

بررسی عملکرد شبکه عصبی باریک برای پیش‌بینی ظرفیت جذب گاز زنون در چارچوب‌های آلی-فلزی

سید روح الله قربانی خشک‌رودی^۱، سید محمد علی موسویان^۱، ابوالفضل دست‌باز^۱، جواد کریمی ثابت^{۲*}

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ پژوهشگاه چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)، جذب زنون، شبکه عصبی باریک، پیش‌بینی مدل

Keywords:

Metal organic frameworks (MOFs), Xe adsorption, Narrow neural network, Model prediction

چارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان مواد پیشرفته متخلخل، کاربرد گسترده‌ای در جذب و جداسازی گازها دارند. در این مطالعه، از یک شبکه عصبی باریک برای پیش‌بینی ظرفیت جذب زنون در چارچوب‌های آلی-فلزی فرضی استفاده شده است. مدل توسعه‌یافته با استفاده از شش ویژگی ساختاری شامل کسر حفره، مساحت سطح جرمی و حجمی، قطر محدودکننده حفره، بزرگ‌ترین قطر حفره، نسبت بزرگ‌ترین قطر حفره به قطر محدودکننده حفره و فشار آموزش داده شد. تحلیل داده‌ها نشان داد که می‌توان دقت مدل با $R^2=0.98$ و مقادیر کم RMSE (0.96) و MAE (0.66) بهترین عملکرد را ارائه دهند. برای صحت‌سنجی مدل، MOF نوع HKUST-1 سنتز و ارزیابی شد. تحلیل‌های XRD و SEM، ساختار بلوری مکعبی و ریخت‌شناسی منظم آن را تأیید کردند. ظرفیت جذب زنون HKUST-1 در شرایط 25°C و فشار (1) bar برابر با $1/91 \text{ mol/kg}$ اندازه‌گیری شد که با مقدار پیش‌بینی‌شده مدل $1/53 \text{ mol/kg}$ همخوانی داشت.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۱

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۸

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

مقدمه

جو زمین است، غلظت بسیار پایین آن (حدود 0.087 ppmv) موجب شده است تا استخراج و جداسازی آن با فرآیندی دشوار و پرهزینه انجام شود. در مقیاس تجاری، تمامی زنون‌های خالص

درخواست‌های جهانی برای کاربردهای زنون در صنایعی هم‌چون صنایع فضایی و پزشکی منجر شده است که در دهه‌های اخیر تقاضا برای این گاز افزایش پیدا کند [۱-۳]. با وجود اینکه منبع اصلی گاز زنون

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: jvkarimi@nstri.ir

ارجاع: سید روح الله قربانی خشک‌رودی، سید محمد علی موسویان، ابوالفضل دست‌باز، جواد کریمی ثابت، بررسی عملکرد شبکه عصبی باریک برای پیش‌بینی ظرفیت جذب گاز زنون در چارچوب‌های آلی-فلزی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۴: ۴۷ تا ۵۸ (۱۴۰۴).

شرایطی را پیشنهاد دهد که دستیابی به خلوص بالا را تسهیل کند. Farooq و Khurana یک مدل شبکه عصبی مصنوعی برای ارتباط ویژگی‌های جاذب با حداقل انرژی و بیشینه تولید در فرایند جذب با نوسان خالص (VSA)^۴ توسعه دادند [۲۰]. آن‌ها با استفاده از این مدل توانستند عملکرد ۷۵ جاذب را برای جذب پس‌احتراقی CO₂ ارزیابی کنند. *سوبراوتی و همکاران* [۲۱] نیز یک تکنیک بهینه‌سازی نوآورانه ارائه کردند که در آن مدل شبکه عصبی مصنوعی به‌صورت ویژه برای یک جاذب خاص آموزش داده شد. این رویکرد با هدف کاهش ابعاد مسئله و در نتیجه افزایش سرعت فرآیند بهینه‌سازی طراحی شد که تأثیر چشمگیری در بهبود کارایی محاسباتی فرآیندهای جذب از خود به نمایش گذاشت. *لپری و همکاران* [۲۲] نیز یک مدل شبکه عصبی مصنوعی برای شبیه‌سازی فرایند جذب با نوسان فشار (PSA)^۵ تحت شرایط عملیاتی خاص توسعه دادند. علاوه بر این، *پای و همکاران* [۲۳] مدل‌های رگرسیون متنوعی را برای پیش‌بینی عملکرد فرایند جذب با نوسان خالص با استفاده از جاذب زئولیت X۱۳ توسعه دادند. آن‌ها چارچوب بهینه‌سازی جدیدی پیشنهاد کردند که شناسایی سریع عملکرد CSS را ممکن می‌ساخت. پیش‌بینی‌های این مدل‌های شبکه عصبی مصنوعی در برابر داده‌های تجربی اعتبارسنجی شدند و نشان دادند که این روش‌ها قابل اعتماد و موثر هستند. این تحقیقات، راه را برای استفاده گسترده از مدل‌های یادگیری ماشین در طراحی و بهینه‌سازی جاذب‌ها و MOF‌ها باز کرده است. *کاستوری ناگش پای و همکاران* [۱۹] چارچوبی به نام MAPLE توسعه دادند که با بهره‌گیری از شبکه عصبی پیش‌خور و تنظیمات ییزی، امکان شبیه‌سازی و بهینه‌سازی سریع فرایندهای جذب در حالت پایدار چرخه‌ای را فراهم می‌کند. این رویکرد توانست زمان شبیه‌سازی را از ۱۵۰۰ ساعت پردازشی (هسته‌ای) به کمتر از یک دقیقه کاهش دهد، در حالی که دقت مدل همچنان بسیار بالا باقی ماند.

باتوجه به ویژگی‌های ساختاری چارچوب‌های آلی-فلزی و نوع داده‌های مورد استفاده، انتخاب یک مدل یادگیری ماشین مناسب ضروری است. در همین راستا، تحلیل‌هایی مبتنی بر مفاهیم فیزیک آماری، نظیر روش الگوریتم‌های پیام‌رسانی تقریبی^۶، چارچوبی نظری برای تبیین عملکرد موفق شبکه‌های عصبی ساده فراهم کرده‌اند. در این پژوهش، با توجه به ساختار داده‌ها و هدف پیش‌بینی ظرفیت جذب زنون در MOF^h، از مدل شبکه عصبی باریک استفاده شده است. این مدل ضمن کاهش پیچیدگی محاسباتی، امکان تعمیم‌پذیری بالا و آموزش سریع را فراهم می‌سازد و در عین حال، قادر است رفتارهای غیرخطی میان ویژگی‌های ساختاری چارچوب‌های آلی-فلزی و عملکرد جذب را به‌خوبی پیش‌بینی کند.

از طریق تقطیر کرایوژنیک^۱ هوا بدست می‌آیند. این فرایند به این شکل است که در یک مجموعه صنعتی متداول در مقیاس بزرگ، هوا مایع شده و در یک برج تقطیر در دماهای مختلف در معرض تقطیر قرار می‌گیرند تا گاز زنون استخراج شود [۴]. همچنین، از آنجا که ذخیره‌سازی گاز زنون به‌صورت جانبی در فرآیند تولید اکسیژن و نیتروژن انجام می‌شود و هیچ واحد عملیاتی کرایوژنیک به‌طور اختصاصی برای تولید گاز زنون وجود ندارد، منجر شده است تا این روش از نظر اقتصادی پرهزینه تلقی شود [۵۶].

با توجه به هزینه‌بر بودن تقطیر کرایوژنیک، استفاده از روش‌های مبتنی بر جداسازی فیزیکی، به‌ویژه جذب سطحی توسط مواد متخلخل، به‌عنوان جایگزینی مؤثر، کم‌هزینه و کارآمد مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)^۲ به‌عنوان نسل جدیدی از مواد متخلخل با ویژگی‌هایی چون سطح ویژه بالا، قابلیت تنظیم ساختار و پایداری شیمیایی، در سال‌های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۷،۸]. از این رو جداسازی گاز زنون از طریق جذب فیزیکی با استفاده از MOF‌ها می‌تواند یک جایگزین مناسب و مقرون به صرفه محسوب شود [۸-۱۰].

در میان MOF‌های موجود، HKUST-1 به دلیل ساختار بلوری منظم، مساحت سطح بالا، و پایداری حرارتی و شیمیایی، یکی از گزینه‌های برجسته برای جداسازی گازها محسوب می‌شود [۱۱]. با این حال، طراحی و بهینه‌سازی MOF‌هایی با عملکرد مطلوب همچنان نیازمند ابزارهای قدرتمندی برای پیش‌بینی ویژگی‌های جذب است. در این راستا، مدل‌سازی‌های مبتنی بر یادگیری ماشین و شبکه‌های عصبی به‌عنوان ابزاری مؤثر برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی عملکرد MOF‌ها معرفی شده‌اند. شبکه‌های عصبی، با توانایی در شناسایی روابط پیچیده میان متغیرهای ساختاری و عملکردی، امکان طراحی MOF‌های جدید با عملکرد بالا را فراهم می‌آورند [۱۲-۱۶].

