



Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης

**Σχεδίαση Νέων Νάνο-Πορωδών Υλικών Για Αποθήκευση
Υδρογόνου**

ΤΑΞΙΑΡΧΗΣ ΣΤΕΡΓΙΑΝΝΑΚΟΣ

Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας

Τομέας Φυσικοχημείας

Τμήμα Χημείας

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιβλέπων: Φρουδάκης Ε. Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Κρήτης

Ηράκλειο, 2011

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----------|
| Κατάλογος Εικόνων..... | iii |
| Κατάλογος Πινάκων | vii |
| 1 Εισαγωγή..... | 1 |
| 1.1 Το Υδρογόνο ως φορέας ενέργειας | 1 |
| 1.2 Οικονομία Υδρογόνου..... | 3 |
| 1.2.1 Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου | 3 |
| 1.2.2 Διανομή Υδρογόνου | 13 |
| 1.2.3 Κυψέλες Καυσίμων | 15 |
| 1.2.4 Αποθήκευση Υδρογόνου | 22 |
| 1.3 Μέταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά..... | 29 |
| 1.3.1 Πορώδη μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF | 35 |
| 2 Θεωρία..... | 38 |
| 2.1 Γενικά | 38 |
| 2.2 Hartree-Fock Θεωρία | 40 |
| 2.3 Post Hartree-Fock: Μέθοδοι Υπολογισμού της Ηλεκτρονιακής Συσχέτισης | 45 |
| 2.4 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT)..... | 48 |
| 2.5 Μέθοδοι μείωσης του υπολογιστικού χρόνου | 59 |
| 2.5.1 Προσέγγιση Resolution of the Identity (RI) | 59 |
| 2.5.2 Προσέγγιση των Συσσωματωμάτων (Cluster Approximation) | 62 |
| 2.6 Διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσεων (BSSE)..... | 64 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.7 | Μέθοδος Μοριακής Μηχανικής..... | 67 |
| 2.8 | Μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) | 71 |
| 3 | Αποτελέσματα | 79 |
| 3.1 | Αποθήκευση υδρογόνου σε τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά με άτομα μαγνησίου..... | 79 |
| 3.2 | Μέταλλο-Οργανικό σκελετικό υλικό με γέφυρες μορίων corrrole | 92 |
| 4 | Συμπεράσματα | 103 |
| 5 | Βιβλιογραφία..... | 105 |

Κατάλογος Εικόνων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1.1 Χρήση υδρογόνου σήμερα | 3 |
| Εικόνα 1.2 Συνοπτικό σχεδιάγραμμα επεξήγησης του τρόπου εργασίας ενός συστήματος αεριοποίησης (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Fossil Energy) . | 7 |
| Εικόνα 1.3 Μεταφορά υδρογόνου σε αγωγούς (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program) | 13 |
| Εικόνα 1.4 Μεταφορά υδρογόνου σε σωλήνες υψηλής πίεσης (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program) | 14 |
| Εικόνα 1.5 Μεταφορά υδρογόνου με κρυογονικό βυτιοφόρο (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)..... | 14 |
| Εικόνα 1.6 Σχεδιάγραμμα μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)..... | 16 |
| Εικόνα 1.7 Γραφική απεικόνιση της σημαντικής μείωσης στην χρήση της ακριβής πλατίνας ως καταλύτη στις κυψέλες καυσίμων PEM την τελευταία δεκαετία. | 19 |
| Εικόνα 1.8 Υδρογόνο σε α) συμπιεσμένη και β) υγρή μορφή (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)..... | 24 |
| Εικόνα 1.9 Το μοριακό υδρογόνο διασπάτε πάνω στην επιφάνεια σε δύο άτομα υδρογόνου, τα οποία απορροφούνται από τα άτομα των μετάλλων και αποθηκεύονται στο μεταλλικό πλέγμα (έχει ληφθεί από MRS Bulletin (cover) Vol. 27 No. 9, Sept., 2002)..... | 26 |
| Εικόνα 1.10 Νανοδομές άνθρακα: α) νανοίνες , β) νανοσωλήνας , γ) φουλερένιο C ₆₀ , δ) γραφένιο, ε) υποστλωμένα γραφένια..... | 27 |
| Εικόνα 1.11 Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις-κλειδιά coordination polymer (κόκκινο) και metal organic framework (μαύρο) (πηγή από SciFinder)..... | 29 |

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1.12 Κάποιες δευτεροταγής δομικές μονάδες (SBU) α) – γ) και πρωτοταγής δομικές μονάδες (PBU) δ) – ζ) με διαφορετικό αριθμό και γεωμετρία συναρμογής ⁸ ... | 32 |
| Εικόνα 1.13 Διάφορα οργανικά μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρωτοταγής δομικές μονάδες στην σύνθεση μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών ⁹ | 33 |
| Εικόνα 1.14 Πολυμερή συναρμογής μπορούν να σχηματίσουν μονοδιάστατες αλυσίδες, δισδιάστατα πλέγματα ή τρισδιάστατες δομές διαφόρων συμμετριών | 34 |
| Εικόνα 1.15 Ο συνδυασμός πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων προς το σχηματισμό του τριδίαστατου ποροώδους IRMOF..... | 36 |
| Εικόνα 1.16 Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16. Τα υλικά αυτά διατηρούν ίδια την δευτεροταγή δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ αλλάζοντας μόνο τις οργανικές γέφυρες που αποτελούν τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες ⁸ | 37 |
| Εικόνα 2.1 Σχεδιάγραμμα ροής ενός απλουστευμένου αλγόριθμου που επεξηγεί την Hartree – Fock μέθοδο..... | 44 |
| Εικόνα 2.2 Δύο ηλεκτρόνια διευθετημένα γύρο από έναν πυρήνα που έχουν την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με την θεωρία HF | 45 |
| Εικόνα 2.3 Κτυπέλιδα του τρισδιάστατου υλικού IRMOF-10 και οι επιλεγμένες δομικές μονάδες που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη και επρόκειτο να εφαρμοστεί η προσέγγιση των συσσωματωμάτων..... | 63 |
| Εικόνα 2.4 Μοντέλο δευτεροταγούς ανόργανης δομικής μονάδας προερχόμενης από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, με τερματισμένους τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα υδρογόνων..... | 63 |
| Εικόνα 2.5 Μοντέλο πρωτοταγούς οργανικής δομικής μονάδας προερχόμενης από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, με τερματισμένους τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα λιθίων..... | 63 |
| Εικόνα 2.6. αλληλοεπικάλυψη συναρτήσεων βάσης μεταξύ δυο ατόμων | 64 |

| | |
|--|----|
| Εικόνα 2.7 Τα μόρια στην μοριακή μηχανική είναι ένα σύνολο από σφαίρες (άτομα) ενωμένα μεταξύ τους από ελατήρια (δεσμοί)..... | 67 |
| Εικόνα 2.8 Η διαφορά στην γωνία δεσμού οδηγεί σε διαφορά της ενέργειας του μορίου. | 68 |
| Εικόνα 2.9 Διέδρη γωνία μεταξύ δυο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα..... | 68 |
| Εικόνα 3.1 Δομή μυρμηκικού μαγνησίου..... | 80 |
| Εικόνα 3.2 Δικαρβοξυλικό διφαινύλιο, πρωτοταγής δομική μονάδα του IRMOF-10... .. | 81 |
| Εικόνα 3.3 Απομόνωση του οργανικού υποκαταστάτη με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματισμός των ακόρεστων δεσμών με ιόντα Li^+ | 82 |
| Εικόνα 3.4 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία όταν έχουν αντικατασταθεί τα όρθο πρωτόνια του διακαρβοξυλικού διφαινυλίου με δύο υδροξυλικά ανιόντα. | 82 |
| Εικόνα 3.5 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του διακρβοξυλικό διφαινύλιο τροποποιημένο με ένα κατιόν μαγνησίου..... | 83 |
| Εικόνα 3.6 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του διακρβοξυλικό διφαινύλιο τροποποιημένο με δύο κατιόντα Mg. | 83 |
| Εικόνα 3.7 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H_2 όταν αλληλεπιδρά με το τροποποιημένο διφαινύλιο με ένα μαγνήσιο. Αλληλεπίδραση σχήματος T. | 86 |
| Εικόνα 3.8 Τρεις διαφορετικές οπτικές γωνίες της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας των τεσσάρων H_2 όταν αλληλεπιδρούν με το τροποποιημένο διφαινύλιο με ένα Mg..... | 87 |
| Εικόνα 3.9 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H_2 όταν αλληλεπιδρά με το τροποποιημένο διφαινύλιο με δύο Mg. | 88 |
| Εικόνα 3.10 Βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου για το IRMOF-10 (μπλε), το τροποποιημένο IRMOF-10 με ένα Mg (κόκκινο) και το τροποποιημένο IRMOF-10 με δύο Mg (πράσινο) για τις θερμοκρασίες των 77K και 300K για πιέσεις έως 100bar. | 90 |

| | |
|---|-----|
| Εικόνα 3.11 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφηση υδρογόνου στους 77K και 10 bar για α) το IRMOF-10 και β) για το IRMOF-10 τροποποιημένο με ένα μαγνήσιο. Με πράσινο, κόκκινο, άσπρο και γκρι τα άτομα Mg, O, H και C αντίστοιχα..... | 91 |
| Εικόνα 3.12 Το μόριο Corrole. | 92 |
| Εικόνα 3.13 Το μόριο Corrin..... | 92 |
| Εικόνα 3.14 Απομόνωση του οργανικού υποκαταστάτη με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματισμός των ακόρεστων δεσμών με ιόντα Li^+ | 93 |
| Εικόνα 3.15 Η βελτιστοποιημένη δομή της κυψελίδας Cor-MOF..... | 95 |
| Εικόνα 3.16 Κυρτή και κοίλη πλευρά της τροποποιημένης Corrole με τρία άτομα Li.. | 96 |
| Εικόνα 3.17 Τρεις διαφορετικές οπτικές γωνίες της βελτιστοποιημένης δομής της Corrole με τρία ιόντα λιθίου. | 97 |
| Εικόνα 3.18 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H_2 όταν αλληλεπιδρά με την Corrole-Li α) από την κυρτή πλευρά και β) από την κοίλη πλευρά. | 98 |
| Εικόνα 3.19 Βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου για το Cor-MOF (κόκκινο) και για το τροποποιημένο Cor-MOF με Li(μπλε) για τις θερμοκρασίες των 77K και 300K για πιέσεις έως 100bar..... | 101 |
| Εικόνα 3.20 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφηση υδρογόνου στους 77K και 1 bar για α) το αρχικό Cor-MOF και β) για το Cor-MOF τροποποιημένο με Li. Με ρόζ, κόκκινο, άσπρο, γκρι και μπλε τα άτομα Li, O, H, C και N αντίστοιχα. | 102 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 1.1. Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων του υδρογόνου σε σχέση με κάποια κοινά καύσιμα ³ | 2 |
| Πίνακας 1.2 Κοινοί τύποι κυψελών καυσίμων και οι χρήσεις τους..... | 21 |
| Πίνακας 2.1 Συχνά χρησιμοποιούμενοι όροι για περιγραφή δυναμικών | 71 |
| Πίνακας 3.1 MP2 και DFT ενέργειες δέσμευσης για την αλληλεπίδραση πολλαπλών μορίων υδρογόνου με την τροποποιημένη οργανική ομάδα με ιόντα μαγνησίου..... | 85 |
| Πίνακας 3.2 MP2 ενέργειες δέσμευσης για την αλληλεπίδραση πολλαπλών μορίων υδρογόνου με την τροποποιημένη οργανική ομάδα με ιόντα λιθίου..... | 100 |

Abstract

At the first part of our study we examined by means of multiscale theoretical techniques the ability of Mg^{+2} to enhance H_2 storage in metal – organic frameworks. *Ab initio* calculations showed that Mg^{+2} increases more than five times the interaction energy between the hydrogen molecules and the new proposed organic linker of the MOF reaching the value of 4.73 kcal/mol. The substituted group of the linker may host up to five hydrogen molecules with an average interaction energy of 3.1 kcal/mole per H_2 molecule. GCMC atomistic simulations verified that the proposed material can be qualified among the highest adsorbing materials for volumetric storage of H_2 , especially at ambient conditions. This functionalization strategy can be applied in many different framework structures to enhance their gas storage abilities.

At the second part of this study we have designed a new MOF structure with a corrole-based carboxylate bridging ligand acting as primary organic building block and we examined the ability to enhance H_2 storage in Metal-Organic Frameworks. *Ab-initio* calculations showed that Li doping increase the interaction energy between the hydrogen molecules and the new proposed Li doped corrole linker compared to the undoped one, reaching the value of $3.58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the first hydrogen molecule. Li doped corrole linker may host up to ten hydrogen molecules in both the convex and the concave side. GCMC atomistic simulations verified that the proposed Li doped material shows higher adsorption capacities than the non doped material, which are more pronounced at low pressures.

Περίληψη

Στο πρώτο μέρος της μελέτης μας εξετάσαμε με πολλαπλής κλίμακας (multiscale) θεωρητικές τεχνικές την ικανότητα των κατιόντων Mg^{+2} στην ενίσχυση της αποθήκευσης H_2 σε Μέταλλο-Οργανικά Σκελετικά υλικά (Metal-Organic Frameworks, MOF). Οι υπολογισμοί από «πρώτες αρχές» έδειξαν πως τα κατιόντα Mg^{+2} αύξησαν έως και πέντε φορές την αλληλεπίδραση των μορίων υδρογόνων με τον νέο προτεινόμενο οργανικό υποκαταστάτη του IRMOF-10 φτάνοντας την τιμή των 4.73kcal/mol. Η υποκατεστημένη ομάδα μπορεί να φιλοξενήσει πάνω του έως και πέντε μόρια υδρογόνου. Οι ατομιστικές προσομοιώσεις GCMC μας επαλήθευσαν πως το νέο προτεινόμενο υλικό είναι μεταξύ των υλικών που εμφανίζουν τις υψηλότερες προσροφητικές ικανότητες σε κατά όγκο και κατά βάρος αποθήκευση ειδικά σε ήπιες θερμοδυναμικές συνθήκες. Η στρατηγική που ακολουθήσαμε εισάγοντας τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες σε συνδυασμό με τα Mg^{+2} μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες σκελετικές δομές για την ενίσχυση της ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας μελέτης σχεδιάσαμε μια νέα δομή τύπου MOF χρησιμοποιώντας το μόριο Corrole ως πρωτοταγή δομική μονάδα και εξετάσαμε την αποθηκευτική του ικανότητα σε υδρογόνο καθώς και την αύξηση αυτής εμπλουτίζοντας την νέα αυτή δομή με άτομα Li. Οι υπολογισμοί από «πρώτες αρχές» έδειξαν ότι αυξάνει η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων υδρογόνου και της τροποποιημένης Corrole γέφυρας με λίθια φτάνοντας την τιμή των 3.58kcal/mol για το πρώτο υδρογόνο. Η γέφυρα Corrole εμπλουτισμένη με λίθια μπορεί να φιλοξενήσει μέχρι και δέκα μόρια υδρογόνου στην κοίλη και στη κυρτή πλευρά. Οι GCMC προσομοιώσεις επαλήθευσαν ότι η προτεινόμενη δομή MOF εμπλουτισμένη με λίθια

εμφανίζει μεγαλύτερες αποθηκευτικές ικανότητες από το αντίστοιχο μη εμπλουτισμένο MOF, το οποίο είναι εντονότερο σε χαμηλές πιέσεις.

1 Εισαγωγή

1.1 Το Υδρογόνο ως φορέας ενέργειας

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή είναι το ελαφρύτερο και το αφθονότερο χημικό στοιχείο, αποτελεί περίπου το 75% της συνολικής μάζας των χημικών στοιχείων που απαντώνται στο σύμπαν και περίπου το 90% σε αριθμό ατόμων ¹. Στην Γη κάτω από κανονικές συνθήκες μπορούμε να το συναντήσουμε και στην μοριακή του μορφή (H₂). Το καθαρό αέριο υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο ενώ η αφθονία του στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρή (1ppm/vol.) λόγω του ότι είναι ένα πολύ ελαφρύ αέριο για να μπορεί να συγκρατηθεί από την βαρύτητα της γης, διαφεύγοντας έτσι στο διάστημα. Παρόλα αυτά είναι το τρίτο σε αφθονία χημικό στοιχείο που συναντάται στην επιφάνεια της Γής ² κυρίως ως χημικό συστατικό σε ενώσεις υδρογονανθράκων και στο νερό. Το υδρογόνο δεν αποτελεί πηγή ενέργειας εκτός από την υποθετική υλοποίηση ενός εμπορικού πυρηνικού εργοστασίου σύντηξης για παραγωγή ενέργειας με χρήση δευτέρου και τρίτιου, αλλά η σημερινή τεχνολογία απέχει πολύ από την επίτευξη ενός τέτοιου σκοπού. Το υδρογόνο όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας όπως και ο ηλεκτρισμός, από την στιγμή που θα διασπαστεί από τις ενώσεις που είναι δεσμευμένο (νερό, υδρογονάνθρακες, κ.α.), μια διαδικασία που απαιτεί ενέργεια που να προέρχεται από κάποια άλλη πηγή.

