd gevalideerd door de structuur van de lege MOF te onderzoeken als functie van de temperatuur, bij een vaste druk, zonder aanwezigheid van een gas, met behulp van een MD-simulatie en de Nosé-Hoover-thermostaat. Vervolgens maakten Salles et al. gebruik van het krachtveld om de structuur van MIL-53 als functie van het aantal geadsorbeerde gasatomen te onderzoeken, opnieuw via een MD-simulatie. Om een vergelijking te maken met experimentele waarnemingen kan in een simulatie van een MOF en een geadsorbeerd gas echter het aantal gasmoleculen niet als een controleparameter worden beschouwd. Enkel de chemische potentiaal (zie het osmotisch ensemble) kan opgelegd worden, er moet dus in het osmotisch ensemble gesimuleerd worden en niet in het NPT-ensemble.

De combinatie van een Moleculaire Dynamica-simulatie en een Monte Carlo-simulatie maakt het mogelijk om direct te *samplen* in het osmotisch ensemble. In de MD-simulatie wordt het potentiële-energieoppervlak van de MOF-structuur *gesampled*, in de MC-simulatie wordt het potentiële-energieoppervlak van het geadsorbeerd gas, in een groot-kanonisch ensemble *gesampled*. Deze hybride MD/MC werd de eerste maal beschreven door Ghoufi en Maurin die hiervoor een ‘flexibel’ krachtveld ontwikkelden [18]. Naast het simuleren van het ademend effect onder invloed van gasadsorptie werd deze methode door Ghoufi gebruikt om ademen onder invloed van externe druk en temperatuur te simuleren [19]. Via deze methode is men erin geslaagd om de adsorptiecurve voor CO₂ in MIL-53(Cr) te voorspellen. Bovendien kon de structuur van de MOF accuraat voorspeld worden bij variërende temperatuur en externe druk, alsook het hysteresiseffect dat optreedt bij de overgang.

Eenheidsceloptimalisatie

Een derde simulatiemethode bestaat erin om via een *eigenmode-following* techniek de optimalisatie van de eenheidscel van periodieke structuren door te voeren bij 0 K. Deze techniek werd ontwikkeld door Dubbeldam et al. en getest voor MIL-53 gevuld met watermoleculen [20]. De optimalisatiemethode maakt gebruik van het krachtveld ontwikkeld door Salles et al. en is net zoals bij Salles et al. gelimiteerd door een vast aantal geadsorbeerde moleculen.

Yot et al. gebruikten ook de eenheidsceloptimalisatietechniek voor het voorspellen van het ademend gedrag van MIL-47(V) onder invloed van externe druk [21].

Dynamische thermodynamische methode

Moleculaire simulatiemethoden die de vrije-energiecurve als functie van de MOF-flexibiliteit trachten te bepalen winnen de laatste jaren aan populariteit. Binnen deze klasse zijn er drie verschillende methoden. In tegenstelling tot de statische thermodynamische methoden worden niet twee vaste MOF-structuren beschouwd, maar eerder een continu verloop aan MOF-structuren

om tot een correctere voorspelling te komen van het MOF-gedrag.

De eerste methode tracht het vrije-energieverloop via een Wang-Landau Monte Carlo-simulatie te bepalen voor een vaste gasdruk en een variërend MOF-volume [22]. Hierbij stelt men voorop dat de vrije-energiecurve een biparabolisch verloop kent waarvoor de relatieve diepte van beide potentiaalputten afhankelijk is van de gasdruk. Omwille van de opgelegde energiebarrière tussen beide putten zal het hysteresiseffect niet goed beschreven worden.

Een tweede methode simuleert de interactie tussen een gas en een MOF, waarbij de MOF wordt gemodelleerd als twee vaste (maar ten opzichte van elkaar beweegbare) structuren (*jungle gyms*) waarvan de onderlinge afstand een maat vormt voor de MOF-structuur. De interactie tussen het gas en de *jungle gyms* wordt gemodelleerd via een Lennard-Jones potentiaal. Vervolgens wordt uit een groot-kanonische MC-simulatie en een thermodynamische integratie een vrije-energieverloop opgeteld voor de *jungle gym* afstand met een aantal geadsorbeerde gasatomen, of dus een vrije-energieverloop voor de MOF-structuur en het aantal geadsorbeerde gasatomen. Via deze methode zijn Sugiyama et al. erin geslaagd om naast de twee gekende stabiele configuraties voor MIL-53 een derde stabiele MOF-configuratie vast te stellen [23]. De derde stabiele structuur is de zogehete *closed pore*-structuur, waarbij MIL-53 volledig dicht gaat naar een structuur kleiner dan de *narrow pore*-structuur.

De laatste simulatiemethode tracht de vrije energie op te delen in drie verschillende bijdragen; een bijdrage voor de MOF, een bijdrage voor het geadsorbeerd gas en een bijdrage voor de interactie:

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{MOF}} + F_{\text{gas}} + F_{\text{int}}.$$

Deze methode werd voorgesteld door Ghysels et al. en werd aangewend om fase-diagramma te maken voor de MOF-structuur als functie van de gasdruk en een externe druk [24]. Hiermee werd met andere woorden het ademend effect onderzocht onder invloed van gasadsorptie en externe druk. Deze methode laat toe accuraat te voorspellen in welke structuur de MOF zich bevindt. Bovendien laat het toe het hysteresiseffect aan te tonen aan de hand van een vrije energiebarrière.

2.3 Doelafbakening

	Externe druk	Gasadsorptie	Temperatuur
Statisch thermodynamica	Neimark	Coudert	Boutin
Osmotisch ensemble samplen	Ghoufi		
Eenheidscel optimalisatie		Dubbeldam	Yot
Dynamische thermodynamica	Ghysels	DOEL	

Figuur 2.2: Overzicht van de bestaande moleculaire simulatietechnieken voor MIL-53, de corresponderende auteurs van de publicaties die de technieken voorstelden en een afbakening van het doel van deze thesis.

Figuur 2.2 biedt een (niet-extensief) overzicht van het gepubliceerde werk rond de simulatiemethoden rond MIL-53. Er wordt een opdeling gemaakt volgens de bestaande methoden en welke externe invloed er in de desbetreffende paper wordt onderzocht. In wat volgt wordt er dieper ingegaan op de methode ontwikkeld door Ghysels et al. aan het Centrum voor Moleculaire Modelling (CMM) aan de universiteit van Gent. Deze methode, die een opsplitsing maakt van de vrije energie als functie van de verschillende MOF-configuraties, liet tot op heden toe een fase-diagram voor de MOF-structuur als functie van externe druk en geadsorbeerd gas op te stellen. In deze thesis wordt getracht om het bestaande model, ontwikkeld aan het CMM, verder uit te diepen. Er dient een voorstel gedaan te worden om tot een volledig model te komen voor het gast-geïnduceerde gedrag van flexibele materialen. In dit model dient een derde dimensie, de temperatuur, aan het bestaande model te worden toegevoegd. Daarbij dienen de thermodynamische grootheden bepaald te worden op basis van computationele simulaties om het gedrag van materialen te voorspellen en specifiek MC-simulaties voor de gast-MOF-interactie te simuleren. Om deze simulaties uit te voeren wordt er gebruik gemaakt van *yaff* [25]. *Yaff* werd ontwikkeld aan het Centrum voor Moleculaire Modelling, het is een *software tool* waarmee ondermeer simulaties op MOFs kunnen worden uitgevoerd.

Samenvattend kan het doel van deze thesis worden opgesplitst als:

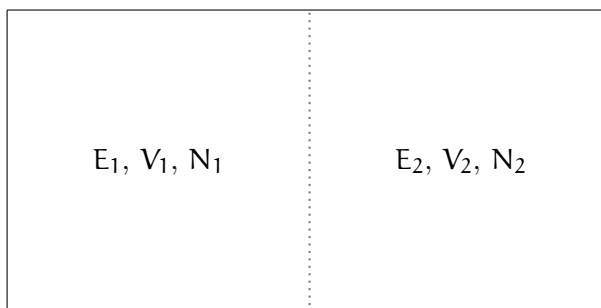
1. De theoretische afleiding van de vrije-energieopdeling zoals voorgesteld door Ghysels et al. doorvoeren (hoofdstuk 3)
2. Een Monte Carlo-algoritme toevoegen aan *yaff* en dit valideren (hoofdstuk 3-4).
3. De temperatuurafhankelijkheid van het ademend gedrag MIL-53 onder invloed van gasadsorptie onderzoeken (hoofdstuk 4).

3 Thermodynamische beschouwingen

3.1 Inleiding in de statistische fysica

De statistische fysica heeft als doel op basis van de microscopisch beschrijving van een ‘systeem’ het macroscopisch gedrag van dit ‘systeem’ te voorspellen. Een systeem is een breed fysisch begrip dat refereert naar een situatie die door een hamiltoniaan kan beschreven worden. Wanneer er rekening wordt gehouden met de atomaire of moleculaire structuur van de materie in macroscopische systemen, dan is het aantal vrijheidsgraden van de orde van het getal van Avogadro, 10^{23} per mol. De meest exacte beschrijving van een systeem is kwantummechanisch. Op basis van statistiek blijkt het mogelijk exacte uitspraken te doen over de macroscopische grootheden van het systeem.

3.1.1 Grootheden in het NVE-ensemble



$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$$

Figuur 3.1: Abstracte voorstelling van een eenvoudig geïsoleerd systeem samengesteld uit twee zwak interagerende deelsystemen. De stippellijn wijst op vrije uitwisseling van energie tussen beide deelsystemen. Er is geen overgang van deeltjes noch van beschikbare volume tussen de deelsystemen. Voor het globale systeem zijn het volume, het aantal deeltjes en de energie constant.

Beschouw het kwantummechanisch systeem, zoals voorgesteld in figuur 3.1, waar twee zwak interagerende deelsystemen worden samengevoegd. Voor beide deelsystemen is het aantal deeltjes N in een volume V constant. De energie van beide deelsystemen is omwille van hun onderlinge interactie niet constant, er zijn dus verschillende microtoestanden die aanleiding geven tot verschillende energiewaarden E van de deelsystemen. Deze verschillende energieën geven aanleiding tot een macroscopisch verschillende waarneming en men spreekt dus over verschillende

macrotoestanden. Men stelt $\Omega(E)$ voor als het aantal microscopische configuraties die eenzelfde energie of eenzelfde macrotoestand opleveren. Het basisaxioma voor de statistische fysica legt op dat de kans om een systeem met N deeltjes, een volume V en energie E te treffen in één van de $\Omega(E)$ verschillende microtoestanden dezelfde is.

Deze eenvoudige voorstelling van een systeem stelt ons in eerste instantie in staat om een definitie van de temperatuur in statistische fysica af te leiden. Worden er twee zulke systemen samengevoegd tot een groot geïsoleerd systeem, met een zwakke interactie tussen beide deelsystemen, dan wordt de totale energie de som van de energie van beide deelsystemen; $E = E_1 + E_2$. De totale energie is constant omwille van de isolatie van het systeem. Het aantal microtoestanden die deze energie kunnen realiseren is echter het product van het aantal microtoestanden van deelsysteem 1 en deelsysteem 2; $\Omega(E) = \Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$, hetgeen ook als een som kan geschreven worden door het natuurlijk logaritme te beschouwen; $\ln(\Omega) = \ln(\Omega_1) + \ln(\Omega_2)$. Wil men vervolgens nagaan wat de meest waarschijnlijke energie is voor het eerste deelsysteem dan bepaalt men die energiewaarde die met de meeste microtoestanden correspondeert voor het volledige systeem:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E_2)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0, \quad (3.1)$$

waarbij uiteraard verondersteld wordt dat de totale energie, het totaal aantal deeltjes en het totale volume dezelfde blijven. Schrijft men de energie en het aantal microtoestanden als een som dan levert deze vergelijking volgende gelijkheid op:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}. \quad (3.2)$$

Introduceert men vervolgens β als $\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{N, V}$ dan treedt de meest waarschijnlijke energie voor het eerste deelsysteem op in het geval er een evenwicht is tussen beide interagerende systemen $\beta_1 = \beta_2$. Voorgaande betrekkingen leiden tot een definitie in statistische fysica voor de thermodynamische begrippen entropie en temperatuur.

De tweede hoofdwet van de thermodynamica stelt dat de entropie voor een systeem in evenwicht maximaal is. Impliciet werd reeds verondersteld dat de macrotoestand die overeenstemt met de meeste microtoestanden $\Omega(E)$ het meest waarschijnlijk is. Rekening houdend met de extensiviteit legt de tweede hoofdwet van de thermodynamica een relatie tussen de entropie, S en het aantal microtoestanden $\ln(\Omega)$:

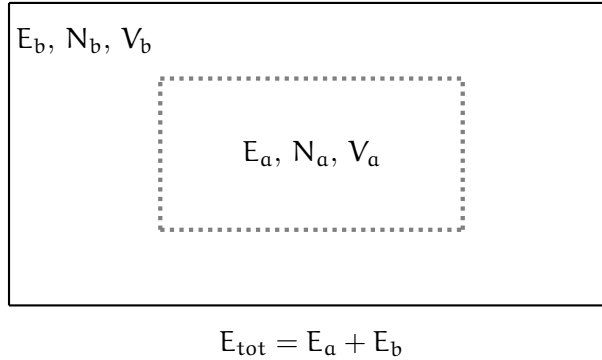
$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3.3)$$

met k_B de Boltzmann-constante die werd toegevoegd omwille van historische redenen.

Betrekking (3.2) drukt een evenwicht tussen beide deelsystemen uit en wordt in de thermodynamica vastgelegd door een thermisch evenwicht $T_1 = T_2$. Er geldt:

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.4)$$

3.1.2 Boltzmann-verdeling in het NVT-ensemble



Figuur 3.2: Een abstracte voorstelling van een eenvoudig geïsoleerd systeem samengesteld uit twee zwak interagerende deelsystemen, waarbij het tweede deelsysteem (b) voldoende groot is om een constante temperatuur op te leggen aan het eerste deelsysteem (a).

Zoals in de vorige paragraaf reeds werd gebruikt, vormt het aantal microtoestanden een maat voor de waarschijnlijkheid dat een geïsoleerd systeem zich in een bepaalde macrotoestand bevindt. Voor een eenvoudig geïsoleerd systeem bestaande uit twee deelsystemen bleek het mogelijk een definitie voor de entropie en temperatuur te bekommen. In deze paragraaf worden er opnieuw twee deelsystemen beschouwd, waarbij één deelsysteem veel groter is dan het andere, i.e. het warmtebad dat een temperatuur oplegt aan het andere deelsysteem. Het systeem in het warmtebad bevindt zich dan in een NVT-ensemble.

De totale energie van het systeem is de som van de energie van beide deelsystemen: $E_{\text{tot}} = E_a + E_b$. Opnieuw geldt er dat het aantal corresponderende microtoestanden gegeven wordt door: $\Omega = \Omega_a \cdot \Omega_b$. Aangezien het totale systeem geïsoleerd is, geldt er dat de energie steeds kan geschreven worden als $E_b = E_{\text{tot}} - E_a$. De kans om het systeem in de bepaalde microtoestand met energie E_a en het warmtebad in een microtoestand met energie E_b te treffen is dan de fractie van de microtoestanden corresponderend met deze energie, $\Omega_b(E_{\text{tot}} - E_a)$, tot de som over alle mogelijke microtoestanden $\sum_{a'} \Omega_b(E_{\text{tot}} - E_{a'})$:

$$p = \frac{\Omega_b(E_{\text{tot}} - E_a)}{\sum_{a'} \Omega_b(E_{\text{tot}} - E_{a'})}. \quad (3.5)$$

Vervolgens wordt er een (snel convergerende) Taylor-expansie doorgevoerd voor $\ln \Omega_b$ in de omgeving van $E_a = 0$ (dit laat zich fysisch interpreteren als het deelsysteem dat veel kleiner is dan het totale systeem).

$$\ln \Omega_b(E_{\text{tot}} - E_a) = \ln \Omega_b(E_{\text{tot}}) - E_a \frac{\partial \ln \Omega_b(E_{\text{tot}})}{\partial E_{\text{tot}}} + \mathcal{O}(E_a^2).$$

Deze formule wordt vervolgens herschreven met de uitdrukking voor β (zie vgl. 3.4) tot de beoogde Boltzmann-statistiek:

$$p = \frac{\exp(-\beta E_a)}{\sum_{a'} \exp(-\beta E_{a'})} = \frac{\exp(-\beta E_a)}{Q(N, V, T)}, \quad (3.6)$$

waarbij $Q(N, V, T) \equiv \sum_{a'} \exp(-\beta E_{a'})$ de partitiefunctie van het deelsysteem voorstelt. Dit ensemble vormt de theoretische benadering van een experiment met constante temperatuur,

constant volume en een constant aantal deeltjes. De partitiefunctie laat toe de verwachtingswaarde van algemene observabele te bepalen zoals de energie van het systeem $\langle E \rangle_{NVT}$, alsook de thermodynamische potentiaal X :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{NVT} &= \frac{\sum_a A_a \exp(-\beta E_a)}{Q(N, V, T)}, \\ \langle E \rangle_{NVT} &= -\frac{\partial \ln(Q(N, V, T))}{\partial \beta}, \\ X &= -k_B T \ln Q(N, V, T).\end{aligned}\tag{3.7}$$

De entropie volgt uit de Gibbs-uitdrukking voor de entropie op basis van de kansverdeling van de microtoestanden (zie vgl. 3.6):

$$S = -k_B \sum_a p_a \ln p_a.\tag{3.8}$$

Vult men de uitdrukking voor de probabiliteitsverdeling van de microtoestanden in het NVT-ensemble in, dan vindt men (zie vgl. 3.7):

$$\begin{aligned}S &= -k_B \sum_a \frac{-\beta E_a \exp(-\beta E_a)}{Q} + k_B \sum_a \ln Q \frac{\exp(-\beta E_a)}{Q}, \\ &= k_B \beta \langle E \rangle_{NVT} + k_B \ln Q, \\ X &= \langle E \rangle_{NVT} - T S.\end{aligned}\tag{3.9}$$

In het NVT-ensemble is de chemische potentiaal dus gelijk aan de Helmholtz vrije energie.

3.1.3 Klassieke partitiefunctie in het NVT-ensemble

De eenvoudige voorstelling van het systeem kan vervolgens worden uitgebreid naar een klassiek systeem waarbij de totale energie beschreven wordt door een hamiltoniaan, $\mathcal{H}(\mathbf{q}^N) = \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$, met \mathbf{q} een element uit de faseruimte, \mathbf{r} de positie en \mathbf{p} de impuls van de atomen. De partitiefunctie van het klassiek systeem is dan:

$$\begin{aligned}Q(N, V, T) &= \sum_{\mathbf{q}^N \in \text{faseruimte}} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{q}^N)), \\ &\sim \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)).\end{aligned}$$

Hierbij is de discrete som over de verschillende toestanden vervangen door een continu verloop aan mogelijke kwantumtoestanden in de faseruimte. Volgens het Heisenberg-principe van de kwantummechanica neemt één (klassieke) toestand in de faseruimte een volume h^3 in, met h de constante van Planck. De partitiefunctie laat zich dan herschrijven tot:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)),$$

waarbij de $1/N!$ enkel tevoorschijn komt in het geval er N ononderscheidbare deeltjes.

Deze algemene partitiefunctie kan verder ontwikkeld worden in het geval dat de kinetische energie van alle deeltjes de vorm $\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ aanneemt. Aangezien in dit specifieke geval deze bijdrage voor ieder

deeltje dezelfde is, geldt er:

$$\begin{aligned}
 Q(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\int d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \beta\right) \right]^N \left[\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \right], \\
 Q(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2m} \beta\right) \right]^{3N} \left[\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \right], \\
 Q(N, V, T) &= \frac{1}{N!} \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \left[\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \right], \\
 Q(N, V, T) &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left[\int d\mathbf{r}^N \exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \right], \tag{3.10}
 \end{aligned}$$

waarbij $\left[\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$ gedefinieerd wordt als de thermische de Broglie-golflengte Λ . De thermische golflengte vormt een maat voor de golflengte van een ideaal gas. Een klassieke microtoestand die deel uitmaakt van het NVT-ensemble heeft dan een probabiliteitsverdeling:

$$\mathbf{p} = \frac{\exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^N}{2m}\right)}{N! \Lambda^{3N} Q(N, V, T)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \tag{3.11}$$

Net zoals bij de kwantummechanische beschrijving van het systeem is het vervolgens mogelijk om op basis van de partitiefunctie de verwachtingswaarde van de thermodynamische observabelen te bepalen, alsook de thermodynamische potentiaal X :

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle_{NVT} &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N} Q(N, V, T)} \left[\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp\left(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)\right) \right], \\
 X &= -k_B T \ln Q(N, V, T). \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

Past men de definitie van de Gibbs-entropie (zie vgl. 3.8) toe op het klassiek systeem dan vindt men een algemene uitdrukking voor de thermodynamische potentiaal:

$$X = \langle \mathcal{H} \rangle - T S, \tag{3.13}$$

wat zich voor een klassiek systeem in het NVT-ensemble laat herschrijven tot een uitdrukking voor de Helmholtz vrije energie:

$$F = \langle \mathcal{U} \rangle_{NVT} - T S. \tag{3.14}$$

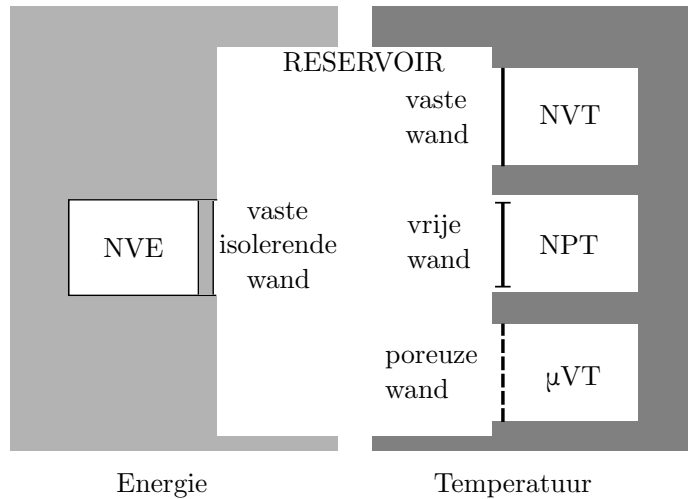
Ten slotte kan de configurationele partitiefunctie $Z(N, V, T)$ ingevoerd worden die louter afhankelijk is van de mogelijke atoomposities:

$$Q(N, V, T) = \frac{Z(N, V, T)}{\Lambda^{3N} N!}.$$

3.2 Ensembles en thermodynamische potentiaal

In de inleiding tot de statistische mechanica werd het NVE- en NVT-ensemble reeds ingevoerd. Hier wordt een algemene beschrijving gegeven van de ensembles. De ensembletheorie werd ingevoerd door Gibbs rond 1900. Een ensemble wijst op een verzameling microtoestanden die

gegenereerd zijn onder dezelfde thermodynamische parameters. Ensembles zijn vergelijkbaar met een fysisch experiment waarbij verschillende parameters onder controle zijn. Voor een experiment wordt in een evenwichtsbepaling uitgemiddeld over de tijd, in ensembletheorie wordt er uitgemiddeld over de microtoestanden behorend tot het ensemble. Als het ergodisch principe opgaat, zijn beide gemiddelden gelijk. Er worden verschillende ensembles beschouwd afhankelijk van de thermodynamische grootheden waaronder de microtoestanden worden gecreëerd. Daarbij bestaan er kanonisch toegevoegde thermodynamische parameters die niet beide tegelijkertijd gecontroleerd kunnen worden. Het is bijvoorbeeld niet mogelijk om de energie en de temperatuur van het systeem te controleren, aangezien een constante temperatuur slechts mogelijk is wanneer er energie-uitwisseling is. Een ander belangrijk kanonisch paar is het volume en de druk van het systeem. Algemeen is dit beter bekend als de Gibbs-Dunhem relatie die stelt dat het voor een 1-componentsysteem niet mogelijk is om drie intensieve variabelen onafhankelijk te controleren. Figuur 3.3 geeft een visuele representatie van de verschillende ensembles die in de volgende hoofdstukken aanbod komen.



Figuur 3.3: Representatie van de verschillende ensembles van de 1-componentsystemen die aan bod komen in de volgende hoofdstukken. Het linker deel van de figuur wijst op constante energie (geïsoleerd systeem), het rechter deel wijst op een constante temperatuur. Voor een vaste wand is het volume constant, voor een vrije wand is de druk gecontroleerd en het volume vrij en ten slotte voor een poreuze wand is het volume constant, maar is er uitwisseling van deeltjes mogelijk.

De waarschijnlijkheidsverdeling van een microtoestanden is afhankelijk van de thermodynamische parameters. Zo heeft ieder ensemble zijn eigen kansverdeling en ook zijn eigen partitiefunctie.

3.2.1 NVE-ensemble

In de eerste paragraaf wordt een kwantumsysteem in het NVE-ensemble reeds besproken, hier wordt de partitiefunctie voor een klassiek systeem in het NVE-ensemble gegeven:

$$Q(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - E). \quad (3.15)$$

De waarschijnlijkheidsverdeling van de microtoestanden wordt dan gegeven door de microkanonische Boltzmann-verdeling. Eén microtoestand refereert dan naar de situatie waarbij de N deeltjes een punt in de faseruimte $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ aannemen in het volume V . Er zijn zo Ω microtoestanden die een energie E bezitten, dit geeft aanleiding tot een kansdichtheid:

$$p(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{\delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - E)}{h^{3N} N! \Omega} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (3.16)$$

3.2.2 NVT-ensemble

Voor de eenvoud wordt de partitiefunctie in het NVT-ensemble hier herhaald:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left[\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)) \right]. \quad (3.17)$$

De kans om een microtoestand in het NVT-ensemble te treffen heeft dan een verdeling volgens de probabiliteitsdichtheid p . Eén microtoestand refereert daarbij naar een bepaalde configuratie \mathbf{r}^N van de N atomen, in het beschikbare volume V bij een temperatuur T :

$$p(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}{Z(N, V, T)} d\mathbf{r}^N, \quad (3.18)$$

hierbij wordt stilzwijgend verondersteld dat microtoestanden enkel van de atoomposities afhangen.