در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های صورت‌گرفته در حوزه هوش مصنوعی، به‌ویژه شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN)^۳، ابزارهای قدرتمندی را برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای پیچیده در اختیار پژوهشگران قرار داده است [۱۷،۱۸]. شبکه‌های عصبی با الهام از ساختار و عملکرد مغز انسان، توانایی یادگیری الگوهای پنهان در داده‌های پیچیده را دارند و می‌توانند به پیش‌بینی رفتار سیستم‌های شیمیایی کمک کنند. یکی از مزایای اصلی استفاده از شبکه عصبی مصنوعی، عدم نیاز به روابط ریاضی پیچیده و امکان پردازش هم‌زمان متغیرهای متعدد است [۱۹]. با استفاده از داده‌های تجربی یا شبیه‌سازی‌شده، شبکه عصبی مصنوعی قادر است رفتار سیستم را به‌طور دقیق پیش‌بینی کند و حتی

(۱) cryogenic

(۳) Artificial Neural Networks

(۵) Pressure Swing Adsorption

(۷) Hypothetical Metal-Organic Framework

(۲) Metal-Organic Frameworks

(۴) Vacuum Swing Adsorption

(۶) Approximate Message Passing

فشار نه‌تنها به‌عنوان یک پارامتر مهم، بلکه به‌عنوان عامل کنترل‌کننده رفتار ایزوترم جذب در نظر گرفته می‌شود. از این‌رو، استفاده از این ویژگی‌ها در مدل‌سازی با هدف افزایش دقت پیش‌بینی ظرفیت جذب زنون در hMOF ها انجام می‌شود.

داده‌های به‌دست‌آمده در سه دسته آموزشی، اعتبارسنجی و آزمون تقسیم شدند. داده‌های آموزشی برای یادگیری مدل، داده‌های اعتبارسنجی برای تنظیم و بهینه‌سازی پارامترها، و داده‌های آزمون برای ارزیابی عملکرد نهایی مدل به کار گرفته شدند.

در ادامه، مدل شبکه عصبی باریک بر اساس معماری پرسپترون چندلایه طراحی گردید و از چندین لایه ورودی، پنهان و خروجی تشکیل شد. لایه‌های پنهان مدل با استفاده از توابع فعال‌سازی مناسب مانند سیگموئید و ReLU تجهیز شدند تا توانایی مدل در یادگیری الگوهای پیچیده افزایش یابد. برای آموزش شبکه، از الگوریتم بازپخش خطا به همراه بهینه‌سازی گرادیان نزولی استفاده شد که یکی از روش‌های کارآمد در آموزش شبکه‌های عصبی محسوب می‌شود. همچنین از روش اعتبارسنجی متقاطع برای ارزیابی عملکرد مدل استفاده شد که به توزیع عادلانه داده‌ها در فرآیند آموزش و آزمون کمک کرد. پیاده‌سازی مدل با استفاده از زبان برنامه‌نویسی MATLAB و از چارچوب تخصصی شبکه عصبی باریک انجام گرفت. تنظیم پارامترهای مدل، شامل نرخ یادگیری و تعداد تکرارها، به گونه‌ای انجام شد که خطای پیش‌بینی به حداقل ممکن برسد.

پس از آموزش، عملکرد مدل با استفاده از داده‌های آزمون ارزیابی گردید. معیارهای ارزیابی شامل میانگین مربعات خطا^۷ و ضریب تعیین^۸ بودند که به ترتیب برای اندازه‌گیری دقت پیش‌بینی و بررسی کیفیت تطابق مدل با داده‌های واقعی به کار رفتند. علاوه بر این، نمودار همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی رسم شد تا توانایی مدل در بازتولید الگوهای داده‌ها به‌صورت بصری بررسی شود. در نهایت، از مدل آموزش‌دیده برای پیش‌بینی شرایط جذب گاز زنون با چارچوب فلز-آلی HKUST-1 مورد بررسی قرار داده شد.

داده‌های hMOF شامل ویژگی‌های ساختاری فیزیکی از پایگاه داده منبع‌باز دانشگاه نورث وسترن استخراج شده است. در این مطالعه، ۱۵۰۰ ساختار hMOF مورد تحلیل قرار گرفت که توزیع ویژگی‌های کلیدی آن‌ها در شکل ۱ نمایش داده شده است. شکل ۱-الف تا شکل ۱-ث هیستوگرام‌های توزیع ویژگی‌های ساختاری کلیدی hMOF ها را ارائه می‌دهند. این ویژگی‌ها شامل کسر حفره، مساحت سطح حجمی، مساحت سطح حفره، بزرگ‌ترین قطر حفره، و قطر محدودکننده حفره هستند. بررسی این توزیع‌ها به درک عمیق‌تر از رفتار hMOF ها در جذب گازهای نجیب مانند زنون کمک می‌کند.

در این پژوهش، هدف اصلی پیش‌بینی ظرفیت جذب گاز زنون در چارچوب‌های آلی-فلزی فرضی با استفاده از یادگیری ماشین و مدل شبکه عصبی باریک است. در این راستا، از اطلاعات ساختاری موجود در پایگاه داده‌های شبیه‌سازی شده بهره گرفته شده تا عملکرد جذب زنون با دقت بالا و بدون نیاز به انجام آزمایش‌های پرهزینه تجربی پیش‌بینی شود.

نوآوری اصلی پژوهش حاضر در استفاده از شبکه عصبی باریک با ساختاری ساده و تعداد پارامترهای کم برای پیش‌بینی دقیق ظرفیت جذب گاز زنون در hMOF نهفته است، که می‌تواند به عنوان ابزاری سریع و دقیق برای غربالگری و انتخاب مواد جاذب مناسب در مراحل اولیه طراحی و توسعه MOF ها مورد استفاده قرار گیرد.

روش تحقیق

برای بررسی امکان جذب گاز زنون در چارچوب‌های آلی-فلزی با استفاده از شبکه عصبی باریک، مجموعه‌ای از مراحل علمی و دقیق دنبال شد. ابتدا داده‌های شبیه‌سازی شده مربوط به جذب گاز زنون بر روی hMOF ها جمع‌آوری شد. این داده‌ها شامل متغیرهایی نظیر فشار (P)^۱، کسر حفره (VF)^۲، مساحت سطح جرمی (GSA(m²/g))^۳، مساحت سطح حجمی (VSA(m²/cm³))^۴، بزرگ‌ترین قطر حفره (LCD)^۵، و قطر محدودکننده حفره (PLD)^۶، نسبت بزرگ‌ترین قطر حفره به قطر محدودکننده حفره (LCD/PLD) و ظرفیت جذب گاز زنون به عنوان خروجی استفاده شدند. انتخاب این ویژگی‌های ساختاری به عنوان ورودی مدل یادگیری ماشین بر مبنای تأثیرگذاری مستقیم آن‌ها بر فرآیند جذب گاز در مواد متخلخل، به‌ویژه MOF ها، انجام شده است. پارامترهایی نظیر کسر حفره، مساحت سطح جرمی، مساحت سطح حجمی، قطر محدودکننده حفره و بزرگ‌ترین قطر حفره از جمله مهم‌ترین فاکتورهایی هستند که در مطالعات پیشین در میزان جذب گاز مورد بحث قرار گرفته شده‌اند [۲۷-۲۴]. تحقیقات قبلی نشان داده‌اند که MOF های با نسبت بزرگ‌ترین قطر حفره به قطر محدودکننده حفره بین ۱ تا ۲ عملکرد بهتری در جذب گاز زنون را دارند. همچنین، فشار به‌عنوان یک متغیر عملیاتی اساسی نقش کلیدی در فرآیند جذب گاز ایفا می‌کند [۲۸]. بر اساس اصول ترمودینامیکی، افزایش فشار گاز منجر به افزایش تراکم مولکول‌های گاز در محیط اطراف ماده جاذب شده و احتمال برخورد آن‌ها با سطح جاذب را افزایش می‌دهد. این موضوع موجب افزایش مقدار گاز جذب‌شده تا رسیدن به تعادل می‌شود. در بسیاری از مواد متخلخل مانند MOF ها، رابطه‌ای مستقیم میان فشار و ظرفیت جذب مشاهده می‌شود که البته این رابطه می‌تواند در فشارهای بالا به اشباع نزدیک شود. از این‌رو، در مدل‌سازی‌های جذب گاز،