Το υδρογόνο έχει προταθεί ως ιδανικός φορέας ενέργειας για τρεις βασικούς λόγους. Το υδρογόνο έχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά κιλό όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1. από τα υπάρχοντα καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη, μεθανόλη, μεθάνιο). Οι κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν υδρογόνο για την παραγωγή

ενέργειας έχουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα από τις μηχανές εσωτερικής καύσεως που χρησιμοποιούν πετρέλαιο και βενζίνη. Ο ηλεκτρισμός είναι σήμερα ο μόνος φορέας ενέργειας που δεν έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν χρησιμοποιείται, το υδρογόνο έχει το ίδιο πλεονέκτημα καθώς από την καύση του τα μόνα παραπροϊόντα που παίρνουμε είναι νερό και θερμότητα.

Πίνακας 1.1. Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων του υδρογόνου σε σχέση με κάποια κοινά καύσιμα ³.

| | Υδρογόνο | Βενζίνη | Μεθάνιο | Μεθανόλη |
|---|----------|---------|---------|----------|
| Σημείο Βρασμού/K | 20.3 | 350-400 | 111.7 | 337 |
| Πυκνότητα σε υγρή κατάσταση/ $Kg \cdot m^{-3}$ | 70.8 | ~700 | 425 | 797 |
| Πυκνότητα σε αέρια κατάσταση ^a / $Kg \cdot m^{-3}$ | 0.08 | ~4.7 | 0.66 | - |
| Θερμότητα εξάτμισης ^b / $KJ \cdot Kg^{-1}$ | 444 | ~300 | 577 | 1168 |
| Θερμότητα καύσης ^c / $KJ \cdot Kg^{-1}$ | 120 | 44.5 | 50.0 | 20.1 |
| Θερμότητα καύσης ^d / $KJ \cdot Kg^{-1}$ | 8,960 | 31,170 | 21,250 | 16,020 |
| Θερμότητα ανάφλεξης ^e /K | 858 | 495 | 807 | 658 |

^a στο σημείο βρασμού, ^b σε STP, ^c παραλείποντας την ενέργεια των αερίων καύσης, ^d αναφέρεται σε καύσιμο σε υγρή μορφή, ^e στον αέρα.

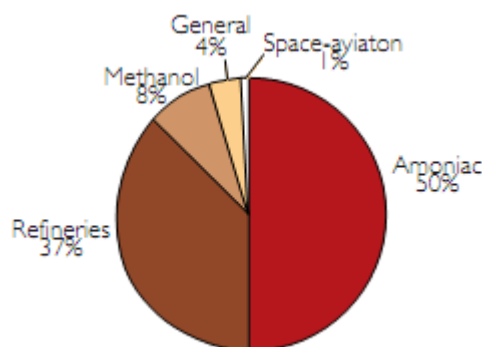
Σήμερα το 97% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται από μέσα μεταφορών έρχεται από την βενζίνη και το πετρέλαιο. Η καύση του πετρελαίου όμως είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο κομμάτι από το σύνολο των εκπομπών θερμοσκοπικών αερίων και το πρόβλημα αναμένεται να χειροτερέψει αφού προβλέπεται ότι στις επόμενες δεκαετίες ο στόλος των αυτοκινούμενων οχημάτων θα μεγαλώσει. Ο πρωταρχικός στόχος έχει τεθεί προς την μετάβαση στην οικονομία υδρογόνου είναι να γίνει χρήση του υδρογόνου ως φορέας ενέργειας σε όλες τις αυτοκινούμενες εφαρμογές, ενώ θεωρείται ότι θα χρησιμοποιηθεί επίσης σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και μεσοπρόθεσμα και σε μεγαλύτερες εφαρμογές.

1.2 Οικονομία Υδρογόνου

Ο όρος «Οικονομία Υδρογόνου» εισήχθη για πρώτη φορά από τον John Bockris κατά την ομιλία του το 1970 στο Technical Center της General Motors (GM)⁴ με σκοπό την προώθηση του υδρογόνου ως πιθανό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα και για μικρές κινητές συσκευές. Η πορεία προς την οικονομία υδρογόνου περιέχει κάποια πολύ βασικά στάδια, όπως είναι η παραγωγή υδρογόνου, η διανομή του, η αποθήκευση και η καύση του. Το καθένα από τα στάδια αυτά αντιμετωπίζει δυσκολίες που αποτρέπουν προς το παρόν την εμπορευματοποίηση της οικονομίας υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Εκτεταμένες προσπάθειες καταβάλλονται από ερευνητές και βιομηχανίες για βελτιώσεις στις διαδικασίες που σχετίζονται με το κάθε στάδιο και έχουν σαν αποτέλεσμα την σημαντική εξέλιξη στον κάθε τομέα.

1.2.1 Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου

Το υδρογόνο παράγεται και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία περίπου εδώ και εκατό χρόνια. Στην παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου πάνω από το 90% προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και η κύρια κατανάλωση του γίνεται σε βιομηχανίες πετρελαίου και λιπασμάτων.



Εικόνα 1.1 Χρήση υδρογόνου σήμερα

Αν και το υδρογόνο είναι το αφθονότερο στοιχείο του σύμπαντος, στην Γή δεν το συναντάμε στην μοριακή του κατάσταση σε αφθονία. Καθαρό υδρογόνο θα πρέπει να παράγουμε από υλικά που έχουν υψηλό περιεχόμενο ως συστατικό τους σε υδρογόνο, όπως είναι ορυκτά καύσιμα, βιομάζα ή το νερό. Για την κάθε μέθοδο παραγωγής υδρογόνου χρειαζόμαστε μια πηγή ενέργειας που μπορεί να προέρχεται από θέρμανση (θερμότητα), ηλεκτρολυτικά (ηλεκτρισμός) ή φωτολυτικά (φως). Η κύρια πρόκληση στην παραγωγή υδρογόνου είναι η μείωση του κόστους. Για να χρησιμοποιηθεί σε μεταφορές το υδρογόνο θα πρέπει να μπορεί να ανταγωνιστεί τα συμβατικά καύσιμα και τις αντίστοιχες τεχνολογίες.

Οι τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου κατηγοριοποιούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- Θερμικές διεργασίες
- Ηλεκτρολυτικές διεργασίες
- Φωτολυτικές διεργασίες

➤ Θερμικές διεργασίες

Κατά την θερμική διεργασία η ενέργεια που χρησιμοποιείται προέρχεται από πηγές, όπως φυσικό αέριο, κάρβουνο ή βιομάζα για την παραγωγή υδρογόνου. Μέρος της θερμοχημικής διεργασίας χρησιμοποιεί την θερμότητα σε συνδυασμό με χημικούς κλειστούς κύκλους για την παραγωγή υδρογόνου από πρώτη ακατέργαστη ύλη.

Η θερμική διεργασία περιλαμβάνει:

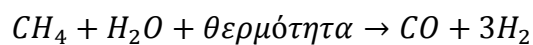
- Αναμόρφωση του φυσικού αερίου
- Αεριοποίηση
- Αναμόρφωση ανανεώσιμου υγρού καυσίμου
- Διάσπαση νερού σε υψηλές θερμοκρασίες

Αναμόρφωση Φυσικού Αερίου

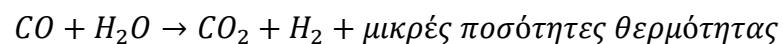
Το φυσικό αέριο περιέχει μεθάνιο (CH_4) το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμικής διεργασίας που περιλαμβάνει αναμόρφωση μεθανίου με ατμό και με μερική οξείδωση.

Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό:

Υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω αναμόρφωσης καυσίμων με ατμό όπως η βενζίνη, το προπάνιο και η αιθανόλη. Το 95% της παραγωγής υδρογόνου στις Ηνωμένες Πολιτείες γίνεται μέσω αναμόρφωσης μεθανίου από φυσικό αέριο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($700 - 1000^\circ\text{C}$). Το μεθάνιο αντιδρά με ατμό υπό πίεση 3-25 bar με παρουσία καταλύτη παράγοντας υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα.



Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα στην συνέχεια αντιδρά με ατμό παρουσία ενός άλλου καταλύτη παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνο με μια αντίδραση μετατόπισης (water-gas shift reaction). Στο τελευταίο βήμα της, μέσω μιας διαδικασίας προσρόφησης εναλλασόμενης πίεσης (pressure-swing adsorption), το διοξείδιο του άνθρακα και άλλες ακαθαρσίες αφαιρούνται από την ροή αερίων αφήνοντας τελικά καθαρό υδρογόνο.

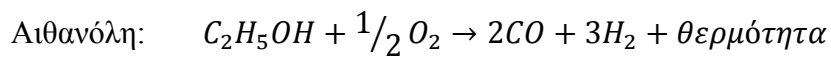
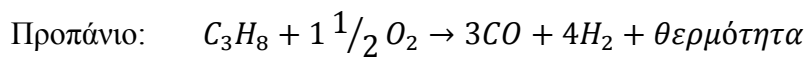
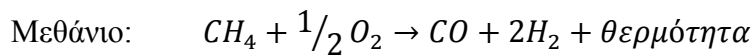


Μερική οξείδωση

Στην μερική οξείδωση το μεθάνιο και οι άλλοι υδρογονάνθρακες του φυσικού αερίου αντιδρούν με μικρή ποσότητα οξυγόνου (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας), η οποία δεν είναι αρκετή για την πλήρη οξείδωση αυτών σε διοξείδιο του άνθρακα και

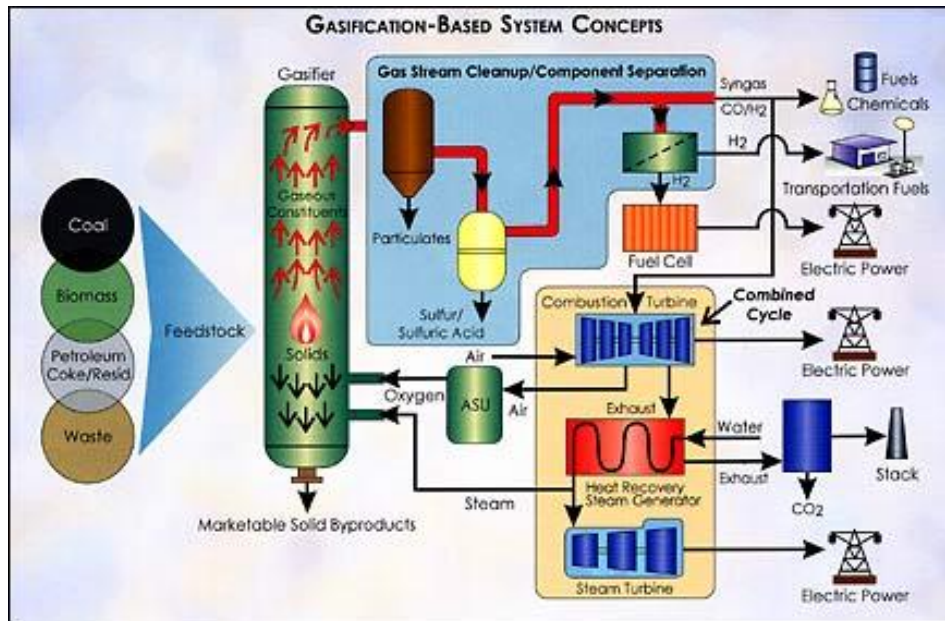
νερό. Το παραγόμενο μείγμα αερίων αναφέρεται ως “syngas”, από το οποίο το υδρογόνο μπορεί να διαχωριστεί. Η αντίδραση που συντελείται είναι εξώθερμη σε αντίθεση με την μέθοδο αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό. Όπως και με την αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, η μερική οξείδωση περιλαμβάνει μια αντίδραση μετατόπισης για την μέγιστη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου.

Αντιδράσεις:



Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια θερμική διεργασία στην οποία κάρβουνο και βιομάζα μετατρέπονται σε ένα αέριο μίγμα που περιέχει υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα συστατικά εφαρμόζοντας θέρμανση κάτω από πίεση με παρουσία ατμού. Το υδρογόνο διαχωρίζεται από τη ροή αερίου κάνοντας χρήση κατάλληλων προσροφητικών υλικών και ειδικών μεμβρανών. Το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω με νερό για επιπλέον παραγωγή υδρογόνου.



Εικόνα 1.2 Συνοπτικό σχεδιάγραμμα εξήγησης του τρόπου εργασίας ενός συστήματος αεριοποίησης (πηγή: U.S. department of Energy, Office of Fossil Energy)

Το κάρβουνο είναι μία άφθονη και σχετικά φθηνή ενεργειακή πρώτη ύλη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για παραγωγή υδρογόνου μέσω αεριοποίησης, που είναι προτιμότερο από το να χρησιμοποιηθεί έμμεσα για παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρισμού. Το διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται ως παραπροϊόν από την αεριοποίηση του κάρβουνο μπορεί να συλληφθεί και να απομονωθεί έτσι ώστε το αποτέλεσμα της διεργασίας να παράγει σχεδόν μηδενικά θερμοσκοπικά αέρια.

Η βιομάζα συνήθως προέρχεται από αγροτικές σοδειές, οργανικά υπολείμματα δάσους, σοδειές που καλλιεργούνται ειδικά για την χρήση τους σε ενεργειακές εφαρμογές (switchgrass ή δέντρα ιτιάς) και δημόσια στερεά λύματα. Επειδή η ύλη που αποτελεί τη βιομάζα απορροφά διοξείδιο του άνθρακα ως μέρος της βιολογικής της λειτουργίας, η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης τους μπορεί να προκαλέσει σχεδόν μηδενικές εκπομπές αέριων του θερμοκηπίου. Βελτιωμένες τεχνικές καλλιέργειας μαζί με την πρόοδο της βιοτεχνολογίας μπορεί να οδηγήσουν στη μείωση του κόστους των πρώτων υλών για βιομάζα, με αποτέλεσμα την μείωση και του κόστους παραγωγής υδρογόνου.

Ανασχηματισμός ανανεώσιμων υγρών καυσίμων

Ανανεώσιμα υγρά καύσιμα (αιθανόλη ή βιο-έλαια) μπορούν να αναμορφωθούν παράγοντας υδρογόνο σε ένα σύστημα διανομής (πρατήρια ανεφοδιασμού ή σε σημεία σταθερής ενέργειας). Η αναμόρφωση ανανεώσιμων υγρών καυσίμων είναι παρόμοια διαδικασία με αυτή του φυσικού αερίου. Το υγρό καύσιμο αντιδρά με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες με παρουσία καταλύτη παράγοντας υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Αντιδρώντας στην συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα με ατμό έχουμε επιπλέον παραγωγή υδρογόνου και διοξείδιο του άνθρακα. Καθώς τα μόρια των υγρών καυσίμων είναι μεγαλύτερα και πολυπλοκότερα, ο ανασχηματισμός είναι δυσκολότερος από ό,τι του μεθανίου, έτσι χρειάζεται καλύτερους καταλύτες για να αυξηθεί η απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου.

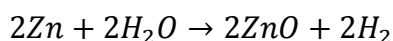
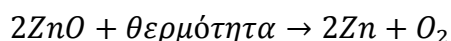
Υψηλής θερμοκρασίας διάσπαση νερού

Η υψηλής-θερμοκρασίας διάσπαση νερού χρησιμοποιείται υψηλή θερμοκρασία που οδηγεί σε μια σειρά από χημικές αντιδράσεις για την παραγωγή υδρογόνου από νερό.

Υψηλής θερμοκρασίας διάσπαση νερού χρησιμοποιώντας ηλιακούς συλλέκτες

Οι ηλιακοί συλλέκτες χρησιμοποιούν καθρέπτες και έναν ανακλαστήρα ή διαθλαστικό φακό ώστε να αιχμαλωτίσουν και να συγκεντρώσουν τις ηλιακές ακτίνες και να παράγουν θερμοκρασίες που φτάνουν μέχρι και τους 2,000°C. Οι επιστήμονες έχουν αναγνωρίσει περισσότερες από 150 χημικούς κύκλους όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θερμότητα από τους ηλιακούς συλλέκτες για την παραγωγή υδρογόνου. Ένα κύκλος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι αυτός του

ψευδαργύρου/οξειδίου του ψευδαργύρου, στην οποία η σκόνη του οξειδίου του ψευδαργύρου περνάει από έναν αντιδραστήρα που θερμαίνεται από έναν ηλιακό συλλέκτη σε θερμοκρασία 1,900°C. Σε τέτοια θερμοκρασία το οξείδιο του ψευδαργύρου διασπάτε σε ψευδάργυρο και αέριο οξυγόνο. Ο ψευδάργυρος κρυσταλλώνεται και αντιδρά με νερό προς παραγωγή υδρογόνου και στερεού οξειδίου ψευδαργύρου. Το στερεό οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να ανακυκλωθεί και επαναχρησιμοποιηθεί ώστε να παραχθεί περισσότερο υδρογόνο.