De thermodynamische potentiaal in het NVT-ensemble is beter bekend als de Helmholtz vrije energie:

$$X(N, V, T) = F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) = \langle \mathcal{U} \rangle_{\text{NVT}} - T S. \quad (3.19)$$

Chemische potentiaal in het NVT-ensemble

Alvorens over te gaan op de partitiefunctie van het μ VT-ensemble wordt er dieper ingegaan op de definitie van de chemische potentiaal. De chemische potentiaal wordt gedefiniëerd als:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T}. \quad (3.20)$$

met F de vrije energie van het systeem. De chemische potentiaal is een maat voor de tolerantie van het systeem t.o.v het veranderen van het aantal deeltjes aanwezig in het systeem. Onder constant volume en constante temperatuur streeft het systeem naar een minimale vrije energie. Discretiseert men de definitie van de chemische potentiaal, dan geldt er:

$$\mu = F(N + 1) - F(N), \quad (3.21)$$

Wanneer de chemische potentiaal positief is, geldt er: $F(N + 1) > F(N)$, wat resulteert in een systeem dat stabiel is bij N deeltjes dan bij $N + 1$ deeltjes. Het vraagt energie om deeltjes toe te voegen. De omgekeerde stelling is waar voor een negatieve chemische potentiaal, dan kost het energie om deeltjes weg te halen.

De chemische potentiaal kan voor een systeem in het NVT-ensemble bepaald worden uit:

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q, \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \left[\frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)) \right], \\ &= F_{\text{id}} + F_{\text{excess}}(N, V, T), \end{aligned}$$

waarbij een opsplitsing gemaakt werd tussen de idealegasbijdrage en een *excess*-bijdrage. De idealegasbijdrage is te wijten aan de kinetische energie van de deeltjes. De *excess*-bijdrage bevat dan de interacties. Op basis hiervan kan de definitie van de chemische potentiaal herschreven worden als:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -k_B T \ln \frac{Q(N+1, V, T)}{Q(N, V, T)}, \\
 &= -k_B T \ln \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} - k_B T \ln \frac{\int d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1}))}{V \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}, \\
 &= \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{excess}}.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Net zoals bij de vrije energie kan de chemische potentiaal opgesplitst worden in een bijdrage te wijten aan de kinetische energie en een bijdrage die de interacties tussen de deeltjes in rekening brengt. Het idealegasbijdrage tot de chemische potentiaal, μ_{id} , kan analytisch bepaald worden. Het interactiebijdrage, μ_{excess} , volgt uit de MC-simulatie. Deze *excess* chemische potentiaal kan fysisch geïnterpreteerd worden als chemische potentiaal met een nieuw referentieniveau, met name het ideaal gas. Zoals de chemische potentiaal werd ingevoerd in definitie (3.20) is het een maat voor de tolerantie van het systeem ten opzichte van het aantal deeltjes. De *excess* chemische potentiaal kan dan beschouwd worden als een maat voor de voorkeur van een deeltje om zich in een ideaal gas of in het systeem te bevinden. Een positieve *excess* chemische potentiaal wijst dan op een systeem dat minder tolerant is voor een extra deeltje ten opzichte van een extra deeltje in een ideaal gas, het deeltje bevindt zich dus liever in het ideaal gas, een negatieve *excess* chemische potentiaal wijst er dan op dat het extra deeltje zich liever in het systeem dan het ideaal gas bevindt. In het vervolg van dit hoofdstuk zal deze opsplitsing verder uitgewerkt worden tot een methode om via een simulatie de chemische potentiaal te bepalen.

3.2.3 μ VT-ensemble

Het systeem in het groot-kanonische ensemble of μ VT-ensemble is onderhevig aan een constante chemische potentiaal μ , een constante temperatuur T en bevindt zich in een constant volume V . De partitiefunctie is:

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]. \tag{3.23}$$

Een microtoestand in het μ VT-ensemble is dan een toestand die refereert naar het systeem met een bepaald aantal deeltjes N , met een bepaalde configuratie \mathbf{r}^N in het volume V bij temperatuur T . De waarschijnlijkheidsverdeling van de microtoestanden in het μ VT-ensemble is dan:

$$p(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[\beta\mu N] \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{Z(\mu, V, T)} d\mathbf{r}^N. \tag{3.24}$$

De thermodynamische potentiaal (zie vgl. 3.13) in het μ VT-ensemble, ook bekend als de *grand function*, is:

$$X(\mu, V, T) = -k_B T \ln Q(\mu, V, T) = \langle \mathcal{U} \rangle_{\mu VT} - T S - \mu \langle N \rangle_{\mu VT}. \tag{3.25}$$

Ensemble-equivalentie tussen het μ VT- en het NVT-ensemble

Een thermodynamisch ensemble is het nabootsen van een experimentele opstelling waarbij verschillende microtoestanden onder vaste thermodynamische grootheden worden gegenereerd, die in het experiment ook vast liggen. Wanneer het systeem nu in twee verschillende (doch consistente) experimenten wordt geplaatst, verwacht men dat het systeem zich gelijkaardig gedraagt onder de thermodynamische limiet. De thermodynamische limiet wijst op een systeem dat zeer groot wordt, i.e. de extensieve variabelen, zoals volume, aantal atomen, etc. gaan naar oneindig. De equivalentie tussen het NVT-ensemble en het μ VT-ensemble kan men aantonen aan de hand van de partitiefunctie van het groot-kanonisch ensemble (zie vgl. 3.23).

De verwachtingswaarde voor het aantal deeltjes is:

$$\begin{aligned}\langle N \rangle_{\mu VT} &= \frac{1}{Q(\mu, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N \exp(\beta \mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)], \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q(\mu, V, T)}{\partial \mu}, \\ &= V \frac{\partial P}{\partial \mu}.\end{aligned}\quad (3.26)$$

De verwachtingswaarde voor het kwadraat van het aantal atomen is:

$$\begin{aligned}\langle N^2 \rangle_{\mu VT} &= \frac{1}{Q(\mu, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N^2 \exp(\beta \mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)], \\ &= \frac{1}{\beta^2 Q(\mu, V, T)} \frac{\partial^2 Q(\mu, V, T)}{\partial \mu^2}.\end{aligned}\quad (3.27)$$

De variantie van het aantal atomen volgt uit voorgaande vergelijkingen:

$$\begin{aligned}\sigma_N^2 &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2, \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mu} \right)^2 \right], \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Q(\mu, V, T)}{\partial \mu^2}, \\ &= k_B T V \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2},\end{aligned}\quad (3.28)$$

waarbij er gebruikgemaakt wordt van het feit dat in het groot-kanonische of μ VT-ensemble geldt dat $k_B T \ln Q(\mu, V, T) = -(E - T S - \mu N) = PV$. In de uitdrukking voor de variantie vindt men de afgeleide van de verwachtingswaarde :

$$\sigma_N^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle_{NVT}}{\partial \mu}.\quad (3.29)$$

Deze laatste uitdrukking toont aan hoe de standaardafwijking schaalt met de wortel van de verwachtingswaarde, nl. $\sigma_N \sim \sqrt{\langle N \rangle}$. Bekijkt men vervolgens de relatieve afwijking van het aantal atomen dan geldt er:

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.\quad (3.30)$$

Onder beschouwing van de thermodynamische limiet geldt er dan dat de relatieve fluctuaties uitsterven als $\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0$, of nog, het aantal atomen is constant. Het μ VT-ensemble onder beschouwing van de thermodynamische limiet is dus equivalent is met het NVT-ensemble.

3.2.4 NPT-ensemble

Een systeem in het NPT-ensemble wordt gekarakteriseerd door een constant aantal deeltjes N onderhevig aan een constante druk P en constante temperatuur T . De partitiefunctie in drie dimensies is:

$$Q(N, P, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int dV \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]. \quad (3.31)$$

Een microtoestand van het systeem in het NPT-ensemble is dan een toestand met een bepaalde configuratie \mathbf{r}^N voor de N atomen in het volume V bij temperatuur T . De waarschijnlijkheidsverdeling in het NPT-ensemble voor de microtoestanden is dan gegeven door:

$$p(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta PV] \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{Z(N, P, T)} d\mathbf{r}^N. \quad (3.32)$$

De afleiding van de partitiefuncties van een systeem in het NPT-ensemble en het μVT -ensemble wordt uitgebreid besproken in het boek *‘Understanding molecular simulations: from algorithm to applications’* door Frenkel en Smit [3].

De thermodynamische potentiaal (zie vgl. 3.13) van een systeem in het NPT-ensemble, ook wel de vrije enthalpie of Gibbs vrije energie genoemd, is dan:

$$X(N, P, T) = G(N, P, T) = -k_B T \ln Q(N, P, T) = \langle \mathcal{U} \rangle_{\text{NPT}} - T S + P \langle V \rangle_{\text{NPT}}. \quad (3.33)$$

3.2.5 Legendre-transformatie

De tweede hoofdwet in de thermodynamica stelt dat de entropie streeft naar een maximale waarde ($0 \leq dS$). Een systeem in het NVT-ensemble streeft naar een minimale vrije energie ($dF \leq 0$). De connectie tussen de entropie en de vrije energie schuilt in een Legendre-transformatie. Beschouwt men een functie van x , $f_1(x)$, voldoende continu, en bestaat er een variabele y zodat er geldt:

$$y(x) = \frac{df_1(x)}{dx}.$$

Indien f_1 convex is, i.e. de tweede afgeleide is steeds positief, dan is de Legendre-getransformeerde van de functie $f_1(x)$:

$$f_2(y) = yx(y) - f_1(x(y)).$$

Samenvattend geldt er voor de Legendre-getransformeerden $\{f_1(x), f_2(y)\}$

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dx} &= y, \\ \frac{df_2}{dy} &= x, \\ f_1(x) + f_2(y) &= xy. \end{aligned}$$

Beschouwt men nu een systeem in het NVT-ensemble, zoals het systeem in het warmtebad dan geldt er (zie vgl. 3.4):

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE} &= \frac{1}{T}, \\ \frac{d\left(\frac{E}{T}\right)}{d\frac{1}{T}} &= \frac{d\left(\frac{E}{T}\right)}{d\frac{1}{T}} - \frac{dS}{d\frac{1}{T}} = E, \\ S(E) + \frac{E}{T} &= \frac{F}{T}. \end{aligned}$$

De entropie is dus de Legendre-getransformeerde van de verhouding van de vrije energie tot de temperatuur $\frac{E}{T}$. Wanneer het systeem zich in het NVE-ensemble bevindt, is alle informatie over het evenwicht bevat in de entropie, zoals aangegeven in de tweede hoofdwet van de thermodynamica. Wanneer het systeem zich in het NVT-ensemble bevindt zit alle informatie over de stabiliteit bevat in de vrije energie.

Om de vrije energie te bepalen wanneer het systeem van één ensemble naar een andere ensemble overgaat, i.e. dus wanneer de controleparameters in een experiment veranderen, gaat dit steeds gepaard met een Legendre-transformatie. Zo zijn de energie E en de temperatuur $\frac{1}{T}$ kanonisch toegevoegden die niet beide kunnen gecontroleerd worden in een experiment, er is dus een Legendre-transformatie vereist van de thermodynamische potentiaal in het NVE-ensemble $X(N, V, E) = -ST(E)$, naar de thermodynamische potentiaal in het NVT-ensemble, $F(N, V, T)$. Een kanonisch toegevoegd paar dat in dit werk aan bod komt is het aantal atomen N en de chemische potentiaal μ . De Legendre-transformatie tussen de thermodynamische potentiaal van het systeem in het NVT-ensemble en de thermodynamische potentiaal van het systeem in het μ VT-ensemble is:

$$X(\mu, V, T) = U - TS - \mu N = F(N, V, T) - \mu N$$

Een ander kanonisch toegevoegd paar is het volume en de (negatieve) druk van een systeem. Wanneer het volume gecontroleerd wordt, bv. in het NVT-ensemble, dan spreekt men van de Helmholtz vrije energie $f(N, V, T)$. Wanneer er naar een systeem met gecontroleerde druk wordt overgegaan, het NPT-ensemble, is de evenwichtsinformatie bevat in de Gibbs vrije energie $G(N, P, T)$.

$$G(N, P, T) = U - TS + PV = F(N, V, T) + PV$$

Vaak wordt een Legendre-transformatie maar in één richting beschouwd, zodanig dat de thermodynamische potentiaal in beide ensembles kan geminimaliseerd worden. In dat geval schrijft men:

$$f_2(y) = f_1(x) - xy. \tag{3.34}$$

Meer informatie over de Legendre-transformatie is te vinden in de educatieve paper van Zia et al. [26]. In dit werk zal de Legendre-transformatie zijn nut bewijzen voor meer ingewikkelde ensembletransities.

3.3 Monte Carlo

3.3.1 Noodzaak van Monte Carlo

De bescheiden achtergrond in de statistische fysica, opgebouwd in deze thesis dusver, stelt ons reeds in staat de nood aan het MC-algoritme te begrijpen. Vertrekkend van de partitiefunctie kan de verwachtingswaarde bepaald worden. Dit maakt van de partitiefunctie een krachtig middel in de statistische bepaling van de macroscopische eigenschappen van een systeem. In het klassieke geval wordt de partitiefunctie van een systeem gegeven door:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)),$$

waarbij de microtoestanden overeenstemmen met punten in de faseruimte. De verwachtingswaarde van een fysische grootheid A is dan:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)) A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N))}. \quad (3.35)$$

In een doorsnee geval is N van de grootte-orde van het getal van Avogadro, m.a.w. 10^{23} deeltjes per mol die kunnen bewegen in de faseruimte. Dit geeft aanleiding tot een bijzonder groot aantal mogelijke microtoestanden waarin het systeem zich kan bevinden. De rechtstreekse berekening, bijvoorbeeld een numerieke bepaling van de integraal, waarbij het systeem wordt gevarieerd volgens een uniforme verdeling in de faseruimte, levert een onmogelijke berekening op vanuit computationeel standpunt. Dit is onmogelijk gezien de enorme dimensie van de faseruimte.

Een methode om deze enorme faseruimte te omzeilen is *importance sampling*. In deze methode voert men een gewichtsfunctie in die de totale faseruimte beperkt tot die toestanden die het meest waarschijnlijk zijn. De kans om het systeem terug te vinden in een bepaalde microtoestand is evenredig met de Boltzmann-factor $p \sim \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N))$. Vereenvoudigd uitgedrukt hebben enkel die punten in de faseruimte met een niet-verwaarloosbare Boltzmann-factor een invloed op de verwachtingswaarde van de grootheid A .

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N), \quad (3.36)$$

maar hier worden de L punten $(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ van de faseruimte verdeeld volgens de Boltzmann-verdeling, hetgeen een veel kleiner gebied in de faseruimte voorstelt.

3.3.2 Metropolis-algoritme

De vraag blijft echter hoe men de configuraties met zulke waarschijnlijkheidsverdeling kan vinden. Beschouw de kansverdeling die het relevante deel van de faseruimte bepaalt, namelijk dat deel die het meeste zal bijdragen in de verwachtingswaarde:

$$p(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N))}{h^{3N} N! Q} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N. \quad (3.37)$$

In de partitiefunctie Q treedt een integraal op over alle toestanden van het systeem, net datgene dat vanuit computationeel standpunt niet berekend kan worden. Het Metropolis-algoritme [27]

doorbreekt deze vicieuze cirkel.

Door middel van *random* getallen wordt een set van configuraties in de faseruimte verkregen verdeeld volgens de waarschijnlijkheidsdichtheid in vgl. (3.37). Daarvoor wordt er gestart van een bepaald punt in de faseruimte $\mathbf{q} = (\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ dat wordt aangeduid als de oude configuratie \mathbf{o} . Vervolgens wordt er een beweging gemaakt in de faseruimte naar een nieuwe configuratie \mathbf{q}' , \mathbf{n} , die al dan niet aanvaard wordt. De waarschijnlijkheid van deze overgang wordt aangeduid met $\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$. Deze waarschijnlijkheid kan geschreven worden als het product van twee probabiliteiten, de kans dat de transitie van \mathbf{o} naar \mathbf{n} wordt voorgesteld, $\alpha(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$, en de kans dat deze transitie wordt aanvaard, $\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$. Dit wordt dus:

$$\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) = \alpha(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) \cdot \text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}). \quad (3.38)$$

Er rust een belangrijke voorwaarde op de overgangswaarschijnlijkheid $\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$ wanneer het systeem in evenwicht is. In dat geval ondergaat het systeem geen uitwendige verandering meer, of nog, de microscopische eigenschappen fluctueren rond een macroscopisch waarneembaar gemiddelde. Men verwacht dat er evenveel bewegingen van de oude naar de nieuwe als van de nieuwe naar de oude configuratie plaatsvinden. Deze evenwichtsvoorwaarde staat bekend als de gedetailleerdebalansvoorwaarde:

$$p(\mathbf{o})\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) = p(\mathbf{n})\pi(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{o}), \quad (3.39)$$

waarbij $p(\mathbf{q})$ opnieuw de kans voorstelt om het systeem in een configuratie \mathbf{q} aan te treffen (zie vgl. 3.37). Deze voorwaarde is voldaan voor verschillende waarschijnlijkheden $\pi(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$. In het Metropolis-algoritme [27] wordt verondersteld dat de kans op een voorstel voor een transitie symmetrisch is:

$$\alpha(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) = \alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{o}).$$

Vergelijking (3.39) laat zich in het geval van een symmetrische transitie herschrijven als:

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})}{\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{o})} = \frac{p(\mathbf{n})}{p(\mathbf{o})} = \exp(-\beta(H(\mathbf{n}) - H(\mathbf{o}))).$$

Dit volgt uit de uitdrukking voor p waarin de partitiefunctie kan worden weggedeeld. Deze voorwaarde op $\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$ die opgelegd wordt door de waarschijnlijkheid p is voldaan indien:

$$\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) = \begin{cases} \frac{p(\mathbf{n})}{p(\mathbf{o})} & \text{als } p(\mathbf{n}) \leq p(\mathbf{o}) \\ 1 & \text{als } p(\mathbf{n}) \geq p(\mathbf{o}) \end{cases} \quad (3.40)$$

Samenvattend kan men stellen dat de partitiefunctie een krachtige grootte is voor de bepaling van de verwachtingswaarde van macroscopische eigenschappen. Omwille van de grote faseruimte van een klassiek systeem is de bepaling van de partitiefunctie echter niet triviaal. Er is nood aan een slimme methode die dit omzeilt. Door middel van *importance sampling* is men in staat om aan de hand van punten in de faseruimte, verdeeld volgens de Boltzmann-statistiek, op een uitvoerbare manier de verwachtingswaarde te bepalen. Vraag blijft hoe men punten verdeeld volgens de Boltzmann-statistiek bepaalt. In het voorgaande gebeurt dit via het Metropolis-algoritme, waarin door middel van een reeks *random* transitities te toetsen aan een

acceptatievoorwaarde een set met verschillende configuraties wordt opgebouwd, die bijgevolg verdeeld is volgens de Boltzmann-statistiek. Deze Boltzmann-verdeelde configuraties zijn essentieel in de bepaling van de verwachtingswaarde van macroscopische grootheden zoals voorgesteld in vergelijking (3.36).

3.3.3 Metropolis-algoritme in het NVT-ensemble

De microtoestanden van een systeem in het NVT-ensemble zijn verdeeld volgens de Boltzmann-probabiliteitsdistributie. Zoals in het Metropolis-algoritme is omschreven kan de faseruimte *gesampled* worden door een opeenvolging van MC-stappen en de bijhorende configuraties beschrijven dan de Boltzmann-statistiek. Bij iedere MC-stap hoort een zekere acceptatiewaarschijnlijkheid $\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n})$ (zie vgl. 3.40). Voor een eenvoudig gassysteem in het NVT-ensemble is de enige mogelijke MC-stap een verplaatsing van een *random* atoom in de ruimte, daarbij zijn uitsluitende de posities \mathbf{r}^N en de bijhorende interne energie $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ van belang. In praktijk wordt in de MC-methode de acceptatiewaarschijnlijkheid getoetst aan een *random* getal. Als de acceptatiewaarschijnlijkheid groter is dan het *random* getal, gaat het systeem over in zijn nieuwe posities, in het andere geval blijven alle atomen in hun oude posities. Het MC-algoritme op de i^{de} MC-stap wordt samengevat in algoritme 1.

Algoritme 1 i^{de} MC-stap in het NVT-ensemble

- 1: **random** verplaatsing van *random* atoom: $\mathbf{r}'_i^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N + d\mathbf{r}_i$
 - 2: **Bereken** $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)$
 - 3: **if** $\text{random} \leq \exp(-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)])$ **then**
 - 4: $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}'_i^N$
 - 5: **else**
 - 6: $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N$
 - 7: **end if**
 - 8: **Bereken eventuele observabelen**
-

Na een groot aantal stappen kan de gemiddelde energie van het systeem bepaald worden uit de MC-simulatie. Zoals beschreven in het eerste hoofdstuk zullen de opeenvolgende configuraties een Boltzmann-verdeling beschrijven, zodanig dat voor de gemiddelde energie geldt:

$$\langle \mathcal{U} \rangle_{\text{NVT}} = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N),$$

met N_{MC} het aantal stappen in de MC-simulatie en \mathbf{r}_i^N de opeenvolgende MC-stappen verdeeld volgende Boltzmann-statistiek.

Chemische potentiaal in het NVT-ensemble

In vergelijking (3.22) geeft de opsplitsing van de chemische potentiaal een idealegasbijdrage en een *excess*-bijdrage. De idealegasbijdrage kan analytisch bepaald worden. De *excess*-bijdrage vergt een insertiesimulatie. Om de *excess* chemische potentiaal uit de simulatie te bepalen

herschrijft men volgende uitdrukking in de formule van de chemische potentiaal (zie vgl. 3.22)

$$\frac{\int d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1}))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))} = \int d\mathbf{r}_{N+1} \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}) \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))},$$

waarbij de tweede term in feite niets anders is dan een ensemblegemiddelde van $\exp(-\beta\Delta\mathcal{U})$ met $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$. Let op de notatie waarbij \mathbf{r}^N slaat op de posities van N gasatomen en \mathbf{r}_{N+1} slaat op de positie van het $(N+1)^{\text{ste}}$ gasatoom. Dit laat toe om de *excess* chemische potentiaal te herschrijven als:

$$\mu_{\text{excess}} = -k_B T \ln \frac{\int d\mathbf{r}_{N+1} \langle \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}) \rangle_{NVT}}{V}, \quad (3.41)$$

wat in de simulatie neerkomt op het introduceren van een *ghost* deeltje op verschillende *random* posities en vervolgens de extra energiebijdrage van dit deeltje te berekenen en dit voor het systeem met configuraties verdeeld volgens de Boltzmann-verdeling.

Deze methode staat bekend als de Widom-methode [28] en het bijhorende algoritme voor de i^{de} MC-stap dient dan als volgt aangepast worden, waarbij N_{insert} inserties worden uitgevoerd voor ongeveer 10 % van de MC-stappen:

Algoritme 2 Widom-algoritme

i^{de} MC-stap:

- 1: **random verplaatsing van random atoom:** $\mathbf{r}'_i \leftarrow \mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i$
- 2: **Bereken** $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i)$, $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i)$
- 3: **if** $random \leq \exp(-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)])$ **then**
- 4: $\mathbf{r}_{i+1} \leftarrow \mathbf{r}'_i$
- 5: **else**
- 6: $\mathbf{r}_{i+1} \leftarrow \mathbf{r}_i$
- 7: **end if**
- 8: **if** $random \leq 0.1$ **then**
- 9: **for** k in $\text{range}(0, N_{\text{insert}})$: **do**
- 10: **extra atoom toevoegen:** $\mathbf{r}_{i+1}^{N+1} \leftarrow \mathbf{r}_{i+1}^N$
- 11: **Bereken** $\exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_i) = \exp(-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}_{i+1}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_{i+1}^N)])$
- 12: **extra atoom verwijderen:** $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_{i+1}^{N+1}$
- 13: **end for**
- 14: **end if**

na N_{MC} MC-stappen:

- 1: $\frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_{N+1} \langle \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}) \rangle_{NVT} = \frac{1}{N_{\text{insert}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{insert}}} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_i)$
-

De chemische potentiaal voor een MC-simulatie in het NVT-ensemble is dan:

$$\langle \mu \rangle_{NVT} = \mu_{\text{id}} - k_B T \ln \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_{N+1} \langle \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}) \rangle_{NVT}. \quad (3.42)$$

3.3.4 Metropolis-algoritme in het μ VT-ensemble

Wanneer men het systeem in het μ VT-ensemble beschouwt zijn de chemische potentiaal, het volume en de temperatuur constant. Het variabel aantal atomen in het μ VT-ensemble geeft

aanleiding tot verschillende microtoestanden dan in het NVT-ensemble, hetgeen zich vertaalt in een verschillende partitiefunctie (zie vgl. 3.23). De verwachtingswaarde van de grootheid A in het μ VT-ensemble wordt dan:

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{1}{Q(\mu, V, T)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta \mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)].$$

Het doel van het MC-algoritme is nu om een set van configuraties te genereren met een grootkanonische Boltzmann-statistiek of Gibbs-statistiek zodanig dat er geldt:

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N_{MC}} A(\mathbf{r}_i^N)$$

Om een set van microtoestanden in het μ VT-ensemble te creëren, deze hebben een Gibbsverdeling, dienen er aan het MC-algoritme twee verschillende stappen worden toegevoegd: het toevoegen en het verwijderen van atomen, met hun bijhorende acceptatiewaarschijnlijkheid. Daarbij dient er afweging gemaakt te worden hoeveel van de stappen er verplaatsingen zijn en hoeveel er een poging zijn om het aantal atomen te wijzigen. Het MC-algoritme in het μ VT-ensemble kan dan worden geschreven zoals in algoritme 3, waarin α een maat is voor de verhouding van de stappen die een verplaatsing inhouden en van de stappen die de hoeveelheid atomen wijzigen:

Algoritme 3 i^{de} MC-stap in het μ VT-ensemble

```

1: if mod(i, $\alpha$ ) $\neq$  0 then
2:   random verplaatsing van random atoom:  $\mathbf{r}'_i^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N + d\mathbf{r}_i$ 
3:   Bereken  $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N)$ ,  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)$ 
4:   if random  $\leq \exp(-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)])$  then
5:      $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}'_i^N$ 
6:   else
7:      $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N$ 
8:   end if
9: else
10:  if random  $\leq 0.5$  then
11:    voeg atoom toe  $\mathbf{r}'_i^{N+1} \leftarrow \mathbf{r}_i^N + d\mathbf{r}_{N+1}$ 
12:    Bereken  $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^{N+1})$ ,  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)$ 
13:    if random  $\leq \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp(\beta[\mu - \mathcal{U}(\mathbf{r})^{N+1} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)])$ 
14:       $\mathbf{r}_{i+1}^{N+1} \leftarrow \mathbf{r}'_i^{N+1}$ 
15:    else
16:       $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N$ 
17:    end if
18:  else
19:    verwijder atoom toe  $\mathbf{r}'_i^{N-1} \leftarrow \mathbf{r}_i^N$  then
20:    Bereken  $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^{N-1})$ ,  $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)$ 
21:    if random  $\leq \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta[\mu - \mathcal{U}(\mathbf{r})^{N-1} - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)])$  then
22:       $\mathbf{r}_{i+1}^{N-1} \leftarrow \mathbf{r}'_i^{N-1}$ 
23:    else
24:       $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N$ 
25:    end if
26:  end if
27: end if
28: Bereken eventuele observabelen

```

Aan de hand van dit algoritme kan de verwachtingswaarde voor het aantal atomen worden bepaald:

$$\langle N \rangle_{\mu VT} = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N_{MC}} N(\mathbf{r}_i^N), \quad (3.43)$$

met N_{MC} het aantal MC-stappen en \mathbf{r}_i^N de opeenvolgende MC-configuraties verdeeld volgens de groot-kanonische Boltzmann-statistiek.