(۱) Pressure

(۳) Gravimetric Surface area

(۵) Large Cavity Diameter

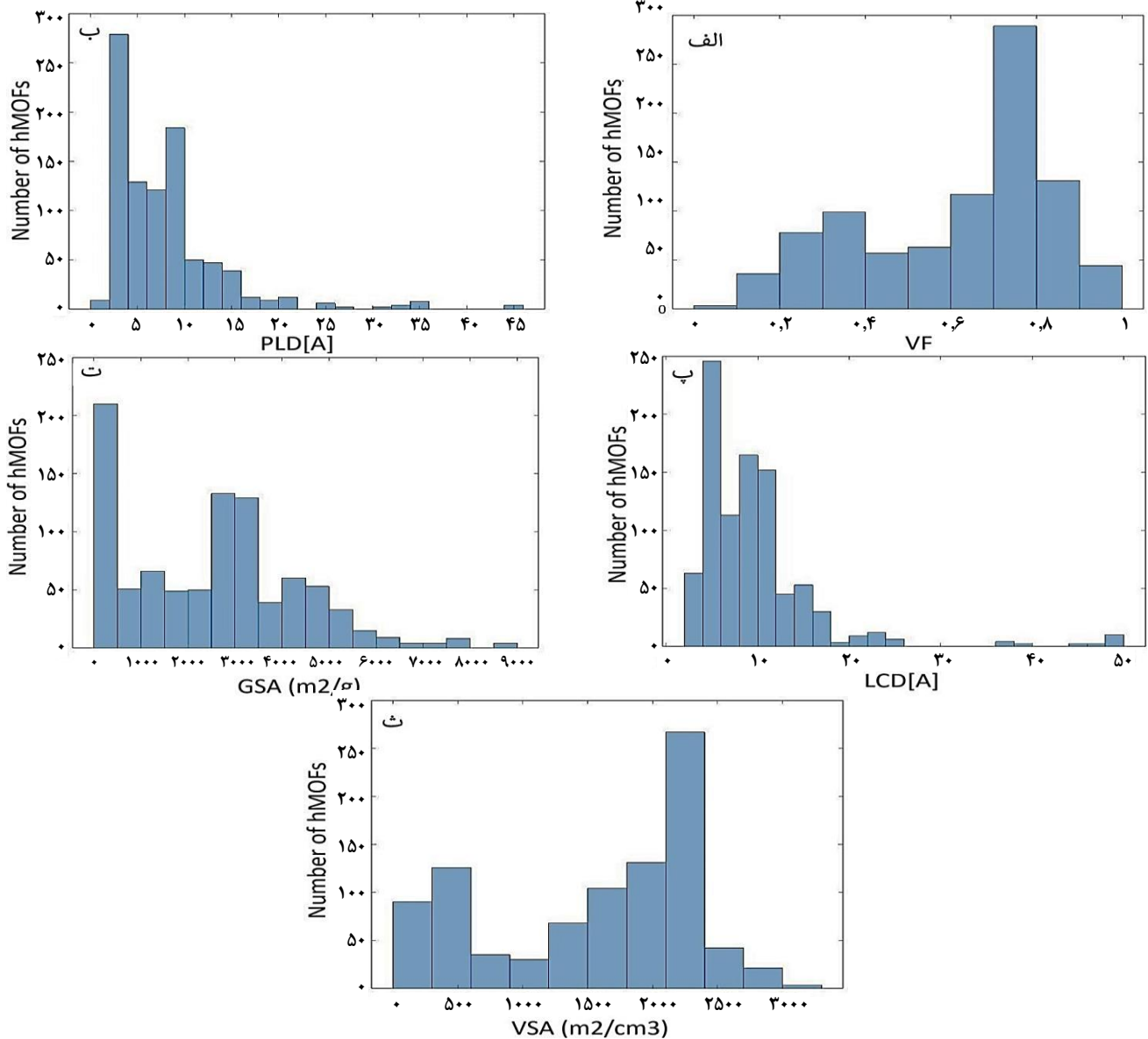
(۷) Mean Squared Error

(۲) Void Fraction

(۴) Volumetric Surface Area

(۶) Pore Limiting Diameter

(۸) Coefficient of Determination



شکل ۱- هیستوگرام ویژگی‌های ساختاری hMOF ها. الف: توزیع فراوانی کسر حفره در میان hMOF های بررسی شده. ب: توزیع فراوانی قطر محدودکننده حفره در میان hMOF های بررسی شده. پ: توزیع فراوانی بزرگ‌ترین قطر حفره در میان hMOF های بررسی شده. ت: توزیع فراوانی مساحت سطح جرمی در میان hMOF های بررسی شده. ث: توزیع فراوانی مساحت سطح حجمی در میان hMOF های بررسی شده.

سطح تماس بالا را دارند. این ویژگی نقش مهمی در افزایش میزان جذب گاز ایفا می‌کند، زیرا سطح بزرگ‌تر، فرصت بیشتری برای تعامل مولکول‌های گاز با ماده فراهم خواهد کرد. در شکل ۱- ث، توزیع مساحت سطح جرمی ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که MOF های بررسی شده عمدتاً در بازه مساحت سطح جرمی بین ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰ m^2/g قرار دارند.

مواد مورد استفاده

در این پژوهش، برای سنتز چارچوب آلی-فلزی، از نیترات مس سه‌آبه ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) به‌عنوان فلز مرکزی و اسید $1,3,5$ -بِنزِن تری کربوکسیلیک (BTC) به‌عنوان لیگاند آلی استفاده شد.

در شکل ۱- الف، توزیع کسر حفره میان hMOF ها نشان داده شده است. این هیستوگرام حاکی از آن است که بیشترین تعداد MOF ها در بازه کسر حفره بین 0.7 تا 0.8 قرار دارند. شکل ۱- ب و شکل ۱- پ به ترتیب توزیع قطر بزرگ‌ترین حفره و قطر محدودکننده حفره را نشان می‌دهند. این نمودارها نشان می‌دهند که بیشترین تراکم hMOF ها در بازه قطر حفره‌ای کمتر از ۱۵ آنگستروم قرار دارند. قطر مناسب حفرات باعث تسهیل فرایند جذب انتخابی می‌شود و در بهبود کارایی جداسازی گازها نقش بسزایی دارد [۲۹،۳۰]. شکل ۱- ت توزیع مساحت سطح حجمی را به تصویر می‌کشد. اکثر hMOF ها دارای مساحت سطح حجمی بین ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ m^2/cm^3 هستند، که نشان می‌دهد بسیاری از مواد طراحی شده توانایی ایجاد

از منظر فیزیکی، ویژگی‌های سطحی نظیر مساحت سطح حجمی و مساحت سطح جرمی نیز در عملکرد جذب گاز زنون تأثیر قابل‌توجهی داشتند. MOF‌هایی با مساحت سطح حجمی در محدوده ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ m^2/cm^3 و مساحت سطح جرمی در محدوده ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰ m^2/g بالاترین میزان جذب گاز زنون را به خود اختصاص دادند. به‌عنوان مثال، در این محدوده‌ها، ظرفیت جذب گاز زنون در برخی MOF‌ها به ۱۲ mol/kg رسید. این افزایش به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال برای جذب گاز زنون است [۳۵]. با این حال، فراتر از مقادیر ۴۰۰۰ m^2/g در مساحت سطح حجمی و ۲۵۰۰ m^2/cm^3 در مساحت سطح جرمی، افزایش سطح تأثیر قابل‌توجهی بر جذب گاز زنون نداشت، که دلیل آن می‌تواند به اشباع سایت‌های جذب یا محدودیت‌های فیزیکی در فرایند جذب مرتبط باشد (شکل‌های ۲-ت و ۳-ت). در تحلیل‌های شیمیایی، داده‌ها نشان دادند که hMOF‌هایی با فلزات سنگین نظیر زیرکونیم (Zr) و گروه‌های عاملی قطبی، جذب زنون بالاتری را ارائه دادند. برای مثال، در hMOF‌هایی با ترکیبات فلزی زیرکونیمی، ظرفیت جذب تا ۱۰/۵ mol/kg افزایش یافت. این امر به دلیل تعاملات قطبی-غیرقطبی قوی بین زنون و سایت‌های فلزی است که باعث افزایش پتانسیل جذب انتخابی زنون می‌شود. همچنین، حضور گروه‌های عاملی مانند -COOH یا -NH₂ در شیمی سطح، با افزایش قطبش مولکول زنون، جذب را بهبود بخشید [۳۶، ۳۷، ۱۰].