Υψηλής θερμοκρασίας διάσπαση νερού χρησιμοποιώντας πυρηνική ενέργεια

Η θερμότητα που παράγεται από έναν πυρηνικό αντιδραστήρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θερμοχημικές αντιδράσεις προς παραγωγή υδρογόνου διασπώντας το νερό και ανακυκλώνοντας τα χημικά συστατικά. Οι τελευταίες γενιάς πυρηνικοί αντιδραστήρες που βρίσκονται σε ανάπτυξη μπορούν να φτάσουν σε θερμοκρασίες από 800°C – 1,000 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που χρησιμοποιούνται στους ηλιακούς συλλέκτες, και για αυτόν τον λόγο θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί θερμοχημικοί κύκλοι.

Ένας από τους κύκλους που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ερευνάται είναι αυτός του θείου-ιωδίου. Το θειικό οξύ όταν θερμαίνεται στους 850 °C, αποσυντίθεται σε νερό, οξυγόνο και διοξείδιο του θείου. Το οξυγόνο στην συνέχεια αφαιρείται και το νερό κρυσταλλώνει. ενώ το διοξείδιο του θείου αντιδρά με νερό και ιώδιο προς σχηματισμό θειικού οξέως και υδροϊωδιούχο. Το θειικό οξύ διαχωρίζεται και απομακρύνεται, ενώ το υδροϊωδιούχο θερμαίνεται στους 300 °C, όπου διασπάται σε υδρογόνο και ιώδιο. Το συνολικό αποτέλεσμα των αντιδράσεων είναι η παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, ενώ το θειικό οξύ και το ιώδιο ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται.

➤ **Ηλεκτρολυτικές διεργασίες**

Όπως προαναφέρθηκε το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο που συναντάται στην φύση. Στην Γή το συναντάμε κυρίως στο νερό και στις ενώσεις των υδρογονανθράκων. Μια μέθοδος για να παράγουμε μοριακό υδρογόνο είναι με την ηλεκτρόλυση όπου ηλεκτρικό φορτίο διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Ανανεώσιμη ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρική ενέργεια που χρειάζεται για την διάσπαση του νερού μπορούμε να την παράγουμε χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική, ηλιακή, γεωθερμική και υδροηλεκτρική. Η διαδικασία αυτή είναι αντίθετη αυτής των κυψελίδων καυσίμων χρησιμοποιώντας κατάλληλους ηλεκτρολύτες.

Υψηλής-θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση με πυρηνική ενέργεια

Στην ηλεκτρόλυση υψηλής-θερμοκρασίας χρησιμοποιείται η θερμότητα που παράγεται από πυρηνικούς αντιδραστήρες για να παραχθεί υψηλής θερμοκρασίας ατμός, ο οποίος στην συνέχεια ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο. Με την μέθοδο αυτή χρειάζεται μικρότερες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας για την διάσπαση του νερού. Το μοναδικό παραπροϊόν αυτής της μεθόδου είναι η θερμότητα ,χωρίς καμία παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου, που καθιστά την μέθοδο αυτή πολύ αποδοτική για παραγωγή υδρογόνου από νερό.

➤ **Φωτολυτικές διεργασίες**

Οι φωτολυτικές διεργασίες χρησιμοποιούν την ενέργεια του φωτός για να διασπάσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Αυτές οι διεργασίες βρίσκονται στα πρώτα στάδια έρευνας αλλά υπόσχονται μακροχρόνιες δυνατότητες για σταθερή παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή περιβαλλοντική επίπτωση.

Οι φωτολυτικές διεργασίες περιλαμβάνουν:

- Φωτοβιολογική διάσπαση νερού
- Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού

Φωτοβιολογική διάσπαση νερού

Σε αυτή την διαδικασία το υδρογόνο παράγεται από νερό χρησιμοποιώντας ηλιακό φώς και ειδικευμένους μικροοργανισμούς, όπως οι πράσινες άλγεις και κυανοβακτήρια. Όπως τα φυτά παράγουν οξυγόνο κατά την φωτοσύνθεση τους, αυτοί οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν νερό και παράγουν υδρογόνο ως παραπροϊόν του μεταβολισμού τους. Αυτή την στιγμή ο ρυθμός της μικροβιολογικής διάσπασης του νερού είναι πολύ μικρός για να μπορεί εμπορευματοποιηθεί αποτελεσματικά για παραγωγή υδρογόνου. Οι επιστήμονες ερευνούνε τρόπους να τροποποιήσουν αυτούς τους μικροοργανισμούς αλλά και να αναγνωρίσουν άλλους μικροοργανισμούς που να μπορούν να παράγουν υδρογόνο με καλύτερη απόδοση.

Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού

Σε αυτή την διεργασία το υδρογόνο παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και φωτοηλεκτροχημικά υλικά. Τα υλικά αυτά είναι εξειδικευμένοι ημιαγωγοί που απορροφούν φως και χρησιμοποιούν την φωτεινή ενέργεια για να διασπάσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα απαραίτητα τεχνικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν οι ημιαγωγοί αυτοί είναι η φωτοχημική σταθερότητα τους σε υδατικά διαλύματα και η αποδοτικότητα τους που σχετίζεται με την ενεργειακή ταινία χάσματος (band gap) που θα πρέπει να είναι μικρότερη των 2.2eV. Αυτή την στιγμή υπάρχουν υλικά που μπορούν να διασπάσουν το νερό αποτελεσματικά και άλλα που έχουν αντοχή, αλλά για την παραγωγή υδρογόνου για ευρεία χρήση πρέπει να αναπτυχθούν υλικά που να έχουν και τα δύο χαρακτηριστικά.

1.2.2 Διανομή Υδρογόνου

Αυτή την στιγμή η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου που χρησιμοποιείται, διακινείται σε κοντινές αποστάσεις από τις εγκαταστάσεις που παράγεται. Η ανυπαρξία υποδομών, που να συμφέρουν για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις, έχει συντελέσει στην καθυστέρηση της έλευσης της οικονομίας υδρογόνου. Θα πρέπει να αναπτυχθούν κατάλληλες υποδομές για την διανομή του ώστε να γίνει το υδρογόνο κύριος φορέας ενέργειας και να είναι διαθέσιμο ευρέως από τους καταναλωτές.

Οι σημερινοί τρόποι διανομής υδρογόνου από τους προμηθευτές γίνεται με αγωγούς, οδικώς μέσα σε σωλήνες υψηλής πίεσης και τέλος ως υγροποιημένο υδρογόνο υπό κρυογενικές συνθήκες που μεταφέρεται με βυτιοφόρα ή δεξαμενόπλοια. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να μεταφερθεί μέσω άλλων φορέων, οι οποίοι είναι χημικές ενώσεις πλούσιες σε υδρογόνο, όπως η αιθανόλη και η αμμωνία.

Οι αγωγοί είναι ο λιγότερος δαπανηρός τρόπος μεταφοράς μεγάλων όγκων αέριου υδρογόνου. Αυτή τη στιγμή οι υποδομές για αγωγούς υδρογόνου στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής είναι μικρές σε σχέση με τις αντίστοιχες για φυσικό αέριο. Τέτοιες υποδομές βρίσκονται σε λίγες μόνο περιοχές, κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια πετρελαίου και χημικά εργοστάσια, όπως ήδη αναφέραμε.



Εικόνα 1.3 Μεταφορά υδρογόνου σε αγωγούς (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

Η μεταφορά συμπιεσμένου υδρογόνου μέσω του οδικού δικτύου σε σωλήνες υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται μόνο για κοντινές αποστάσεις λόγω του υψηλού κόστους. Για μεταφορά σε αποστάσεις πάνω από 200 μίλια από τον τόπο παραγωγής το κόστος γίνεται απαγορευτικό.



Εικόνα 1.4 Μεταφορά υδρογόνου σε σωλήνες υψηλής πίεσης (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

Το υγροποιημένο υδρογόνο (-253°C) είναι πυκνότερο και με υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αέρια μορφή του, έτσι προτιμάται για μεταφορά υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με τους σωλήνες υψηλής πίεσης. Η υγροποίηση όμως του υδρογόνου είναι ακριβή και απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Παρόλα αυτά επειδή η μεταφορά μέσω αγωγών είναι περιορισμένη, η μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις γίνεται σε υγρή μορφή μέσα σε υπερ-μονωτικά κρυογενικά βυτιοφόρα και ατμοποιείται στον τόπο κατανάλωσης.



Εικόνα 1.5 Μεταφορά υδρογόνου με κρυογενικό βυτιοφόρο (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

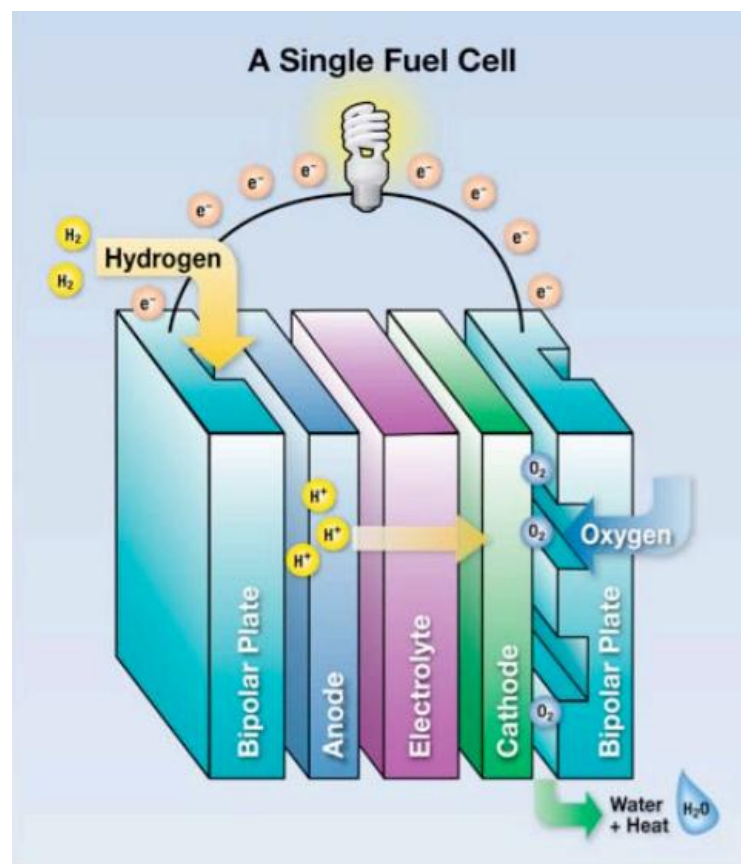
Η έρευνα σήμερα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη:

- αξιόπιστης τεχνολογίας συμπίεσης υδρογόνου με χαμηλότερο κόστος
- τεχνολογίας καλύτερης απόδοσης-κόστος χονδρικής αποθήκευσης υδρογόνου
- νέων υλικών χαμηλότερου κόστους για αγωγούς εξειδικευμένους στη μεταφορά υδρογόνου
- διαδικασιών υγροποίησης υδρογόνου καλύτερης ενεργειακής απόδοσης με χαμηλότερο κόστος
- τεχνολογιών ολοκληρωμένης παραγωγής, διανομής και εφαρμογής

1.2.3 Κυψέλες Καυσίμων

Το υδρογόνο είναι ένας πολύ ευέλικτος φορέας ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές που έχουν ανάγκη από ενέργεια. Οι κυψέλες καυσίμων είναι συστήματα οι οποίες μπορούν να αξιοποιήσουν την χημική ενέργεια του υδρογόνου και είναι το κλειδί για την εφαρμογή της οικονομίας υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παροχή εφεδρικής ενέργειας, ενέργειας για μετακινούμενες εγκαταστάσεις, για καταναλωμένη παραγωγή ενέργειας, συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας, σε μικρές φορητές συσκευές όπου συνήθως χρησιμοποιούνται μπαταρίες, σε αυτοκινούμενα οχήματα όπως ιδιωτικά οχήματα, φορτηγά, λεωφορεία αλλά και σε θαλάσσια οχήματα. Οι κυψέλες καυσίμων παράγουν ηλεκτρισμό μετατρέποντας απευθείας την χημική ενέργεια του υδρογόνου με απόδοση έως δύο φορές περισσότερο από τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης. Ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας βασισμένο σε καύση έχει απόδοση 33 – 35%, ενώ ένα σύστημα κυψέλης καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει απόδοση έως και 60% και ακόμα περισσότερο με συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Μια μηχανή εσωτερικής καύσης βενζίνης ενός συμβατικού οχήματος έχει απόδοση λιγότερη από 20% στην μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ενέργεια κίνησης για ένα όχημα που κινείται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες οδήγησης, ενώ οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που χρησιμοποιούν ηλεκτρικούς κινητήρες έχουν καλύτερη ενεργειακή απόδοση και κάνουν χρήση 40 – 60% της χημικής ενέργειας του καυσίμου που συνεπάγεται σε μείωση 50% στην κατανάλωση καυσίμου σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Επιπλέον οι κυψέλες καυσίμων έχουν αθόρυβη λειτουργία, λιγότερα κινούμενα μηχανικά μέρη και εφαρμόζονται εύκολα σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.

Κατά την καύση του υδρογόνου συντελείται μια αντίδραση μεταξύ του μοριακού οξυγόνου και του υδρογόνου σχηματίζοντας νερό και θερμότητα, μια διεργασία η οποία είναι απόλυτα καθαρή και φιλική προς το περιβάλλον. Στις κυψέλες καυσίμων η διεργασία αυτή είναι χωρισμένη σε δύο μέρη. Αυτές οι δύο διεργασίες συμβαίνουν στις δύο αντίστοιχες μεριές του ηλεκτρολύτη διατηρώντας τα δύο αέρια χωριστά, αλλά επιτρέποντας την μεταφορά ιόντων από το ένα στο άλλο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την αντίδραση μεταφέρονται σένα εξωτερικό κύκλωμα. Το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ένα μέρος της χημικής ενέργειας να μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική με θεωρητική απόδοση 83%, αλλά στην πραγματικότητα αυτή η απόδοση είναι μικρότερη, παρόλα αυτά αν συγκριθεί με παραδοσιακές τεχνολογίες, οι κυψέλες καυσίμων είναι κατά πολύ περισσότερο αποδοτικότερες.



Εικόνα 1.6 Σχεδιάγραμμα μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

Οι κυψέλες καυσίμων κατηγοριοποιούνται όπως και τα συστήματα ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα δηλαδή με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Οι κύριες κατηγορίες κυψέλες καυσίμων είναι οι εξής:

Alkaline fuel cells (AFC)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμων έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως πηγή ενέργειας στις πτήσεις του Apollo και αυτή την στιγμή χρησιμοποιούνται στους διαστημικούς δορυφόρους της NASA. Το πλεονέκτημα σε αυτού του τύπου FC είναι η δυνατότητα χρήσης φθηνών καταλυτών, όπως είναι το νικέλιο. Από την άλλη μεριά το κυρίως πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι AFC είναι η ευαισθησία στο CO₂. Έτσι, όταν χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας θα πρέπει να φιλτραριστεί από το CO₂. Ένα ακόμα μειονέκτημα των AFC είναι ότι οι ηλεκτρολύτες είναι σε υγρή κατάσταση και εξαιρετικά διαβρωτικοί.

Phosphoric acid fuel cells (PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμων φωσφορικού οξέως άρχισαν να αναπτύσσονται στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως παγκοσμίως. Αυτού του τύπου FC χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ για ηλεκτρολύτη και εμφανίζουν αντοχή στο CO₂. Τα συστήματα PAFC έχουν σχετικά μικρή ηλεκτρική απόδοση, 35 - 45%, η επιπλέον θερμότητα που παράγεται συνήθως χρησιμοποιείται για θέρμανση.

Solid oxide fuel cells (SOFC)

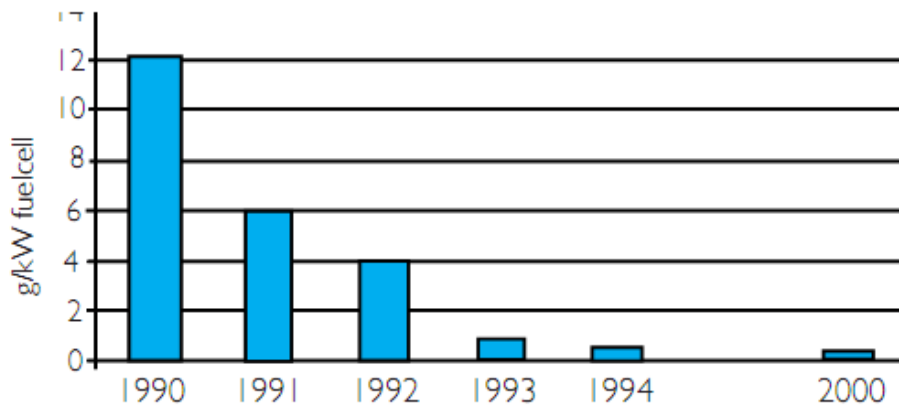
Οι κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες από οξείδιο του ζirkονίου μαζί με μικρές ποσότητες οξειδίου του υτρίου για την αναγωγή ιόντων οξυγόνων. Αυτού του τύπου FC χρειάζεται να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι

SOFC εκτιμάται ότι μπορούν να δώσουν ηλεκτρική απόδοση γύρω στα 60% κάνοντας χρήση υδρογόνου ως καύσιμο. Τα προβλήματα στις SOFC προκύπτουν από την ανάγκη λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στους 1,000 °C, έτσι ώστε να συμβεί η αναγωγή των ιόντων οξυγόνων, σε τέτοιες θερμοκρασίες τα υλικά της κυψέλης αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα. Λόγω αυτών των προβλημάτων η έρευνα έχει προσανατολιστεί στην ανάπτυξη νέων και σταθερότερων υλικών για τέτοιες θερμοκρασίες και ταυτόχρονα τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFC.