3.4 Vrije-energieprofiel van een ademend rooster

3.4.1 Osmotisch ensemble

Om een 2-componentensysteem zoals het gas-MOF-systeem te beschrijven wordt er gebruikgemaakt van het osmotisch ensemble. Net zoals bij de 1-componentensystemen stelt het een verzameling microtoestanden voor gegenereerd onder vaste thermodynamische variabelen en een zekere waarschijnlijkheidsdistributie. De thermodynamische variabelen onder controle zijn de chemische potentiaal van het gas μ_{gas} , de hoeveelheid MOF N , de externe druk $\bar{\sigma}$ en de temperatuur T . Het is mogelijk om de thermodynamische potentiaal in het osmotisch ensemble of $\mu_{\text{gas}}N\bar{\sigma}T$ -ensemble af te leiden voor een systeem bestaande uit twee componenten op een gelijkwaardige wijze als bij de 1-componentensystemen. In wat volgt wordt de druk isotroop beschouwd en wordt er P genoteerd in plaats van $\bar{\sigma}$. Om de hoeveelheid atomen aan te duiden worden verschillende notaties gebruikt:

- N : het aantal MOF-atomen
- n : het aantal MOF-eenheidscellen
- N' : het aantal gasatomen

Om de notaties te verlichten worden volgende notaties gebruikt voor de atoomposities:

- de roosteratoomposities: $\mathbf{r}_{\text{MOF}}^N = \mathbf{R}_M$
- de gasatoomposities: $\mathbf{r}_{\text{gas}}^{N'} = \mathbf{r}_g$

De partitiefunctie van het $\mu_{\text{gas}}NPT$ -ensemble met een mono-atomair vulgas is:

$$Q(\mu_{\text{gas}}, N, P, T) = \sum_{N'=0}^{\infty} \frac{\exp[\beta\mu_{\text{gas}}N']}{\Lambda^{3(N'+N)}(N')!} \int dV \exp[-\beta PV] \int \int d\mathbf{r}_g d\mathbf{R}_M \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}_g, \mathbf{R}_M)], \quad (3.44)$$

met \mathbf{R}_M de roosteratoomposities en \mathbf{r}_g de gasatoomposities. In de partitiefunctie worden de MOF-atomen als onderscheidbaar verondersteld, omwille van hun lokaal karakter en hun bindingen.

Een microtoestand, r , van het $\mu_{\text{gas}}NPT$ -ensemble komt overeen met een bepaald volume V , een bepaald aantal roosteratomen N en een bepaalde configuratie voor de roosteratomen \mathbf{R}_M en gasatomen \mathbf{r}_g . De microtoestand hebben een waarschijnlijkheid:

$$p(\mathbf{r}_g, \mathbf{R}_M) = \frac{\exp[\beta\mu_{\text{gas}}N'] \exp[-\beta PV] \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}_g, \mathbf{R}_M)]}{Z(\mu_{\text{gas}}, N, P, T)} d\mathbf{r}_g d\mathbf{R}_M.$$

De thermodynamische potentiaal in het osmotisch ensemble wordt dan (zie vgl. 3.13):

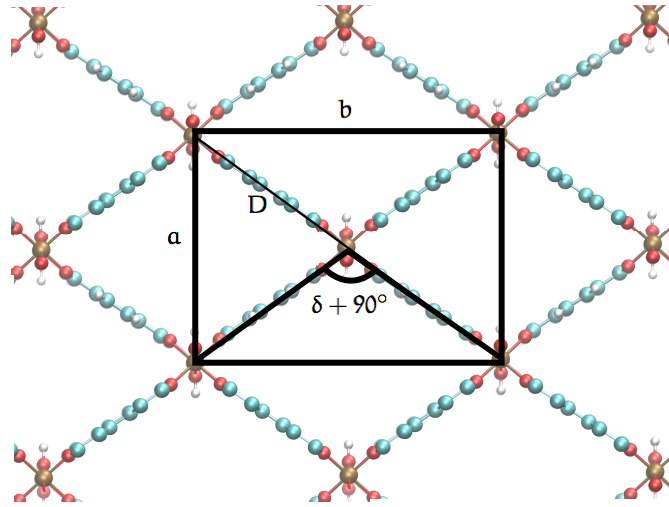
$$\begin{aligned} X(\mu_{\text{gas}}, N, P, T) &= -k_B T \ln Q(\mu_{\text{gas}}, N, P, T), \\ &= \langle \mathcal{U} \rangle_{\mu_{\text{gas}}NPT} - T S - \mu_{\text{gas}} \langle N' \rangle_{\mu_{\text{gas}}NPT} + P \langle V \rangle_{\mu_{\text{gas}}NPT}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

waarbij de gemiddelden berekend zijn als $\langle A \rangle_{\mu_{\text{gas}}NPT} = \sum_r p_r A(r)$.

3.4.2 Vrije-energieopdeling in het $N'NVT$ -ensemble

Zoals beschreven in de vorige paragraaf wordt er gebruik gemaakt van het constante $\mu_{\text{gas}}NPT$ -ensemble of osmotisch ensemble om het ademend gedrag van de MOF te beschrijven onder invloed van de gasadsorptie. Echter om tot een opdeling te komen van de vrije energie dient er gewerkt te worden in het constante $N'NVT$ -ensemble, waarbij het aantal gasatomen en het volume van het systeem als thermodynamische controleparameters worden beschouwd.

Om de geometrie van de MOF te beschrijven wordt de hoek δ ingevoerd. Deze hoek meet het verschil tussen 2 organische linkers en 90° . De hoek δ definiëert de structuur van de MOF en dus volume van het systeem.



Figuur 3.4: De MOF-structuur wordt gekarakteriseerd door δ , de afwijking van 90° van de hoek tussen twee organische linkers [2]

De partitiefunctie van het globale systeem, i.e. rooster en geadsorbeerde gasatomen, is in het $N'NVT$ -ensemble:

$$Q(N', N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3(N'+N)}(N')!} \iint d\mathbf{r}_g d\mathbf{R}_M \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_g, \mathbf{R}_M)], \quad (3.46)$$

Voor het 2-componentensysteem is de vrije energie dan (zie vgl. 3.14):

$$F_{\text{tot}} = \langle \mathcal{U} \rangle_{N'NVT} - T S. \quad (3.47)$$

Beschouw vervolgens het lege rooster, de partitiefunctie en de vrije energie zijn dan:

$$\begin{aligned} Q_{\text{MOF}}(N, V, T) &= \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int d\mathbf{R}_M \exp[-\beta \mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M)], \\ F_{\text{MOF}} &= \langle \mathcal{U}_{\text{MOF}} \rangle_{NVT} - T S_{\text{MOF}}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Vervolgens beschouwt men het gas als een vrij systeem, m.a.w. de gasmoleculen bewegen vrij in een vaste roosterstructuur en ondervinden enkel onderlinge interactie. De partitiefunctie is dan de partitiefunctie van een 1-componentensysteem in het NVT -ensemble, de corresponderende vrije energie is gekend. Het beschikbare volume waarbinnen het gas zich als een vrij gas gedraagt is

echter wel bepaald door de positie van de MOF-atomen, er wordt $V_p(\delta)$ genoteerd. Net zoals bij een lege MOF kan voor het vrije gas een partitiefunctie neergeschreven worden:

$$Q_{\text{gas}}(N', V_p, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N'}(N')!} \int d\mathbf{r}_g \exp[-\beta \mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g)].$$

Uit de partitiefunctie volgt dan de vrije energie:

$$F_{\text{gas}} = \langle \mathcal{U}_{\text{gas}} \rangle_{N'V_pT} - T S_{\text{gas}}. \quad (3.49)$$

Het vrije-energieprofiel kan dan verder uitgewerkt worden door de partitiefunctie van het rooster met het geadsorbeerd gas (zie vgl. 3.46) verder uit te werken. In de potentiële energie isoleert men eerst de MOF-bijdrage en de gasbijdrage: $\mathcal{U}(\mathbf{R}_M, \mathbf{r}_g) = \mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M) + \mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g) + \mathcal{U}_{\text{int}}(\mathbf{R}_M, \mathbf{r}_g)$, met \mathcal{U}_{int} de bijdrage die verschijnt ten gevolge van de interactie tussen het gas- en de MOF-atomen. De opsplitsing van de potentiële energie laat toe om de partitiefunctie te factoriseren. Men herkent de partitiefunctie voor de lege MOF en de partitiefunctie voor het gas dat beweegt in een vaste roosterstructuur:

$$Q(N', N, V, T) = Q_{\text{MOF}}(N, V, T) Q_{\text{gas}}(N', V_p(\delta), T) Q_{\text{int}}(N', N, V, T).$$

Met deze factorisatie voor de partitiefunctie kan men tot een opsplitsing komen voor de vrije energie van een 2-componentensysteem in het osmotisch ensemble:

$$F(N', N, V, T) = F_{\text{MOF}}(N, V, T) + F_{\text{gas}}(N', V_p(\delta), T) + F_{\text{int}}(N', N, V, T). \quad (3.50)$$

De interactievrije-energie is dan:

$$F_{\text{int}} = \langle \mathcal{U} \rangle_{N'NVT} - \langle \mathcal{U}_{\text{gas}} \rangle_{N'V_pT} - \langle \mathcal{U}_{\text{MOF}} \rangle_{NVT} - T(S - S_{\text{gas}} - S_{\text{MOF}}). \quad (3.51)$$

Onder twee benaderingen kan voorgaande uitdrukking voor de interactievrije-energie vereenvoudigd worden:

1. De totale entropie is de som van de gasentropie en de MOF-entropie. In werkelijkheid zullen de beschikbare microtoestanden afhankelijk zijn van de interactie en dus ook de entropie, deze veronderstelling is dus opnieuw een benadering.
2. Een gemiddeldevelddenadering (*mean field*) voor de interactievrije-energie, $F_{\text{int}} = N' \langle \mathcal{U}_{\text{int}} \rangle_{N'NVT}$.

Voorgaande veronderstellingen laten toe om de vrije-energiebijdrage van de interactie te herschrijven als een loutere energiebijdrage:

$$\begin{aligned} F_{\text{int}} &\approx \langle \mathcal{U} \rangle_{N'NVT} - \langle \mathcal{U}_{\text{gas}} \rangle_{N'V_pT} - \langle \mathcal{U}_{\text{MOF}} \rangle_{NVT}, \\ &= \langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}} \rangle_{N'NVT}, \\ &\approx N' \langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle_{N'NVT}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

met $\langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle_{N'NVT}$ de adsorptie-energie van één gasmolecule en $\langle \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}} \rangle_{N'NVT}$ de adsorptie-energie voor N' gasmoleculen.

Rekening houdend met de periodieke structuur wordt er met MOF-eenheidscellen gewerkt in

plaats van MOF-atomen. Bovendien wordt er de vrije energie bepaald als functie van de structuur van het MOF-rooster, gedefiniëerd door de hoek δ in plaats van het volume. De finale opdeling is dan:

$$F_{\text{tot}}(\mathbf{n}, N', \delta, T) = F_{\text{MOF}}(\mathbf{n}, \delta, T) + F_{\text{gas}}(\mathbf{n}, N', \delta, T) + F_{\text{int}}(N', \delta, T).$$

In dit ensemble is er geen externe drukcontrole maar een volumecontrole voor de MOF. Bovendien is er niet de chemische potentiaal van het gas onder controle maar het aantal gasatomen.

3.4.3 Contributies tot de vrije energie bij 300 K

In de paper van Ghysels et al. worden er voorstellen gedaan om de individuele bijdragen tot het vrije-energieverloop te bepalen bij een temperatuur van 300 K. Deze paragraaf geeft een overzicht van de uitdrukkingen voor de individuele bijdragen.

Lege MOF-bijdrage

Voor het lege MOF-materiaal wordt volgend vrije-energieprofiel voorgesteld als functie van de hoek δ :

$$F_{\text{MOF}}(\mathbf{n}, \delta, T) = \mathbf{n} \left(k_1 \tan \delta + k_2 \tan^2 \delta + k_3 \tan^3 \delta + k_4 \tan^4 \delta \right), \quad (3.53)$$

waarbij de coëfficiënten k_i de temperatuurafhankelijkheid bevatten. Deze parameters worden gefit aan experimentele informatie over de lege MOF. Beurroies et al. onderzochten de MOF-structuur louter onder invloed van externe druk en bij een constante temperatuur van 300 K [10], de bevindingen van Beurroies et al. laten zich samenvatten als; een stabiele *large pore*-structuur met een eenheidscelvolume van $V_{\text{lp}} = 1486 \text{ \AA}^3$ met een overgangsdruk van $P_{\text{lp} \rightarrow \text{np}} = 550 (\pm 150)$ bar met een overgangsvolume van $V_{\text{lp} \rightarrow \text{np}} = 1400 \text{ \AA}^3$ en een stabiele *narrow pore*-structuur met eenheidscel volume van $V_{\text{np}} = 1046 \text{ \AA}^3$ bij een overgangsdruk van $P_{\text{np} \rightarrow \text{lp}} = 100 (\pm 100)$ bar en overgangsvolume van $V_{\text{np} \rightarrow \text{lp}} = 1200 \text{ \AA}^3$. Deze overgangsstructuren corresponderen met buigpunten in de vrije-energiecurve. Bovendien besloten Beurroies et al. dat bij afwezigheid van een externe druk de *large pore*-structuur de stabielste MOF-structuur is, dit wijst op een absoluut minimum voor het vrije-energieprofiel. Naast de experimentele bevindingen van Beurroies et al. wordt er voor de fit van de vrije energie van de lege MOF gebruik gemaakt van een vrije-energieverschil tussen de *large pore*- en *narrow pore*-structuur van $\Delta F_{12} = 10 \text{ kJ/mol}$, zoals vastgesteld door onder meer Coombes et al. en Civalleri et al. Tabel 3.1 vat de experimentele informatie samen.

Tabel 3.1: Overzicht van de experimentele data [16] [10] bij een temperatuur van 300 K en de bijhorende implicatie voor de fit in het vrije energieprofiel

	<i>large pore</i>	<i>narrow pore</i>	F
$V_{\text{stab}} [\text{Å}^3]$	1486	1046	$\left. \frac{dF}{dV} \right _{V_{\text{lp}}} = 0$
$P_{\text{tr}} [\text{bar}]$	550 (± 150)	100 (± 100)	$\frac{\partial F}{\partial V} = -P$
$V_{\text{tr}} [\text{Å}^3]$	1400	1200	$\left. \frac{d^2F}{d^2V} \right _{V_{\text{tr}}} = 0$

Gasbijdrage

De vrije energie van het geadsorbeerd gas volgt uit de toestandsvergelijking van van der Waals (vdW):

$$F_{\text{gas}}(N', n, \delta, T) = k_B T \ln N'! - N' k_B T \ln \left(\frac{P_0 (n V_p(\delta) - b N')}{k_B T} \right) - a \frac{N'^2}{n V_p(\delta)} + N' \mu_0(T), \quad (3.54)$$

met a en b de van der Waals-parameters, P_0 de referentiedruk en μ_0 de referentie chemische potentiaal. V_p is het porievolume en kan beschouwd worden als het volume waarbinnen het gas zich gedraagt als een vrij gas. Het porievolume kan berekend worden via een insertie MC-algoritme, waarbij een gasmolecule geïntroduceerd wordt in de MOF-structuur. De MC-simulatie bestaat uit een insertie van een gasatoom. De Rosenbluth-factor laat vervolgens toe het volume van de porie te berekenen:

$$V_p(\delta) = \frac{V(\delta)}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=0}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta \Delta \mathcal{U}_i]. \quad (3.55)$$

Voor een temperatuur van 300 K resulteerde de simulatie van Ghysels et al. in een $\tan \delta$ -expansie voor het porievolume:

$$V_p(\delta) = f_0 + f_1 \tan \delta + f_2 \tan^2 \delta + f_3 \tan^3 \delta + f_4 \tan^4 \delta + f_5 \tan^5 \delta + f_6 \tan^6 \delta. \quad (3.56)$$

Interactiebijdrage

In de theoretische afleiding van de opdeling van de vrije energie werd de interactievrije-energie voorgesteld als een gemiddelde veld adsorptie-energie (*mean field*). Ghysels et al. stelden een fit voor de adsorptie-energie:

$$F_{\text{int}} = N' \Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}(\delta) = N' \left(c_0 + c_1 \tan \delta + c_2 \tan^2 \delta + c_3 \tan^3 \delta + c_4 \tan^4 \delta + c_5 \tan^5 \delta + c_6 \tan^6 \delta \right) \quad (3.57)$$

Aangezien in werkelijkheid de adsorptie-energie ook afhankelijk is van het aantal reeds aanwezige gasatomen vormt de MC-simulatie, waarin slechts één gasatoom wordt beschouwd, een benaderende methode voor de bepaling van de interactie-energie.

De adsorptie-energie volgt uit een MC-simulatie. De MC-simulatie bestaat uit een insertie van een gasatoom waaruit vervolgens de corresponderende adsorptie-energie, $\Delta \mathcal{U}_i$, bepaald wordt. De inserties gebeuren voor een reeks MOF-structuren, gedefinieerd door δ . De gemiddelde adsorptie-energie voor een structuur, δ , is dan:

$$\Delta \mathcal{U}_{\text{ads}}(\delta) = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \Delta \mathcal{U}_i \exp[-\beta \Delta \mathcal{U}_i]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta \Delta \mathcal{U}_i]}. \quad (3.58)$$

In de paper van Ghysels et al. wordt een verkeerde definitie voor de adsorptie-energie genoteerd, echter bij navraag bleek dat de adsorptie-energie op basis van vgl. (3.58) wordt berekend.

3.4.4 Legendre-transformatie naar het osmotisch ensemble

Zoals reeds werd aangehaald zijn de aparte bijdragen tot de vrije energie nu bepaald in een ensemble verschillend van het osmotisch ensemble. Om de overgang te maken van de thermodynamische potentiaal in één ensemble naar een ander ensemble wordt gebruikgemaakt van de Legendre-transformatie. Enerzijds is er een transformatie tussen de kanonisch toegevoegden volume en externe druk, en anderzijds is er de transformatie tussen de kanonisch toegevoegden aantal gasatomen en chemische potentiaal van het gas. De Legendre-transformatie om het constante $N'n\delta T$ -ensemble om te zetten naar een constant $\mu_{\text{gas}}nPT$ -ensemble is dan (zie vgl. 3.34)

$$X(\mu_{\text{gas}}, n, P, T) = \min_{N', \delta} [F_{\text{MOF}} + F_{\text{gas}} + F_{\text{int}} - N'\mu_{\text{gas}} + PnV(\delta)], \quad (3.59)$$

met $V(\delta)$ het volume van een eenheidscel van de MOF-structuur met hoek δ

3.4.5 Temperatuurafhankelijkheid van de vrije-energiebijdragen

Lege MOF-bijdrage

Voor de druk-volumecurven zoals opgemeten door Beurroies bleek het mogelijk om de integratie uit te voeren om een experimenteel verloop van de vrije energie van een lege MOF te kennen. Beurroies et al. rapporteerden de resultaten uitsluitend bij 300 K, over de invloed van de temperatuur op het experiment wordt er niet gerapporteerd. Liu et al. mat expansiecurven op voor MIL-53(Al), dit geeft echter niet voldoende informatie om tot een vrije energie van de lege MOF als functie van de temperatuur te komen [11].

De vrije energie van de lege MOF met een volume V en n eenheidscellen bij een temperatuur wordt gedefiniëerd als:

$$F(n, V, T) = E - T S.$$

Tracht men dit te verkrijgen op basis van een computationele simulatie, dan schuilt het probleem in de bepaling van de entropie S voor een lege MOF. Er is geen algemeen geldende procedure voor handen om de entropie te bepalen. In wat volgt wordt een alternatieve methode voorgesteld op basis van een MD-simulatie.

Bekijkt men de entropie voor een systeem in een NVE-ensemble, dan kan een Taylor-expansie worden neergeschreven als volgt:

$$\begin{aligned} S(E) = & S|_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\bigg|_0 \Delta E + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)\bigg|_0 \frac{\Delta E^2}{2} + \left(\frac{\partial^3 S}{\partial E^3}\right)\bigg|_0 \frac{\Delta E^3}{6} \\ & + \left(\frac{\partial^4 S}{\partial E^4}\right)\bigg|_0 \frac{\Delta E^4}{24} + \mathcal{O}(\Delta E^5). \end{aligned}$$

Met behulp van het werk van Rugh [29] kan vervolgens worden aangetoond dat het in tegenstelling tot de entropie S , wel mogelijk is om de coëfficiënten $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$ te bepalen, als het NVE-ensemblegemiddelde van een goedgekozen observabele. Een NVE-ensemblegemiddeld kan het eenvoudigst bepaald worden met behulp van een Moleculaire Dynamica-simulatie. In de bijlage B wordt dieper ingegaan op de theorie van Rugh. Om de energiebijdrage te kennen wordt gebruik gemaakt van de definitie van de temperatuur in het NVE-ensemble en Taylor-expansie

van $\frac{\partial S}{\partial E}$:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_0 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \Big|_0 \Delta E + \left(\frac{\partial^3 S}{\partial E^3} \right) \Big|_0 \frac{\Delta E^2}{2} + \left(\frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right) \Big|_0 \frac{\Delta E^3}{6}.$$

Een derdegraadsvergelijking in ΔE kent steeds een reële oplossing.

Kennis over de energie en de entropie, uit de coëfficiënten $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$, laten toe om een vrije energie-uitdrukking op te stellen die analytisch afhangt van de temperatuur (zie vgl. 3.60). De onbekende $S|_0$ voor de MOF kan dan bepaald worden uit een harmonische benadering (i.e. een *normal mode analysis*). Echter om de correctheid en de stabiliteit van de gebruikte Taylor-expansies te testen wordt deze methode eerst getest op twee eenvoudige systemen waarvoor de vrije energie reeds gekend is: de harmonische oscillator en een van der Waals-gas, de resultaten worden ook in bijlage B besproken.

Gasbijdrage

Voor de bijdrage van het gas tot de vrije energie kan dezelfde formule worden gebruikt zoals in de paper van Ghysels et al. [24], aangezien deze uitdrukking reeds analytisch afhangt van de temperatuur. De vrije energie van het gas is dan de vrije energie van een van der Waals-gas, dit laat zich ook schrijven als:

$$\begin{aligned} F_{\text{gas}}(N', n, \delta, T) &= k_B T \ln N'! - N' k_B T \ln \left(\frac{P_0(nV_p(\delta) - bN')}{k_B T} \right) \\ &\quad - \alpha \frac{N'^2}{nV_p(\delta)} + N' \mu_0(T). \end{aligned} \quad (3.60)$$

In de paper wordt ook een voorstel gedaan om het porievolume te berekenen in een MC-simulatie. Het porievolume wordt bepaald op basis van de Rosenbluth-factor \mathcal{R} bij uniforme inserties van een gasatoom:

$$\begin{aligned} V_p &= V \mathcal{R} \\ &= \frac{V}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}). \end{aligned} \quad (3.61)$$

Om de temperatuurafhankelijkheid van het porievolume te bepalen wordt dezelfde formule gebruikt bij een reeks van MC-simulaties. Om de resultaten kracht bij te zetten wordt bovengaande formule voor het porievolume plausibel gemaakt. Bovendien wordt het nodige algoritme uitgeschreven in pseudocode (zie algoritme 4).

Het porievolume is gedefiniëerd als het beschikbare volume voor de gastatomen om vrij te bewegen, of nog, de ruimte waar de gastatomen niet overlappen met de MOF-atomen. De bijdragen tot de Rosenbluth-factor gaan naar nul voor een positieve interactie-energie en geven een eindige bijdrage voor negatieve interactie-energie. Als er overlap optreedt is de bijdrage tot de interactie-energie dus nul. Wanneer de interactie attractief is, dan is de bijdrage tot de Rosenbluth-factor ongeveer één voor zwak interagerende systemen, voor sterk interagerende moleculen wordt de Rosenbluth-bijdrage manueel naar één afgerond.

Algoritme 4 Bepaling van het porievolume

i^{de}-insertie ($N' = 1$ molecule):

- 1: **insertie op een *random* positie:** $\mathbf{r}^{N+N'} \leftarrow \mathbf{r}_g + \mathbf{R}_M$
- 2: **Bereken** $\mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+N'})$, $\mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M)$, $\mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g)$
- 3: **Bereken** $\Delta\mathcal{U}_i = \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+N'}) - \mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M) - \mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g)$
- 4: **if** $\Delta\mathcal{U} \leq 0$ **then**
- 5: $\mathcal{L} = \mathcal{L} + 1$
- 6: **else**
- 7: $\mathcal{L} = \mathcal{L} + \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_i)$
- 8: **end if**

na N_{MC} inserties:

- 1: $V_p = \frac{V}{N_{\text{MC}}} \mathcal{L} = V \mathcal{R} = \frac{V}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp(-\beta\Delta\mathcal{U}_i)$
-

Op basis van voorgaand algoritme kunnen er vervolgens simulaties uitgevoerd worden om de temperatuurafhankelijkheid van de fitparameters voor het porievolume $\{A, B\}$, voorgesteld door Ghysels et al. (zie vgl. 3.56), te onderzoeken. Echter in het volgende hoofdstuk wordt in plaats van een fit op basis van $\tan \delta$ -expansie een nieuwe sinusoidale fit voorgesteld met temperatuurafhankelijke fitcoëfficiënten.

Interactiebijdrage

Voor de interactie-energie werd door Ghysels et al. een uitdrukking opgesteld op basis van MC-inserties, waarbij de adsorptie-energie $\langle \Delta\mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle$ wordt bepaald via een gewogen gemiddelde:

$$\langle \Delta\mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \Delta\mathcal{U}_i \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]},$$

met $\Delta\mathcal{U}_i = \mathcal{U} - \mathcal{U}_{\text{MOF}} - \mathcal{U}_{\text{gas}}$.