بررسی عملکرد مدل‌های شبکه عصبی باریک^۲

جدول ۱ مقایسه عملکرد شش مدل مختلف در پیش‌بینی میزان جذب زنون بر اساس ویژگی‌های ورودی متفاوت را نشان می‌دهد. بررسی داده‌های ارائه‌شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که مدل‌های مختلف با استفاده از ویژگی‌های ورودی متفاوت، عملکردهای متنوعی از نظر معیارهای آماری دارند. معیارهایی نظیر R²، RMSE، MSE و MAE برای ارزیابی دقت و کارایی مدل‌ها در پیش‌بینی میزان جذب زنون استفاده شده‌اند. تمامی مدل‌ها از یک ساختار شبکه عصبی باریک با یک لایه متصل کامل (fully connected) و اندازه لایه اول برابر با ۱۰ استفاده کرده‌اند. مدل شماره ۳ و مدل شماره ۶ به ترتیب با R² برابر با ۰/۸، بهترین عملکرد را نشان داده‌اند. این مقادیر بالا حاکی از آن است که این مدل‌ها توانایی بالایی در پیش‌بینی داده‌های اعتبارسنجی دارند. همچنین، این مدل‌ها کمترین مقدار RMSE (به ترتیب ۰/۹۵۲ و ۰/۹۶) و MAE (۰/۶۵ و ۰/۶۶) را ثبت کرده‌اند که دقت بالای آن‌ها را در پیش‌بینی داده‌ها تأیید می‌کند. این عملکرد مناسب را می‌توان به تعداد ویژگی‌های ورودی و انتخاب مناسب متغیرهایی مانند LCD/PLD و فشار نسبت داد.

اتانول خالص به‌عنوان حلال در فرایند سنتز به روش حلال‌گرایی^۱ به کار گرفته شد. تمامی مواد اولیه فوق از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه شدند. برای شست‌وشو و خالص‌سازی MOF سنتز شده، از اتانول مطلق (با خلوص ۹۹/۹۷٪) استفاده گردید.

سنتز HKUST-1 به روش حلال‌گرایی

برای سنتز HKUST-1، ابتدا ۱/۸ گرم از نمک فلزی نترات مس سه‌آبه (Cu(NO₃)₂·3H₂O) و ۰/۸۵ گرم از لیگاند آلی اسید ۱،۳،۵-بنزن‌تری‌کربوکسیلیک در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول خالص حل شده و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تحت هم‌زدن قرار گرفت. سپس محلول آبی‌رنگ حاصل به اتوکلاو منتقل و درون آن با گردش هوای اجباری قرار داده شد. فرایند حرارتی توسط سیستم کنترل دمایی آن به نحوی برنامه‌ریزی شد که دما در مدت ۱ ساعت به ۱۲۰ درجه سلسیوس رسیده و به مدت ۱۴ ساعت در این دما حفظ شود. پس از پایان فرایند، اتوکلاو در دمای محیط قرار داده شد تا به‌صورت طبیعی خنک شود. پس از سرد شدن کامل، محلول حاوی کریستال‌های آبی‌رنگ ته‌نشین شده جمع‌آوری و برای جداسازی به دستگاه سانتریفیوژ منتقل شد. سپس فاز جامد را جدا کرده و کریستال ایجاد شده را درون آن با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود تا موادهای اضافی و ناخالصی از خلل و فرج آن خارج شده و جذب اکتیو گردد [۳۱].

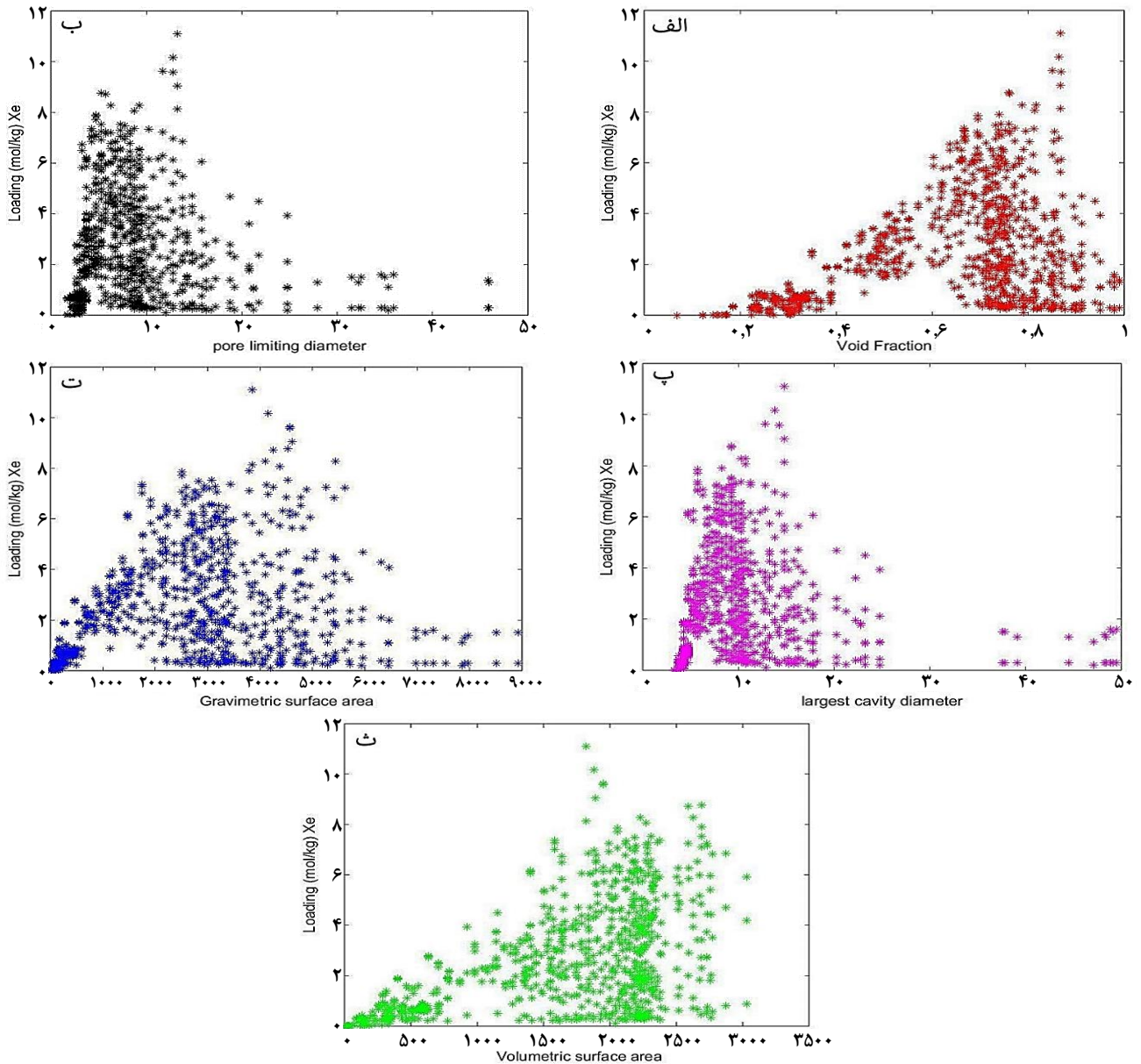
بحث و نتیجه‌گیری

تحلیل نقش متغیرهای ساختاری در جذب گاز زنون

همانطور که در شکل ۲-الف تا ث قابل مشاهده می‌باشد، مطالعات انجام‌شده نشان داد که ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی hMOF‌ها بر عملکرد جذب گاز زنون تأثیر می‌گذارند [۳۲]. از منظر ساختاری، داده‌های حاصل از نمودارهای مربوط به کسر حفره که در شکل ۲-الف آورده شده است نشان داد که hMOF‌هایی با کسر حفره بین ۰/۶ تا ۰/۸، بالاترین میزان جذب گاز زنون را دارد. در این محدوده، ظرفیت جذب گاز زنون به بیش از ۱۰ mol/kg رسید. این امر به دلیل افزایش فضای خالی برای جای‌گیری مولکول‌های گاز زنون است که بهبود ظرفیت جذب را امکان‌پذیر می‌سازد [۳۳]. همچنین، بررسی نمودارهای مربوط به بزرگترین قطر حفره و محدود کننده قطر حفرات نشان داد که hMOF‌هایی با قطر حفره‌های بین ۸ تا ۱۵ آنگستروم بالاترین عملکرد جذب را دارند (شکل‌های ۲-ب و ۲-پ). قطرهای بزرگ‌تر از ۲۰ آنگستروم باعث کاهش ظرفیت جذب شدند، زیرا فضاهای بسیار بزرگ برای مولکول‌های کوچک زنون بهینه نبوده و در عوض، ممکن است گازهای دیگر نیز در این فضاها جذب شوند [۳۴].