Proton exchange membrane (PEM) fuel cells

Οι κυψέλες καυσίμων μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων είναι γνωστές και ως κυψέλες καυσίμων στερεού πολυμερούς. Η ανάπτυξη καλύτερων μεμβρανών, η λιγότερη ποσότητα καταλύτη πλατίνας και ο αποτελεσματικότερος τρόπος διαχείρισης του καυσαερίου νερού έχει οδηγήσει τις PEM να είναι οι κυρίαρχες από τις κυψέλες καυσίμων. Ο ηλεκτρολύτης μιας PEM είναι μια μεμβράνη από ένα στερεό πολυμερές που επιτρέπει την διέλευση των πρωτονίων από την μια πλευρά στην άλλη. Η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας ενός PEM είναι περίπου στους 80 °C κάνοντας το κατάλληλο για εγκατάσταση σένα τυπικό σπίτι όπου θα του παρέχει ηλεκτρισμό και ζεστό νερό. Οι κυψέλες PEM έχουν καλύτερη απόδοση από τις συμβατικές μπαταρίες για μέσα μεταφοράς και για κινητές παροχές ενέργειας. Από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά που έχουν οι κυψέλες PEM είναι το μικρό βάρος και η συμπαγής δομή τους. Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός τις καθιστά πολύ ασφαλείς. Οι PEM κυψέλες έχουν γρήγορη ανταπόκριση στις αλλαγές παροχής καυσίμου, ένα χαρακτηριστικό που βελτιώνει την επιτάχυνση ενός αυτοκινούμενου οχήματος. Η PEM τεχνολογία είναι επίσης κατάλληλη για εμπορική μαζική παραγωγή. Ένα από τα μειονεκτήματα των κυψέλων καυσίμων PEM είναι η πλατίνα για καταλύτη, αλλά η ποσότητα πλατίνας έχει

μειωθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια (Εικόνα 1.7), και υπάρχει προοπτική για περαιτέρω μείωση.



Εικόνα 1.7 Γραφική απεικόνιση της σημαντικής μείωσης στην χρήση της ακριβής πλατίνας ως καταλύτη στις κυψέλες καυσίμων PEM την τελευταία δεκαετία.

Οι κυψέλες καυσίμων PEM έχουν αντοχή στο CO_2 αλλά είναι αρκετά ευαίσθητες στην μόλυνση από CO , η οποία έχει αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης, ένα πρόβλημα που εγείρεται όταν χρησιμοποιούνται ως καύσιμο επαναμορφοποιημένοι υδρογονάνθρακες αλλά όχι όταν χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο. Σε αυτού του τύπου FC υπάρχει μεγάλη δυνατότητα να βελτιωθούν οι αποδόσεις στις αναλογίες παραγωγή/βάρος και παραγωγή/όγκου χρησιμοποιώντας νέα, βελτιωμένα υλικά. Από την άλλη, οι κυψέλες PEM στην σημερινή τους μορφή είναι ήδη ανταγωνιστικές στους περισσότερους τομείς και η μαζική τους παραγωγή θα τις καταστήσει και εμπορικά ανταγωνιστικές.

Molten Carbonate fuel cells (MCFC)

Οι κυψέλες καυσίμων τηγμένων ανθρακικών αλάτων χρησιμοποιούν τηγμένα αλκαλικά ανθρακικά άλατα. Αυτού του τύπου FC σχεδιάστηκαν την δεκαετία 1940 και επιδείχθηκε την δεκαετία του 1950, η ανάπτυξη τους όμως έχει κινηθεί αργά. Υπάρχουν αρκετές εγκαταστάσεις MCFC αλλά αυτές έχουν αντιμετωπίσει σοβαρά προβλήματα που σχετίζονται με τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί.

Direct Methanol fuel cells (DMFC)

Οι κυψέλες καυσίμων μεθανόλης είναι μια παραλλαγή των PEM. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει εκτεταμένες προσπάθειες στην έρευνα και ανάπτυξη τους. Όπως δηλώνει και το όνομα τους, οι κυψέλες καυσίμων αυτού του τύπου χρησιμοποιούν για καύσιμο την μεθανόλη χωρίς να υφίσταται αρχικός ανασχηματισμός αυτής. Ο ρυθμός απόδοσης των DMFC υπήρξε αρκετά χαμηλός στο παρελθόν αλλά τα τελευταία χρόνια έχει βελτιωθεί και αυξηθεί αισθητά. Το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζει μια DMFC είναι το άτομο άνθρακα που περιέχει το καύσιμο μεθανόλης, όπου κατά την ηλεκτρόλυση του απελευθερώνεται κυρίως ως CO₂, επίσης η μεθανόλη είναι μια αρκετά δηλητηριώδες ένωση.

Regenerative fuel cells (RFC)

Αυτού του τύπου κυψέλες καυσίμων μπορούν να παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα συνδυάζοντας μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο προς παραγωγή νερού και να έχουν ταυτόχρονα την δυνατότητα να αντιστρέψουν την διαδικασία αυτή, δηλαδή παρέχοντας ηλεκτρισμό να πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση του νερού, παράγοντας υδρογόνο και οξυγόνο. Οι κυψέλες αυτές συνδυάζουν δύο διαφορετικές λειτουργίες σε μία μονάδα, εξοικονομώντας έτσι βάρος και κόστος συγκριτικά με ένα σύστημα που θα έχει ξεχωριστές μονάδες για FC και για ηλεκτρόλυση. Η απόδοση αυτών των FC σε μια από τις δύο λειτουργίες τους δεν υστερεί καθόλου από ένα συστήματα που είναι εξειδικευμένα για FC ή ηλεκτρόλυση, αλλά ο καταλύτης των RFC δεν είναι δυνατόν να αποδώσει τα μέγιστα και για τις δύο λειτουργίες ταυτόχρονα αφού δεν είναι δυνατόν ο ηλεκτρολύτης να είναι βέλτιστος και για τις δύο λειτουργίες. Για παράδειγμα, ένα σύστημα που κυρίως έχει σχεδιαστεί να παράγει υδρογόνο θα έχει ηλεκτρολύτη που

εμφανίζει την μέγιστη απόδοση στην ηλεκτρόλυση. Τα συστήματα RFC είναι βασισμένα κυρίως στις κυψέλες καυσίμων τύπου PEM.

Πίνακας 1.2 Κοινί τύποι κυψελών καυσίμων και οι χρήσεις τους

| Τύπος FC | Πεδίο χρήσης | Ηλεκτρολύτης | Θερμοκρασίες °C |
|--------------------------------|---|------------------|-----------------|
| Alkaline (AFC) | Διαστημικά ταξίδια, Μεταφορές | Alkaline | 50 - 200 |
| Direct Methanol (DMFC) | Μεταφορές, κινητές συσκευές | Polymer | 80 - 200 |
| Proton exchange membrane (PEM) | Διαστημικά ταξίδια, μεταφορές, μικρές CHO ^a , κινητές συσκευές | Polymer | 50 - 80 |
| Phosphoric acid | CHP ^a , εργοστάσια ηλεκτρισμού | Phosphoric acid | 190 - 210 |
| Molten Carbonate (MCFC) | CHP ^a , εργοστάσια ηλεκτρισμού | Molten carbonate | 600 - 650 |
| Solid Oxide | CHP ^a , εργοστάσια ηλεκτρισμού | Solid oxide | 600 - 1,000 |

^a CHP: Combined Heat and Power

Υπάρχουν δύο σημαντικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμων, η μείωση του κόστους παραγωγής και η αύξηση της αντοχής τους. Συνεχείς έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση και ανάπτυξη νέων υλικών που θα μειώσουν το κόστος και θα επεκτείνουν την διάρκεια ζωής των συστατικών που απαρτίζουν μια κυψέλη καυσίμου συμπεριλαμβανομένου μεμβράνες, καταλύτες, διπολικές πλάκες και την συναρμολόγηση μεμβράνης – ηλεκτροδίου. Το χαμηλό κόστος και η μαζική παραγωγή κυψελών καυσίμων θα βοηθήσει να καταστούν ανταγωνιστικές σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης.

1.2.4 Αποθήκευση Υδρογόνου

Ο αποτελεσματικός τρόπος αποθήκευσης είναι από τα κυριότερα προβλήματα για να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο σε ευρεία κλίμακα. Για αυτοκινούμενες εφαρμογές, όπως τα αυτοκίνητα, θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα να αποθηκευτεί ικανή ποσότητα υδρογόνου έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η ίδια απόσταση αυτονομίας με τα σημερινά συμβατικά αυτοκίνητα. Στον ενεργειακό τομέα τα πιο σημαντικά σημεία κλειδιά είναι η ικανότητα να αποθηκεύεται το υδρογόνο αποτελεσματικά, γρήγορα και φθηνά. Το μοριακό υδρογόνο έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με το βάρος του, αλλά απτήν άλλη μεριά το ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου είναι σχετικά χαμηλό. Αυτό το χαρακτηριστικό εγείρει σημαντικές προκλήσεις στον τρόπο αποθήκευσης του σε σύγκριση με την αποθήκευση της βενζίνης η οποία είναι υγρό καύσιμο. Το U.S. DOE (United States Department of Energy) έχει ορίσει σαν στόχο την ενεργειακή πυκνότητα στα 5.5% κατά βάρος και 40 kg υδρογόνου ανά m^3 ως το έτος 2015 και ο απόλυτος στόχος είναι 7.5% κατά βάρος και 70 kg υδρογόνου ανά m^3 έτσι ώστε το σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου να έχει το κατάλληλο βάρος και μέγεθος ώστε ένα όχημα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου να έχει αυτονομία οδήγησης απόστασης των 560 χιλιομέτρων. Υπάρχουν τρεις βασικές επιλογές για αποθήκευση αυτήν την στιγμή:

- να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί υπό πίεση σε μια δεξαμενή
- να ψυχθεί σε σημείο που να είναι σε υγρή κατάσταση και να κρατηθεί κρύο σε κατάλληλη απομονωμένη δεξαμενή
- να αποθηκευτεί μέσα σε μια στερεή ουσία

Φυσική αποθήκευση υδρογόνου

Συμπιεσμένο υδρογόνο

Η αποθήκευση υδρογόνου υπό πίεση έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια με επιτυχία.

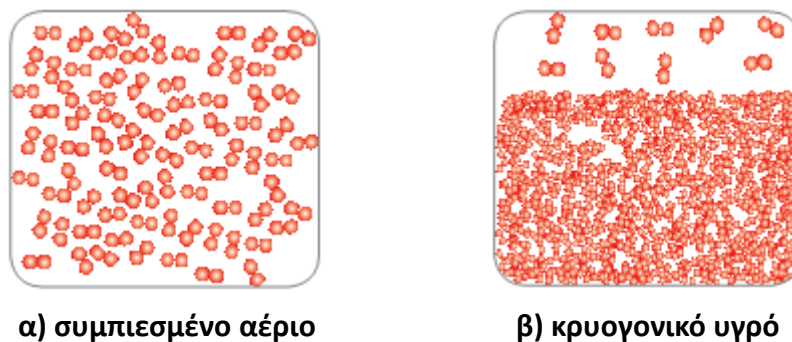
Οι τρεις κύριοι τύποι δεξαμενών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- από ατσάλι
- από αλουμίνιο εσωκλεισμένο σε fiberglass
- από πλαστικό εσωκλεισμένο σε fiberglass

Σε σταθερά συστήματα όπου το βάρος και το μέγεθος δεν είναι πρόβλημα οι δεξαμενές από ατσάλι είναι μια πολύ καλή λύση, αλλά για αυτοκινούμενα οχήματα οι παραδοσιακές ατσάλινες δεξαμενές είναι προβληματικές ως προς το βάρος και τον όγκο τους. Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη ενός νέου τύπου, σύνθετης δεξαμενής όπου μπορεί να αποθηκευτεί το υδρογόνο υπό πίεση 350 bar και να πληροί τους κανόνες ασφαλείας. Οι δεξαμενές αυτού του τύπου αποθηκεύουν το υδρογόνο σε ποσοστό 10 - 12% κατά βάρος λύνοντας το πρόβλημα του βάρους. Πρόοδος έχει γίνει και σε δεξαμενές που αποθηκεύουν υδρογόνο υπό πίεση 700 bar. Αυτές οι δεξαμενές θα λύσουν το πρόβλημα του όγκου, απαραίτητο για να επιτευχθεί ο στόχος της απόστασης οδήγησης. Επίσης έχουν σχεδιαστεί ελαφριές σύνθετες δεξαμενές όπου εκμεταλλεύονται τον χώρο καλύτερα από τις συνήθεις δεξαμενές κυλινδρικού τύπου.

Υγρό υδρογόνο

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή (LH₂) σε θερμοκρασία -253°C σε υπερ-μονωμένες δεξαμενές. Το LH₂ εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μεταφορές μεγάλων αποστάσεων, σε διαστημικά οχήματα και αεροπλάνα. Για να ψυχθεί το υδρογόνο σε υγρή μορφή χρειάζεται ενέργεια ίση με το 30 – 40% του αποθηκευμένου υδρογόνου. Η ενέργεια ψύξης που απαιτείται είναι δυνατόν να μειωθεί στο μισό με την ανάπτυξη νέων τρόπων ψύξης. Το LH₂ σήμερα είναι το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται σε διαστημικά ταξίδια. Η εταιρία BMW έχει μελετήσει για πάνω από 20 χρόνια την χρήση υγρού υδρογόνου σε μηχανές καύσης αυτοκινήτων και έχει προτείνει πως είναι ένα καλό εναλλακτικό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα. Η γερμανική εταιρία Linde ανέπτυξε μια δεξαμενή για υγρό υδρογόνο όπου η ψύξη από την μερική ποσότητα του υγρού υδρογόνου χρησιμοποιείται για την ψύξη του μονωτή που περιβάλλει την δεξαμενή, με αυτόν τον τρόπο μπορεί να κρατηθεί σε υγρή κατάσταση μέχρι και 12 μέρες. Αυτό το σύστημα δοκιμάζεται και πιθανόν να εγκατασταθεί στα αυτοκίνητα υδρογόνου, μέσα σε αυτά και της BMW⁵.



Εικόνα 1.8 Υδρογόνο σε α) συμπιεσμένη και β) υγρή μορφή (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

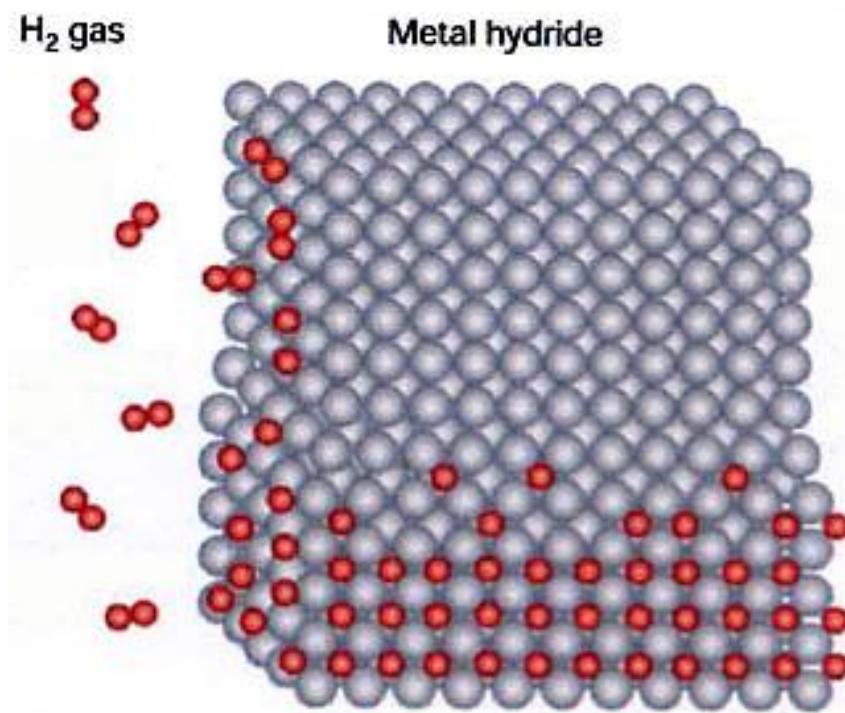
Προσρόφηση υδρογόνου σε υλικά

Υλικά για αποθήκευση υδρογόνου με χημειορόφηση

Υδρίδια μετάλλων

Μερικά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο κάτω από ήπιες πιέσεις και θερμοκρασίες δημιουργώντας υδρίδια. Τα υδρίδια είναι ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο μαζί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία. Μια δεξαμενή υδριδίου μετάλλου απαρτίζεται από ένα σύστημα διαχείρισης θερμότητας και ένα κοκκώδες μέταλλο το οποίο απορροφά υδρογόνο όπως ένα σφουγγάρι το νερό. Το σύστημα διαχείρισης θερμότητας αφαιρεί θερμότητα όταν γεμίζεται η δεξαμενή με υδρογόνο, ενώ εφαρμόζει θερμότητα όταν παίρνουμε υδρογόνο από την δεξαμενή, την θερμότητα αυτή μπορεί να προέρχεται από μια κυψέλη καυσίμου. Οι δεξαμενές υδριδίων μετάλλων είναι πολύ ασφαλείς σε περίπτωση σύγκρουσης επειδή η πτώση πίεσης στην τρυπημένη δεξαμενή θα οδηγήσει σε μείωση θερμότητας του μεταλλικού υδριδίου, το οποίο θα σταματήσει την απελευθέρωση υδρογόνου. Αρκετά μέταλλο υδρίδια είναι διαθέσιμα εμπορικά, και προσφέρουν πολύ καλή λύση για αποθήκευση υδρογόνου όταν το βάρος του συστήματος δεν αποτελεί πρόβλημα. Σε αυτοκινούμενα οχήματα το πρόβλημα με τα υδρίδια μετάλλων είναι το μεγάλο βάρος τους σε σχέση με την ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύεται. Παρόλο τις εκτενείς έρευνες που πραγματοποιούνται πάνω στο προαναφερθέν πρόβλημα, δεν έχει βρεθεί κάποια ικανοποιητική λύση και αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές να στραφούν προς νέες ιδέες για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Μία από αυτές είναι να μειώσουν το βάρος του κράματος και η άλλη είναι η εύρεση μεθόδων να πακετάρονται τα υδρογόνα

σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στο ινστιτούτο Energy Technology στο Kjeller της Νορβηγίας (IFE) έχει γίνει έρευνα στην αποθήκευση υδρογόνου σε κράματα με εξαιρετικά πυκνό πακετάρισμα των ατόμων υδρογόνου. Προσπάθειες γίνονται επίσης και για την εύρεση φθηνότερων μεταλλικών κραμάτων που θα έχουν την ικανότητα να απορροφούν ικανοποιητικές ποσότητες υδρογόνου και ταυτόχρονα να μπορεί να απελευθερώνεται σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες. Το πρόγραμμα στα υδρίδια μετάλλων του International Energy Agency (IEA) έχει ορίσει στόχο την 5% κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου και απελευθέρωση του σε θερμοκρασίες $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ένα αρκετά ελπιδοφόρο και φθηνό υδρίδιο μετάλλου είναι το NaAlH_4 , το υλικό αυτό σχεδόν πληροί τις IEA προϋποθέσεις με αποθήκευση υδρογόνου 4% κατά βάρος και θερμοκρασία απελευθέρωσης $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

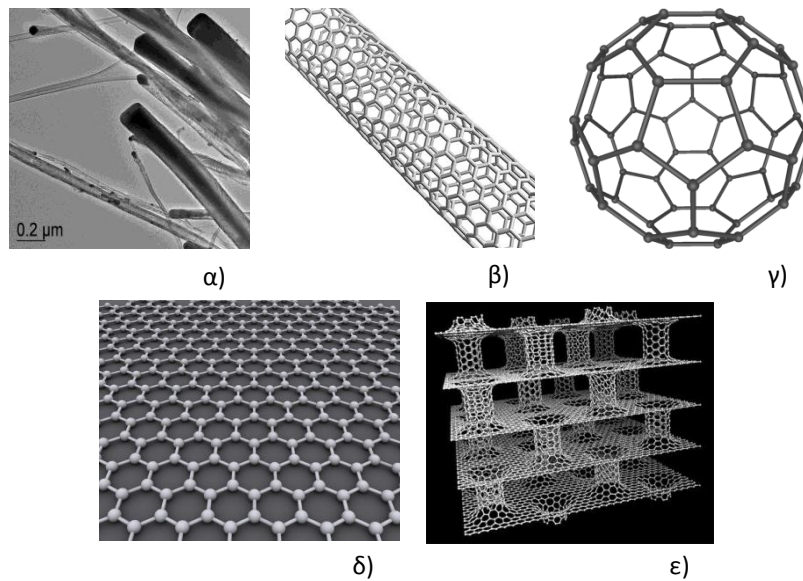


Εικόνα 1.9 Το μοριακό υδρογόνο διασπάτε πάνω στην επιφάνεια σε δύο άτομα υδρογόνου, τα οποία απορροφούνται από τα άτομα των μετάλλων και αποθηκεύονται στο μεταλλικό πλέγμα (έχει ληφθεί από MRS Bulletin (cover) Vol. 27 No. 9, Sept., 2002)

Υλικά για αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση

Υδρογόνο σε δομές άνθρακα

Κάποιες δομές του άνθρακα εμφανίζουν πολύενδιαφέροντα χαρακτηριστικά και έρευνες που διεξάγονται εδώ και μερικά χρόνια προσπαθούν να αποθηκεύσουν υδρογόνο σε αυτά τα υλικά. Νανοδομές άνθρακα όπως γραφιτικές ίνες, νανοσωλήνες, φουλερένια και γραφένια αλλά και θεωρητικές δομές του άνθρακα όπως τα υποστλωμένα γραφένια ⁶ εμφανίζουν ελπιδοφόρα χαρακτηριστικά για αποθήκευση υδρογόνου.

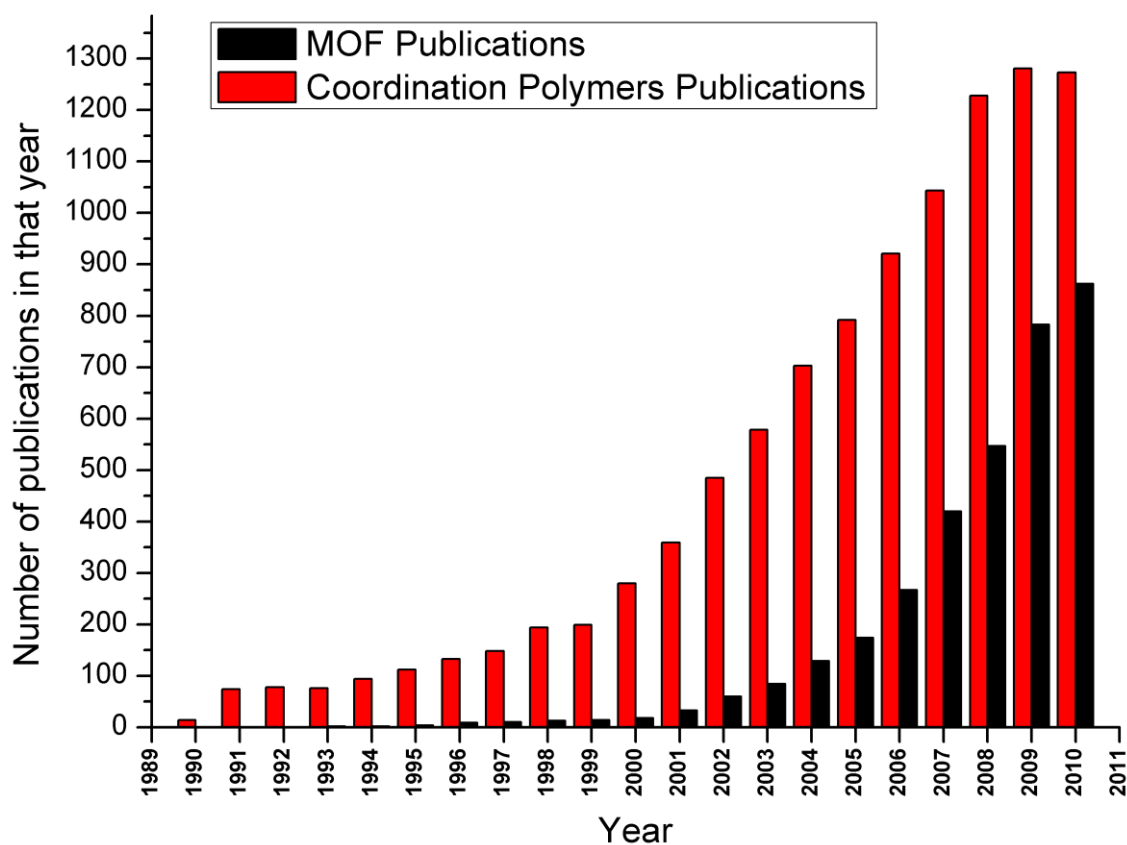


Εικόνα 1.10 Νανοδομές άνθρακα: α) νανοίνες , β) νανοσωλήνας , γ) φουλερένιο C₆₀ , δ) γραφένιο, ε) υποστλωμένα γραφένια

Η παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια ραγδαία. Έντονες προσπάθειες έχουν γίνει να αναπτυχθούν μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων μονού τοιχώματος οικονομικά και σε μεγάλη κλίμακα. Η χρήση τεχνολογίας λέιζερ έχει κάνει δυνατόν την παραγωγή με υψηλό ποσοστό νανοσωλήνων με την ακριβή διάμετρο και το επίπεδο καθαρότητας που χρειάζεται. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν κάποια πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά που τους καθιστά κατάλληλους για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμων, υπέρ συμπυκνωτές για αποθήκευση υδρογόνου.

1.3 Μέταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά

Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά πορωδών υλικών έχει κάνει δυναμική εμφάνιση στην ερευνητική κοινότητα. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (**Metal-Organic Frameworks, MOF**) τα οποία είναι υλικά που ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των υλικών πολυμερών συναρμογής (**Coordination Polymers**)⁷. Το ενδιαφέρον που προκάλεσαν και η σημαντικότητα αυτών των υλικών φαίνεται από την ραγδαία αύξηση των αριθμών των δημοσιευμένων εργασιών πάνω στα υλικά αυτά (Εικόνα 1.11)



Εικόνα 1.11 Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις-κλειδιά coordination polymer (κόκκινο) και metal organic framework (μαύρο) (πηγή από SciFinder)

Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους (μια άλλη κατηγορία πορωδών υλικών) όπου η σκελετική τους δομή αποτελείται καθαρά από ανόργανα στοιχεία, τα MOF είναι υβριδικά υλικά που αποτελούνται από ανόργανες και οργανικές δομικές μονάδες.

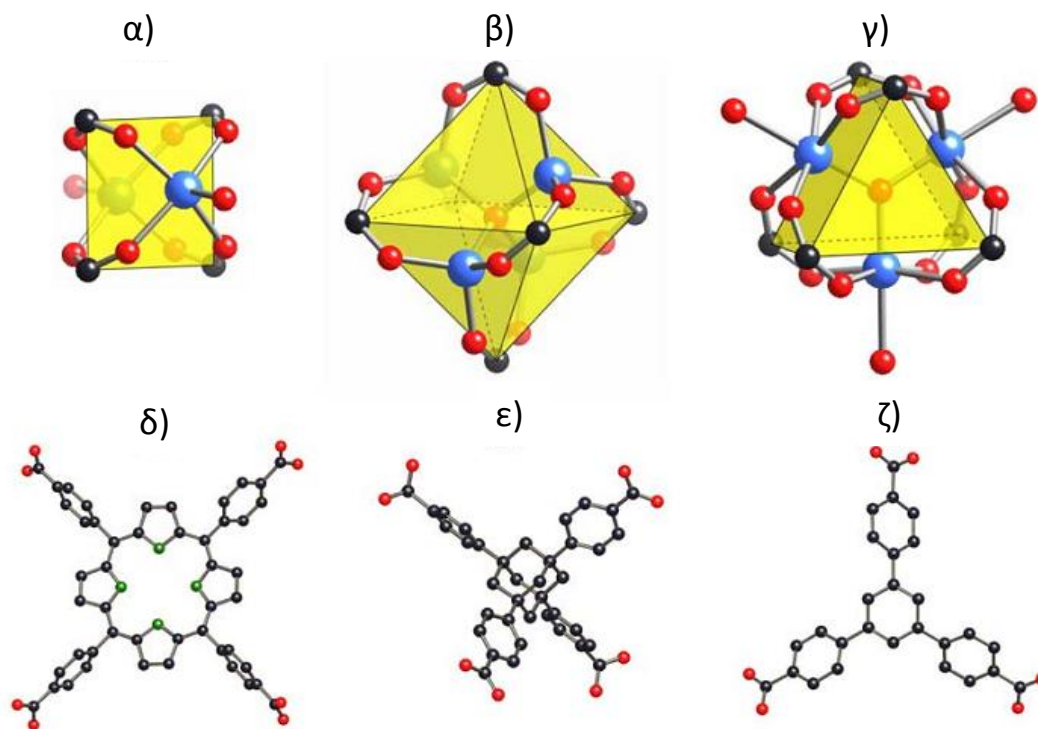
Η σύνθεση των MOFs ξεκίνησε στις αρχές του 1990 στην προσπάθεια κατασκευής νέων υλικών τύπου Prussian Blue (π.χ. $K_2Zn_3[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$) αντικαθιστώντας τους οργανικούς υποκαταστάτες τους (κυάνια) με άλλους οργανικούς υποκαταστάτες όπως νιτρίλια, αμίνες και καρβοξυλικές ομάδες. Στην αρχή η παραπάνω μεθοδολογία είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία πολλών νέων υλικών αλλά η κατασκευή τους αντιμετώπιζε προβλήματα σταθερότητας κατά την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην κατασκευή αυτών των υλικών και έχει επιτευχθεί η σύνθεση μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών μικροπορωδών δομών. Η επιτυχία αυτή βασίστηκε στην χρήση οργανικών άκαμπτων υποκαταστατών με δι- ή τρι- καρβοξυλικών ομάδων και στην προσεκτική επιλογή πειραματικής σύνθεσης. Τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές από τους ζεόλιθους, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε στοχευμένες εφαρμογές των δύο παραπάνω υλικών. Ένα παράδειγμα είναι ότι συνήθως ο σκελετός των ζεόλιθων φέρουν αρνητικό φορτίο ενώ ο σκελετός των MOFs συνήθως φέρουν θετικό ή ουδέτερο φορτίο. Μια εφαρμογή που προέρχεται από την προαναφερθείσα ιδιότητα είναι η κατιοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων και η ανιοντοαλλακτική ικανότητα των MOFs.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά είναι η ποικιλία των πόρων που σχηματίζουν ξεπερνώντας ακόμα και διάμετρο των 10Å, αλλάζοντας το μέγεθος της ανόργανης ή της οργανικής δομικής μονάδας. Η ποικιλία στην διάμετρο του πόρου που μπορούν να έχουν τα MOFs φαίνεται από την σύνθεση μιας ολόκληρης οικογένειας isoreticular MOFs ή αλλιώς IRMOF-n (n=1,...,20). Τα υλικά αυτά έχουν υπολογιστεί ότι διαθέτουν πόρους διαμέτρου 3.9Å έως και 19.1Å. Τα IRMOF υλικά έχουν δείξει να μπορούν να διατηρήσουν την τρισδιάστατη σκελετική μορφολογία ενώ μεταβάλλεται το μέγεθος της οργανικής δομικής τους μονάδας.

Η επιτυχής σύνθεση μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών σκελετικών δομών και οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν ώθησαν στην εξερεύνηση αυτών σε διάφορες πιθανές εφαρμογές, μία από τις οποίες είναι και η αποθήκευση αερίων. Πολλά από τα υλικά αυτά βρέθηκε να έχουν την ικανότητα συγκράτησης αερίου μεθανίου στο εσωτερικό των πόρων τους. Συγκεκριμένα το IRMOF-6 μπορεί να αποθηκεύει μεθάνιο σε ποσότητα 155 cm³(STP)/cm³, αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που εμφανίζει να έχει ο ζεόλιθος 5^A (87 cm³(STP)/cm³). Η υψηλή αυτή απόδοση στην αποθήκευση μεθανίου στα IRMOF οφείλεται στην αυξημένη υδροφοβικότητα που προσδίδουν οι οργανικές δομικές μονάδες του σκελετού σε συνδυασμό με τον μεγάλο όγκο και μέγεθος των πόρων τους.