Om tot een analytische uitdrukking voor de adsorptie-energie te komen zal er een reeks MC-simulaties uitgevoerd worden gebruikmakend van de bovenstaande formule. Daarvoor wordt bovenstaande formule eerst plausibel gemaakt op basis van statistische fysica.

In principe dient de verwachtingswaarde voor de adsorptie-energie bepaald te worden uit een NVT-ensemblegemiddelde:

$$\langle \Delta\mathcal{U}_{\text{ads}}^{\text{tot}} \rangle_{N'NVT} = \frac{\int \int d\mathbf{r}_g d\mathbf{R}_M \Delta\mathcal{U}(\mathbf{R}_M, \mathbf{r}_g) \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{R}_M, \mathbf{r}_g)]}{\int \int d\mathbf{r}_g d\mathbf{R}_M \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{R}_M, \mathbf{r}_g)]}.$$

Wat in principe een *sampling* over de configuratieruimte van de MOF-atomen en het gasatoom inhoudt. Maar aangezien er maar één gasatoom in een vaste MOF-structuur wordt beschouwd kan er vanuit computationeel standpunt een uniforme *sampling* van de faseruimte van het gasatoom uitgevoerd worden. Daarbij krijgt iedere configuratie de Boltzmann-factor als gewichtsfactor:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle &= \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \Delta\mathcal{U}_i \exp[-\beta\mathcal{U}_{\text{MOF}}] \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta\mathcal{U}_{\text{MOF}}] \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}, \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \Delta\mathcal{U}_i \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

voorgaande betrekking is onder de veronderstelling dat het geïnserteerde gasatoom geen energiebijdrage heeft. Wanneer dit wil zo is, bv. voor een gasmolecule, dan is deze niet afhankelijk van de positie van de molecule en kan deze bijdrage tot de Boltzmann-factor geschrapt worden in de noemer en de teller van voorgaande uitdrukking

De bepaling van de adsorptie-energie kan dan gebeuren via uniforme *sampling* van de gastatoomposities, waarbij iedere insertiepositie een gewichtsfactor $\exp[-\beta\Delta\mathcal{U}]$ draagt. Algoritme 5 vat de methode samen in pseudocode.

Algoritme 5 Insertie-algoritme voor de bepaling van de adsorptie-energie

i^{de}-insertie ($N' = 1$ molecule):

- 1: **insertie op een *random* positie:** $\mathbf{r}^{N+N'} \leftarrow \mathbf{r}_g + \mathbf{R}_M$
- 2: **Bereken** $\mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+N'}), \mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M), \mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g)$
- 3: **Bereken** $\Delta\mathcal{U}_i = \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+N'}) - \mathcal{U}_{\text{MOF}}(\mathbf{R}_M) - \mathcal{U}_{\text{gas}}(\mathbf{r}_g)$

na N_{MC} inserties:

- 1: $\langle \Delta\mathcal{U}_{\text{ads}} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \Delta\mathcal{U}_i \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_i]}$
-

Op basis van dit algoritme kunnen er MC-inserties uitgevoerd worden om de temperatuurafhankelijkheid van de fitparameters voor de adsorptie-energie, $\{c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6\}$, te onderzoeken (zie vgl. 3.57).

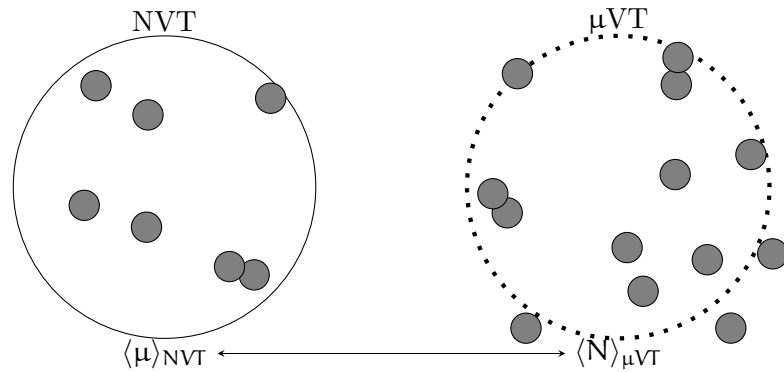
Voor de insertie van grotere moleculen kan er gebruikgemaakt worden van een Rosenbluth-algoritme, waarbij het molecule atoom per atoom wordt toegevoegd en ieder atoom een eigen gewichtsfactor draagt. Dit insertie-algoritme werd oorspronkelijk ontwikkeld door Rosenbluth en Rosenbluth voor MC-simulaties van lange moleculaire ketens [30]. Een volledige keten verplaatsen gaat gepaard met een lage acceptatieprobabiliteit. Echter, zoals besproken in het tweede hoofdstuk is een voldoende hoge acceptatiewaarschijnlijkheid vereist om een betrouwbare conclusie te trekken. Rosenbluth en Rosenbluth ontwikkelde daarom een MC-algoritme waarin de moleculaire ketens gedeeltelijk worden geplaatst. Omwille van de *bias* die hiermee gepaard gaat wordt de Rosenbluth-factor als gewichtsfactor aan deze MC-stap gelinkt.

4 Simulaties en resultaten

4.1 Validatiesimulaties op denkbeeldig testsysteem

Eén van de vooropgestelde doelen van deze thesis is de implementatie van het MC-algoritme in *yaff*, de software-tool ontwikkeld aan het CMM. Om deze implementatie te valideren wordt in eerste instantie een ensemble-equivalentie tussen een systeem beschouwd in het NVT-ensemble en hetzelfde systeem beschouwd in het μ VT-ensemble beoogd. In het vorige hoofdstuk werd deze ensemble equivalentie theoretisch aangetoond, hier wordt getracht deze equivalentie vast te stellen voor een denkbeeldig systeem.

Figuur 4.1 geeft een grafische representatie van de equivalentie afgeleid in het vorige hoofdstuk. Voor een voldoende lange simulatie (i.e. $\Delta N \rightarrow 0$) verwachten we een equivalentie tussen de chemische potentiaal berekend uit het NVT-ensemble en het gemiddeld aantal deeltjes berekend uit het μ VT-ensemble.



Figuur 4.1: In het NVT-ensemble volgt de chemische potentiaal uit een MC-simulatie en in het μ VT-ensemble volgt het gemiddeld aantal deeltjes uit een MC-simulatie. Waar in het NVT-ensemble de chemische potentiaal volgt uit een ‘scan’ van het potentiaaloppervlak door configuratieve stappen, is in het μ VT-ensemble het aantal atomen niet vast en is er naast een ‘scan’ van de configuratieve ruimte ook een ‘scan’ over het aantal atomen vereist (de stippellijn stelt een poreuze wand voor).

4.1.1 Introductie van het denkbeeldig systeem

De ensemble-equivalentie aan de hand van een MC-simulatie wordt in eerste instantie vastgesteld bij een tweedimensionaal denkbeeldig systeem, waarbij argon gasatomen (Ar) worden opgesloten in een afstotende ring. Uit de MC-simulatie in het NVT-ensemble wordt via het

Widom-algoritme de chemische potentiaal bepaald (zie vgl. 3.42), terwijl uit de MC-simulatie in het μ VT-ensemble de verwachtingswaarde voor het aantal atomen bepaald wordt (zie vgl. 3.43). De interactie tussen de atomen onderling wordt beschreven door de Lennard-Jones potentiaal (LJ) en de interactie tussen een atoom en de ring bevat louter het afstotend deel van de LJ-potentiaal:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{int}} &= 4\epsilon \left(\left(\frac{2\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{2\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right), \\ \mathcal{U}^{\text{ring}} &= 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{R - |\mathbf{r}_i|} \right)^{12}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Hierbij worden de getabelleerde waarden voor argon beschouwd voor ϵ en σ (zie bijlage C; tabel C.1). Deze parameters vormen een maat voor respectievelijk de interactiesterkte en de interactieafstand. In deze formules stelt r_{ij} de afstand tussen atoom i en atoom j voor en $(R - |\mathbf{r}_i|)$ de afstand tussen atoom i en de afstotende ring. Voor de afstotende kracht van de ring wordt niet geïntegreerd over alle ringposities, maar levert enkel de kortste afstand tot het atoom een bijdrage. De totale energie van het systeem met N atomen op posities \mathbf{r}_i en met onderlinge afstand r_{ij} wordt dan:

$$\mathcal{U}^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sum_{j \neq i}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{2\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{2\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + 4\epsilon \sum_{i=0}^N \left(\frac{\sigma}{R - |\mathbf{r}_i|} \right)^{12}. \quad (4.2)$$

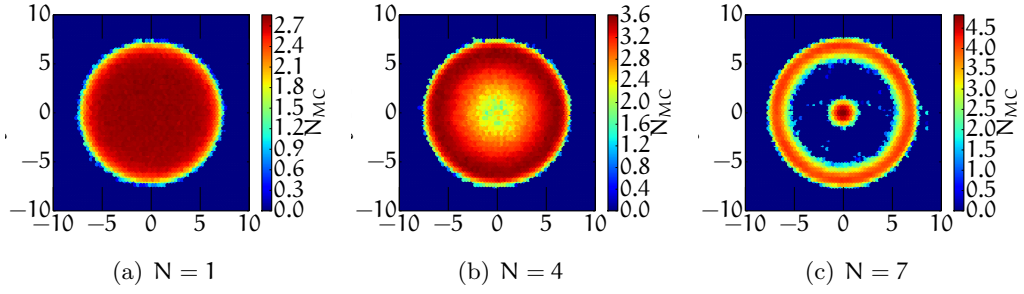
4.1.2 Ensemble-equivalentie: het μ VT- en NVT-ensemble.

Resultaten NVT-ensemble.

Het MC-algoritme bestaat uit het *samplen* van het potentiaaloppervlak \mathcal{U} ; dit door het creëren van een set configuraties die verdeeld zijn volgens de Boltzmann-statistiek, deze is afhankelijk van het potentiaaloppervlak:

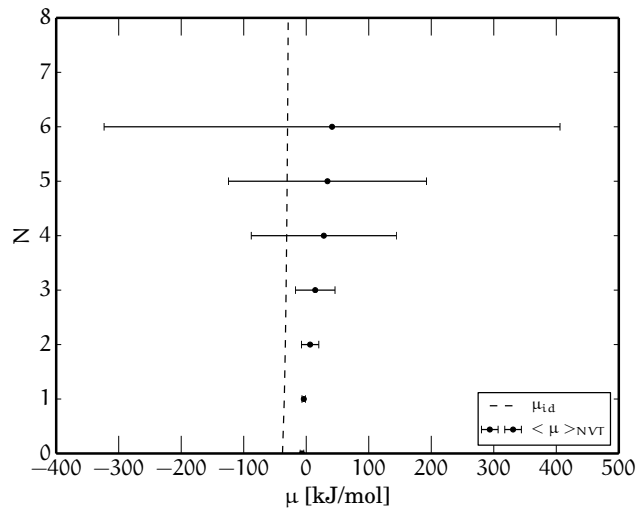
$$p(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}{Z(N, V, T)} d\mathbf{r}^N.$$

In het geval van het denkbeeldig systeem bestaat het potentiaaloppervlak uit de interactie tussen de atomen en de interactie met de ring. Bekijkt men de histogrammen in figuur 4.2, dan geeft dit een duidelijk beeld van het veranderend potentiaaloppervlak met toenemend aantal atomen. In figuur 4.2 ondervindt één atoom louter een interactie van de ring, het potentiaaloppervlak verandert dus weinig met de positie binnen de ring, in de Boltzmann-statistiek vertaalt zich dit naar een constante waarschijnlijkheid p voor de verschillende configuraties binnen de ring, in de histogram zijn alle configuraties even vaak bezet. In figuur 4.2 ondervinden zeven atomen vooral interactie van elkaar, en de Boltzmann-statistiek is nu niet meer constant en het histogram vertoont duidelijke voorkeurposities, en wel op zo'n wijze dat de bezette microtoestanden in het NVT-ensemble de Boltzmann-statistiek beschrijven.



Figuur 4.2: Histogrammen van de *gesampelde* faseruimte in het denkbeeldig systeem, berekend in een NVT-ensemble bij toenemend aantal deeltjes (a) 1 Ar-atoom, (b) 4 Ar-atomen en (c) 7 Ar-atomen. In het denkbeeldig systeem is de ring afstotend (straal van 10 Å), wanneer het aantal atomen binnen de ring toeneemt geeft dit aanleiding tot onderlinge afstoting.

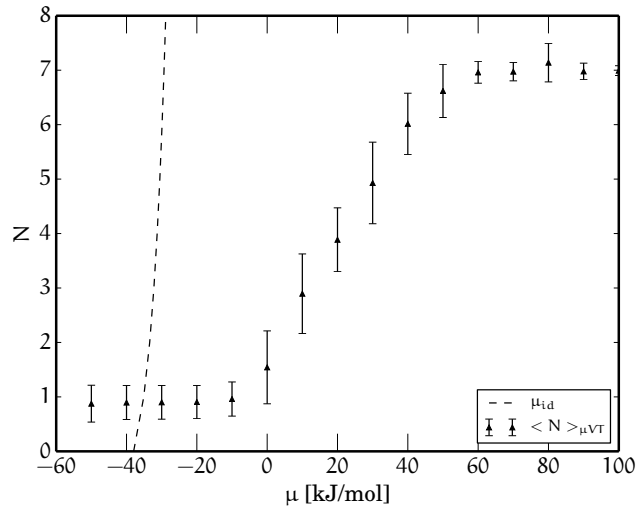
Figuur 4.2 toont duidelijk hoe ook de tolerantie van het systeem daalt met toenemende atomen, een maat voor deze tolerantie is de chemische potentiaal. Zoals vergelijking (3.21) aangeeft wijst een positieve chemische potentiaal op een systeem dat minder stabiel is met een extra atoom, of dus weinig tolerant is voor extra atomen. Figuur 4.3 toont het verloop van de chemische potentiaal bepaald op basis van het Widom-algoritme (zie vgl. 3.42). De simulatie werd uitgevoerd voor een denkbeeldig systeem met straal 10 Å³ bij een temperatuur van 500 K. Voor het denkbeeldige systeem toont figuur 4.3 duidelijk hoe de tolerantie voor extra atomen daalt met toenemend aantal atomen. Bovendien is de *excess* chemische potentiaal positief, wat wijst op een systeem dat moeilijker een extra deeltje opneemt dan een ideaalgassysteem met dezelfde deeltjesdichtheid.



Figuur 4.3: Het verloop van de chemische potentiaal, gedefinieerd in formule (3.42), uit zes MC-simulaties in het NVT-ensemble ($N=0$ tot 6), voor een denkbeeldig systeem met straal 10 Å³ bij een temperatuur van 500 K. De chemische potentiaal neemt toe wat wijst op een dalende tolerantie van het systeem t.o.v. een extra deeltje.

Resultaten μ VT-ensemble.

Een gelijkaardig resultaat volgt uit de MC-simulatie in het μ VT-ensemble, waarbij de verwachtingswaarde voor het aantal gasatomen verkregen wordt (zie vgl. 3.43). Op figuur 4.4 ziet men hoe een toenemende chemische potentiaal aanleiding geeft tot een hogere verwachtingswaarde voor het aantal atomen. De afnemende tolerantie of de toenemende chemische potentiaal gaat gepaard met meer atomen aanwezig in de ring.

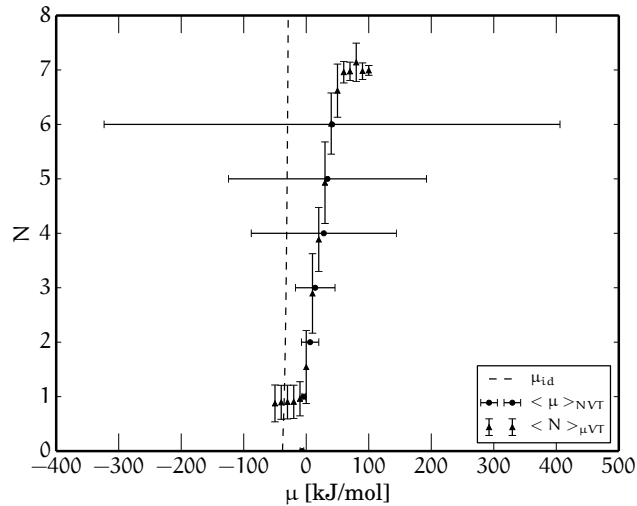


Figuur 4.4: De verwachtingswaarde voor het aantal atomen uit een MC-simulatie in het μ VT-simulatie voor een denkbeeldig systeem met straal 10 \AA^3 bij een temperatuur van 500 K. Wanneer de chemische potentiaal toeneemt, neemt ook de verwachtingswaarde voor het aantal atomen in het denkbeeldig systeem toe.

In figuur 4.4 verwacht men dat voor een negatieve chemische potentiaal het aantal atomen in de ring naar nul gaat. Echter omwille van een implementatiefout, die stelt dat er niet minder dan één deeltje aanwezig kan zijn in de ring, geeft de simulatie een verkeerd resultaat.

Gecombineerd resultaat voor het NVT-ensemble en het μ VT-ensemble

Het resultaat van voorgaande simulaties in respectievelijk het NVT-ensemble en het μ VT-ensemble dient samen te vallen op basis van het bewijs geleverd in het vorige hoofdstuk voor de ensemble-equivalentie. Figuur 4.5 geeft een experimentele validatie van de ensemble-equivalentie.

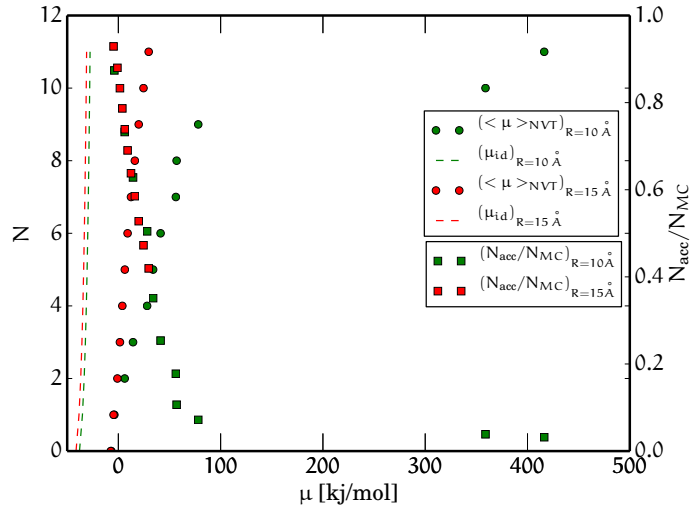


Figuur 4.5: Een vergelijking tussen het systeem in het NVT-ensemble enerzijds en het systeem in het μ VT-ensemble anderzijds voor een denkbeeldig systeem met straal 10 \AA^3 bij een temperatuur van 500 K. Ondanks de verschillende gecontroleerde thermodynamische parameters treedt er equivalentie op tussen beide ensembles.

4.1.3 Valkuilen voor een MC-simulatie a.d.h.v. het denkbeeldig systeem.

Acceptatie van de MC-stappen

Een eerste valkuil voor een MC-simulatie is het aantal MC-stappen dat aanvaard wordt. Gezien het stochastisch karakter van het MC-algoritme dienen er zeker voldoende voorstellen gedaan te worden om een MC-stap uit te voeren. Bovendien moeten er voldoende van deze voorstellen aanvaard worden om tot een Boltzmann-verdeelde set van configuraties te komen. Het aantal aanvaarde MC-stappen is gerelateerd aan de diepte van de potentiaalputten van het te *samplen* potentiaaloppervlak. Zo zal het moeilijk zijn om een MC-stap te aanvaarden wanneer het systeem reeds in het minimum van een steile potentiaalput zit. Om een set van configuraties te verkrijgen die Boltzmann-verdeeld is, is het echter noodzakelijk dat het systeem alle potentiaalputten aandoet. De stapgrootte heeft hier enige invloed op, maar voor een situatie zoals het denkbeeldig systeem zal het acceptatieniveau voor veel atomen steeds laag liggen omwille van de gelimiteerde beschikbare ruimte. Figuur 4.6 toont de chemische potentiaal (ruwe data) die volgt uit een MC-simulatie in het NVT-ensemble, alsook de bijhorende verhouding van het aantal geaccepteerde stappen tot het aantal voorgestelde stappen. Men stelt vast dat in figuur 4.6 het aantal geaccepteerde MC-stappen daalt met toenemend aantal atomen in de ring. Dit geeft een minder betrouwbaar resultaat in het geval van veel atomen in de ring, bovendien toont de figuur de invloed van de beschikbare ruimte op het aantal geaccepteerde MC-stappen. In het geval van een straal $R = 10 \text{ \AA}$ corresponderen de twee simulaties met een hoge chemische potentiaal met weinig geaccepteerde stappen. Voor de ring met straal $R = 15 \text{ \AA}$ zijn voor eenzelfde aantal atomen de acceptatiewaarden hoger en leveren daarom wel steeds betrouwbare datapunten.



Figuur 4.6: Het verloop van de chemische potentiaal voor zowel een ring met straal 10 Å (groen) als 15 Å (rood), alsook de bijhorende fractie van de geaccepteerde stappen, N_{acc} , ten opzichte van het aantal pogingen, N_{MC}

Foutanalyse van het ensemblegemiddelde

Een tweede valkuil voor een MC-simulatie is ook gerelateerd aan het stochastisch karakter van het MC-algoritme, meer bepaald de standaardafwijking die gepaard gaat bij de bepaling van de verwachtingswaarde. In het algemeen volgt de standaardafwijking voor grootte A , met verwachtingswaarde $\langle A(x) \rangle$, uit:

$$\sigma_A = \sqrt{\langle A(x)^2 \rangle - \langle A(x) \rangle^2}$$

In het geval van een niet-lineaire vergelijking $A(x)$ van x dan kan de standaardafwijking benaderd worden uit [31]:

$$\sigma_A^2 = \left(\left. \frac{\partial A(x)}{\partial x} \right|_{\langle x \rangle} \right)^2 \sigma_x^2 \quad (4.3)$$

Voor het denkbeeldig systeem volgt de verwachtingswaarde van de chemische potentiaal in een MC-simulatie in het NVT-ensemble uit de niet-lineaire (zie vgl. 3.22): $\langle \mu \rangle_{\text{NVT}} = \mu_{\text{id}} - k_B T \ln \langle w \rangle$ met $\langle w \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_{N+1} \langle \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}) \rangle_{\text{NVT}}$. De standaardafwijking voor de chemische potentiaal is dan:

$$\begin{aligned} \sigma_\mu^2 &= \left(\left. \frac{\partial \langle \mu \rangle_{\text{NVT}}}{\partial w} \right|_{\langle w \rangle} \right)^2 \sigma_w^2 \\ &= \left(k_B T \frac{\sigma_w}{\langle w \rangle} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Biased MC-stappen

De derde valkuil volgt uit de definitie van het Metropolis-algoritme. In dit specifieke geval van een ring is de verleiding groot om te werken met poolcoördinaten. Dit vormt echter een

probleem in het Metropolis-algoritme waar de overgang tussen twee mogelijke configuraties symmetrisch moet zijn. In het geval van een overgang in poolcoördinaten zal een voorstel voor de positieverandering niet symmetrisch zijn. In figuur 4.7(a) het atoom van punt A naar punt B bewegen heeft niet dezelfde waarschijnlijkheid om de tegenovergestelde beweging (van B naar A) te maken. De waarschijnlijkheid om van punt A naar punt B over te gaan is dan gerelateerd aan de gebruikte *sampling* ruimte. In cartesische coördinaten zal een punt B zich in het gebied $dx dy$ rond punt A bevinden. In dit geval zullen alle mogelijke punten zich uniform in dit gebied verdelen bij een *random* keuze van een x en y coördinaat. In het geval er *gesampled* wordt in de poolcoördinaatruimte r, θ , bevindt punt B zich in het gebied $r dr d\theta$ rond punt A. Een *random* keuze van de r en θ coördinaat levert dan geen uniforme verdeling in het gebied rond punt A. De dichtheid voor een kleine straal zal groter zijn dan de dichtheid voor een grote straal, aangezien het oppervlak rond gebied A schaalt met de straal.

De voorstellen van transitie zullen dan niet symmetrisch zijn bij een *random* keuze van poolcoördinaten. Dit valt eenvoudig aan te tonen (met de notatie zoals ingevoerd in deze paragraaf):

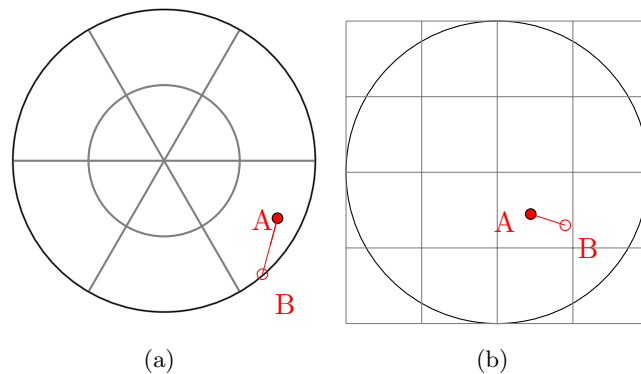
$$\begin{aligned} p(x, y) dx dy &= p(r, \theta) r dr d\theta \\ p(x, y) r dr d\theta &= p(r, \theta) dr d\theta \end{aligned} \tag{4.5}$$

Er geldt dus:

$$\begin{aligned} p(r, \theta) &= r p(x, y) \\ &= r \exp(-\beta \mathcal{H}) \end{aligned}$$

Er treedt dus een extra r -factor op in de Boltzmann-factor indien er gewerkt wordt met poolcoördinaten. In het Metropolis-algoritme dient deze extra factor in rekening gebracht te worden:

$$\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{n}) = \min \left(1, \frac{r_n}{r_o} \exp(-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{n}) - \mathcal{H}(\mathbf{o})]) \right).$$



Figuur 4.7: De poolcoördinaatopdeling van een cirkel versus de cartesische opdeling van een cirkel; in het eerste geval is de oppervlakte van de deelgebieden afhankelijk van de straal en in het tweede geval hebben alle deelgebieden dezelfde oppervlakte.