(۱) solvothermal

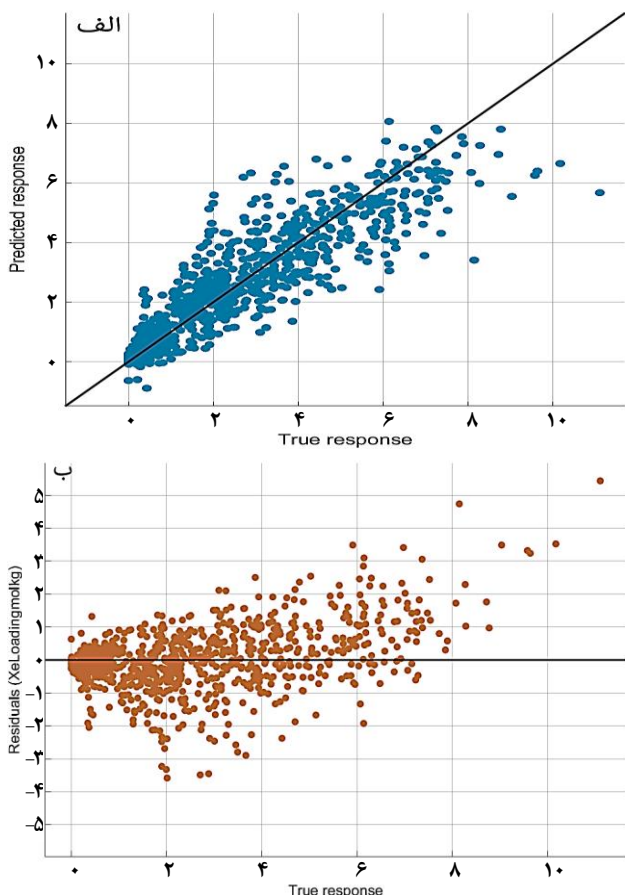
(۲) Narrow Neural Network



شکل ۲- بررسی ویژگی‌های مهم در جذب گاز زنون در hMOF ها. الف: تأثیر کسر حفره بر میزان جذب زنون. ب: تأثیر بزرگ‌ترین قطر حفره بر جذب زنون. پ: تأثیر قطر محدودکننده حفره بر جذب زنون. ت: بررسی رابطه بین مساحت سطح حجمی و میزان جذب زنون. ث: تأثیر مساحت سطح جرمی بر ظرفیت جذب زنون.

جدول ۱- مقایسه عملکرد مدل‌های پیش‌بینی بر اساس ویژگی‌های ورودی و معیارهای ارزیابی

MAE	MSE	RMSE	R ²	نام ویژگی‌ها	مدل
۱/۲	۲/۷۴	۱/۶۵	۰/۴۱	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A]	مدل شماره ۱
۱/۲	۲/۸۵	۱/۶۸	۰/۳۸	VF, VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A]	مدل شماره ۲
۰/۶۵	۰/۹	۰/۹۵۲	۰/۸	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A], P	مدل شماره ۳
۰/۹۷	۲/۱۲	۰/۴۲	۰/۳۹	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A]	مدل شماره ۴
۱/۱۸	۲/۷۱	۱/۶۴۷۱	۰/۴۱	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A], LCD/PLD	مدل شماره ۵
۰/۶۶	۰/۹۲	۰/۹۶	۰/۸	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A], LCD/PLD, P	مدل شماره ۶
۱/۲۲	۲/۹	۱/۷	۰/۳۷	VF, PLD[A], LCD[A]	مدل شماره ۷
۰/۷	۱/۰۵	۱/۰۲	۰/۷۷	VF, PLD[A], LCD[A], P	مدل شماره ۸
۰/۸	۱/۳۷	۱/۱۷	۰/۷	VF, GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), P	مدل شماره ۹
۰/۷۱	۱/۱	۱/۰۵	۰/۷۶	GSA (m ² /g), VSA (m ² /cm ³), PLD[A], LCD[A], P	مدل شماره ۱۰



شکل ۳- پیش‌بینی مدل شبکه عصبی باریک (الف) در مقابل مقادیر واقعی برای بارگذاری زنون. (ب) توزیع باقی‌مانده‌ها (تفاوت مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی) بر حسب مقادیر واقعی بارگذاری زنون.

اعتبارسنجی^۱ برای جلوگیری از یادگیری بیش از حد^۲ به کار گرفته شده است. در طول فرایند آموزش، گرادیان در مرحله پایانی به مقدار ۰/۸۱۱ و مقدار μ برابر با ۰/۰۱ رسید. توقف اعتبارسنجی نیز پس از ۶ مرحله انجام شد، که نشان‌دهنده پایداری مدل و جلوگیری از یادگیری بیش از حد است. این نتایج حاکی از بهینه‌سازی موفقیت‌آمیز شبکه عصبی و تطابق آن با داده‌های مورد بررسی است. شکل ۴ - ب هیستوگرام خطاها را برای سه مجموعه داده (آموزش، اعتبارسنجی، و آزمایش) نمایش می‌دهد. محور افقی این نمودار تفاوت مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی (خطا) و محور عمودی تعداد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مرکز هیستوگرام نزدیک به ۰ است که حاکی از خطای میانگین کم مدل است. با این حال، انحراف در حدود ± 1 و برخی خطاهای انتهایی بزرگ‌تر از ۳ نشان می‌دهند که مدل برای داده‌های انتهایی ممکن است عملکرد بهینه‌ای نداشته باشد. این پراکندگی خطاها در لبه‌های هیستوگرام می‌تواند به پیچیدگی یا عدم تعادل در داده‌های ورودی مرتبط باشد و پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آینده این موارد مورد بررسی بیشتری قرار گیرد.

در مقابل، مدل شماره ۴ با R^2 برابر با ۰/۳۹ و مقادیر بالای $RMSE$ ۱/۴۲ و MAE ۰/۹۷ ضعیف‌ترین عملکرد را داشته است. این موضوع نشان می‌دهد که حذف برخی از ویژگی‌های کلیدی، مانند فشار، تأثیر منفی بر عملکرد مدل داشته است. از سوی دیگر، مدل‌های شماره ۱ و ۲ نیز عملکرد متوسطی داشتند و به ترتیب با R^2 برابر با ۰/۵۳ و ۰/۴۷ عملکردی بهتر از مدل شماره ۴، اما پایین‌تر از مدل‌های ۳ و ۶ ارائه کردند. نتایج نشان می‌دهد که مدل‌هایی که از تمامی ویژگی‌های کلیدی، نظیر کسر حفره، مساحت سطح حجمی و جرمی، قطر محدودکننده حفره، قطر بزرگ‌ترین حفره، نسبت LCD به PLD، و فشار استفاده می‌کنند، عملکرد بهتری دارند.

جهت پیش‌بینی میزان گاز جذب شده زنون با استفاده از روش شبکه عصبی باریک و اعتبارسنجی متقابل (5-fold Cross Validation) استفاده شد.

همانطور که در شکل ۳ - الف آورده شده است، مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی برای بارگذاری گاز زنون در واحد mol/kg است. توزیع نقاط در این نمودار نشان می‌دهد که مدل از دقت مناسبی در پیش‌بینی داده‌ها برخوردار است. مقادیر پیش‌بینی شده نزدیک به خط ۴۵ درجه قرار گرفته‌اند که این خط نشان‌دهنده حالت ایده‌آل پیش‌بینی است. با وجود برخی انحراف‌ها در مقادیر بالاتر از $8 mol/kg$ ، دقت مدل در محدوده ۰ تا $6 mol/kg$ بسیار مطلوب است. این موضوع با مقدار R^2 برابر با ۰/۸ تأیید می‌شود که نشان‌دهنده تطابق خوب مدل با داده‌های اعتبارسنجی است. در شکل ۳ - ب، نمودار باقی‌مانده‌ها (Residuals) در مقابل مقادیر واقعی نشان داده شده است. این نمودار برای بررسی میزان انحراف مدل از مقادیر واقعی طراحی شده است. توزیع نقاط در اطراف خط صفر نشان می‌دهد که مدل توانسته است خطاها را به طور متوازن در مقیاس داده‌ها حفظ کند. با این حال، در محدوده مقادیر واقعی بزرگ‌تر از $6 mol/kg$ ، پراکندگی باقی‌مانده‌ها افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده نیاز به بهبود مدل در این محدوده است. مقدار $RMSE$ برابر با ۰/۹۶ و MAE برابر با ۰/۶۶ نیز تأیید می‌کند که خطاهای مدل در حداقل مقدار ممکن نگه داشته شده است.