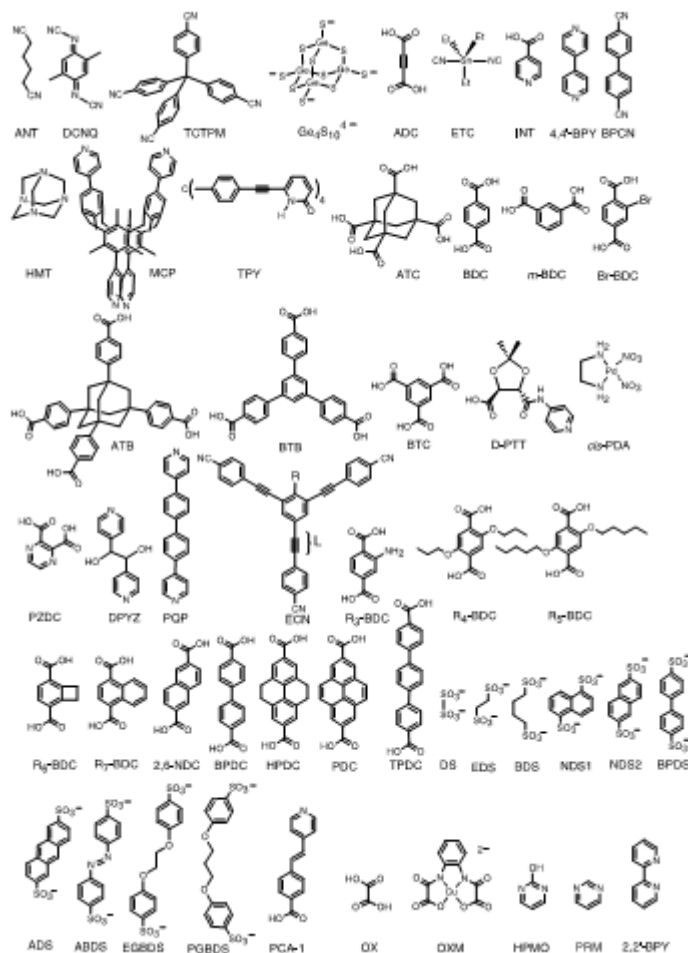
Όπως προαναφέραμε ο σκελετός των υλικών τύπου MOF δομείται από μια πρωτοταγής δομική μονάδα (primary building unit, PBU) η οποία έχει τον ρόλο του συνδετικού μέσου μεταξύ των διαδοχικών δευτεροταγών δομικών μονάδων (Secondary building unit, SBU). Πέρα από τις δύο βασικές δομικές μονάδες μπορεί συμπληρωματικά να εμπεριέχουν φιλοξενούμενα μόρια που δεν είναι δεσμευμένα τα οποία δρουν σαν εκμαγείο ή κάποια ανιόντα ή οργανικοί υποκαταστάτες. Το πιο

σημαντικό χαρακτηριστικό τόσο των PBUs όσο και των SBUs είναι ο αριθμός και η γεωμετρία συναρμογής τους (Εικόνα 1.12).



Εικόνα 1.12 Κάποιες δευτεροταγής δομικές μονάδες (SBU) α) – γ) και πρωτοταγής δομικές μονάδες (PBU) δ) – ζ) με διαφορετικό αριθμό και γεωμετρία συναρμογής⁸

Στις περισσότερες περιπτώσεις η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελεί το οργανικό μέρος της δομής. Στην Εικόνα 1.13 φαίνεται μια σειρά από πρωτοταγείς οργανικές δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός μεγάλου αριθμού δομών τύπου MOF⁹.

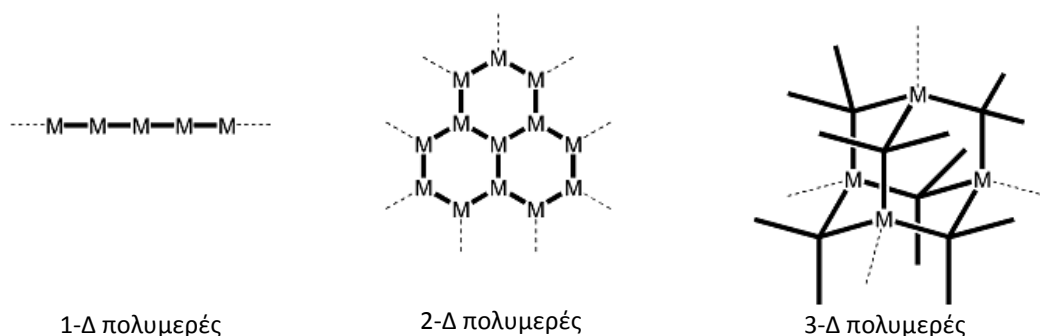


Εικόνα 1.13 Διάφορα οργανικά μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρωτοταγής δομικές μονάδες στην σύνθεση μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών⁹

Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία μπορεί να είναι είτε μεμονωμένα άτομα ή κάποιο σύμπλεγμα των δύο ή περισσότερων από αυτών. Η δομή συνολικά του σκελετού εξαρτάται από τον αριθμό συναρμογής της PBU, από τις πειραματικές συνθήκες στις οποίες θα συντεθεί και από το είδος των ατόμων μετάλλων μετάπτωσης και τον αριθμό οξείδωσης αυτών. Όλοι αυτοί οι παράμετροι μπορούν να οδηγήσουν σένα πλήθος από διαφορετικές γεωμετρίες συναρμογής (Εικόνα 1.12, α, β, γ). Οι διαφορετικές δομές αυτές που προκύπτουν μπορούμε να τις κατατάξουμε με βάση της γεωμετρικής συμμετρίας που έχει η δομή ή με βάση τον αριθμό των διαστάσεων του πορώδους (pore dimensionality) που

σχηματίζουν μέσα στην δομή. Έτσι κατατάσσουμε τις δομές αυτές όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.14 στις εξής κατηγορίες:

- α) δομές μονοδιάστατων αλυσίδων
- β) δομές δυσδιάστατου πλέγματος
- γ) δομές τρισδιάστατου πλέγματος

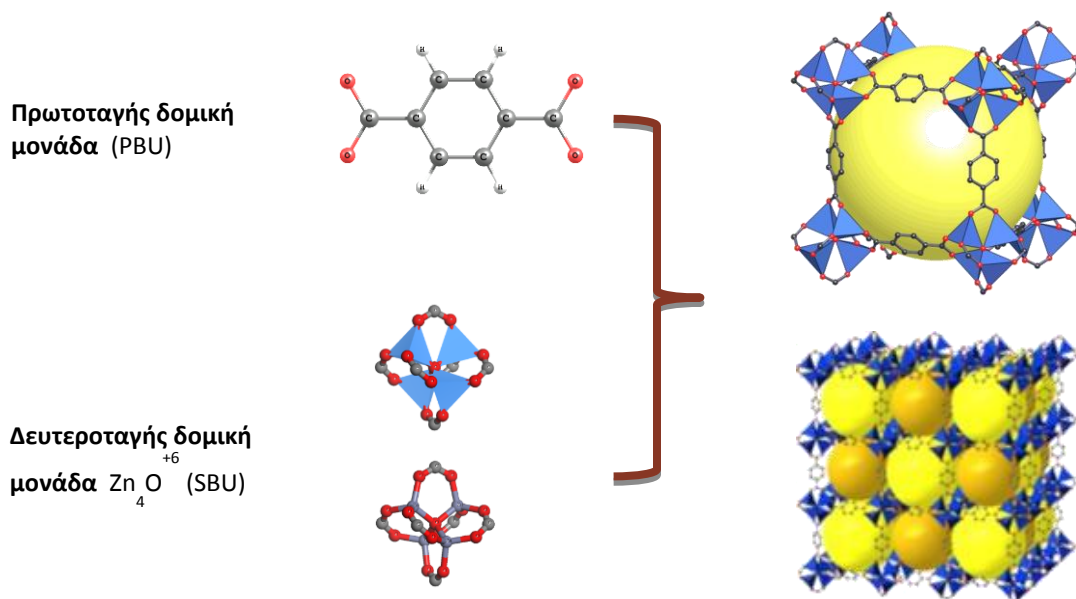


Εικόνα 1.14 Πολυμερή συναρμογής μπορούν να σχηματίσουν μονοδιάστατες αλυσίδες, δισδιάστατα πλέγματα ή τρισδιάστατες δομές διαφόρων συμμετριών

Οι δομές τρισδιάστατου πλέγματος μπορούμε να τις κατηγοριοποιήσουμε περαιτέρω σύμφωνα με την τοπολογική συμμετρία που έχει η δομή, όπως κυβική ή άλλες.

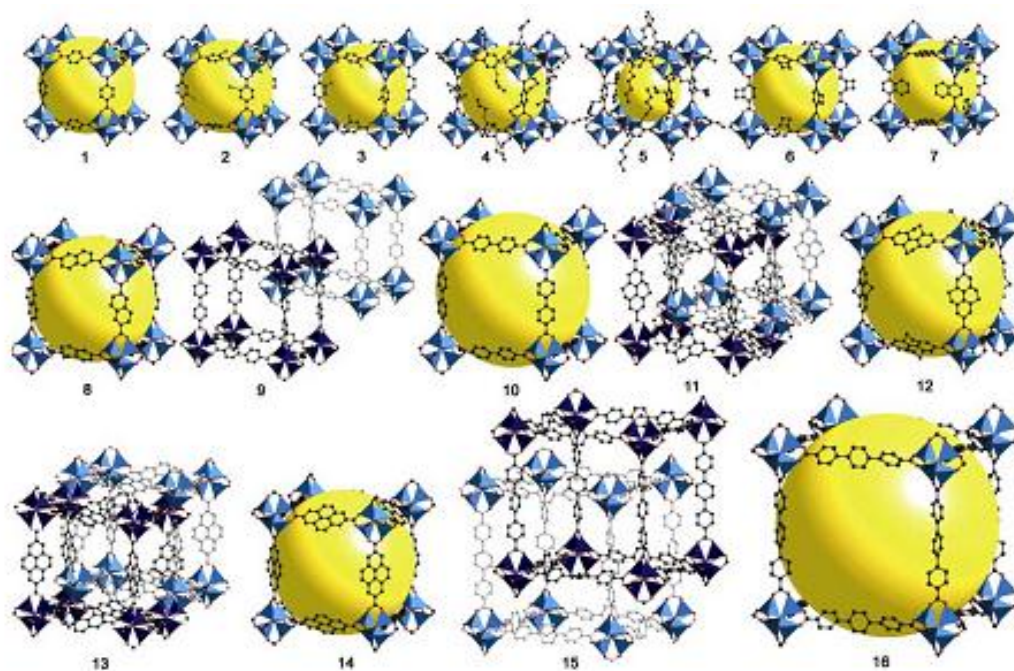
1.3.1 Πορώδη μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF

Η πιο γνωστή ίσως κατηγορία μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών (MOFs^δ) είναι τα υλικά IRMOF (IsoReticular Metal-Organic Frameworks). Τα υλικά αυτά συντέθηκαν για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του Yaghi στα τέλη της δεκαετίας 1990 και προτάθηκαν για πρώτη φορά σαν πιθανά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου το 2003, ακολουθώντας τις κατασκευαστικές αρχές των υλικών MOF^{10, 11}. Οι δομές των IRMOFs έχουν προκύψει ακολουθώντας στοχευμένη σκελετική στρατηγική (reticular synthesis) και αποτελούνται από την πρωτοταγής δομική μονάδα (PBU) και δευτεροταγής δομική μονάδα (SBU), σχηματίζοντα ένα τρισδιάστατο μέταλλο-οργανικό σκελετικό υλικό και δίκτυο πόρων. Τα υλικά αυτά έχουν για PBU άκαμπτες οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις SBU που είναι ένα μεταλλικό σύμπλεγμα οκταεδρικής συμμετρίας οδηγώντας την δομή σε κυβική συμμετρία (Εικόνα 1.15). Η πρωτοταγής δομική μονάδα είναι ένα ή πολύ- αρωματικό σύστημα με δύο καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα του, οι οποίες συναρμολογούνται με την δευτεροταγής δομική μονάδα η οποία αποτελείται από ένα μεταλλικό σύμπλεγμα μοριακό τύπο Zn_4O^{+6} , όπου είναι ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου συναρμολοσμένο τετραεδρικά με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Τα άτομα του Zn με την σειρά τους είναι συναρμολοσμένο τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου, το οποίο το ένα είναι το κεντρικό άτομο οξυγόνου του μεταλλικού συμπλόκου και τα άλλα τρία οξυγόνα από τρεις διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες των οργανικών γεφυρών. Κάθε SBU είναι συναρμολοσμένο με οχτώ οργανικές PBU σχηματίζοντας τρισδιάστατη δομή κυβικής συμμετρίας.



Εικόνα 1.15 Ο συνδυασμός πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων προς το σχηματισμό του τριδιάστατου πορώδους IRMOF.

Όλες οι δομές της οικογένειας των IRMOF (IRMOF-1 έως και IRMOF-20) συνθέτονται έχοντας την ίδια δευτεροταγής δομική μονάδα και αλλάζοντας μόνο την πρωτοταγής δομική μονάδα (Εικόνα 1.16). Έτσι, μετά την σύνθεση του IRMOF-1 (ή αλλιώς γνωστό και ως MOF-5) που χρησιμοποιήθηκε το βενζόλιο ως οργανική γέφυρα (benzene dicarboxylate, BDC), παρασκευάστηκε και η υπόλοιπη σειρά της οικογένειας χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες με λειτουργικές ομάδες.



Εικόνα 1.16 Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16. Τα υλικά αυτά διατηρούν ίδια την δευτεροταγή δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ αλλάζοντας μόνο τις οργανικές γέφυρες που αποτελούν τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες⁸

2 Θεωρία

2.1 Γενικά

Οι υπολογιστικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως στην υπολογιστική χημεία για να προσομοιώσουν ένα μοριακό σύστημα χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες.

- A. *Απλές Συγκριτικές και Γραφικές Προσεγγίσεις* (Simple Comparative and Graphical Approach). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μεθόδους όπως η graphical inspection, molecular superposition, κλπ. Χρησιμοποιούνται σαν ένα πρώτο βήμα για την πιστοποίηση βιολογικών ενεργών μορίων, καθώς και την ανίχνευση μοριακών ιδιοτήτων που απαιτούνται ώστε να είναι κάποιο μόριο ενεργό. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα που παίρνουμε από τέτοιες μεθόδους είναι κυρίως ποιοτικά.
- B. *Εμπειρικές Μέθοδοι – Μοριακή δυναμική, Μοριακή Μηχανική*. Οι μέθοδοι στην κατηγορία αυτή, χρησιμοποιούν απλά ενδοατομικά δυναμικά για να κάνουν βασικές ενεργειακές συγκρίσεις και βελτιστοποίηση γεωμετρίας. Αυτά τα δυναμικά μπορούν να περιγράψουν ομοιοπολικούς δεσμούς και μη ομοιοπολικούς δεσμούς (ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις διασποράς κλπ.). Είναι προσομοιώσεις εύχρηστες και γρήγορες σε σχέση με αυτές της κβαντομηχανικής. Το βασικότερο τους μειονέκτημα είναι ότι η ακρίβεια των υπολογισμών βασίζεται από το πόσο καλό είναι το σετ παραμέτρων που χρησιμοποιούν. Οι προσομοιώσεις αυτές συνήθως αποτυγχάνουν όταν στο σύστημα δημιουργούνται ή καταστρέφονται δεσμοί αφού δεν εισάγεται σε αυτές η ηλεκτρονιακή δομή.

C. *Κβαντικές Μέθοδοι*. Σε αυτές λαμβάνεται αυστηρά υπόψη η ηλεκτρονιακή δομή και για αυτό έχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ. Μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- a. *Ημι-ημπερικές μέθοδοι*: Πρόκειται για κβαντικές μεθόδους στις οποίες κάποια δεδομένα εισάγονται παραμετρικά και αποφεύγεται ο υπολογισμός τους, όπως είναι για παράδειγμα μήκη δεσμού και ισχύς δεσμού.
- b. *“ab-initio” μέθοδοι από πρώτες αρχές*: Σε αυτές τις μεθόδους δεν εισάγεται καμιά παράμετρος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιοδήποτε μοριακό σύστημα, σε αντίθεση με τις ημι-εμπειρικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο στα συστήματα από τα οποία υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ή μεγαλύτερης ακρίβειας θεωρητικά δεδομένα. Οι πιο βασικές κατηγορίες “ab-initio” μεθόδων είναι:
 - Οι μέθοδοι όπου το σημείο αφετηρία είναι η θεωρία Hartree-Fock
 - Οι μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης
 - Οι μέθοδοι που στηρίζονται στην θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας.

Από μαθηματικής πλευράς, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που βασίζονται μόνο στις πρώτες αρχές, μπορούμε να υπολογίσουμε με πάρα πολύ καλή ακρίβεια τις ιδιότητες οποιουδήποτε συστήματος. Στην πράξη όμως δεν είναι εφικτό κάτι τέτοιο διότι σε μεγάλα συστήματα για να πραγματοποιηθούν καλής ακρίβειας υπολογισμοί απαιτείται τεράστια υπολογιστική ισχύ κάτι που με την σημερινή τεχνολογία είναι απαγορευτικό παρά μόνο για συστήματα μερικών ατόμων

2.2 Hartree-Fock Θεωρία

Οι ab-initio υπολογιστικές τεχνικές θεμελιώνονται βάση της θεωρίας Hartree-Fock. Η θεωρία Hartree-Fock ξεκινά από την θεώρηση της αλληλεπίδρασης του κάθε ηλεκτρονίου του συστήματος με όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες. Ο ακριβής πολυηλεκτρονιακός Χαμιλτονιανός τελεστής της εξίσωσης Schrodinger που περιγράφει το σύστημα μπορεί να γραφεί, χωρίς να γνωρίζουμε εξ αρχής την ακριβή μορφή της πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης. Η θεωρία Hartree εισάγει την απλούστερη προσέγγιση για να εκφράσει την πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση ως ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται στο δικό του τροχιακό υπό την επίδραση ενός μέσου πεδίου, αποτέλεσμα του δυναμικού από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και των πυρήνων (*Προσέγγιση μέσου ή κεντρικού πεδίου*). Οι υπολογισμοί στηρίζονται στην θεωρία μεταβολών και συνεχίζονται έως ότου επιτευχθεί αυτοσυνέπεια. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος Hartree δεν είναι ικανοποιητικά.