4.2 Validatiesimulatie op eenvoudige gassystemen

4.2.1 Ensemble-equivalentie voor reële gassystemen

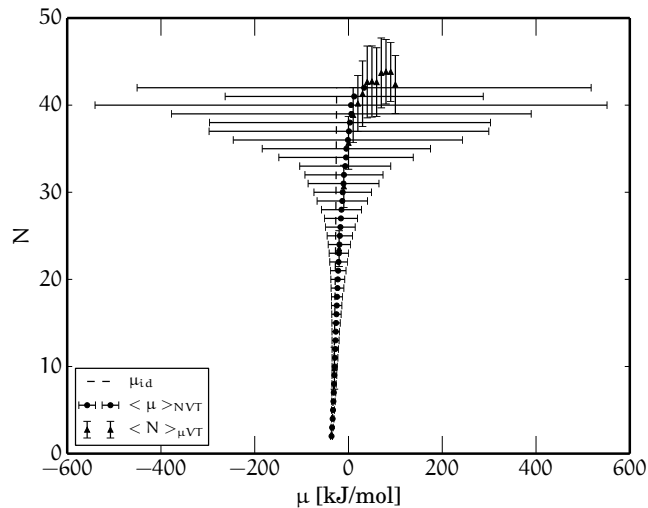
Om een MC-simulatie uit te voeren voor een reëel gassysteem wordt gebruikgemaakt van *yaff* [25], een *python* pakket ontwikkeld door de onderzoekers aan het Centrum voor Moleculaire Modelling (CMM) aan de universiteit van Gent. *Yaff* is een *python*-code die moleculaire simulaties uitvoert op basis van krachtvelden. Het wordt tot op heden gebruikt voor statische berekeningen en MD-simulaties, voornamelijk om nieuwe krachtvelden te testen. De basisfuncties van *yaff* laten echter toe om ook MC-simulaties uit te voeren. Alvorens deze MC-simulaties uit te voeren op complexe systemen wordt de geïmplementeerde MC-code eerst uitvoerig gevalideerd aan de hand van de eenvoudige gassystemen.

Voor het eenvoudig gassysteem wordt gewerkt met Ar-atomen in een periodieke eenheidscel van $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$. De argonatomen interageren onderling via de LJ-potentiaal:

$$U^{\text{int}} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right),$$

met $\sigma = 3.04 \text{ \AA}$ en $\epsilon = 0.997 \text{ kJ/mol}$.

Voor dit gassysteem kan via vgl. (3.42) de chemische potentiaal in het NVT-ensemble bepaald worden en via vgl. (3.43) de verwachtingswaarde van het aantal atomen in de periodiek eenheidscel in het μ VT-ensemble bepaald worden. Figuur 4.8 toont de equivalentie tussen de simulatie in het NVT- en het μ -ensemble, bij 500 K in een box van 10^3 \AA^3 , zoals men uit de theoretische afleiding en de simulatie in het denkbeeldig systeem reeds kon verwachten.



Figuur 4.8: Ensemble-equivalentie vastgesteld bij een reëel gassysteem. Enerzijds de verwachtingswaarde van de chemische potentiaal van het systeem in het NVT-ensemble en anderzijds de verwachtingswaarde van het aantal Ar-atomen in het μ VT-ensemble. Opnieuw wordt er ensemble-equivalentie vastgesteld.

Een verschil tussen bovenstaande figuur en figuur 4.4 is de afwijking van het gedrag van een ideaal gas. Waar in het denkbeeldig systeem de chemische potentiaal beduidend groter is dan

dat van een ideaal gas, loopt in dit geval de chemische potentiaal voor weinig deeltjes samen met de chemische potentiaal die men terugvindt voor een ideaal gas. Het verschil tussen het reële en het denkbeeldig systeem is de aanwezigheid van de afstotende ring in het tweede geval. Met de afstotende ring wordt de *excess* chemische potentiaal groot vanaf het eerste deeltje, zonder de afstotende ring zal de *excess* chemische potentiaal geleidelijk aan groeien met toenemend aantal deeltjes door de toenemende potentiële energie.

4.2.2 Toestandsvergelijking voor gassystemen

Voorgaande paragraaf vormt reeds een eerste validatie van de MC-implementatie in *yaff*, deze paragraaf vormt een tweede validatie. De empirische van der Waals-toestandsvergelijking (vdW) wordt vergeleken met de toestandsvergelijking verkregen uit een MC-simulatie in het NVT-ensemble. Hierbij worden verschillende gassen beschouwd, de inerte edelgassen Ne, Ar, Kr en Xe, alsook CO₂.

Van der Waals-toestandsvergelijking

Beschouw in eerste instantie de ideale gaswet, i.e. de toestandsvergelijking van interactieeloze puntdeeltjes:

$$PV = nRT, \quad (4.6)$$

met n het aantal mol gasatomen en $R = N_A k_B$ de gasconstante. Om de toestandsvergelijking af te stemmen op een meer realistisch gas worden twee termen aan de toestandsvergelijking van het ideaal gas toegevoegd, een term om het atoomvolume in rekening te brengen en een term om de interactie tussen de atomen in rekening te brengen, alzo bekomt men de vdW-toestandsvergelijking:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

met $v = \frac{V}{n}$ het molaire volume en a en b empirische parameters die een maat vormen voor respectievelijk de interactie tussen twee gasatomen en de grootte van de atomen. De empirische parameter b vormt vervolgens ook een bovengrens voor de vulling van een bepaald molair volume V :

$$N_{\max} = \frac{v}{b} \quad (4.7)$$

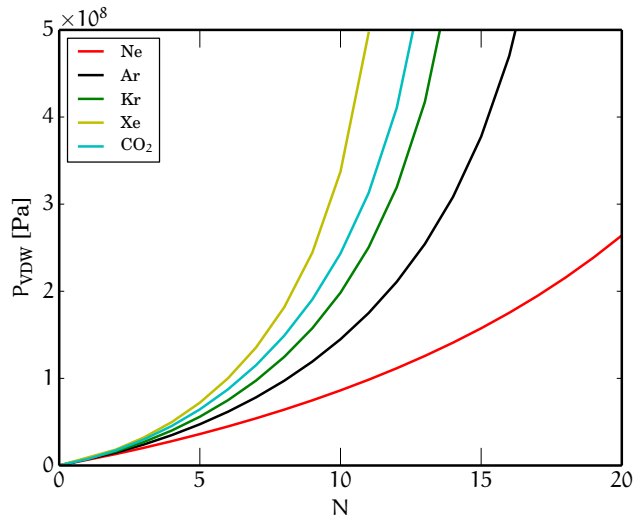
Tabel 4.1 geeft een overzicht van de empirische parameters voor de gassen die in deze paragraaf beschouwd worden.

Tabel 4.1: Tabel met een overzicht van de empirische parameters[32] voor de gassen beschouwd in dit hoofdstuk en de maximale empirische vulling voor een periodieke 10^3 \AA^3 box (zie vgl. 4.7)

gas	a	$101325 \frac{\text{Pa m}^2}{\text{kmol}^2}$	b	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$	N_{max}
Ne	0.2135		0.01709		35.225
Ar	1.355		0.032		18.813
Kr	2.349		0.03978		15.133
Xe	4.25		0.05105		11.792
CO ₂	3.64		0.04267		14.108

Aangezien er gewerkt wordt in het NVT-ensemble, wordt de toestandsvergelijking gebruikt om de druk te bepalen bij een bepaald aantal atomen, bij een bepaald volume en een bepaalde temperatuur voor het gassysteem. Wanneer de druk wordt bekeken als functie van het aantal atomen aanwezig in de periodieke eenheidscel verkrijgt men een verloop voor de verschillende gassen zoals getoond in figuur 4.9 voor een box met volume 10^3 \AA^3 en een temperatuur van 500 K :

$$P_{\text{vdW}} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.8)$$


Figuur 4.9: De druk uit de vdW-toestandsvergelijking voor verschillende gassen voor een kubische eenheidscel van 10^3 \AA^3 en een temperatuur van 500 K.

Toestandsvergelijking uit een MC-simulatie

Net zoals bij de chemische potentiaal volgt de druk niet rechtstreeks uit een MC-simulatie in het NVT-ensemble maar dient deze eerst afgeleid te worden. In bijlage A wordt dieper ingegaan op de afleiding van volgende uitdrukking voor de druk als functie van de viriaaltensor $\bar{\bar{v}}$:

$$\langle P \rangle_{\text{NVT}} = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{\langle \text{Tr}(\bar{\bar{v}}) \rangle_{\text{NVT}}}{3V}, \quad (4.9)$$

met $\text{Tr}(\bar{v})$ het spoor (i.e. de som van de diagonaalelementen) van de viriaaltensor \bar{v} . De viriaaltensor wordt gedefiniëerd als:

$$\bar{v} = \sum_i \sum_{j < i} f(r_{ij}) r_{ij} \quad (4.10)$$

waarbij $f(r_{ij})$ de kracht voorstelt tussen atoom i en j en $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ hun afstand.

In de MC-simulatie komt dit neer op het bepalen van de verwachtingswaarde van het spoor van de viriaaltensor. Zoals in het vorige hoofdstuk werd aangetoond, volgt deze verwachtingswaarde uit het creëren van een set Boltzmann-verdeelde configuraties, \mathbf{q}_i^N volgens het MC-algoritme. De verwachtingswaarde is dan:

$$\langle \text{Tr}(\bar{v}) \rangle_{\text{NVT}} = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} \text{Tr}(\bar{v}(\mathbf{q}_i^N))$$

Voor de mono-atomaire gassen Ne, Ar, Kr en Xe verloopt de creatie van de set configuraties verdeeld volgens de Boltzmann-statistiek (geldig in het NVT-ensemble) zoals besproken in algoritme 1. In het geval CO₂ bestaat een gasmolecule uit drie collineaire atomen. De configuratie voor de starre molecule bestaat enerzijds uit de positie en anderzijds uit de oriëntatie van de molecule. In een MC-simulatie zijn er dus twee mogelijke stappen in de configurationele ruimte, enerzijds de translatie en anderzijds de rotatie, algoritme 1 dient dan op volgende wijze aangepast te worden om tot Boltzmann-verdeelde set te komen:

Algoritme 6 MC-algoritme voor starre molecule

i^{de} MC-stap :

- 1: **if** $\text{random} \leq 0.5$ **then**
- 2: **random** translatie van **random** molecule: $\mathbf{r}'_i^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N + d\mathbf{r}_i$
- 3: **else**
- 4: **random** rotatie van **random** molecule: $\mathbf{r}'_i^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N + d\mathbf{r}_i$
- 5: **end if**
- 6: **Bereken** $\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N)$, $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)$
- 7: **if** $\text{random} \leq \exp(-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{r}'_i^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i^N)])$ **then**
- 8: $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}'_i^N$
- 9: **else**
- 10: $\mathbf{r}_{i+1}^N \leftarrow \mathbf{r}_i^N$
- 11: **end if**

Net zoals het geval is bij het denkbeeldig testsysteem is de verleiding groot om met niet-carthesische coördinaten te werken voor de rotatie. Wanneer er gewerkt wordt met bolcoördinaten geldt er voor de waarschijnlijkheidsdichtheid:

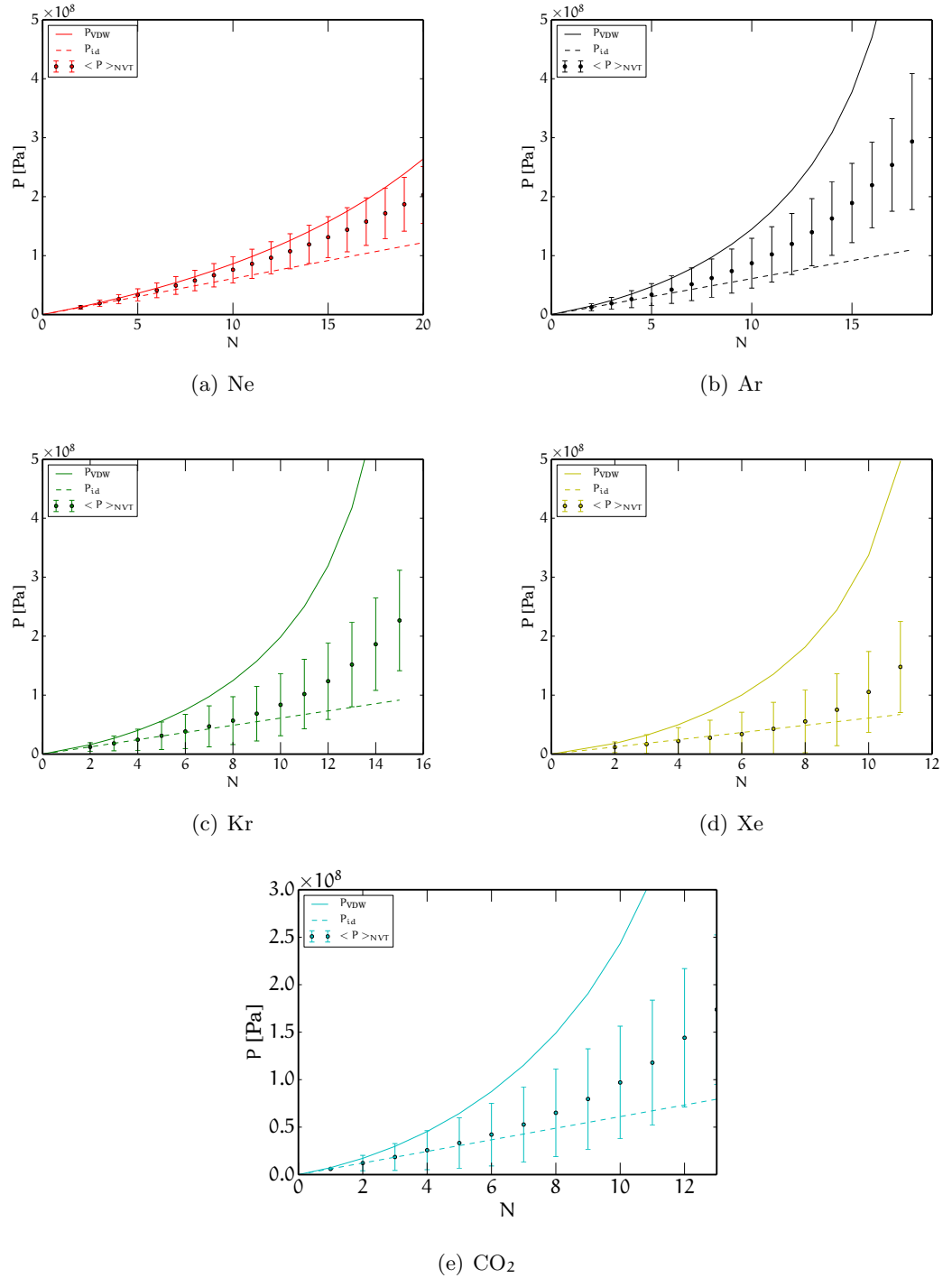
$$p(x, y, z) dx dy dz = p(r, \phi, \theta) dr d\phi d\theta,$$

met de jacobiaan $r^2 \sin \theta$. In de Boltzmann-factor dient men extra factor te schrijven:

$$p(r, \phi, \theta) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \exp(-\beta \mathcal{H}).$$

Voor de rotatie van een starre molecule is de straal constant. In het Metropolis-algoritme geeft de jacobiaan aanleiding tot een extra factor $\frac{1}{\sin \theta}$ in de acceptatievoorwaarde.

Vergelijking tussen empirische toestandsvergelijking en simulatie



Figuur 4.10: De druk die volgt uit een MC-simulatie, $\langle P \rangle_{NVT}$ (zie vgl. 4.9), vergeleken met de vdW- en de ideale gas-druk voor een eenheidscel met volume van 10^3 \AA^3 en een temperatuur van 500 K. De ligging van de gesimuleerde druk, tussenin de vdW en ideale gasdruk wijst op een correcte implementatie van het MC-algoritme.

Figuur 4.10 geeft een overzicht van de druk die volgt uit de idealegaswet (zie vgl. 4.6), vdW-toestandsvergelijking (vgl. 4.8) en de druk die volgt uit de MC-simulatie in het NVT-ensemble bij de inerte gassen Ne, Ar, Kr en Xe en CO₂ gas (zie vgl. 4.9). Figuur 4.10 toont hoe de simulatie een druk levert die zich tussen de ideale gasdruk en de vdW-druk bevindt.

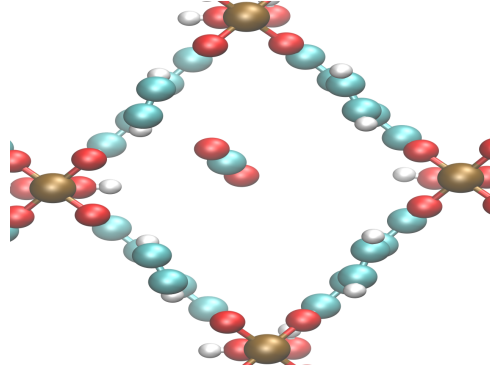
Formule (4.8) toont duidelijk hoe het eindig volume van de gasatomen in het vdW-model aanleiding geeft tot hogere drukken ten opzichte van het ideaal gas waar de gastomen gemodelleerd worden als niet-interagerende puntdeeltjes. Echter uit de simulatie blijkt dat in de omgeving van de maximale vullingsgraad ($N \sim N_{\max}$) de vdW-toestandsvergelijking een overschatting is van de gesimuleerde druk, bovendien gaat de P_{vdW} naar oneindig in de limiet ($N = N_{\max}$). De druk die volgt uit de idealegastoestandsvergelijking is echter een onderschatting van de reële druk. In de LJ-potentiaal vormt de parameter σ een maat voor de grootte van de atomen, bijgevolg is de idealegasvoorstelling met puntdeeltjes niet doeltreffend.

Rekening houdend met de verschillende experimentele waarden voor de parameters $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$ van de vdW-toestandsvergelijking enerzijds en de LJ-parameters $\{\sigma, \epsilon\}$ anderzijds is er voor de meest gassen een goede overeenkomst tussen de vdW-druk en de druk die volgt uit de simulatie.

Opvallend in figuur 4.10 zijn de foutenmarges voor de drukken bepaald via de MC-simulatie, deze zijn te wijten aan de gevoeligheid van de viriaaltensor. Gezien de grote foutmarges zijn er voldoende lange simulaties en zorgvuldige data-analyse vereist om correcte conclusies te trekken. Voor iedere drukberekening in figuur 4.10 worden $5 \cdot 10^6 + 10^3$ MC-stappen uitgevoerd, de eerste 10^3 MC-stappen worden echter niet in rekening gebracht voor de drukberekening. Aangezien de initiële configuratie *random* bepaald wordt, is het mogelijk dat deze configuratie de Boltzmann-verdeling verstoord (door bv. te hoge interactie-energieën). Om hieraan tegemoet te komen worden de eerste 10^3 MC-stappen als stabilisatiestappen beschouwd en maken ze dus geen deel uit van de Boltzmann-verdeelde configuraties van de gasatomen.

4.3 Simulaties met MIL-53

In deze paragraaf wordt er dieper ingegaan op de simulaties die vereist zijn om de thermodynamisch variabelen af te leiden om tot het vrije-energieprofiel te komen zoals het werd geïntroduceerd in het vorige hoofdstuk (sectie 3.4). De simulaties hebben als doel een analytische uitdrukking te bekomen voor het porievolume en de adsorptie-energie als functie van de MOF-structuur bij een gegeven hoek δ en de temperatuur. Om deze simulaties uit te voeren wordt het krachtveld ontwikkeld door Vanduyfhuys et al. gehanteerd, dit wordt geïntroduceerd alvorens de resultaten te bespreken voor de adsorptie van verschillende gassen in voor MIL-53(Al) en MIL-53(Cr) [14].



Figuur 4.11: Een visuele representatie van de inserties uitgevoerd in de simulaties ter bepaling van het porievolume en de adsorptie-energie. In dit specifieke geval wordt de adsorptie van een CO_2 -gasmolecule in de poriën van MIL-53(Cr) afgebeeld [2].

4.3.1 Krachtveld

Krachtveld voor MIL-53

Een krachtveld geeft een empirische uitdrukking voor de krachten tussen atomen. Het laat toe om krachten die in werkelijkheid een kwantummechanische beschrijving vergen toch klassiek te beschrijven. Een eenvoudig krachtveld dat in deze thesis reeds aan bod kwam, is de Lennard-Jones (LJ) potentiaal. Dit krachtveld wordt gebruikt om de niet-covalente interactie tussen gasatomen te beschrijven.

Een algemeen krachtveld bevat verschillende bijdragen:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{FF}} &= \mathcal{U}_{\text{covalent}} + \mathcal{U}_{\text{niet-bindend}}, \\ &= \mathcal{U}_{\text{bond}} + \mathcal{U}_{\text{bend}} + \mathcal{U}_{\text{torsion}} + \mathcal{U}_{\text{el}} + \mathcal{U}_{\text{vdW}}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

met

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{bond}} &= \sum_{i=1}^{N_r} \frac{1}{2} K_{r,i} (r_i - r_{i,0})^2, \\ \mathcal{U}_{\text{bend}} &= \sum_{i=1}^{N_\theta} \frac{1}{2} K_{\theta,i} (\theta_i - \theta_{i,0})^2, \\ \mathcal{U}_{\text{torsion}} &= \sum_{i=1}^{N_\phi} \frac{1}{2} K_{\phi,i} [1 - \cos(m_i \phi_i)], \\ \mathcal{U}_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\text{at}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \\ \mathcal{U}_{\text{vdW}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_{\text{at}}} \epsilon_{ij} \left[1.84 \cdot 10^5 \exp\left(-12 \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) - 2.25 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right) \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

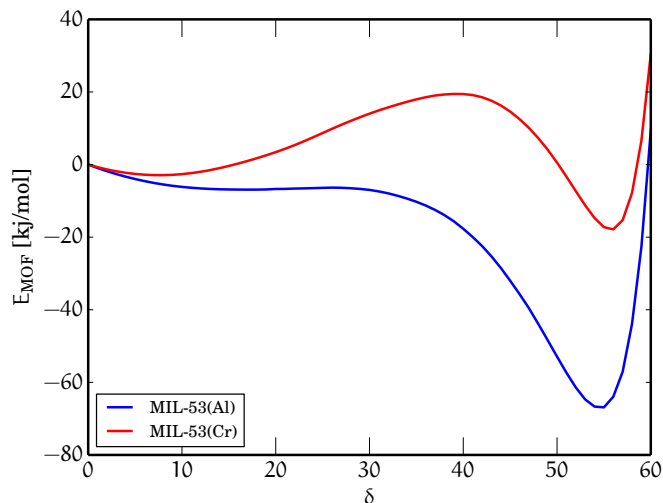
waarbij N_r het totaal aantal bindingen voorstelt, r_i de atoomposities, N_θ het aantal bindingshoeken, θ_i de bindingshoeken, N_ϕ het aantal bindingsdihedralen, ϕ_i de dihedraalhoeken, N_{at}

het aantal atomen en r_{ij} de afstand tussen atoom i en atoom j . In de paper van Vanduyfhuys et al. [14] worden de onbekende parameters, $\{K_{r,i}, r_{i,0}, K_{\phi,i}, \theta_{i,0}, K_{\phi,i}, m_i, q_i, \sigma_{ij}, \epsilon_{ij}\}$, in bovenstaande uitdrukking bepaald voor MIL-53(Al). In eerste instantie worden de onbekende ladingen q_i bepaald via een DFT-berekening op twee geïsoleerde clusters van MIL-53(Al). De ladingen worden dan bepaald aan de hand van de *valence Hirshfeld-I* partitioneringsmethode. Vervolgens wordt voor de vdW-uitdrukking gebruikgemaakt van het MM3-krachtveld van Allinger et al., met de bijhorende MM3-parameters voor de atomen in MIL-53(Al) [33]. De onbekende parameters in de covalente bijdrage van het krachtveld $\{K_{r,i}, r_{i,0}, K_{\phi,i}, \theta_{i,0}, K_{\phi,i}, m_i\}$ volgen uit een fit van de covalente bijdragen tot de hessiaan van het krachtveld aan de ab initio bepaalde covalente bijdragen tot de hessiaan.

Naast het opstellen van een krachtveld voor MIL-53(Al) werd door Vanduyfhuys et al. via een gelijkaardige methode een krachtveld opgesteld voor MIL-53(Cr).

Energieprofiel van een ademende MOF

Om het opgesteld krachtveld uitvoerig te testen werd door Vanduyfhuys et al. het energieprofiel onderzocht voor het ademend rooster van MIL-53. Hierbij wordt voor een vaste hoek δ een geometrie-optimalisatie uitgevoerd, en dit voor δ variërend tussen 0° en 60° . Figuur 4.12 toont het verloop van de energiecurven voor deze verschillende geometrie-optimalisaties voor zowel MIL-53(Al) als MIL-53(Cr). In deze optimalisatie spelen voornamelijk de niet-covalente bijdragen tot het krachtveld een rol. Men ziet duidelijk hoe voor een hoek $\delta \sim 50^\circ$ er een potentiaalput optreedt. In dit regime zijn de lange-afstandsinteracties tussen MOF-armen (i.e. de organische linkers) attractief. Voor nog hogere waarde δ wordt de interacties repulsief en stijgt de energie van het systeem.



Figuur 4.12: Het verloop van de energie van de lege MOF voor MIL-53(Al) en MIL-53(Cr) gebaseerd op de krachtvelden ontwikkeld door Vanduyfhuys et al. [14].