فرایند بهینه‌سازی شبکه عصبی باریک برای پیش‌بینی بارگذاری زنون بر اساس ویژگی‌های $hMOF$ ها، با استفاده از الگوریتم Levenberg-Marquardt انجام شد. ساختار شبکه عصبی شامل یک لایه ورودی با ۸ نورون، یک لایه پنهان با ۳ نورون، و یک لایه خروجی با ۱ نورون بدست آمد (شکل ۴ - الف). این ساختار با هدف کاهش پیچیدگی مدل و حفظ دقت مناسب طراحی شده است. الگوریتم آموزشی مورد استفاده برای حداقل‌سازی خطای مربعی میانگین انتخاب شده و متوقف‌سازی

(۱) Validation Stop

(۲) Overfitting

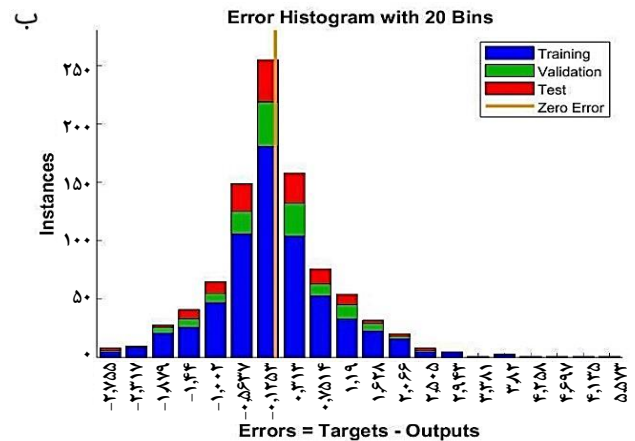
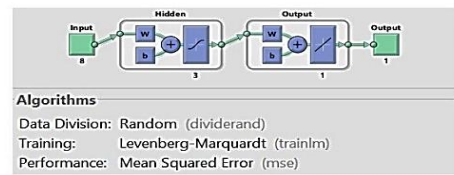
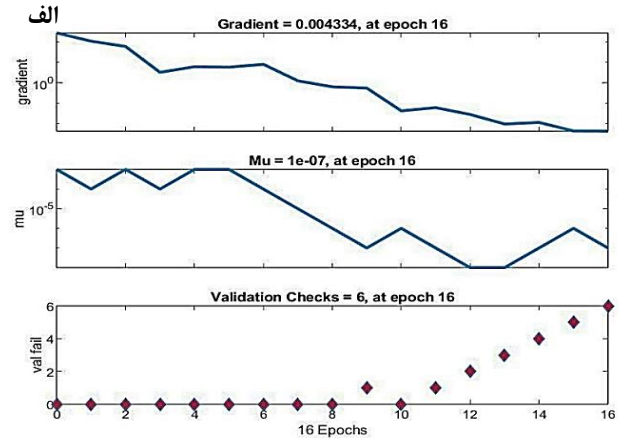
HKUST-1 شده است. شدت بالای قله‌های مشاهده شده نشان‌دهنده بلورینگی بالای نمونه و تشکیل شبکه بلوری منظم است. همچنین، پهنای کم قله‌ها در این الگو نشان‌دهنده اندازه مناسب کریستال‌ها و نظم بالای شبکه بلوری است. علاوه بر این، حضور قله‌های پراش اضافی که نشان‌دهنده فازهای مزاحم یا ناخالصی‌های ساختاری باشد، در الگوی به دست آمده مشاهده نشد. این موضوع به طور مستقیم خلوص شیمیایی بالای محصول را نشان می‌دهد و تأییدکننده کیفیت بالای مواد اولیه و کنترل دقیق شرایط سنتز است.

تصویر SEM آورده شده در شکل ۵ - ب نشان می‌دهد که کریستال‌های HKUST-1 دارای ساختاری منظم و هندسه مکعبی مشخص هستند که با ساختار بلوری مشاهده شده در الگوی XRD تطابق کامل دارد. اندازه ذرات در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر برآورد شده است. این اندازه یکنواخت و شکل منظم کریستال‌ها نشان‌دهنده کنترل مناسب شرایط سنتز و رشد یکنواخت بلورها است. سطح بلورها صاف، بدون ترک و فاقد نقص‌های ساختاری مانند توده‌های غیر یکنواخت یا تجمعات فلزی است که گویای کیفیت بالای محصول و موفقیت‌آمیز بودن فرآیند سنتز می‌باشد.

علاوه بر کریستال‌های اصلی، حضور ذرات کوچک‌تر با هندسه مشابه نیز روی سطح برخی بلورها قابل مشاهده است. با توجه به شباهت ریخت‌شناسی این ذرات با ساختار مکعبی بلورهای اصلی، می‌توان آن‌ها را به‌عنوان نانو کریستال‌های HKUST-1 در نظر گرفت. این پدیده ممکن است ناشی از هسته‌زایی سریع و گسترده در مراحل اولیه رشد بلور باشد که منجر به تشکیل ذرات بلوری کوچک شده است. در مجموع، تصویر SEM تأییدکننده موفقیت در تولید ساختار بلوری با کیفیت بالا و ریخت‌شناسی منظم است.

به‌منظور ارزیابی تجربی ویژگی‌های ساختاری HKUST-1 سنتز شده و تأیید بخشی از پارامترهای ورودی مدل یادگیری ماشین، آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET) در دمای ۷۷ کلون انجام شد و ایزوترم حاصل آن در شکل ۵ - پ نمایش داده شده است. با تحلیل این ایزوترم، سطح ویژه نمونه برابر با $844/2 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم کل حفرات معادل $0/4 \text{ cm}^3/\text{g}$ و قطر میانگین حفرات حدود $5/6$ نانومتر به‌دست آمد. این مشخصه‌ها تأییدی بر ساختار متخلخل ماده بوده و می‌توان به‌عنوان ویژگی‌های ساختاری مورد استفاده در مدل یادگیری ماشین مورد استفاده قرار داد.

برای بررسی عملکرد جذب زنون توسط HKUST-1، آزمایش‌های متعددی در شرایط دمایی و فشاری مختلف انجام شد. هدف از این آزمایش‌ها، ارزیابی دقیق تطابق پیش‌بینی مدل شبکه عصبی با داده‌های تجربی و همچنین شناسایی تاثیر فشار بر ظرفیت جذب گاز بود. در ابتدا، عملکرد جذب زنون در دمای ثابت 25°C و فشار ۱ bar مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زنون برابر با $1/91 \text{ mol/kg}$ است، در حالی که مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل برابر با $1/53 \text{ mol/kg}$ بود.



شکل ۴ - الف) نمای کلی بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی باریک. (ب) هیستوگرام خطاها برای داده‌های آموزشی، اعتبارسنجی و آزمایش

صحه‌سنجی مدل

به‌منظور صحه‌سنجی مدل شبکه عصبی توسعه‌یافته و بررسی تطابق پیش‌بینی‌ها با داده‌های تجربی، یک MOF نوع HKUST-1 (مس بنزن تری‌کربوکسیلات) سنتز شد. HKUST-1 به دلیل ساختار بلوری مشخص و ظرفیت بالای جذب گازها انتخاب شد. این ماده با ساختار بلوری مکعبی و ویژگی‌های سطحی بالا، یکی از گزینه‌های مناسب برای مطالعه در حوزه جذب زنون است. برای ارزیابی کیفیت بلوری و ساختار شیمیایی نمونه HKUST-1 سنتز شده، آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد و نتایج در شکل ۵ - الف ارائه شده است. این الگو، نشان‌دهنده بلورینگی بالا و تطابق کامل با ساختار مرجع HKUST-1 است. قله‌های پراش اصلی در زاویه‌های $14.7^\circ, 11.7^\circ, 9.5^\circ, 6.7^\circ$ مشاهده می‌شوند که با داده‌های مرجع تطابق قابل توجهی دارند. وجود این قله‌ها تأیید می‌کند که فرآیند سنتز منجر به تشکیل ساختار بلوری مکعبی مورد انتظار برای