Στην βελτιωμένη προσέγγιση Hartree-Fock λαμβάνεται υπόψη μια επιπλέον παράμετρος. Η εισαγωγή του σπιν των ηλεκτρονίων και η απαγορευτική αρχή Pauli. Έτσι το γινόμενο της Hartree γενικεύεται σε ένα άθροισμα τέτοιων γινομένων με εναλλασσόμενο πρόσημο (ορίζουσα Slater) οπότε εξασφαλίζεται η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυνάρτησης. Με αυτό τον τρόπο ικανοποιείται η ομώνυμη Απαγορευτική αρχή του Pauli. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι κάθε ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια περιοχή στο χώρο, γνωστή σαν “οπή ανταλλαγής” και η οποία είναι απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν. Η παρουσία της οπής αυτής έχει ως αποτέλεσμα να μειώνονται οι απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων με το ίδιο σπιν, δρώντας έτσι γι’αυτά σαν ένα ενεργό ελκτικό δυναμικό

(δυναμικό ανταλλαγής, exchange potential), οπότε σταθεροποιείται το σύστημα και βελτιώνονται τα αποτελέσματα της Hartree.

Μονοηλεκτρονιακές Εξισώσεις:

Hartree:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ion}(r)\right)\psi_i(r) + \sum_{j(\neq i)} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1)$$

Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ion}(r)\right)\psi_i(r) + \sum_{j(\neq i)} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r')\psi_i^*(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2)$$

Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (2) εκφράζει την ενέργεια ανταλλαγής ενώ τα s_i και s_j αναφέρονται στα σπιν. Ο όρος αυτός είναι μη μηδενικός μόνο στις περιπτώσεις ηλεκτρονίων με όμοιο σπιν.

Οι συμβατικοί ab-initio HF υπολογισμοί χρησιμοποιούν σαν προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης μια και μόνο ορίζουσα Slater. Στη γλώσσα της κβαντικής χημείας, τέτοιοι υπολογισμοί αναφέρονται σαν “υπολογισμοί σε επίπεδο SCF” λόγω της διαδικασίας που ακολουθείται για την επίλυση των εξισώσεων Hartree-Fock. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιούνται μέσω επαναλήψιμων κύκλων, που βασίζονται σε μια αρχική υπόθεση ωστόσο επιτευχθεί αυτοσυνέπεια. Πιο ακριβείς προσεγγίσεις με τη μορφή μιας σειράς τέτοιων οριζουσών οδηγούν στις μεθόδους υπολογισμού του ηλεκτρονιακού συσχετισμού.

Λόγω της μαθηματικής φύσης της προσέγγισης Hartree-Fock, οι συναρτήσεις τύπου Gauss αποδείχτηκαν οι πιο αποτελεσματικές και ίσως οι πιο πρακτικές για την περιγραφή των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Ακόμα, οι μαθηματικές συναρτήσεις τύπου Gauss είναι εύχρηστες, καθώς ο γραμμικός συνδυασμός τους, παράγει πάλι μια συνάρτηση τύπου Gauss. Οι συναρτήσεις αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στις HF μεθόδους και όχι μόνο, ενώ τεράστιες προσπάθειες γίνονται για

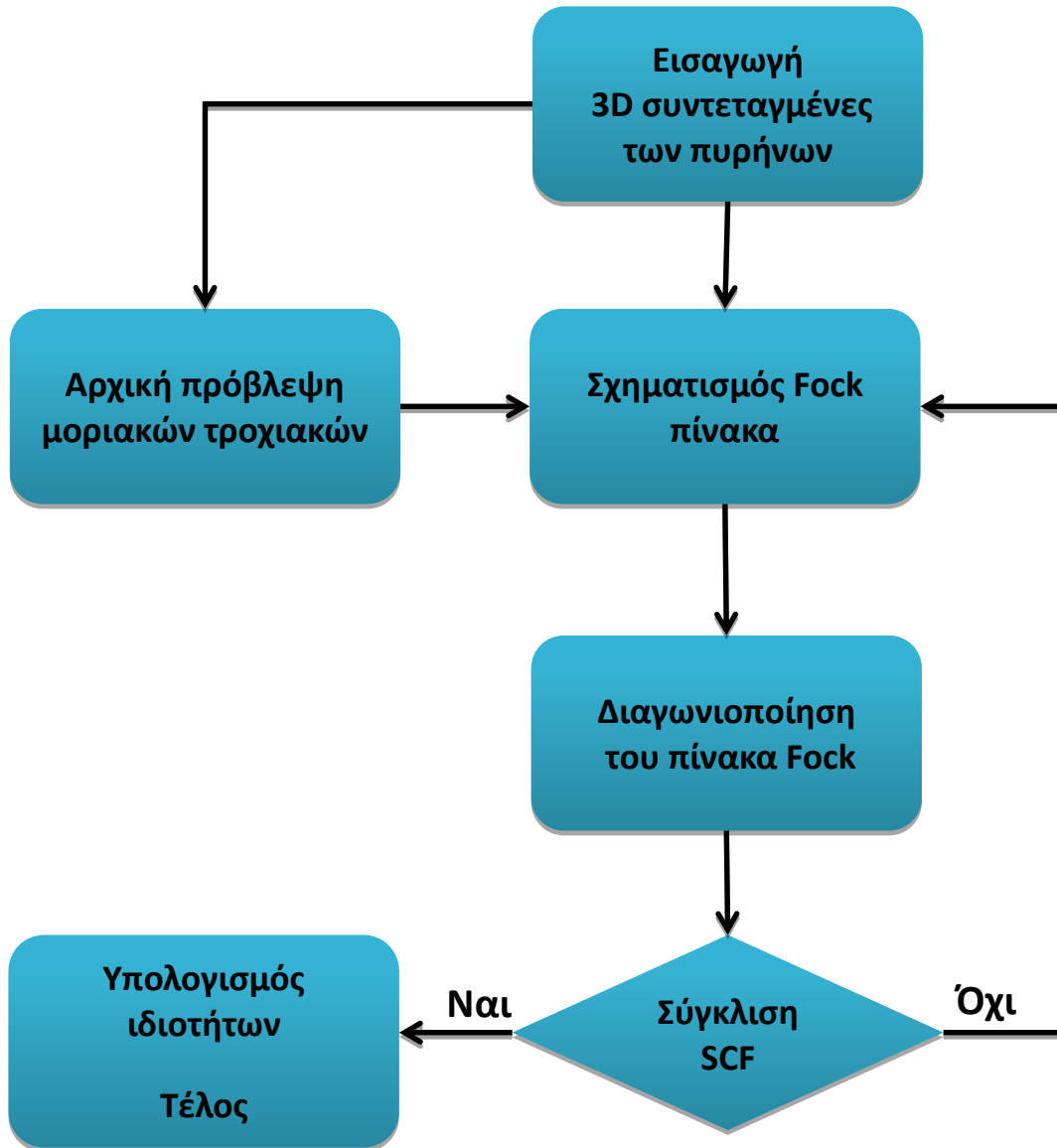
την βελτίωση τους. Η ποιότητα των βάσεων φαίνεται να είναι το μέσο ελέγχου μεταξύ της ταχύτητας και ακρίβειας των υπολογισμών.

Έχουν γίνει λοιπόν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: Για πολλά μόρια, όπως για παράδειγμα H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO , N_2 και NH_3 οι προβλεπόμενες τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων και γωνιών πλησιάζουν εκπληκτικά τις πειραματικές. Ακόμα και οι δονητικές συχνότητες που λαμβάνονται μέσω της κλίσης της καμπύλης της ολικής ενέργειας συναρτήσει των αποστάσεων των πυρήνων, προσαρμόζοντας έναν αρμονικό ταλαντωτή στο ελάχιστο της παραγώγου της ενέργειας ως προς τη θέση, διαφέρουν μόνο κατά 10% περίπου. Ωστόσο οι τιμές όσο αφορά την ολική ενέργεια είναι λιγότερο ικανοποιητικές. Θεωρητικά, π.χ. η διαφορά ανάμεσα στην ολική ενέργεια ενός μορίου N_2 και σε αυτές που αντιστοιχούν σε ξεχωριστά άτομα N θα έπρεπε να δίνει την ενέργεια σύνδεσης του μορίου. Βρέθηκε τελικά ότι οι τιμές της ολικής ενέργειας ήταν εξαιρετικά ευαίσθητες στην ποιότητα των συναρτήσεων βάσης και ότι ακόμα και με μεγάλα σύνολα βάσεων η συμφωνία ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα δεν ήταν ικανοποιητική. Γενικά φαίνεται ευκολότερη η εύρεση της σωστής γεωμετρίας του μορίου από την λήψη σωστών αποτελεσμάτων για την ενέργεια του.

Επιπλέον, ενώ οι HF μέθοδοι φαίνονταν ευρέως εφαρμόσιμοι, υπήρχαν συστήματα όπου αντιμετώπιζαν σοβαρά προβλήματα. Για παράδειγμα ένα μόριο F_2 προβλέπεται να είναι λιγότερο σταθερό από τι δύο απομονωμένα άτομα F . Ο προσδιορισμός της γεωμετρίας και των δονητικών χαρακτηριστικών στο O_3 αποδείχτηκε ακόμα δυσκολότερος. Παρόλα αυτά, μπορεί οι απόλυτες ενέργειες σύνδεσης να είναι πρόβλημα, οι σχετικές όμως ενέργειες π.χ. μεταξύ δύο διαφορετικών μορφών του ίδιου μορίου ή μεταξύ δύο ισομερών, είναι συχνά ακριβείς στο όριο των 10kJ/mol (περίπου 0.1eV) ή καλύτερα.

Μέχρι αυτό το σημείο βέβαια, η θεωρία HF είχε χρησιμοποιηθεί κυρίως σε μικρά μόρια. Στο πεδίο των στερεών και των επιφανειών αποτελούσε για χρόνια αντικείμενο των ερευνητών της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης. Η πρόβλεψη ενεργειακών διαφορών είναι δυνατή μόνο αν η γεωμετρία ισορροπίας των μορίων μπορεί να προσδιοριστεί καλά. Η λεπτομερής παρακολούθηση όλων των δυνατών θέσεων στον χώρο των πυρήνων είναι δυνατή μόνο για πολύ απλά μόρια. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μεγαλύτερων μορίων χρειάζονται άλλες πιο πολύπλοκες τεχνικές.

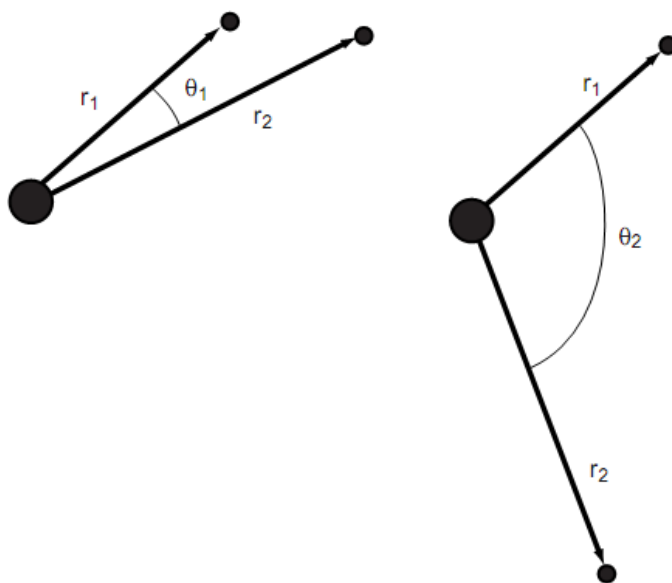
Σε μεγάλα μόρια το πρόβλημα των αλληλεπιδράσεων και της συσχετισμένης κίνησης των ηλεκτρονίων είναι εντονότερο. Στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης και στη Κβαντική Χημεία των μεγάλων ατομικών και μοριακών συστημάτων αυτό είναι το γνωστό “πρόβλημα των πολλών σωμάτων” (many-body problem). Οι διάφορες συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος χαρακτηρίζονται είτε ως μικρής εμβέλειας, είτε ως μεγάλης. Οι δεύτερες μπορούν εύκολα να αναπαρασταθούν με προσεγγίσεις όπως αυτή του μέσου πεδίου της HF. Οι πρώτες έχουν να κάνουν με την περιοχή γύρω από το ηλεκτρόνιο του μορίου ή του στερεού και είναι πολύ πιο δύσκολες να αναπαρασταθούν. Σε μεγάλο βαθμό, το κεντρικό πρόβλημα είναι η αναζήτηση τρόπων ώστε να εισαχθούν με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια οι συσχετίσεις μικρής εμβέλειας στην προσέγγιση μέσου πεδίου. Υπάρχουν μάλιστα περιπτώσεις συστημάτων, ειδικά στη Στερεά Κατάσταση, όπου οι ηλεκτρονιακές συσχετίσεις είναι τόσο σημαντικές και ταυτόχρονα τόσο δύσκολο να εισαχθούν στους υπολογισμούς ώστε τα αποτελέσματα κάθε άλλο παρά αξιόπιστα είναι.



Εικόνα 2.1 Σχεδιάγραμμα ροής ενός απλουστευμένου αλγόριθμου που εξηγεί την Hartree – Fock μέθοδο.

2.3 Post Hartree-Fock: Μέθοδοι Υπολογισμού της Ηλεκτρονιακής Συσχέτισης

Από τους πιο σημαντικούς περιορισμούς στους HF υπολογισμούς είναι ότι δεν περιλαμβάνουν την ηλεκτρονιακή συσχέτιση, δηλαδή λαμβάνουν μια μέση αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων και όχι την κάθε αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ρητά. Η προσέγγιση του μέσου πεδίου οδηγεί σε ένα φυσικό παράδοξο αφού η πιθανότητα να βρούμε ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται μόνο από την ακτίνα που βρίσκεται από τον πυρήνα και όχι από την απόσταση από τα γειτονικά του ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2 Δύο ηλεκτρόνια διευθετημένα γύρω από έναν πυρήνα που έχουν την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με την θεωρία HF

Αναπτύχθηκαν διάφοροι τύποι υπολογισμών όπου η αφετηρία τους είναι ένας υπολογισμός HF που στην συνέχεια διορθώνονται με βάση την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Κάποιες από αυτές τις μεθόδους που συμπεριλαμβάνουν την ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MPn), η μέθοδος γενικευμένης

θεωρίας δεσμού σθένους (generalized valence bond, GVB), η πολλαπλών διαμορφώσεων αυτοσυνεπούς πεδίου (multi-configuration self-consistent field, MC-SCF), η αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (configuration interaction, CI) και η θεωρία συζευγμένων συμπλεγμάτων (coupled cluster, CC).

Η ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι σημαντική στους υπολογισμούς μοριακών συστημάτων για διάφορους λόγους. Όταν αυτή συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς βελτιώνει την ακρίβεια της υπολογιζόμενης ενέργειας και την γεωμετρία του μορίου. Σε υπολογισμούς οργανικών μορίων η ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι μια επιπλέον διόρθωση για πολύ υψηλής ακρίβειας μελέτη, αλλά όχι αναγκαία για να αποκτήσουμε ποσοτικά αποτελέσματα των συστημάτων αυτών. Εξαιρέση είναι όταν στο σύστημα μας υπάρχουν φαινόμενα Jahn-Teller στα οποία η ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι αναγκαία στους υπολογισμούς για να έχουμε ποσοτικά αποτελέσματα. Η πιο ακραία περίπτωση είναι σε συστήματα μεταβατικών μετάλλων στα η οποία η ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι αναγκαία για αποτελέσματα που είναι ποιοτικά σωστά.

Οι μέθοδοι αυτοί αποτελούν μια σαφή βελτίωση στη θεωρία HF, παρόλα αυτά έχουν κάποια όρια και περιορισμούς. Για παράδειγμα στην μέθοδο CI η κυματοσυνάρτηση εκφράζεται όχι από μια ορίζουσα Slater όπως στην HF αλλά από ένα γραμμικό συνδυασμό αυτών (γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων), η σύγκλιση οδηγεί στην ακριβή λύση αλλά οι απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και χρόνο είναι πολύ μεγάλες. Για τον λόγο αυτόν οι υπολογισμοί CI με την σημερινή τεχνολογία στους υπολογιστές περιορίζονται σε συστήματα λίγων μόνο ατόμων.

Γενικά, μια υπολογιστική μέθοδος για να θεωρείται αποτελεσματική και ακριβής έτσι ώστε να μπορεί εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε σύστημα πρέπει να ικανοποιεί τα παρακάτω κριτήρια:

- να είναι καλά ορισμένη – να δίνει μια συνεχή δυναμική ενεργειακή επιφάνεια και μια μοναδική τιμή της ενέργειας για δεδομένη διάταξη των πυρήνων.
- Να είναι συνεπής ως προς το μέγεθος.
- Να είναι ακριβής όταν εφαρμόζεται σε συστήματα δύο ηλεκτρονίων.
- Το απαιτούμενο υπολογιστικό της κόστος να αυξάνεται σχετικά αργά με το μέγεθος του υπό μελέτη συστήματος.
- Να δίνει αποτελέσματα όσο το δυνατόν πιο κοντά στα πειραματικά.
- Να μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτή η μέθοδος των μεταβολών ώστε να υπάρχει μια ενεργειακή τιμή που να αποτελεί άνω όριο στην ακριβή (υπολογισμένη).