Krachtveld voor MIL-53 en gas

Om de interactie tussen de gasmoleculen en de MOF te beschrijven, wordt ook gebruikgemaakt van een krachtveld. Het krachtveld om de interactie tussen het gas en de MOF te modelleren bevat enkel de niet-bindende termen:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{MOF-gas}} &= \mathcal{U}_{\text{el}} + \mathcal{U}_{\text{vdW}}, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{Nat}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \mathcal{U}_{\text{vdW}}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Om de vdW-interactie te modelleren kan er naast het MM3-model ook het LJ-model gehanteerd worden:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{vdW}}^{\text{MM3}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{Nat}} \epsilon_{ij} \left[1.84 \cdot 10^5 \exp\left(-12 \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) - 2.25 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right) \right], \\ \mathcal{U}_{\text{vdW}}^{\text{LJ}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{Nat}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

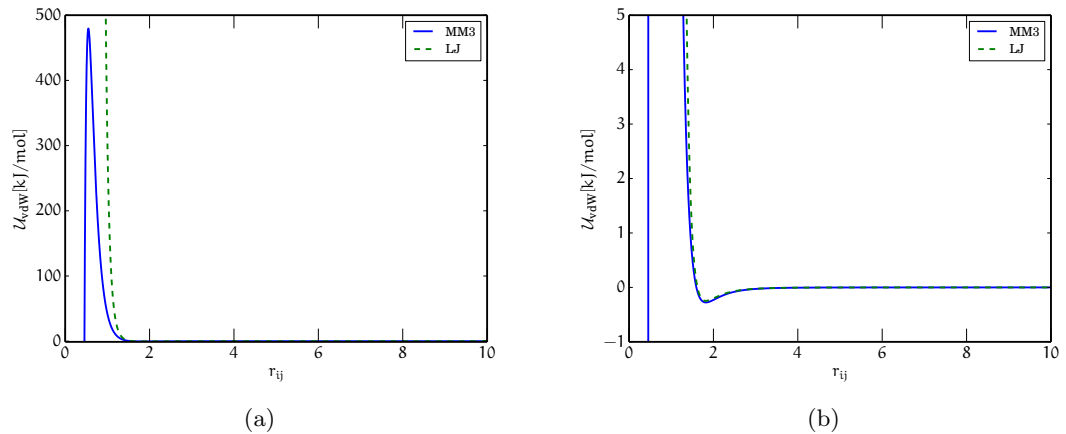
Bekijkt men voor beide krachtvelden het gedrag naar nul, dan is voor de insertie-simulaties zoals hier worden uitgevoerd, het LJ-krachtveld een betere keuze dan het MM3-krachtveld. Figuur 4.13 toont het verschil tussen beide krachtvelden voor dezelfde parameters ϵ_{ij} en σ_{ij} . In het geval van de MM3-potentiaal stemt de limiet voor een interactie-afstand naar nul ($r_{ij} \rightarrow 0$) overeen met een potentiaal die naar min oneindig gaat ($\mathcal{U}_{\text{vdW}}^{\text{MM3}} \rightarrow -\infty$), wat overeenstemt met sterke aantrekking. Dit niet-fysisch karakter in de limiet maakt het MM3-krachtveld een plausibel krachtveld voor MD-simulaties, waarbij de limiet nooit bereikt wordt omwille van de potentiaalberg (zie fig. 4.13) maar in het geval van *random* inserties kan het voorkomen dat een gasatoom een niet-fysische interactie voelt. In tegenstelling tot MM3 heeft LJ-model in de limiet voor interactie-afstand naar nul ($r_{ij} \rightarrow 0$) een potentiële energie die naar oneindig gaat ($\mathcal{U}_{\text{vdW}}^{\text{LJ}} \rightarrow +\infty$), of een sterke afstoting. Op basis van figuur 4.13 kan besloten worden dat de interactie tussen de MOF-atomen en gasatomen voor inserties moet gemodelleerd worden met de LJ-interactie. De overlap tussen de LJ-potentiaal en de MM3-potentiaal laat toe om dezelfde parameters σ en ϵ te gebruiken, mits rekening te houden met de verschillende mengregels. Mengregels slaan op de gebruikte parameters bij de interactie tussen twee verschillende atoomtypes met verschillende krachtveldparameters. Beschouw daarvoor atoom i en atoom j . In het LJ-krachtveld wordt gebruik gemaakt van de Lorentz-Berthelot-mengregels:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \\ \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \end{aligned}$$

Voor het MM3-krachtveld zijn de mengregels:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \\ \sigma_{ij} &= \sigma_i + \sigma_j. \end{aligned}$$

Tabel C.2 geeft een overzicht van de gebruikte parameters. Naast het vdW-bijdragen tot het krachtveld zijn ook de coulombbijdragen van belang. De ladingen zoals voorgesteld door de Vanduyshuys et al. (op basis van het *valence Hirshfeld-I*) worden hiervoor aangewend (zie C.3).



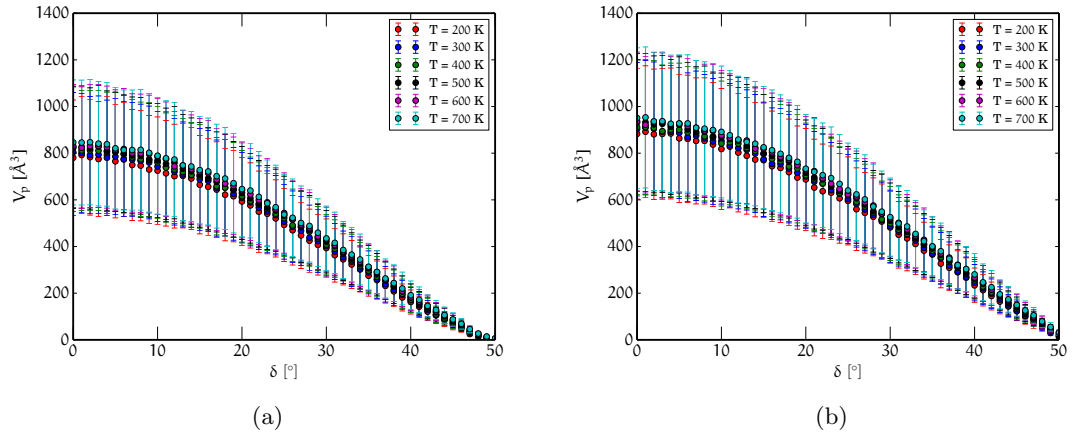
Figuur 4.13: Een vergelijking tussen het MM3- en het LJ-model (zie vgl. 4.14) voor dezelfde parameters σ en ϵ . De MM3-potentiaal vertoont niet-fysisch gedrag in de limiet naar interactieafstand nul. De overlap tussen de LJ-potentiaal en de MM3-potentiaal laat toe om MM3-parameters te gebruiken voor de LJ-interactie.

4.3.2 Porievolume

Zoals bij opsplitsing van de vrije energie van een ademend rooster (zie sectie 3.4) is aangetoond is de vrije-energiebijdrage van het gas in een MOF met een geadsorbeerd gas afhankelijk van de beschikbare ruimte voor het gasatoom, i.e. het porievolume. Om tot een analytische uitdrukking voor de vrije energie van het gas te komen als functie van de temperatuur dient men de temperatuurafhankelijkheid van het porievolume te kennen. In het vorige hoofdstuk werd een MC-insertiemethode (zie algoritme 4) voorgesteld om het porievolume te bepalen. In deze sectie worden de resultaten voor een reeks MC-simulaties bij verschillende temperaturen geanalyseerd. Dit laat toe om tot een analytische uitdrukking voor het porievolume als functie van de temperatuur en de MOF-structuur te komen. Daarbij blijkt het porievolume afhankelijk te zijn van het beschouwde adsorptiegas en de beschouwde MIL-53-variant.

Porievolume voor helium

Figuur 4.14 toont het verloop van het porievolume voor He-inserties in MIL-53(Al) enerzijds en MIL-53(Cr) anderzijds. Het porievolume wordt bepaald op basis van het voorgeschreven algoritme, waarbij het aantal inserties (N_{MC}) 10×5000 bedraagt voor iedere MIL-53-structuur. Er worden 10 simulaties uitgevoerd van 5000 uniforme inserties in de MIL-53-structuur en dit voor 60 MIL-53-structuren waarvan de hoek δ varieert van 0° naar 60° . Bovendien worden er 6 verschillende temperaturen beschouwd, het temperatuurbereik gaat van 200 tot 700 K.



Figuur 4.14: Bij een toename van de hoek δ vernauwt de beschikbare ruimte voor de He gasatomen, zowel bij (a) MIL-53(Al) als bij (b) MIL-53(Cr). Wanneer de temperatuur toeneemt is er meer ruimte beschikbaar voor een He-atoom bij eenzelfde hoek δ .

We maken gebruik van een cosinusfit om het porievolume te modelleren als een functie van de hoek δ :

$$V_p(\delta) = A \cos(B \delta), \quad (4.15)$$

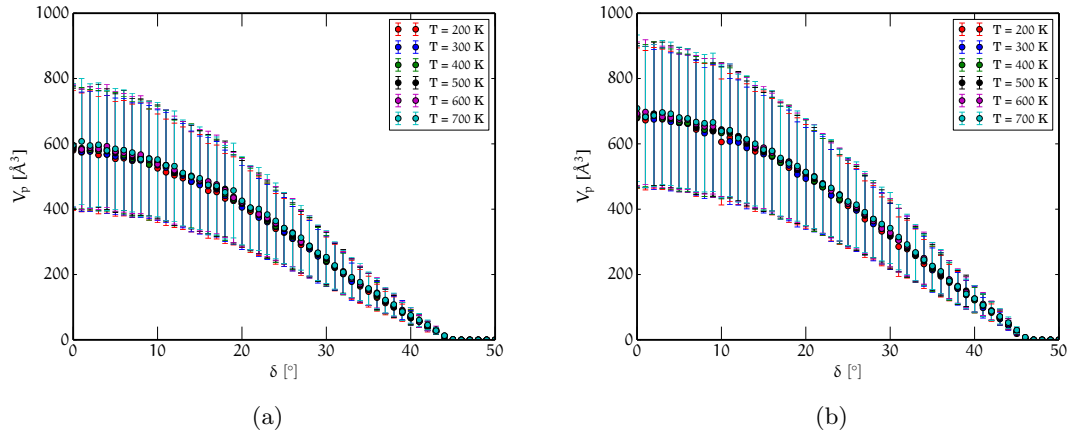
waarbij de amplitude A overeenstemt met het maximale volume van de MOF ($\delta = 0$). De gefitte waarden van A en B zijn vermeld in tabel 4.2 voor temperaturen in het bereik van 200 tot 700 K.

Tabel 4.2: Tabel met een overzicht van de parameters $\{A, B\}$ in formule (4.15) voor He-inserties in MIL-53(Al) en MIL-53(Cr).

T [K]	MIL-53(Al)		MIL-53(Cr)	
	$A_{\text{Al,He}} [\text{Å}^3]$	$B_{\text{Al,He}}$	$A_{\text{Cr,He}} [\text{Å}^3]$	$B_{\text{Cr,He}}$
200	761.92	1.90	864.35	1.80
300	779.00	1.90	882.24	1.80
400	792.49	1.90	892.86	1.80
500	802.76	1.90	908.06	1.80
600	814.68	1.90	917.70	1.80
700	825.62	1.90	926.97	1.80

Porievolume voor CO₂

Net zoals bij He-inserties kan ook het porievolume beschikbaar voor CO₂-gasmoleculen in MIL-53 bepaald worden. Figuur 4.15 toont het verloop van het porievolume voor CO₂-inserties in MIL-53(Al) enerzijds en MIL-53(Cr) anderzijds als functie van de hoek δ , voor hetzelfde temperatuurbereik en de zelfde hoeveelheid inserties.



Figuur 4.15: Bij een toename van de hoek δ vernauwt de beschikbare ruimte voor de CO_2 -gasmoleculen, zowel bij (a) MIL-53(Al) als bij (b) MIL-53(Cr). Wanneer de temperatuur toeneemt is er meer ruimte beschikbare voor een CO_2 -molecule bij eenzelfde hoek δ .

Zoals besproken werd in sectie 2.1 beschrijft de literatuur de adsorptie van 8 CO_2 -moleculen per eenheidscel voor de *large pore*-structuur van MIL-53(Cr), voor de *narrow pore*-structuur tot 3 CO_2 -moleculen per eenheidscel [12]. De vdW-parameter b geeft een maat voor het volume van een molecule, voor CO_2 bedraagt het volume ongeveer 70 \AA^3 (zie tabel 4.1, met b omgezet naar een 1 molecule i.p.v 1 m). Voor de maximale hoek δ vindt men dus een porievolume dat overeenstemt met 10 CO_2 -moleculen, echter het vdW-volume is een overschatting van het werkelijke volume aangezien er perfecte stapeling wordt verondersteld.

Voor het porievolume van CO_2 -moleculen in MIL-53 kan net zoals bij de He-inserties een fit gemaakt worden met een cosinus in functie van de structuur van MIL-53 gedefinieerd door de hoek δ (zie vgl. 4.15).

Tabel 4.3: Tabel met een overzicht van de parameters $\{A, B\}$ in formule (4.15) voor de CO_2 -inserties in MIL-53(Al) en MIL-53(Cr).

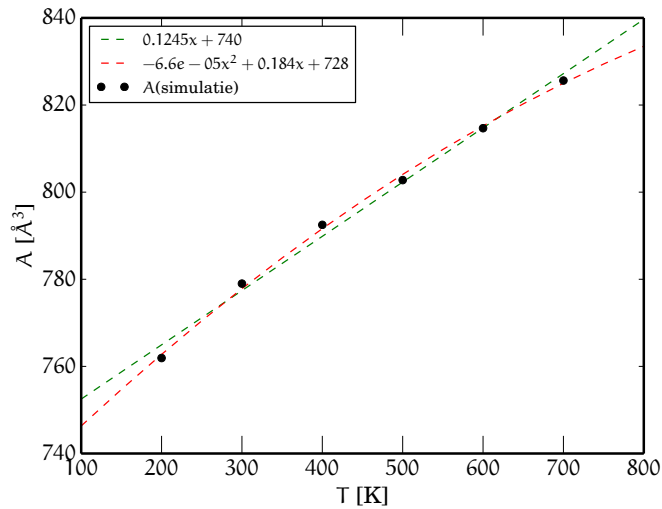
T [K]	MIL-53(Al)		MIL-53(Cr)	
	$A_{\text{Al},\text{CO}_2} [\text{\AA}^3]$	$B_{\text{Al},\text{CO}_2}$	$A_{\text{Cr},\text{CO}_2} [\text{\AA}^3]$	$B_{\text{Cr},\text{CO}_2}$
200	545.94	2.0	653.18	1.95
300	550.87	2.0	654.43	1.95
400	557.18	2.0	662.24	1.95
500	560.97	2.0	666.38	1.95
600	563.08	2.0	668.37	1.95
700	568.15	2.0	672.93	1.95

Een gelijkaardige simulatie werd uitgevoerd door Ghysels et al. om het vrije-energieverloop bij een temperatuur van 300 K op te stellen. Dit laat toe om de resultaten te vergelijken. De simulatie van Ghysels et al. maakt gebruik van het krachtveld ontwikkeld door Salles et al. voor MIL-53(Cr) [13]. Om verschillende structuren te bepalen wordt de stabiele *large pore*-structuur

zoals die werd opgesteld door Salles et al. herschaald. Om de interactie tussen de gasmoleculen en de MOF-atomen te bepalen wordt het *universal force field parameters* (UFF) gehanteerd. De CO₂-inserties worden uitgevoerd bij 300 K, in de originele paper van Ghysels et al. wordt er gefit aan een $\tan \delta$ -expansie, maar er kan ook gefit worden met een cosinusmodel (zie vgl. 4.15). Het resultaat van de fit voor simulatiewaarde van Ghysels et al. bedraagt (in Å³):

$$V_p = 803.66 \cos\left(\frac{2\delta}{3}\right) \quad (4.16)$$

Het maximale volume opgemeten door Ghysels et al. verschilt van het volume bekomen in de hier uitgevoerde simulatie bij 300 K. De verschillen kunnen enerzijds te wijten zijn aan de gebruikte herschalingen in de paper van Ghysels et al. [24], anderzijds aan de simulatie. De structuren gebruikt in de bepaling van tabel 4.3 vertonen duidelijke verschillen met de herschaalde structuren. Echter voor de *large pore*-structuur verwacht men een betere overeenkomst van het porievolume. Na verscheidende testen bleek dat deze afwijkingen hun oorspong niet vinden in de verschillende structuur noch in het verschillende krachtveld. Het verschil schuilt dus in de simulatietechniek, waar verschillende supercellen worden beschouwd, verschillende cut-off regio's voor de krachtbepaling e.d. en eventuele implementatiefouten. Een verdere analyse dringt zich op om tot een 100 % waterdichte conclusie te komen.



Figuur 4.16: Een vergelijking voor een eersteorde-uitdrukking en een tweedeorde-uitdrukking voor de amplitude van het porievolume in vergelijking 4.15 op basis van 6 simulatiepunten.

Temperatuurafhankelijkheid van het porievolume

Voor beide gastypes kan een gelijkaardige analytische uitdrukking voor het porievolume voorgesteld worden als functie van de hoek δ (zie vgl. 4.15). In deze uitdrukking voor het porievolume zijn de parameters A en B afhankelijk van het gastype en de beschouwde MOF (MIL-53(Cr) of MIL-53(Al)). De amplitude A blijkt bovendien afhankelijk te zijn van de temperatuur. Op basis van simulaties bij verschillende temperaturen kan een analytische uitdrukking voorgesteld worden voor de amplitude A. Algemeen wordt de amplitude voorgesteld als een eersteorde-

uitdrukking:

$$A(T) = \alpha T + \beta$$

De voorkeur van een eersteorde-uitdrukking tegenover een tweedeorde-uitdrukking van de temperatuur voor de amplitude wordt aangetoond in figuur 4.16. Voor beide MIL-53-varianten wordt een voorstel gedaan voor de temperatuurafhankelijkheid van het porievolume (in \AA^3):

$$A_{\text{Al,He}}(T) = 0.1245 T + 740$$

$$A_{\text{Cr,He}}(T) = 0.1241 T + 842$$

$$A_{\text{Al,CO}_2}(T) = 0.0432 T + 538$$

$$A_{\text{Cr,CO}_2}(T) = 0.0413 T + 644$$

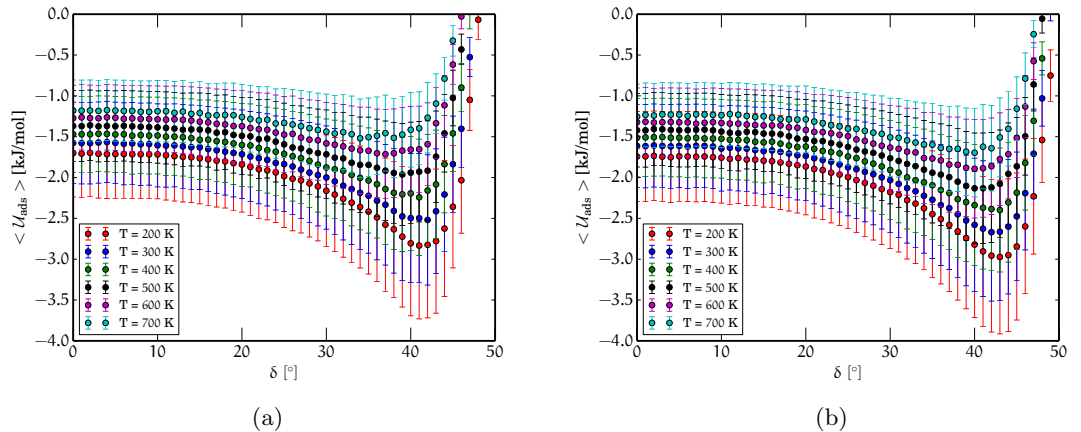
Op basis van deze analytische uitdrukkingen voor de amplitudes kan besloten worden dat de intrinsieke verschillen tussen de MIL-variant een verschillende term β geven en een factor α die afhankelijk is van de beschouwde gasmoleculen.

4.3.3 Adsorptie-energie

In het vorige hoofdstuk wordt geïntroduceerd hoe de vrije energie van de interactie tussen het MOF en het gas afhangt van de adsorptie-energie van een gasmolecule, bovendien wordt er een beschrijving geven hoe de adsorptie-energie kan bepaald worden uit een insertie MC-algoritme. Algoritme 5 vat de methode samen in pseudotaal.

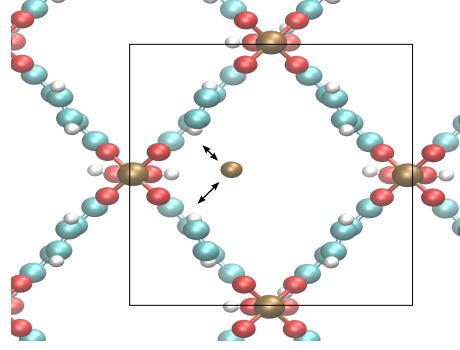
Adsorptie-energie voor He-inserties

Figuur 4.17 toont de adsorptie-energie voor He-inserties in MIL-53(Al) en MIL-53(Cr).



Figuur 4.17: De adsorptie-energie voor de He-gasatomen, zowel in (a) MIL-53(Al) als in (b) MIL-53(Cr), als functie van de hoek δ . De specifieke vorm wijst op een toenemende interactie wanneer MIL-53 toeplooit, rond de *narrow pore*-structuur is de attractieve interactie maximaal, wanneer de MIL-53 verder toeplooit neemt de repulsieve interactie toe. Bij toenemende temperatuur daalt de interactie-energie.

De adsorptie-energiecurven vertonen een knik ter hoogte van de *narrow pore*-structuur. Voor de poreuze *large pore*-structuur is het He-atoom vrij in haar beweging en ondervindt daarbij meestal maar van één richting enige interactie. Als de MOF-structuur toeplooit, verdubbelt de potentiaalput voor het geadsorbeerde gasatoom. Het gasatoom ondervindt lange-afstandsinteracties van zowel de bovenarm, als de onderarm van de MOF-structuur, zoals aangegeven op figuur 4.18. Plooit de MOF-structuur nog verder toe, dan zal het gasmolecule voornamelijk afstotende krachten ondervinden van één van beide MOF-armen.



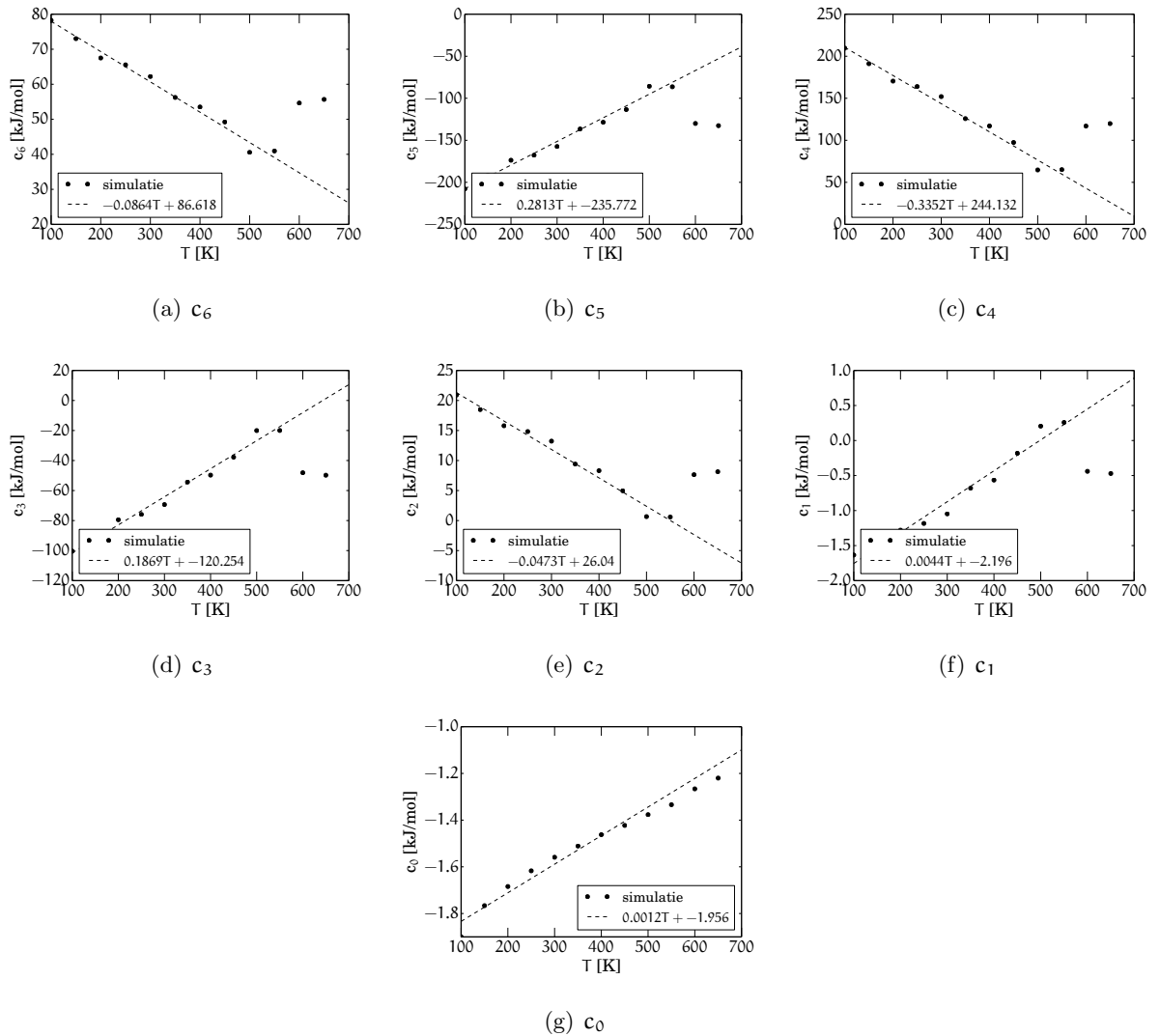
Figuur 4.18: Wanneer de MOF toeplooit, ondervindt He een interactie van beide MOF-armen, dit geeft aanleiding tot hogere interactie-energieën [2].