جدول ۲- بررسی تأثیر فشار بر ظرفیت جذب زنون توسط HKUST-1

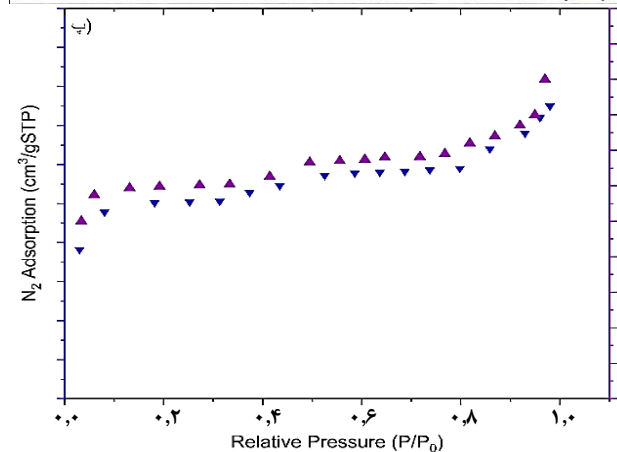
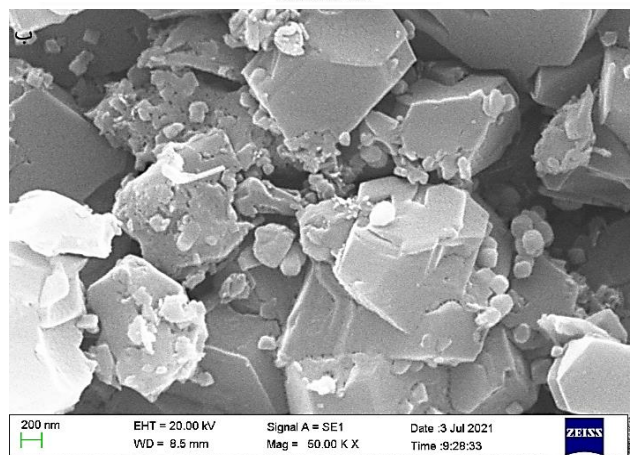
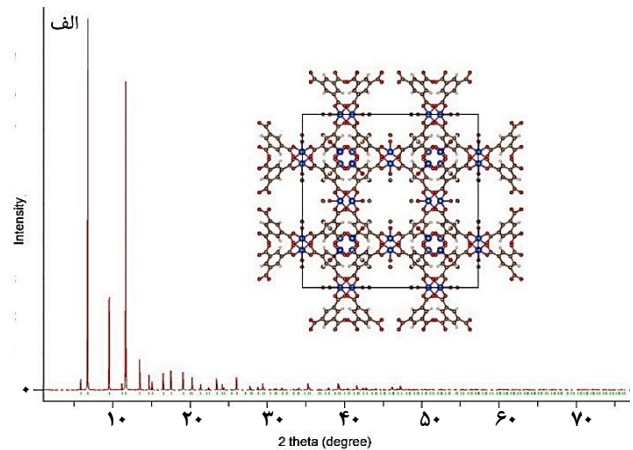
ظرفیت پیش‌بینی شده مدل (mol/kg)	ظرفیت جذب تجربی (mol/kg)	دما (°C)	فشار (bar)
۰/۸	۱/۰۲	۳۰	۰/۵
۱/۵۳	۱/۹۱	۲۵	۱
۳/۱۱	۳/۸۱	۳۰	۲
۶/۴۱	۴/۸۷	۳۵	۵

ظرفیت جذب به مقدار اشباع ۴/۸۷ mol/kg رسید. این داده‌ها نشان می‌دهند که ظرفیت جذب زنون تابعی قوی از فشار است و در فشارهای بالاتر به دلیل اشباع حفره‌های MOF، افزایش با شدت بیشتری رخ نمی‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، عملکرد شبکه عصبی باریک در پیش‌بینی ظرفیت جذب گاز زنون توسط MOF ها بررسی شد. نتایج نشان داد که مدل‌های شبکه عصبی باریک با استفاده از شش ویژگی کلیدی شامل کسر حفره، مساحت سطح جرمی و حجمی، قطر محدودکننده حفره، بزرگ‌ترین قطر حفره و فشار عملکردهای متفاوتی از نظر معیارهای آماری داشتند. مدل‌های شماره ۳ و ۶ بهترین عملکرد را با مقدار $R^2 = ۰/۸۸$ و کمترین خطاهای RMSE (به ترتیب ۰/۹۵۲ و ۰/۹۶) و MAE (۰/۶۵ و ۰/۶۶) نشان دادند. همچنین این مدل در پیش‌بینی مقادیر بزرگتر از ظرفیت ۶ mol/kg دقت کافی را از خود نشان داد که نیاز است در کارهای بعدی جهت بهبود آن موارد و پارامترهای بیشتری مورد بررسی قرار گیرد.

همچنین، صحنه‌سنجی مدل با سنتز و تحلیل MOF نوع HKUST-1 انجام شد. این MOF به دلیل ساختار بلوری منظم و ظرفیت بالای جذب انتخاب شد. تحلیل‌های XRD و SEM تطابق کامل ساختار بلوری و ریخت‌شناسی نمونه سنتز شده با داده‌های مرجع را تأیید کردند. در بررسی تجربی، ظرفیت جذب HKUST-1 در شرایط دمایی 25°C و فشار ۱ bar برابر با ۱/۹۱ mol/kg اندازه‌گیری شد، در حالی که مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل ۱/۵۳ mol/kg بود. آزمایش‌های انجام شده در فشارهای مختلف از ۰/۵ تا ۵ bar نشان دادند که ظرفیت جذب زنون تابعی قوی از فشار است. این روند نشان داد که افزایش فشار تا زمانی که ظرفیت حفره‌های MOF اشباع شود، منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود. در نهایت، استفاده از مدل شبکه عصبی باریک با اعتبارسنجی متقابل پنج‌گانه به کاهش خطاهای مدل و جلوگیری از یادگیری بیش از حد منجر شد. ترکیب داده‌های تجربی با پیش‌بینی‌های مدل نشان داد که این روش می‌تواند ابزاری قدرتمند برای طراحی و بهینه‌سازی MOF ها برای کاربردهای مختلف از جمله جذب زنون باشد. مطالعات آتی می‌توانند با تمرکز بر بهینه‌سازی پارامترهای مدل و ارزیابی شرایط محیطی مختلف



شکل ۵- الف) الگوی XRD نمونه HKUST-1 سنتز شده،
ب) تصویر SEM نمونه HKUST-1 سنتز شده و پ) ایزوترم جذب
و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K برای HKUST-1 سنتز شده

برای تحلیل تأثیر فشار بر ظرفیت جذب زنون، آزمایش‌هایی در فشارهای مختلف از ۰/۵ تا ۵ bar انجام شد. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، نتایج نشان دادند که افزایش فشار باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود تا زمانی که به یک مقدار اشباع برسد. در فشار ۰/۵ bar، ظرفیت جذب برابر ۱/۰۲ mol/kg بود. در فشار ۲ bar، ظرفیت جذب به ۳/۸۱ mol/kg افزایش یافت. در فشار ۵ bar،

وارد شوند. این ویژگی‌ها می‌توانند دقت پیش‌بینی را افزایش دهند و دید جامع‌تری از رفتار برهم‌کنشی گاز-جاذب ارائه کنند. بهره‌گیری از نرم‌افزارهای مدل‌سازی کوانتومی مانند DFT و استخراج این ویژگی‌ها از طریق محاسبات شیمیایی می‌تواند زمینه‌ساز توسعه مدل‌های پیشرفته‌تر در آینده باشد.

قابلیت این روش را گسترش دهند. اگرچه در این پژوهش تمرکز اصلی بر استفاده از ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری نظیر سطح ویژه، حجم حفرات و ابعاد منافذ بود، اما در مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود که ویژگی‌های شیمیایی-الکترونی مانند انرژی پیوند گاز با چارچوب، قطبش‌پذیری سطحی، و ساختار الکترونی MOF نیز در مدل‌سازی

مراجع

- [1] Chen X., Plonka A.M., Banerjee D., Krishna R., Schaeff H.T., Ghose S., Thallapally P.K., Parise J.B., [Direct Observation of Xe and Kr Adsorption in a Xe-selective Microporous Metal Organic Framework](#). *Journal of the American Chemical Society*, **137**: 22 (2015).
- [2] Millet A., Courtney C., Gossard A., Couchaux G., Mascunan P., Tuel A., Farrusseng D., [Desilicated ZSM-5 Zeolites for Optimized Xenon Adsorption at Very Low Pressure](#). *Microporous and Mesoporous Materials*, **360**: 112686 (2023).
- [3] Luo L., Wang Y., Tong J., Li L., Zhu Y., Jin M., [Xenon Postconditioning Attenuates Neuronal Injury After Spinal Cord Ischemia/Reperfusion Injury by Targeting Endoplasmic Reticulum Stress-Associated Apoptosis](#). *Neurosurgical Review*, **46**: 213 (2023).
- [4] Patil R.S., Banerjee D., Simon C.M., Atwood J.L., Thallapally P.K., [Noria: A Highly Xe-Selective Nanoporous Organic Solid](#), *Chemistry - A European Journal*, **22**: 12618–12623 (2016).
- [5] Wang Q., Wang H., Peng S., Peng X., Cao D., [Adsorption and Separation of Xe in Metal-Organic Frameworks and Covalent-Organic Materials](#). *Journal of Physical Chemistry C*, **118**: 10221–10229 (2014).
- [6] Lee S.J., Kim S., Kim E.J., Kim M., Bae Y.S., [Adsorptive Separation of Xenon/Krypton Mixtures using Ligand Controls in a Zirconium-Based Metal-Organic Framework](#). *Chemical Engineering Journal*, **335**: 345–351 (2018).
- [7] Liu J., Thallapally P.K., Strachan D., [Metal-Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants](#). *Langmuir*, **28**: 11584–11589 (2012).
- [8] Lalinia M., Hassanzadeh Nematy N., Karimi Sabet J., Sadrmehzad S.K., [Synthesis and Comparative Study of ZIF8 and ZIF7 Metal Organic Frameworks as Carrier for Controlled Release of Doxorubicin in Cancer Treatment](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **43(11)**: 3863-3878 (2024).
- [9] Zhong S., Wang Q., Cao D., [ZIF-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbons for Xe Adsorption and Separation](#). *scientific reports*, **6**: 21295 (2016).
- [10] Wu X., Xiang S., Su J., Cai W., [Understanding Quantitative Relationship between Methane Storage Capacities and Characteristic Properties of Metal-Organic Frameworks Based on Machine Learning](#). *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**: 8550–8559 (2019).
- [11] Yañez-Aulestia A., Trejos V.M., Esparza-Schulz J.M., Ibarra I.A., Sánchez-González E., [Chemically Modified HKUST-1\(Cu\) for Gas Adsorption and Separation: Mixed-Metal and Hierarchical Porosity](#). *ACS Appl Mater Interfaces*, **16**: 65581–65591 (2024).