Bekijkt men specifiek de temperatuurafhankelijkheid van de adsorptie-energie, dan merkt men een afname van de absolute interactie-energie. Als gevolg van de stijgende kinetische energie die gepaard gaat met de toename van de temperatuur zijn de gasmoleculen minder gebonden via de lange-afstandsinteracties. Tot en met een temperatuur van 500 K speelt het sluiten van MIL-53(Al) een belangrijke rol voor de aantrekking in het *narrow pore* gebied. Echter, eenmaal de temperatuur hoger is dan deze kritische temperatuur, weegt de extra kinetische energie niet op tegen de aantrekkende vdW-interacties. Omwille van een verschillende interactie-energie van Al en Cr ligt de kritische temperatuur hoger bij MIL-53(Cr). Om een analytische uitdrukking op te stellen voor het verloop van de adsorptie-energie als functie van de temperatuur speelt deze grootte een cruciale rol. Er geldt:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{U}(T \leq T_{kr}) &= c_6(T) \tan^6 \delta + c_5(T) \tan^5 \delta + c_4(T) \tan^4 \delta + c_3(T) \tan^3 \delta \\ &\quad + c_2(T) \tan^2 \delta + c_1(T) \tan \delta + c_0(T), \\ \Delta\mathcal{U}(T > T_{kr}) &= c'_6 \tan^6 \delta + c'_5 \tan^5 \delta + c'_4 \tan^4 \delta + c'_3 \tan^3 \delta \\ &\quad + c'_2 \tan^2 \delta + c'_1 \tan \delta + c'_0(T). \end{aligned}$$

Daarbij kunnen de temperatuurafhankelijke coëfficiënten $c_i(T)$ ($i = 1, \dots, 6$) gemodelleerd worden als een eersteordevergelijking van de temperatuur. Echter voor temperaturen boven de kritische temperatuur gedragen de coëfficiënten $c'_i(T)$ ($i = 1, \dots, 6$) zich temperatuuronafhankelijk. De coëfficiënt $c_0(T)$ schaalt lineair met de temperatuur in het volledige temperatuurbereik. Figuur 4.19 toont het verloop van de coëfficiënten als functie van de temperatuur, enerzijds de simulatieresultaten opgemaakt uit de adsorptie-energie voor He-inserties in MIL-53(Al) voor het temperatuurbereik van 100 tot 700 K, met intermediaire temperatuurstappen van 50 K, anderzijds een fit aan de eerste 10 datapunten, i.e. tot de kritische temperatuur. Op basis van figuur

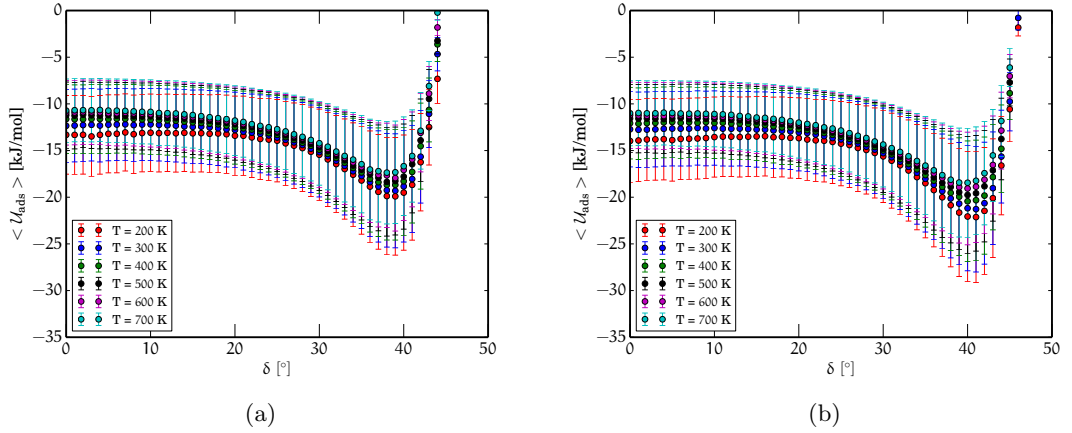
4.19 wordt de kritische temperatuur voor de inserties van He-atomen in MIL-53 geschat op 550 K. De fits voorgesteld in figuur 4.19 duiden een trend aan, omwille van de foutbalken in de simulatieresultaten van de adsorptie-energie is er geen zekerheid omtrent de correcte absolute waarden van de fitparameters op de figuur.



Figuur 4.19: Het verloop van de coëfficiënten als functie van de temperatuur, enerzijds de simulatieresultaten, anderzijds een fit aan de eerste 9 datapunten, dit is tot aan de kritische temperatuur. De coëfficiënten $c_i(T)$ ($i = 1, \dots, 6$) kennen een eersteordeverloop voor de temperatuur tot aan de kritische temperatuur. De kritische temperatuur voor de He-inserties in MIL-53(A1) wordt hier geschat op 550 K. De coëfficiënt $c_0(T)$ heeft een lineair verloop over het volledige temperatuurbereik.

Adsorptie-energie voor CO₂-inserties

Figuur 4.20 toont de adsorptie-energie voor CO₂-inserties in MIL-53(Al) en MIL-53(Cr).



Figuur 4.20: De adsorptie-energie voor de CO₂-moleculen, zowel in (a) MIL-53(Al) als in (b) MIL-53(Cr), als functie van de hoek δ . De specifieke vorm wijst op een toenemende interactie wanneer MIL-53 toeplooit, rond de *narrow pore*-structuur is de attractieve interactie maximaal, wanneer de MIL-53 verder toeplooit neemt de repulsieve interactie toe. Bij toenemende temperatuur daalt de interactie-energie.

In geval van CO₂-inserties stelt men een gelijkaardige adsorptie-energiecurve vast als bij He-inserties. Net zoals bij He-inserties ondervindt een CO₂-molecule voor de *large pore*-structuur geringe interactie. Wanneer de MOF toeplooit, zal de interactie sterk stijgen ten gevolge van een extra MOF-arm die interageert met het gasmolecule. Omwille van de Coulomb-interacties die wel aanwezig zijn in het geval van een CO₂-molecule is de absolute waarde van de interactie-energie hoger dan het geval was bij He-inserties. Naast de absolute waarde is ook de breedte van de potentiaalput verschillend, aangezien de CO₂-molecule een uitgestrekte configuratie heeft. Voor de temperatuurafhankelijkheid merkt men dat voor zowel MIL-53(Al) als MIL-53(Cr) het kritisch punt niet in het beschouwde interval ligt (200 tot 700 K). Net zoals bij helium is het mogelijk om de adsorptiecurve dus te beschrijven met een zesdeorde-uitdrukking voor de hoekafhankelijkheid $\tan \delta$, met temperatuurafhankelijke coëfficiënten. Net zoals bij de He-inserties dient voor een analytische uitdrukking van de coëfficiënten een nauwkeurige simulatie uitgevoerd te worden. Bovendien dient er een groter temperatuurbereik onderzocht te worden voor CO₂-inserties.

Opnieuw werd bij een temperatuur van 300 K een gelijkaardige simulatie uitgevoerd in de paper van Ghysels et al. Hierbij gelden dezelfde opmerkingen als bij het porievolume. Er wordt een hogere aantrekkings vastgesteld voor zowel de *narrow pore* als de *large pore*-structuur. Dit verschil kan opnieuw worden toegeschreven aan verschillen in de simulatiemethode en een verder analyse dringt zich op.

4.3.4 Vrije-energieverloop: kwalitatieve voorspelling

Op basis van de uitgevoerde simulaties in sectie 4.3 is het mogelijk om een voorspelling te maken van de temperatuurafhankelijkheid van het gast-geïnduceerde gedrag van MIL-53. Daarbij zijn elk van de drie vrije-energiebijdragen van belang.

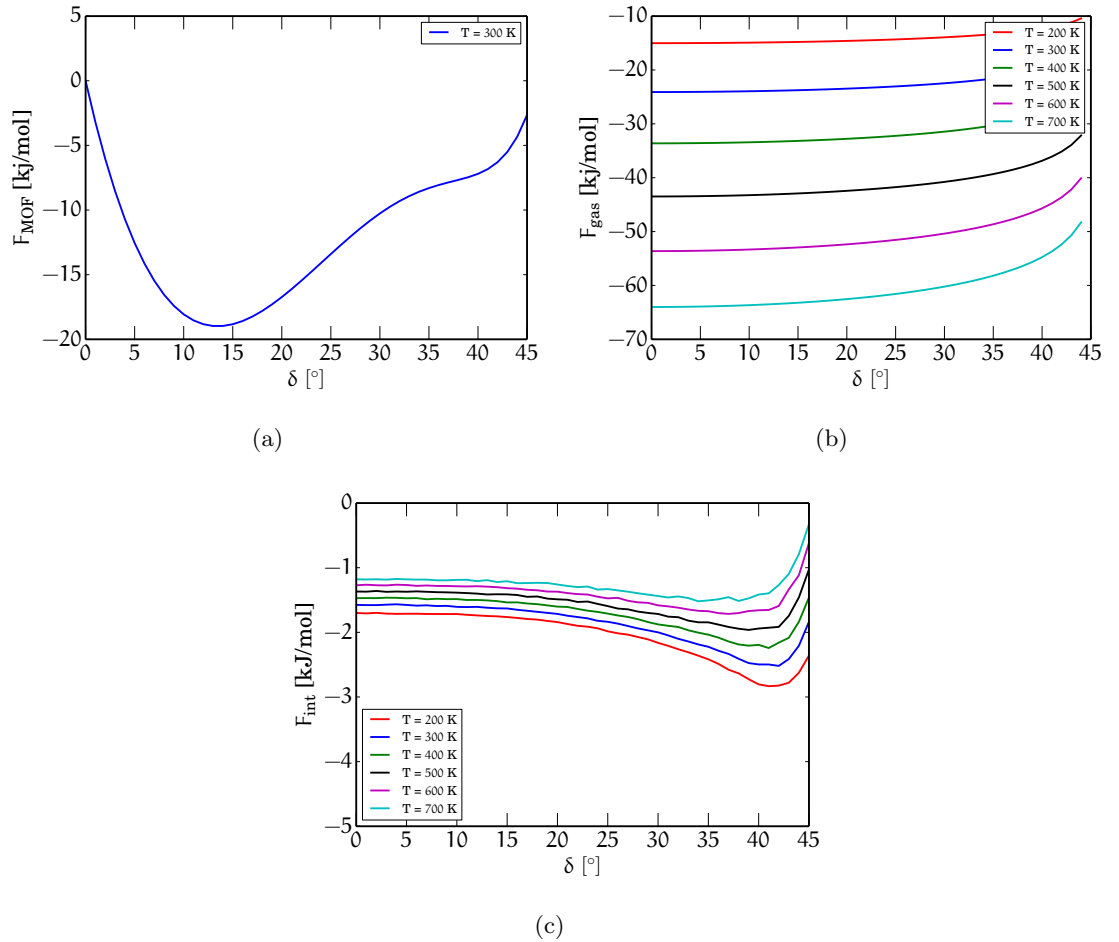
Ten eerste is er de vrije energie van het lege rooster, F_{MOF} . Hiervoor is er geen simulatie uitgevoerd en is er dus geen vrije energie voor bepaald. Echter uit de experimentele informatie vergaard door Liu et al. weet men dat voor een lege MOF de *large pore*-structuur de stabiele configuratie is voor een temperatuur hoger dan 300 K [11]. Bovendien werd door Ghysels et al. een vrije-energieverloop bij 300 K opgesteld (zie fig. 4.21(a)). Combineert men de experimentele informatie van Liu met het vrije-energieverloop opgesteld door Ghysels et al. dan kan men veronderstellen dat een gelijkaardig vrije-energieverloop als functie van de structuurparameter (δ) zal bestaan voor hogere temperaturen, i.e. een potentiaalput rond de *large pore*-structuur.

De tweede bijdrage tot de vrije energie is de gasbijdrage F_{gas} (zie vgl. 3.54). De gasbijdrage is een dalende functie van de temperatuur, waarbij de logaritmische term de voornaamste bijdrage levert. Het porievolume neemt wel toe met de temperatuur (met een factor die kleiner is dan 1), doch is deze bijdrage behoorlijk vlak als functie van de structuurparameter (δ).

De eerste vrije-energiebijdrage, F_{MOF} , is dus een potentiaalput met een minimum voor de *large pore*-structuur en de tweede bijdrage, F_{gas} , kent een behoorlijk vlak verloop. De derde bijdrage, de interactievrije-energie F_{int} , is verantwoordelijk voor het bestaan van de *narrow pore*-structuur. Voor de *narrow pore*-structuur werd vastgesteld dat de adsorptie-energie tot twee maal zo gunstig is als de *large pore*-structuur. Dit geeft aanleiding tot een globaal vrije-energieminimum ter hoogte van de *narrow pore*-structuur. Bekijkt men echter het temperatuurafhankelijk gedrag van de adsorptie-energie dan merkt men dat bij een temperatuur hoger dan een kritische temperatuur het minimum verdwijnt en er geen verschil tussen de *large pore*-interactie-energie en de *narrow pore*-interactie-energie bestaat. Voor deze hoge temperaturen wordt er verwacht geen stabiele *narrow pore*-structuur te observeren.

Figuur 4.21 toont de drie vrije-energiebijdragen voor een He-insertie. Op basis van deze figuur kan men besluiten dat bij 300 K de drijvende kracht achter de stabiliteit van de *narrow pore*-structuur het minimum in de interactiebijdrage is. Bij 300 K vertoont het globale vrije-energieverloop dus twee minima, corresponderend met de *large pore*- en de *narrow pore*-structuur. Echter wanneer de temperatuur stijgt kan men vermoeden dat dit minimum in de interactiebijdrage niet meer zal bestaan en het globale vrije-energieverloop enkel een minimum in de *large pore*-structuur vertoont. Voor hogere temperaturen verwacht men dus MIL-53 uitsluitend in de *large pore*-structuur terug te vinden onafhankelijk van de hoeveelheid atomen aanwezig.

Deze kwalitatieve voorspelling stemt overeen met experimentele resultaten opgemeten door Boutin et al. In het experiment wordt de temperatuurafhankelijkheid van Xe-adsorptie in MIL-53(Al) onderzocht. Daarbij wordt voor een kritische temperatuur boven 323 K geen faseovergang meer geobserveerd [5].



Figuur 4.21: De drie bijdragen tot de vrije energie voor He in MIL-53. (a) De vrije energie van het lege rooster vertoont een absoluut minimum ter hoogte van de *large pore*-structuur. (b) De vrije energie van een vdW-gas. Een hoger temperatuur geeft aanleiding tot een lagere vrije energie, de invloed van het veranderende porievolume is miniem. (c) De interactievrije-energie is de drijvende kracht voor de vorming van *narrow pore*-structuren. Bij hogere temperaturen verdwijnt het *narrow pore*-minimum in de interactievrije-energie.

5 Conclusies

Dit werk handelt over de thermodynamica van gast-geïnduceerd gedrag van flexibele roosters. De flexibele roosters onder beschouwing zijn metaal-organische roosters (MOFs) en in het bijzonder MIL-53. MIL-53 heeft twee gekende, experimenteel vastgestelde stabiele structuren en is in staat onder invloed van externe factoren een structurele verandering te ondergaan van de ene naar de andere geometrie. Deze structurele overgang tussen de *narrow pore*-structuur en de *large pore*-structuur heet ‘ademen’ van het rooster. Er zijn drie gekende invloedsfactoren waaronder het ademen van MIL-53 plaatsgrijpt, namelijk temperatuur, externe druk en adsorptie van moleculen.

Het doel van deze thesis is de gast-geïnduceerde structurele verandering van MOFs te bestuderen. Daarbij wordt er verder gebouwd op een thermodynamisch model opgesteld door Ghysels et al. Het thermodynamisch model voor het ademen onder invloed van gasadsorptie splitst de vrije energie van het systeem op in drie bijdragen: een MOF-bijdrage, een gasbijdrage en een interactiebijdrage. Om ieder van de bijdragen te bepalen wordt er gebruikgemaakt van moleculaire simulaties. Om simulaties uit te voeren beschikt het Centrum voor Moleculaire Modelling over een eigen *software tool*: *yaff*. De simulatietechniek bij uitstek om een rooster met geadsorbeerde moleculen te onderzoeken is een Monte Carlo-simulatie.

Het doel van dit werk is drievoudig:

1. Het thermodynamisch model van het gast-geïnduceerd gedrag van flexibele rooster, zoals voorgesteld door Ghysels et al., afleiden.
2. Een Monte Carlo-algoritme toevoegen aan *yaff* en dit valideren.
3. De temperatuurafhankelijkheid van het ademend gedrag MIL-53 onder invloed van gasadsorptie onderzoeken.

Om het thermodynamisch model af te leiden wordt het osmotisch ensemble geïntroduceerd. Daarbij worden microtoestanden van het systeem gegenereerd onder vier contante thermodynamische variabelen: de hoeveelheid MOF, de chemische potentiaal van het geadsorbeerde gas, de externe druk en de temperatuur. Via een Legendre-transformatie wordt een uitdrukking voor de vrije energie van het globale systeem bepaald. De vrije energie wordt vervolgens opgesplitst in drie bijdragen: (i) de vrije energie van het lege rooster, (ii) de vrije energie van het gas en (iii) de vrije energie ten gevolge van de interactie. Voor de opsplitsing zijn twee benaderingen van belang, er is geen interactie-entropie en de interactie-energie volgt uit een gemiddeld veld. Om de lege MOF-bijdrage tot de vrije energie te bepalen wordt een voorstel gedaan op basis van een Moleculaire Dynamica-simulatie. Deze methode dient in de toekomst nog verder uitgetest

en gevalideerd te worden. Voor de gasbijdrage en de interactiebijdrage tot de vrije energie wordt een Monte Carlo-simulatie voorgesteld. Voor de Monte Carlo-simulatie te valideren wordt er met eenvoudige gassystemen gewerkt. Dit is in eerste instantie een denkbeeldig testsysteem waarvoor ensemble-equivalentie wordt vastgesteld. Daarnaast wordt er voor reële gasstemen gesimuleerd in *yaff*, daarbij wordt op basis van Monte Carlo-simulaties de ensemble-equivalentie vastgesteld alsook wordt de van der Waals-toestandsvergelijking op basis van een Monte Carlo-simulatie bepaald.

Aan de hand van Monte Carlo-simulaties met MIL-53 wordt de temperatuurafhankelijkheid van het gast-geïnduceerd gedrag van MIL-53 onderzocht. Aan het bestaande vrije energie model van Ghysels et al. wordt er op deze wijze een derde dimensie toegevoegd om tot een volledige beschrijving te komen van het gast-geïnduceerde gedrag van flexibele materialen. Daarvoor worden de bestaande fitparameters uitgebreid door er een temperatuurafhankelijkheid aan toe te voegen.

In eerste instantie wordt vastgesteld dat het maximale volume van de poriën van MIL-53 lineair schaalbaar met de temperatuur is. Bij een temperatuuropenaamte zijn de gastmoleculen in staat om dichter tot de roosteratomen te naderen. In tweede instantie wordt vastgesteld dat er een kritische temperatuur is voor de interactiebijdrage tot de vrije energie, boven deze temperatuur is er geen verschil merkbaar voor de interactievrije-energie tussen de twee stabiele structuren van MIL-53. Op basis van de afgeleide temperatuurafhankelijkheid van de gas- en interactiebijdrage tot de vrije energie kan het bestaande thermodynamisch model voor het gast-geïnduceerd gedrag van MIL-53 uitgebreid worden. Rekening houdend met de experimentele informatie over de lege MOF kan bovendien voorspeld worden dat de *narrow pore*-structuur minder gunstig is bij stijgende temperatuur. Deze kwalitatieve voorspelling stemt overeen met experimentele vaststellingen.

Aangezien er voor gelijkaardige Monte Carlo-simulaties in de paper van Ghysels et al. een afwijkend resultaat optreedt, dringt een verdere validatie van de Monte Carlo-implementatie zich op. Naast de verdere validatie dient er ook verder worden ingegaan op de voorgestelde methode om de vrije energie van een lege MOF te bepalen.

A Interne druk van een klassiek gas

A.1 Eenheidseltensor

Voor een systeem met eenheidscelvectoren \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} wordt de eenheidseltensor $\bar{\bar{\mathbf{C}}}$ gedefinieerd als:

$$\bar{\bar{\mathbf{C}}} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_x & \mathbf{a}_y & \mathbf{a}_z \\ \mathbf{b}_x & \mathbf{b}_y & \mathbf{b}_z \\ \mathbf{c}_x & \mathbf{c}_y & \mathbf{c}_z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

Met behulp van deze eenheidscelvectoren kunnen er fractionele coördinaten ingevoerd worden. Men kan aan ieder gasatoom een positie \mathbf{r}_i toekennen, alsook een fractionele coördinaat \mathbf{s}_i :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &= s_x \cdot \mathbf{a} + s_y \cdot \mathbf{b} + s_z \cdot \mathbf{c}, \\ &= \mathbf{s} \cdot \bar{\bar{\mathbf{C}}}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Op basis van de eenheidseltensor kan bovendien een reciproke eltensor, $\bar{\bar{\mathbf{G}}}$ gedefinieerd worden zodat er geldt:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{\mathbf{C}}}^T \cdot \bar{\bar{\mathbf{G}}} &= \bar{\bar{\mathbf{I}}}, \\ \bar{\bar{\mathbf{G}}} &= [\bar{\bar{\mathbf{C}}}^T]^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Afgeleide van de energie en het volume

Beschouwt men vervolgens een systeem met N interagerende atomen in een volume bepaald door de eenheidseltensor $\bar{\bar{\mathbf{C}}}$: $V = \det \bar{\bar{\mathbf{C}}}$. De potentiële energie van dit systeem is dan afhankelijk van de positie van de N atomen, meer bepaald van de onderlinge afstand tussen de atoomparen:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(\{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\}_{i,j}), \quad (\text{A.4})$$

waarbij atoom i zeker deel uit moet maken van de referentiecel, atoom j verwijst naar alle atomen verschillend van atoom i . De positie van atoom j kan herschreven worden tot $\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n$ waarbij \mathbf{r}_j een positie in de referentiecel voorstelt en \mathbf{R}_n een roostervector. Voert men vervolgens de vector \mathbf{d}_{ijn} in:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n &= \mathbf{n}^T \cdot \bar{\bar{\mathbf{C}}}, \\ \mathbf{d}_{ijn} &= \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_n. \end{aligned}$$

De afgeleide van de energie naar de celparameters is dan (waarbij ν en μ staan voor $\{x, y, z\}$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C_{\nu\mu}} &= \sum_{\mu'} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial d_{ijn\mu'}} \frac{\partial d_{ijn\mu'}}{\partial C_{\nu\mu}}, \\ &= \sum_{\mu'} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial d_{ijn\mu'}} \frac{\partial}{\partial C_{\nu\mu}} (r_{j\mu'} - r_{i\mu'} + R_{n\mu'}), \end{aligned}$$

hierbij betekent \leq' dat i kleiner of gelijk is aan j tenzij atoom j en atoom i zich beiden in de referentiecel bevinden ($\mathbf{n} = 0$). Voorgaande uitdrukking laat zich met de uitdrukking voor de fractionele coördinaten herschrijven tot:

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C_{\nu\mu}} = \sum_{\mu'} \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial d_{ijn\mu'}} (r_{j\mu'} - r_{i\mu'} + R_{n\mu'}) \left[\bar{\bar{C}}^{-1} \right]$$

De elementen van de viriaaltensor $\bar{\bar{v}}$ worden gedefieerd als:

$$v_{\mu\mu'} = \sum_{i \leq j} \sum_{\mathbf{n}} (r_{j\mu} - r_{i\mu} + R_{n\mu}) \frac{\partial E}{\partial d_{ijn\mu'}}.$$

Deze definitie laat toe om de afgeleide van energie naar de celparameters verder uit te werken, hetgeen in matrixnotatie levert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \bar{\bar{C}}^T} &= \bar{\bar{v}}^T \cdot \bar{\bar{C}}^{-1}, \\ \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \bar{\bar{C}}} &= \bar{\bar{G}} \cdot \bar{\bar{v}}. \end{aligned} \tag{A.5}$$

Naast de afgeleide van de energie naar de celparameters wordt er ook dieper ingegaan op de afgeleide van het volume naar de celparameters (in matrixnotatie):

$$\frac{\partial V}{\partial \bar{\bar{C}}} = \frac{\partial \det \bar{\bar{C}}}{\partial \bar{\bar{C}}}.$$

Aangezien er voor een algemene matrix $\bar{\bar{A}}$ geldt: $\partial \det(\bar{\bar{A}}) / \partial \bar{\bar{A}}_{\nu\mu} = \det(\bar{\bar{A}}) \bar{\bar{A}}_{\nu\mu}^{-1}$, kan voorgaande uitdrukking herschreven worden tot:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial \bar{\bar{C}}} &= V \cdot (\bar{\bar{C}}^T)^{-1}, \\ &= V \cdot \bar{\bar{G}}. \end{aligned} \tag{A.6}$$

A.3 Druk in het NVT-ensemble

De partitiefunctie van een klassiek gas werd reeds voorgesteld in formule (3.10) en wordt hier voor de eenvoud herhaald:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{U}) \tag{A.7}$$

De druk volgt uit de afgeleide van de vrije energie, $F = -k_B T \ln Q(N, V, T)$, naar het volume, en kan op basis van de partitiefunctie worden uitgewerkt:

$$\begin{aligned}
 P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}, \\
 &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln(V^N) - \ln(\Lambda^{3N} N!) + \ln \left(\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U}) \right) \right], \\
 &= \frac{k_B T N}{V} + k_B T \frac{\int d\mathbf{s}^N (-\beta \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} \exp(-\beta \mathcal{U}))}{\int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta \mathcal{U})}, \\
 &= \frac{N k_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} \right\rangle_{NVT}.
 \end{aligned}$$

Een uitdrukking voor het ensemble gemiddelde $\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} \rangle_{NVT}$ kan verder uitgewerkt worden op basis van de afgeleide bepaald in de vorige paragraaf (zie vgl. A.5 en vgl. A.6)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} &= \sum_{\mu\nu} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial C_{\nu\mu}} \frac{\partial C_{\nu\mu}}{\partial V}, \\
 &= \sum_{\mu\nu} \left[\bar{\bar{G}} \cdot \bar{\bar{v}} \right]_{\nu\mu} \frac{1}{3V} C_{\nu\mu}, \\
 &= \frac{1}{3V} \sum_{\mu} \left[\left[\bar{\bar{C}}^T \right]^{-1} \cdot \bar{\bar{v}} \cdot \bar{\bar{C}}^T \right]_{\mu\mu}, \\
 &= \frac{1}{3V} \text{Tr}(\bar{\bar{v}}).
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

De interne druk voor het klassieke gas is dus:

$$P = \frac{N k_B T}{V} - \frac{\langle \text{Tr}(\bar{\bar{v}}) \rangle_{NVT}}{3V}. \tag{A.9}$$

B Vrije energie uit een Moleculaire Dynamica-simulatie

B.1 Theorema van Rugh

Zoals in sectie 3.4 wordt beschreven is het mogelijk om de vrije energie in het NVT-ensemble te bepalen uit de Legendre-transformatie van de Taylor-expansie van de entropie. Om deze methode toe te passen dient men echter de coëfficiënten $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$ te kennen. Het theorema voorgesteld in de paper van Rugh et al. [29] levert een algemene methode om ensemblegemiddeldes te bepalen van de afgeleide van een observabele, zo ook om het ensemblegemiddelde van de entropie afgeleid naar de energie in het NVE-ensemble te bepalen.

Het theorema van Rugh is algemeen geldig, maar wordt hier toegepast voor een observabele A in het NVE-ensemble:

Theorema 1 *Veronderstel dat voor een vectorveld \mathbf{X} gedefinieerd in de buurt van een het potentiaaloppervlak \mathcal{U} van de hamiltoniaan \mathcal{H} geldt:*

$$d\mathcal{H}(\mathbf{X}) \equiv 1,$$

dan vindt men voor het NVE-gemiddelde van de afgeleide naar de energie voor grootheid $A(E)$:

$$\frac{\partial}{\partial E} \langle A(E) \rangle_{\text{NVE}} = \langle \text{div}(\mathbf{A}\mathbf{X}) \rangle_{\text{NVE}} - \frac{\langle A(E) \rangle_{\text{NVE}}}{T(E)}.$$

Aan de hand van het theorema van Rugh bepaalt men vervolgens de termen $\left\langle \frac{\partial^i S}{\partial E^i} \right\rangle_{\text{NVE}}$. Definieert men de kinetische energie:

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{i=0}^{3N} \frac{p_i^2}{2},$$

en een vectorveld:

$$\mathbf{X}_1 = \frac{\mathbf{p}}{2K(\mathbf{p})},$$

met \mathbf{p} een driedimensionale vector $\mathbf{p} = (p_x^1, p_y^1, p_z^1, \dots, p_x^N, p_y^N)$, er wordt genoteerd: $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_\mu, \dots, p_{3N})$. Wordt vervolgens het theorema toegepast voor de grootheid $A = 1$, dan vindt men met $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial S}{\partial E} \right\rangle_{NVE} &= \langle \text{div}(\mathbf{X}_1) \rangle_{NVE} \\ &= \sum_{\mu} \frac{\partial}{\partial p_{\mu}} \frac{p_{\mu}}{2K} \\ &= \sum_{\mu} \frac{1}{2K} - \frac{p_{\mu}^2}{2K^2} \\ &= \frac{3N-2}{2} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE} \end{aligned}$$

met div de afgeleide naar de impulscomponenten; $\text{div} = \begin{pmatrix} \partial_{p_x^1} \\ \dots \\ \partial_{p_z^N} \end{pmatrix}$.

De tweede, derde en vierde orde afgeleide van de entropie naar de energie volgen ook uit het theorema:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right\rangle_{NVE} &= \frac{(3N-2)(3N-4)}{4} \left\langle \frac{1}{K^2} \right\rangle_{NVE} - \frac{(3N-2)^2}{4} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE}^2 \\ \left\langle \frac{\partial^3 S}{\partial E^3} \right\rangle_{NVE} &= \frac{(3N-2)(3N-4)(3N-6)}{8} \left\langle \frac{1}{K^3} \right\rangle_{NVE} - \frac{(3N-2)^2(3N-6)}{8} \left\langle \frac{1}{K^3} \right\rangle_{NVE} \\ &\quad - \frac{(3N-2)^2(3N-4)}{8} \left\langle \frac{1}{K^2} \right\rangle_{NVE} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE} + \frac{(3N-2)^3}{8} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE}^3 \\ \left\langle \frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right\rangle_{NVE} &= \frac{(3N-2)(3N-4)(3N-6)(3N-8)}{16} \left\langle \frac{1}{K^4} \right\rangle_{NVE} - \\ &\quad \frac{(3N-2)^2(3N-6)(3N-8)}{16} \left\langle \frac{1}{K^4} \right\rangle_{NVE} \\ &\quad - \frac{(3N-2)^2(3N-4)(3N-8)}{16} \left\langle \frac{1}{K^4} \right\rangle_{NVE} + \frac{(3N-2)^3(3N-8)}{16} \left\langle \frac{1}{K^4} \right\rangle_{NVE} \\ &\quad \frac{(3N-2)^2(3N-4)(3N-6)}{16} \left\langle \frac{1}{K^3} \right\rangle_{NVE} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE} \\ &\quad - \frac{(3N-2)^3(3N-6)}{16} \left\langle \frac{1}{K^3} \right\rangle_{NVE} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE} \\ &\quad - \frac{(3N-2)^3(3N-4)}{16} \left\langle \frac{1}{K^2} \right\rangle_{NVE} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE}^2 + \frac{(3N-2)^4}{16} \left\langle \frac{1}{K} \right\rangle_{NVE}^4 \end{aligned} \tag{B.1}$$

B.2 Eenvoudige testsystemen

In sectie 3.4 wordt besproken hoe de vrije energie kan bepaald worden voor de lege MOF op basis van een Legendre-transformatie van de Taylor-expansie. Voor de eenvoud wordt de uitwerking van de Legendre-transformatie hier herhaald. Er wordt gezocht naar de vrije energie in het NVT-ensemble:

$$F(n, V, T) = E - T S,$$

waarbij de vrije energie wordt ontwikkeld rond een referentiepunt met energie E_0 , temperatuur T_0 en entropie S_0 . De vrije energie is dan:

$$F(n, V, T) = E_0 + \Delta E(T) - T S. \quad (\text{B.2})$$

Uit de Taylor-expansie van de entropie volgt:

$$\begin{aligned} S(E) &= S_0 + \left. \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \right|_0 \Delta E + \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \right|_0 \frac{\Delta E^2}{2} + \left. \left(\frac{\partial^3 S}{\partial E^3} \right) \right|_0 \frac{\Delta E^3}{6} \\ &\quad + \left. \left(\frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right) \right|_0 \frac{\Delta E^4}{24} + \mathcal{O}(\Delta E^5). \end{aligned}$$

Uit de definitie voor de temperatuur in de statistisch fysica vindt men dan de onbekende ΔE :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \left. \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \right|_0 + \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \right|_0 \Delta E + \left. \left(\frac{\partial^3 S}{\partial E^3} \right) \right|_0 \frac{\Delta E^2}{2} + \left. \left(\frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right) \right|_0 \frac{\Delta E^3}{6}.$$

De enige overblijvende onkende in bovenstaande expansie voor de vrije energie zijn de coëfficiënten voor de Taylor-ontwikkeling van de entropie $\left\{ S_0, \frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}, \frac{\partial^3 S}{\partial E^3}, \frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right\}$. De onbekende coëfficiënten $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$ volgend dan uit de afleidingen op basis van het theorema van Rugh.

Aangezien deze methode nog nooit werd toegepast wordt ze eerst uitvoerig getest op eenvoudige systemen zoals een harmonische oscillator en een van der Waals-gas.

B.2.1 Harmonische oscillator

Een harmonische oscillator in één dimensie wordt gekenmerkt door een hamiltoniaan van de volgende vorm:

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2,$$

met (x, p) een punt in de faseruimte, m de massa en ω de hoekfrequentie. De energie van een harmonische oscillator is dan:

$$E_i = \frac{\hbar \omega}{2} + n_i \hbar \omega.$$

Voor N ongekoppelde harmonische oscillatoren wordt de energie dan:

$$E = \frac{N \hbar \omega}{2} + \sum_{i=0}^N n_i \hbar \omega.$$

In eerste instantie kan voor dit eenvoudig systeem de partitiefunctie in het NVT-ensemble afgeleid worden, en daaruit een analytische uitdrukking voor de vrije energie bepaald worden:

$$\begin{aligned} Q(N, T) = Q(1, T)^N &= \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{\hbar \omega}{2}\right) \exp(-\beta n \hbar \omega) \right]^N, \\ &= \left[\frac{\exp(-\beta \frac{\hbar \omega}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right]^N. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} F(N, T) &= -k_B T \ln Q(N, T), \\ &= \frac{N \hbar \omega}{2} + k_B T N \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)). \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

In tweede instantie bepaalt men de vrije energie via een Legendre-transformatie van de Taylor-expansies voor de entropie en de energie. Om de entropie te kennen wordt gestart van het NVE-ensemble voor de harmonische oscillator. Beschouw de energie constant op $E = \frac{N\hbar\omega}{2} + M\hbar\omega$. De partitiefunctie Ω in het microkanonisch ensemble is dan gelijk aan het aantal microtoestanden die aanleiding geven tot deze energie, of nog op hoeveel manieren men N getallen kan kiezen die samen optellen tot M . Via combinatoriek vindt men dan:

$$Q(N, M) = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)!M!}. \quad (\text{B.5})$$

De entropie vindt men dan, met behulp van de Stirling-formule $\ln N! = N \ln N - N$ (geldig voor grote N):

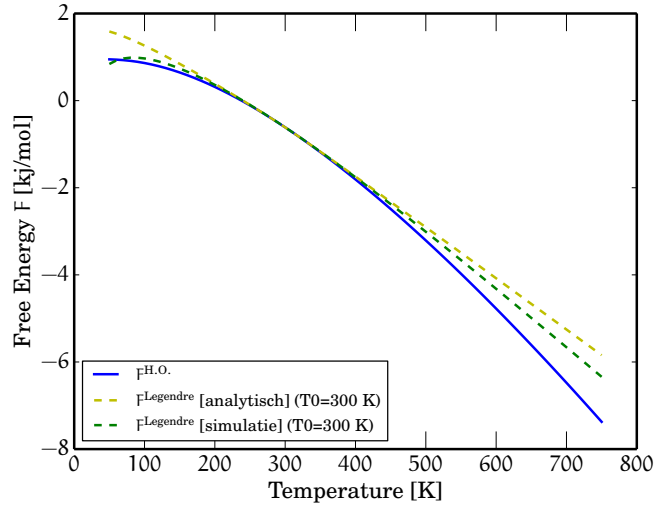
$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B M \ln \left(\frac{M + N}{M} \right) + k_B N \ln \left(\frac{M + N}{N} \right). \quad (\text{B.6})$$

In de formule voor de entropie verschuilt de energie-afhankelijkheid zich in de parameter M , er geldt namelijk $M = \frac{1}{\hbar\omega} (E - \frac{\hbar\omega}{2})$. Voor deze entropie beschouwt men vervolgens de Taylor-expansie. De coëfficiënten $\frac{\partial^i S}{\partial E^i}$ hebben gekende uitdrukkingen:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_0 &= \frac{1}{T_0}, \\ \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_0 &= \frac{-1}{T_0^2 C_{v,0}}, \\ \left. \frac{\partial^3 S}{\partial E^3} \right|_0 &= \frac{1}{T_0^3 C_{v,0}^2} \left(2 + \frac{T_0}{C_{v,0}} \left. \frac{\partial C_v}{\partial T} \right|_0 \right), \\ &= \frac{a}{T_0^3 C_{v,0}^2}, \\ \left. \frac{\partial^4 S}{\partial E^4} \right|_0 &= \frac{-1}{T_0^4 C_{v,0}^3} \left(6 + 6 \frac{T_0}{C_{v,0}} \left. \frac{\partial C_v}{\partial T} \right|_0 + 3 \frac{T_0^2}{C_{v,0}^2} \left(\left. \frac{\partial C_v}{\partial T} \right|_0 \right)^2 - \frac{T_0^2}{C_{v,0}} \left. \frac{\partial^2 C_v}{\partial T^2} \right|_0 \right), \\ &= \frac{-b}{T_0^4 C_{v,0}^3}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Aan de hand van de analytische uitdrukking van de entropie kan vervolgens de analytische uitdrukkingen voor de temperatuur, de warmtecapaciteit en de afgeleide warmtecapaciteit bepaald worden bij een bepaalde energie E_0 . Maakt men gebruik van deze analytische uitdrukkingen en vult men ze in de derdegraadsvergelijking voor ΔE en de Taylor-expansie van S in, dan bekomt men de analytische uitdrukking voor de vrije energie in het NVT-ensemble vergelijken met de vrije energie die volgt uit een Legendre-transformatie van de analytische uitdrukkingen.

$$F = E + \Delta E - T \left(S_0 + \frac{\Delta E}{T_0} - \frac{\Delta E^2}{2T_0^2 C_{v,0}} + \frac{a\Delta E^3}{6T_0^3 C_{v,0}^2} - \frac{b\Delta E^4}{24T_0^4 C_{v,0}^3} \right). \quad (\text{B.8})$$



Figuur B.1: Het verloop van de vrije energie van een harmonische oscillator, een vergelijking tussen de analytische uitdrukking voor de vrije energie, de Legendre-transformatie van analytisch bekomen coëfficiënten en de Legendre-transformatie van de coëfficiënten die volgen uit een MD-simulatie

B.2.2 van der Waals-gas

Voor het van der Waals-gas bestaat ook een analytische uitdrukking voor de vrije energie. Net zoals bij de harmonische oscillator kan deze analytische uitdrukking vergeleken worden met de Legendre-transformatie van de Taylor-expansies van de energie en de entropie.

Om tot de analytische uitdrukking van een vdW-gas op te stellen wordt gestart van de partitiefunctie van het ideaal gas in het NVE-ensemble. Eenmaal deze partitiefunctie opgesteld is, kan een term toegevoegd worden die het eindig volume van de atomen beschrijft, alsook de onderlinge interactie (net zoals bij het opstellen van de toestandsvergelijking, zie sectie 4.2.2). Het inactieve ideaal gas heeft volgende hamiltoniaan: $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$. Gebruikmakend van vergelijking (is de vrije energie zie 3.15) vindt men dan de partitiefunctie voor het ideaal gas met N atomen, energie E in een volume V :

$$Q(N, V, E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N \delta \left(\sum_{i=0}^N \frac{p_i^2}{2m} - E \right). \quad (\text{B.9})$$

Deze ingewikkelde integraal komt neer op de berekening van het volume van een bolschil van een $3N$ -dimensionale sfeer met een straal $R = \sqrt{2mE}$. Voor een bolschil met straal R en een bijhorende oppervlak S_{3N} geldt er dan:

$$\begin{aligned} Q(N, V, E) &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} S_{3N} dR, \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} S_{3N} \sqrt{\frac{2m}{E}} \Delta E, \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2} R^{3N-1}}{\Gamma(3N/2)} \sqrt{\frac{2m}{E}} \Delta E, \end{aligned}$$

waarbij de Γ de gamma-functie voorstelt. De partitiefunctie voor het ideaal gas laat zich dan schrijven als:

$$Q(N, V, E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \frac{\Delta E}{E}. \quad (\text{B.10})$$

Ter validatie kan via deze partitiefunctie de entropie en de energie bepaald worden, wat via een Legendre-transformatie de vrije energie in het NVT-ensemble levert. De vrije energie dient dan overeen te stemmen met: $F_{\text{id}} = -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right)$, met $\Lambda = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{-1/2}$ de de Broglie-golflengte.

$$\begin{aligned} S(N, V, E) &= k_B \ln Q(N, V, E) = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right], \\ E(N, V, T) &= \frac{3}{2} N k_B T, \\ F(N, V, T) &= E(N, V, T) - TS(N, V, E), \\ &= \frac{3}{2} N k_B T - k_B N T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right], \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right), \end{aligned}$$

waarin de formule van Stirling werd gebruikt $\ln x! = \ln x - x$ (voor x voldoende groot) in zowel de bepaling van de entropie S als de bepaling van de vrije energie F .

In het ideaal gas worden de atomen gemodelleerd als interactieloze puntdeeltjes. In het vdW-model worden de atomen meer realistisch beschouwd en worden de parameters a en b ingevoerd die respectievelijk een maat vormen voor de interactie en de grootte van het atoom. De parameters worden via een substitutie ingevoerd:

$$\begin{aligned} E_{\text{vdW}} &= E_{\text{id}} + \frac{aN^2}{V}, \\ V_{\text{vdW}} &= V_{\text{id}} - Nb. \end{aligned}$$

De partitiefunctie van een vdW-gas met N atomen, in een volume V en met een energie E wordt dan:

$$Q(N, V, E) = \frac{(V - Nb)^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E + \frac{aN^2}{V})^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \frac{\Delta E}{E}. \quad (\text{B.11})$$

De entropie S is dan:

$$\begin{aligned}
 S(N, V, E) &= k_B \ln Q(N, V, E), \\
 &= k_B N \ln \left((V - Nb) \left(\frac{2\pi m (E + \frac{aN^2}{V})}{h^2} \right)^{3/2} \right) \\
 &\quad - k_B \left(N \ln N - N + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right), \\
 &= k_B N \left[\ln \left(\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{4\pi m (E + \frac{aN^2}{V})}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \\
 &\quad - k_B \left(-\ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + 1 + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right), \\
 &\approx k_B N \left[\ln \left(\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{4\pi m (E + \frac{aN^2}{V})}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \tag{B.12}
 \end{aligned}$$

Hierbij wordt N voldoende groot verondersteld. Dit verantwoordt het gebruik van de formule van Stirling enerzijds en het wegvallen van een term in de laatste stap anderzijds. De energie in het NVT-ensemble volgt uit:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{T}, \\
 E &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{aN^2}{V}. \tag{B.13}
 \end{aligned}$$

De uitdrukking van de entropie in het NVE-ensemble en de energie in het NVT-ensemble laten toe om een analytische uitdrukking voor de vrije energie in het NVT-ensemble op te stellen:

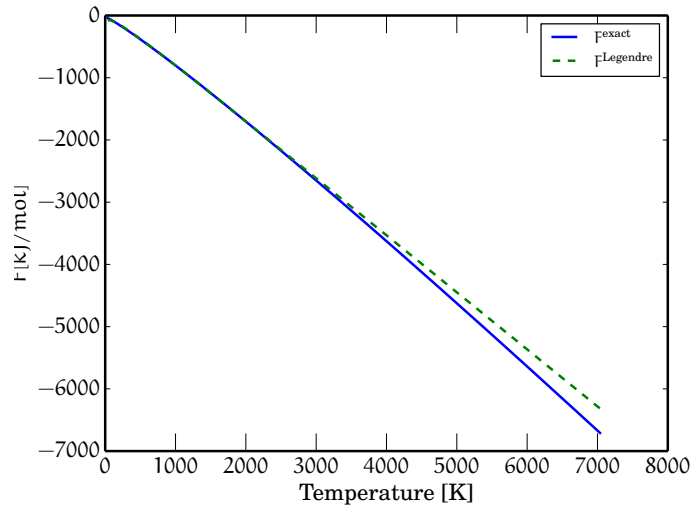
$$\begin{aligned}
 F(N, V, T) &= E(N, V, T) - T \cdot S(N, V, E), \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{aN^2}{V} - N k_B T \left[\ln \left(\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right], \\
 &= -\frac{aN^2}{V} - N k_B T \left[\ln \left(\frac{V - Nb}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + 1 \right].
 \end{aligned}$$

Past men vervolgens de Stirling-formule toe, dan vindt men:

$$F(N, V, T) = N k_B T \ln N! - N k_B T \ln \left((V - Nb) \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{aN^2}{V}. \tag{B.14}$$

Net zoals bij de harmonische oscillator wordt vervolgens de vergelijking gemaakt tussen de analytische uitdrukking voor de vrije energie en de Legendre-transformatie voor van de Taylor-expansie. Voor de coëfficiënten wordt gebruikgemaakt van de formules uit appendix B, opgesteld aan de hand van het theorema uit de paper van Rugh [29]. In figuur B.2 stelt men vast dat Taylor-expansie tot op vierde orde van de entropie, met kennis over één punt een goede convergentie toont met de analytische uitdrukking van de vrije energie.

Het vdW-gas onder beschouwing is Ar waarbij de onderlinge interacties via een LJ-potentiaal worden gemodelleerd (zie tabel C.1). Om de coëfficiënten te bepalen wordt gebruikgemaakt van een Moleculaire Dynamica simulatie (MD). De vdW-parameters voor Ar-gas zijn terug te vinden in tabel 4.1.



Figuur B.2: Het verloop van de vrije energie van een vdW-gas, een vergelijking tussen de analytische uitdrukking voor de vrije energie van het Ar-gas (zie vgl. B.14) en de uitdrukking bekomen via een Legendre-transformatie van de Taylor-expansie van de entropie.

Figuur B.2 toont hoe voor een eenvoudig systeem zoals een Ar-gas de voorgestelde methode een vrije energie levert die bruikbaar is in een groot toepassingsgebied rond het punt waar de Taylor-expansie wordt doorgevoerd.

C Simulatieparameters

C.1 LJ-parameters

De parameters $\{\sigma, \epsilon\}$ gebruikt in het vierde hoofdstuk voor MC-simulaties om ensemble-equivalentie vast te stellen enerzijds en de gasdruk te bepalen anderzijds.

De parameters zijn geldig voor een Lennard-Jones-potentiaal van de volgende vorm:

$$\mathcal{U}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

waarbij de parameters voor de interactie tussen twee verschillende atoomtypes volgen uit de Lorentz-Berthelot mengregels:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

Tabel C.1: Tabel met een overzicht van de LJ-parameters [34] [24].

gas	σ [Å]	ϵ [kJ/mol]
Ne	2.822	0.266
Ar	3.465	0.944
Kr	3.662	1.478
Xe	4.050	1.914
C	2.757	0.670
O	3.033	0.233

C.2 MM3-parameters

In het krachtveld ontwikkeld door Vanduyfhuys et al. [14] wordt gebruikgemaakt van de MM3-vdW-interactie [33]. In het vierde hoofdstuk wordt op basis van het krachtveld van Vanduyfhuys de interactie van MIL-53(Al) en MIL-53(Cr) met gasatomen onderzocht. Daarbij wordt voor de vdW-bijdrage gebruikgemaakt van de MM3-parameters (zie tabel C.2) in een LJ-interactie van de volgende vorm:

$$\mathcal{U}^{\text{LJ}} = \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

waarbij voor de interactie tussen twee verschillende atoomtypes opnieuw gebruikgemaakt wordt van de Lorentz-Berthelot mengregels (merk op dat dit niet het geval is voor het standaard MM3-krachtveld)

Voor de interactie van MIL-53 met CO₂ is naast een vdW-interactie ook de electrostatische interactie van belang, waarbij er gebruikgemaakt wordt van vaste ladingen (zie tabel C.3).

Tabel C.2: Tabel met een overzicht van de MM3-parameters [33] .

atoomtype	$\sigma [2^{5/6} \cdot \text{\AA}]$	ϵ [kcal/mol]
Cr	2.250	0.302
Al	2.360	0.116
O	1.820	0.059
H _{HY}	1.600	0.016
H _{PH}	1.620	0.020
C	1.940	0.056
He	1.530	0.026

Tabel C.3: Tabel met een overzicht van de vaste ladingen [14] .

atoomtype	q [e]
Cr	2.476231
Al	2.078292
O _{HY}	-1.321776
H _{HY}	0.514856
O _{CA}	-0.739907
C _{CA}	0.884551
C _{PC}	-0.111153
C _{PH}	-0.091351
H _{PH}	0.126716
O _{CO}	-0.325600
C _{CO}	0.651200

Bibliografie

- [1] G. Férey. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society reviews*, 37(1):191–214, January 2008.
- [2] W. Humphrey, W. Dalke, and K. Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [3] D. Frenkel and B. Smit. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, January 2002.
- [4] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, and F. Millange. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53. *The Royal Society of Chemistry*, pages 2976–2977, 2003.
- [5] A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossou, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F.-X. Coudert, and A. H. Fuchs. Breathing transitions in MIL-53(Al) metal-organic framework upon xenon adsorption. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48(44):8314–7, January 2009.
- [6] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and G. Férey. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chemical Society*, 127(39):13519–21, October 2005.
- [7] Z. Xiang, D. Cao, J. Lan, W. Wang, and D. P. Broom. Multiscale simulation and modeling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks. *Energy & Environmental Science*, 3(10):1469, September 2010.
- [8] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, and K. S. Walton. On the inner workings of Monte Carlo codes, December 2013.
- [9] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue, and D. Loue. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III) -Based Solids : MIL-53. *Journal of American Chemical Society*, 124:13519–13526, 2002.
- [10] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel. Using pressure to provoke the structural transition of metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(41):7526–9, October 2010.

- [11] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, and A. J. Ramirez-cuesta. Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large. *Journal of American Chemical Society*, 130:11813–11818, 2008.
- [12] C. Serre, S. Bourrelly, a. Vimont, N.a. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, and G. Férey. An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal-Organic Framework during CO₂ Adsorption. *Advanced Materials*, 19(17):2246–2251, September 2007.
- [13] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, and G. Férey. Molecular dynamics simulations of breathing MOFs: structural transformations of MIL-53(Cr) upon thermal activation and CO₂ adsorption. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 47(44):8487–91, January 2008.
- [14] L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck. Ab Initio Parametrized Force Field for the Flexible Metal-Organic Framework MIL-53(Al). *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(9):3217–3231, September 2012.
- [15] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, and C. Mellot-draznieks. Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic - Inorganic Frameworks Franc. *Journal of the American Chemical Society*, 130(43):14294–14302, 2008.
- [16] A. V. Neimark, F.-X. Coudert, A. Boutin, and A. H. Fuchs. Stress-Based Model for the Breathing of Metal-Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1):445–449, January 2010.
- [17] N. a. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre, and G. Férey. *Chemical Communications*, (31):3261–3263, 2007.
- [18] A. Ghoufi and G. Maurin. Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal - Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14):6496–6502, 2010.
- [19] A. Ghoufi, A. and Subercaze, Q. Ma, P.G. Yot, Y. Ke, I. Puente-Orench, T. Devic, V. Guillermin, C. Zhong, C. Serre, G. Férey, and G. Maurin. Comparative Guest, Thermal, and Mechanical Breathing of the Porous Metal Organic Framework MIL-53(Cr): A Computational Exploration Supported by Experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 53, 2012.
- [20] D. Dubbeldam, R. Krishna, and R. Q. Snurr. Method for Analyzing Structural Changes of Flexible Metal - Organic Frameworks Induced by Adsorbates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44):19317–19327, 2009.
- [21] P. G. Yot, Q. Ma, J. Haines, Qi. Yang, A. Ghoufi, T. Devic, C. Serre, V. Dmitriev, G. Férey, C. Zhong, and G. Maurin. Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental-modelling exploration. *Chemical Science*, 3(4):1100, March 2012.

- [22] D. Bousquet, F.-X. Coudert, and A. Boutin. Free energy landscapes for the thermodynamic understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials. *The Journal of chemical physics*, 137(4):044118, July 2012.
- [23] H. Sugiyama, S. Watanabe, H. Tanaka, and M. T. Miyahara. Adsorption-induced structural transition of an interpenetrated porous coordination polymer: detailed exploration of free energy profiles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28(11):5093–100, March 2012.
- [24] A. Ghysels, L. Vanduyfhuys, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, and B. Smit. On the Thermodynamics of Framework Breathing: A Free Energy Model for Gas Adsorption in MIL-53. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(22):11540–11554, June 2013.
- [25] T. Verstraelen, L. Vanduyfhuys, and S. Vandenbrande. Yaff, yet another force field. <http://molmod.ugent.be/software/>, 2013.
- [26] R. K. P. Zia, E. F. Redish, and S. R. Mckay. Making Sense of the Legendre Transform. *American Journal of Physics*, 77(7):614–622, 2009.
- [27] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087, 1953.
- [28] B. Widom. Some Topics in the Theory of Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 39(11):2808, 1963.
- [29] H. H. Rugh. A geometric, dynamical approach to thermodynamics. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 31(38):7761, 1998.
- [30] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains. *The Journal of Chemical Physics*, 23(2):356, December 1955.
- [31] H. H. Ku. Notes on the Use of Propagation of Error Formulas. *Journal of research of the national bureau of standards*, 79(4):75–79, 1966.
- [32] R. C. Weast. Handbook of Chemistry and Physics (53rd Edn.), January 1972.
- [33] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 111(23):8551–8566, November 1989.
- [34] F. M. Mourits and F. H. A. Rummens. A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods. *Canadian Journal of Chemistry*, 55(2):3007–3020, 1977.