- [12] Burner J., Schwiedrzik L., Krykunov M., Luo J., Boyd P.G., Woo T.K., [High-Performing Deep Learning Regression Models for Predicting Low-Pressure CO₂ Adsorption Properties of Metal–Organic Frameworks](#). *Journal of Physical Chemistry C*, **124**: 27996–28005 (2020).
- [13] Batra R., Chen C., Evans T.G., Walton K.S., Ramprasad R., [Prediction of Water Stability of Metal–Organic Frameworks Using Machine Learning](#). *nature machine intelligence*, **2**: 704–710 (2020).
- [14] He Y., Zhou W., Krishna R., Chen B., [Microporous Metal–Organic Frameworks for Storage and Separation of Small Hydrocarbons](#). *Chemical Communications*, **48**: 11813–11831 (2012).
- [15] Lalinia M., Nemati N.H., Mofazali P., Gross J.D., Samadi A., [Recent Advances in Metal–Organic Framework Capabilities with Machine Learning Innovations for Enhanced Drug Release Systems](#). *Mater Today Chem*, **45**: 102640 (2025).
- [۱۶] لعلی‌نیا، مینوش، حسن‌زاده نعمتی، ناهید، کریمی‌ثابت، جواد، صدرنژاد، خطیب‌الاسلام، چارچوب‌های فلز-آلی و بررسی کاربرد آنها در داروهای ضدسرطانی به روش یادگیری ماشین. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۳**(۴): ۹۹ تا ۱۱۵ (۱۴۰۳).
- [17] Niknam Shahrak M., Esfandyari M., Karimi M., [Efficient Prediction of Water Vapor Adsorption Capacity in Porous Metal–Organic Framework Materials: ANN and ANFIS Modeling](#). *Journal of the Iranian Chemical Society*, **16**: 11–20 (2019).
- [18] Jani F., Hosseini S., Sepahi A., Afzali S.K., Torabi F., Ghorbani R., Houshmandmoayed S., [Enhancing Quality Control of Polyethylene in Industrial Polymerization Plants Through Predictive Multivariate Data-Driven Soft Sensors](#). *Canadian Journal of Chemical Engineering* **103**(5): 2234-2250 (2024).
- [19] Pai K.N., Prasad V., Rajendran A., [Generalized, Adsorbent-Agnostic, Artificial Neural Network Framework for Rapid Simulation, Optimization, and Adsorbent Screening of Adsorption Processes](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**: 16730–16740 (2020).
- [20] Khurana M., Farooq S., [Simulation and Optimization of a 6-step Dual-Reflux VSA Cycle for Post-Combustion CO₂ Capture](#). *Chemical Engineering Science*, **152**: 507–515 (2016).
- [21] Subraveti S.G., Li Z., Prasad V., Rajendran A., [Machine Learning-Based Multiobjective Optimization of Pressure Swing Adsorption](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**: 20412–20422 (2019).
- [22] Leperi K.T., Yancy-Caballero D., Snurr R.Q., You F., [110th Anniversary: Surrogate Models Based on Artificial Neural Networks To Simulate and Optimize Pressure Swing Adsorption Cycles for CO₂ Capture](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**: 18241–18252 (2019).
- [23] Pai K.N., Prasad V., Rajendran A., [Experimentally Validated Machine Learning Frameworks for Accelerated Prediction of Cyclic Steady State and Optimization of Pressure Swing Adsorption Processes](#). *Separation and Purification Technology*, **241**: 116651 (2020).
- [24] Wang Z., Zhou Y., Zhou T., Sundmacher K., [Identification of Optimal Metal–Organic Frameworks by Machine Learning: Structure Decomposition, Feature Integration, and Predictive Modeling](#). *Computers & Chemical Engineering*, **160**: 107739 (2022).

- [25] Liang H., Jiang K., Yan T.A., Chen G.H., [XGBoost: An Optimal Machine Learning Model with Just Structural Features to Discover MOF Adsorbents of Xe/Kr](#). *ACS Omega*, **6**: 9066–9076 (2021).
- [26] Bashiri R., Lawson P.S., He S., Nanayakkara S., Kim K., Barnett N.S., Stavila V., Gabaly F. El, Lee J., Ayars E., So M.C., [Discovery of Dual Ion-Electron Conductivity of Metal–Organic Frameworks via Machine Learning-Guided Experimentation](#). *Chemistry of Materials*, **37**: 1143–1153 (2025).
- [27] Guan Y., Huang X., Xu F., Wang W., Li H., Gong L., Zhao Y., Guo S., Liang H., Qiao Z., [Data-Driven and Machine Learning to Screen Metal–Organic Frameworks for the Efficient Separation of Methane](#). *Nanomaterials*, **14**: 1074 (2024).
- [28] Sikora B.J., Wilmer C.E., Greenfield M.L., Snurr R.Q., [Thermodynamic Analysis of Xe/Kr Selectivity in Over 137000 Hypothetical Metal-Organic Frameworks](#). *Chemical Science*, **3**: 2217–2223 (2012).
- [29] Yang Y., Tu C., Guo L., Wang L., Cheng F., Luo F., [Metal-Organic Frameworks for Xenon and Krypton Separation](#). *Cell Rep Phys Sci*, **4**: 101694 (2023).
- [30] Liu Q., Gong Y., Liu B., Xiong S., Wen H.M., Wang X., [Dense Packing of Xenon in an Ultra-Microporous Metal–Organic Framework for Benchmark Xenon Capture and Separation](#). *Chemical Engineering Journal*, **453**: 139849 (2023).
- [31] Esfandiari K., Ghoreyshi A.A., Jahanshahi M., [Using Artificial Neural Network and Ideal Adsorbed Solution Theory for Predicting the CO₂/CH₄ Selectivities of Metal-Organic Frameworks: A Comparative Study](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**: 14610–14622 (2017).
- [32] Gupta K., Joshi P., Gusain R., Khatri O.P., [Recent Advances in Adsorptive Removal of Heavy Metal and Metalloid Ions by Metal Oxide-Based Nanomaterials](#). *Coordination Chemistry Reviews*, **445**: 214100 (2021).
- [33] Song X., Huang Q., Liu J., Xie H., Idrees K.B., Hou S., Yu L., Wang X., Liu F., Qiao Z., Wang H., Chen Y., Li Z., Farha O.K., [Reticular Chemistry in Pore Engineering of a Y-Based Metal-Organic Framework for Xenon/Krypton Separation](#). *ACS Appl Mater Interfaces*, **15**: 18229–18235 (2023).
- [34] Burner J., Schwiedrzik L., Krykunov M., Luo J., Boyd P.G., Woo T.K., [High-Performing Deep Learning Regression Models for Predicting Low-Pressure CO₂ Adsorption Properties of Metal–Organic Frameworks](#). *Journal of Physical Chemistry C*, **124**: 27996–28005 (2020).
- [35] Teo H.W.B., Ng M.S., Lee B.J., Chakraborty A., [Xenon Storage Density and Its Energy Flow Through Adsorption on Metal–Organic Frameworks](#). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **129**: 235–242 (2024).
- [36] Kapelewski M.T., Oktawiec J., Runčevski T., Gonzalez M.I., Long J.R., [Separation of Xenon and Krypton in the Metal–Organic Frameworks M₂\(m-dobdc\) \(M=Co, Ni\)](#). *Israel Journal of Chemistry*, **58**: 1138–1143 (2018).
- [37] Howarth A.J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T.C., Hupp J.T., Farha O.K., [Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal-Organic Frameworks](#). *nature reviews materials*, **1**: 15018 (2016).