2.4 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT)

Η θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας πρώτο αναπτύχθηκε κατά τη δεκαετία του 1920 (μοντέλο Thomas-Fermi-Dirac) που είχε πολύ καλά αποτελέσματα για συστήματα ατόμων αλλά όχι σε μοριακά συστήματα. Το 1951 προτάθηκε η πρώτη χημικά χρήσιμη μέθοδος DFT από τον Slater με την ονομασία Χα (X=exchange, α= παράμετρος στην εξίσωση Χα), η Χα μέθοδος αναπτύχθηκε κυρίως για άτομα και στερεά αλλά χρησιμοποιήθηκε και για μόρια η οποία αντικαταστάθηκε αργότερα από τις Kohn-Sham τύπου DFT μεθόδους που είχαν καλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς.

Οι σημερινές DFT μέθοδοι για μοριακά συστήματα είναι βασισμένες στην προσέγγιση Kohn-Sham, που στηρίχθηκαν πάνω σε δύο θεωρήματα που δημοσιεύτηκαν από τους Hohenberg και Kohn το 1964. Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn λέει πως όλες οι ιδιότητες ενός μορίου στην βασική του ηλεκτρονιακή κατάσταση, όπως η ενέργεια, μπορούν να προσδιοριστούν από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho_0(x, y, z)$ της βασικής κατάστασης του συστήματος, με άλλα λόγια δεδομένης $\rho_0(x, y, z)$ μπορούμε να υπολογίσουμε οποιαδήποτε ιδιότητα βασικής κατάστασης όπως η ενέργεια, E_0 :

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (3)$$

Η σχέση (3) μας λέει πως η ενέργεια E_0 είναι συναρτησιακό της πυκνότητας $\rho_0(x, y, z)$

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (4)$$

Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn μας επιβεβαιώνει πως υπάρχει ένα συναρτησιακό F αλλά δεν μας λέει πώς να το βρούμε, το οποίο είναι και το κύριο πρόβλημα όλων των DFT μεθόδων. Το σημαντικό με αυτό το θεώρημα είναι ότι εγγυάται την ύπαρξη ενός τρόπου να υπολογιστούν οι μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και

μπορούμε να συμπεράνουμε πως προσεγγιστικά συναρτησιακά θα μας δώσουν τουλάχιστον προσεγγιστικές απαντήσεις.

Το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn στην θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας είναι ένα ανάλογο με το θεώρημα των μεταβολών της κυματοσυνάρτησης. Το θεώρημα αυτό μας λέει πως αν πάρουμε μια δοκιμαστική συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας θα μας δώσει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση (συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της πραγματικής βασικής κατάστασης) από την πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια από αυτές τις δοκιμαστικές συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κινούνται κάτω από το δυναμικό των ατομικών πυρήνων. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται 'εξωτερικό δυναμικό' και ορίζεται ως $v(r)$, και η ηλεκτρονιακή ενέργεια ως $E_v = E_v[\rho_0]$. Το δεύτερο θεώρημα μπορούμε να το εκφράσουμε ως:

$$E_u[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \quad (5)$$

όπου ρ_t η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και $E_0[\rho_0]$ η πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης από την αντίστοιχη πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω συνθήκες, $\int \rho_t(r) dr = n$, όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων του μορίου και $\rho_t(r) \geq 0$ για όλα τα r .

Το 1965 μια ανάλογη προσέγγιση μεταβολών με αυτήν της θεωρίας HF οδήγησε στις εξισώσεις Kohn-Sham (KS) όπου έγιναν οι βάσεις των σύγχρονων μοριακών DFT υπολογισμών. Οι δύο βασικές ιδέες πίσω από την προσέγγιση KS στην DFT είναι:

- 1) Η μοριακή ενέργεια εκφράζεται από ένα άθροισμα όρων, ο οποίος μόνο ένας από αυτούς τους όρους περιλαμβάνει το άγνωστο συναρτησιακό, ο όρος αυτός συμβάλει σχετικά μικρό μέρος στο σύνολο του αθροίσματος, με αποτέλεσμα

ακόμα και σχετικά μεγάλα λάθη αυτού του όρου να οδηγεί σε μικρές αποκλείσεις στην τελική ενέργεια.

- 2) Η χρήση μιας αρχικής υπόθεσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στις KS εξισώσεις για τον υπολογισμό μιας αρχικής προσέγγισης των KS τροχιακών, αυτά τα αρχικά τροχιακά βελτιώνονται με έναν ανάλογο τρόπο με την HF SCF μέθοδο για να παραχθούν τα τελικά τροχιακά που στην συνέχεια χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και στην συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ενέργειας.

Η ενέργεια βασικής κατάστασης ενός μορίου είναι το άθροισμα της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, της δυναμικής ενέργειας έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου και της δυναμικής ενέργειας άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου :

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (6)$$

Ο μεσαίος όρος (δυναμική ενέργεια πυρήνα-ηλεκτρονίου) είναι το άθροισμα όλων των δυναμικών έλξης των $2n$ ηλεκτρονίων με όλους του πυρήνες A :

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{nuclei A} -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(r_i) \quad (7)$$

όπου $v(r_i)$ το εξωτερικό δυναμικό. Η συνάρτηση της πυκνότητας ρ μπορεί να εισαχθεί στον όρο $\langle V_{Ne} \rangle$ γνωρίζοντας ότι:

$$\int \Psi \sum_{i=1}^{2n} f(r_i) \Psi dt = \int \rho(r) f(r) dr \quad (8)$$

όπου $f(r_i)$ η συνάρτηση συντεταγμένων των $2n$ ηλεκτρονίων του συστήματος και Ψ η ολική κυματοσυνάρτηση. Από τις εξισώσεις (7) και (8), η αναμενόμενη τιμή είναι $\langle V_{Ne} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle$ και επειδή $\hat{V} = Vx$ παίρνουμε:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho(r)v(r)dr \quad (9)$$

έτσι η εξίσωση (6) γίνεται:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (10)$$

Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (10) οι Kohn και Sham πρότειναν την ιδέα ενός αναφορικού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Πρώτα ορίστηκε η ποσότητα $\Delta\langle T[\rho_0] \rangle$ ως η απόκλιση της πραγματικής κινητικής ενέργειας από αυτή του αναφορικού συστήματος:

$$\Delta\langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (11)$$

Στην συνέχεια ορίστηκε η ποσότητα $\Delta\langle V_{ee} \rangle$ ως η απόκλιση της πραγματικής ενέργειας άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου από την κλασική ενέργεια Coulomb άπωσης φορτίου-σύννεφου (charge-cloud):

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (12)$$

Με τις εξισώσεις (11) και (12) η εξίσωση (10) γίνεται:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (13)$$

Το άθροισμα της απόκλισης της κινητικής ενέργειας από το αναφορικό σύστημα και της απόκλισης της δυναμικής ενέργεια άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου από το κλασικό σύστημα ονομάζεται συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation functional), E_{xc} .

$$E_{xc} \equiv \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (14)$$

Ο όρος $\Delta\langle T \rangle$ την κινητική ενέργεια συσχέτισης (kinetic correlation energy) και ο όρος $\Delta\langle V_{ee} \rangle$ την δυναμική ενέργεια συσχέτισης και ανταλλαγής.

Την εξ. (13) μπορούμε να την ξαναγράψουμε χρησιμοποιώντας την εξ. (14)

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (15)$$

Ο πρώτος όρος από την εξ. (15) μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστό η ρ_0 από την παρακάτω σχέση:

$$\int \rho(r)v(r)dr = \int \left[\rho_0(r_1) \sum_{\text{nuclei } A} -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] dr_1 = - \sum_{\text{nuclei } A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \quad (16)$$

Ο δεύτερος όρος της εξ. (15) είναι η προβλεπόμενη τιμή από το άθροισμα των τελεστών κινητικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου που δρουν πάνω στην πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης του αναφορικού συστήματος:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \langle \Psi_r \left| \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_r \rangle \quad (17)$$

Από την στιγμή που έχουμε υποθέσει πως τα ηλεκτρόνια του αναφορικού συστήματος δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μπορούμε να γράψουμε την Ψ_r ως μια απλή ορίζουσα Slater των κατειλημμένων spin μοριακών τροχιακών, για ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων η ορίζουσα Slater είναι:

$$\Psi_r = -\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (18)$$

Τα τέσσερα spin τροχιακά της ορίζουσας είναι τα KS spin τροχιακά του αναφορικού συστήματος, η εξ. (17) μπορούμε να την ξαναγράψουμε με όρους των χωρικών KS τροχιακών χρησιμοποιώντας τους κανόνες Slater-Condon για απλούστευση των ολοκληρωμάτων χρησιμοποιώντας τις ορίζουσες Slater:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (19)$$

Το άθροισμα των ολοκληρωμάτων σε αυτήν εξίσωση είναι υπολογίσιμο.

Ο τρίτος όρος της εξ. (15) είναι η ενέργεια ενός κλασικού δυναμικού απόσεως και μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστό η ρ_0 .

Ο τέταρτος όρος της εξ. (15) είναι το συναρτησιακό ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης, $E_{XC}[\rho_0]$ ο οποίος είναι ο μοναδικός όρος που χρειάζεται να εφευρεθεί μια μέθοδος για τον υπολογισμό του. Η επινοήση ενός τέτοιου καλής ακρίβειας συναρτησιακού για τον υπολογισμό της ενέργειας από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι κύριο πρόβλημα στις DFT μέθοδοι.

Η ολοκληρωμένη μορφή της εξ. (15):

$$E_0 = - \sum_{nuclei A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (20)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0]$$

Ο όρος που υπόκειται περισσότερο σε σφάλματα είναι ο $E_{XC}[\rho_0]$, ο οποίος εμπεριέχει το ακριβές αλλά άγνωστο συναρτησιακό, παρόλα αυτά το σφάλμα αυτό είναι σχετικά μικρό.

Οι Εξισώσεις Kohn-Sham

Τις KS εξισώσεις μπορούμε να τις αποκτήσουμε εφαρμόζοντας το θεώρημα μεταβολών στην DFT όπου μας το έχει διασφαλίσει το δεύτερου Hohenberg-Kohn θεωρήματος. Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αναφορικού συστήματος, η οποία είναι ίδια με το αληθινό σύστημα μας δίνεται από την εξίσωση:

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (21)$$

όπου ψ_i^{KS} είναι το KS χωρικό τροχιακό. Αντικαθιστώντας την παραπάνω έκφραση τροχιακών στην εξίσωση ενέργειας (20) και μεταβάλλοντας το E_0 σε σχέση με το ψ_i^{KS} εξαναγκάζοντας το να παραμείνει όρθοκανονικό, οδηγούμαστε στις KS εξισώσεις:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{nuclei} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + u_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (22)$$

όπου ε_i^{KS} είναι τα KS ενεργειακά επίπεδα και $u_{XC}(1)$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης ορίζεται ως η παράγωγος του συναρτησιακού $E_{XC}[\rho(r)]$ ως προς το $\rho(r)$:

$$u_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (23)$$

Οι KS εξισώσεις μπορούν να γραφτούν ως:

$$\hat{h}^{KS}(1)\psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1) \quad (24)$$

Ο KS τελεστής \hat{h}^{KS} ορίζεται από την εξίσωση (22).

Οι KS εξισώσεις είναι ακριβείς, δηλαδή εάν γνωρίζουμε την συνάρτηση πυκνότητας $\rho_0(r)$ και το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{XC}[\rho_0]$ η KS εξίσωση θα μας δώσει την ακριβή ενέργεια σε αντίθεση με τις HF εξισώσεις όπου την ηλεκτρονιακή συσχέτιση δεν την διαχειρίζονται σωστά με αποτέλεσμα ποτέ να μην μπορούν να δώσουν την πραγματική ενέργεια χωρίς την χρήση διορθωτικών μεθόδων για τον

υπολογισμό της ηλεκτρονιακής συσχέτισης όπως η θεωρία διαταραχών ή αλληλεπίδραση διαμορφώσεων.

Local density approximation

Η *local density approximation* (LDA) είναι η πιο απλή προσέγγιση του συναρτησιακού $E_{XC}[\rho_0]$ και εφαρμόζεται σε ένα ομογενοποιημένο ηλεκτρονιακό αέριο, δηλαδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με την θέση. Για την LDA το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης E_{XC}^{LDA} και την συναρτησιακή παράγωγο του v_{XC}^{LDA} μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια. Μια ειδική περίπτωση της LDA είναι η μέθοδος Xα του Slater που αναπτύχθηκε πριν της προσέγγισης KS, στην οποία το κομμάτι της συσχέτισης από το συναρτησιακό $E_{XC}[\rho_0]$ αγνοείται και μόνο τον συναρτησιακό της ανταλλαγής χρησιμοποιείται

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right) \alpha \int [\rho(r)]^{-4/3} dr \quad (25)$$

Η παράμετρος α είναι εμπειρικός και παίρνει τιμές από 1 έως $\frac{2}{3}$ δίνοντας λογικά αποτελέσματα όταν το σύστημα αποτελείται από άτομα.

Local spin density approximation (LSDA)

Η προσέγγιση LSDA είναι όπως η LDA με την διαφορά ότι τα ηλεκτρόνια με α και β spin ορίζονται σε διαφορετικά χωρικά KS τροχιακά (Ψ_a^{KS} και Ψ_b^{KS}), και σε διαφορετικές συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ρ^α και ρ^β). Το πλεονέκτημα της LSDA σε σχέση με την LDA είναι πως μπορεί να διαχειριστεί συστήματα με ένα η περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως ρίζες και συστήματα τα οποία είναι μακριά από την γεωμετρία ισορροπίας που αποκτούν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Συστήματα τα οποία όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα οι δύο προσεγγίσεις είναι ισότιμες.

Αντίστοιχα στην LSDA όπως και στην LDA μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια το συναρτησιακό E_{XC}^{LSDA} και η παράγωγος του v_{XC}^{LSDA} . Οι γεωμετρίες, οι δονήσεις και οι ιδιότητες από την κατανομή ηλεκτρονίων που παίρνουμε από την LSDA τείνουν να δίνουν καλά αποτελέσματα αλλά όπως και στην HF δίνουν φτωχά αποτελέσματα στις ενέργειες διάσπασης.

Gradient-corrected συναρτησιακά

Το μοντέλο του ομογενοποιημένου ηλεκτρονιακού αερίου έχει σοβαρές αδυναμίες αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε ένα άτομο ή μόριο διαφέρει σημαντικά από σημείο σε σημείο. Οι περισσότεροι DFT υπολογισμοί στην σημερινή εποχή χρησιμοποιούν συναρτησιακά ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης που κάνουν χρήση την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και την κλίση της (πρώτη παράγωγος), αυτά τα συναρτησιακά ονομάζονται *gradient-corrected* ή *generalized-gradient approximation (GGA)* ή *nonlocal* συναρτησιακά ως αντίθεση με τα local LDA και LSDA συναρτησιακά. Τα συναρτησιακά ανταλλαγής-συσχέτισης είναι το άθροισμα των συναρτησιακών της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης $E_{XC} = E_X + E_C$, ο όρος E_X είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον E_C έτσι παρατηρούμε σημαντικές βελτιώσεις στους υπολογισμούς μας όταν εφαρμόζονται οι διορθώσεις κλίσης στο συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής. Παραδείγματα GGA συναρτησιακών της ενέργειας ανταλλαγής είναι η Becke 86 και η Gill 1996 (G96), ενώ για την ενέργεια συσχέτισης είναι η Lee-Yang-Parr (LYP) και η Perdew 1986 (P86). Όλα αυτά τα συναρτησιακά συνήθως χρησιμοποιούνται με βάσεις συναρτήσεων τύπου Gaussian (συναρτήσεις με $\exp(-r^2)$) για την παρουσίαση των KS τροχιακών.

Υβριδικά συναρτησιακά

Τα υβριδικά συναρτησιακά χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την DFT ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης με έναν όρο που υπολογίζεται από την HF θεωρία. Από την HF θεωρία η ηλεκτρονιακή ενέργεια εκφράζεται ως:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (26)$$

Από αυτή την εξίσωση αν αφαιρεθεί η βασική ενέργεια που οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων και στην έλξη ηλεκτρονίων-πυρήνων και αφαιρεθεί η ενέργεια δυναμικού coulomb, στην εξ. (26) μένει ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής:

$$E_X = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (K_{ij}) \quad (27)$$

Η εξ. (27) μπορεί να εκφραστεί με βάση των KS τροχιακών που είναι παρόμοια με της HF:

$$E_X^{HF} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \Psi_i^{KS}(1) \Psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_i^{KS}(2) \Psi_j^{KS}(1) \rangle \quad (28)$$

Το πιο γνωστό υβριδικό συναρτησιακό είναι βασισμένο στο συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης από τον Becke το 1993 και τροποποιήθηκε από τον Stevens *et al.* το 1994 παρουσιάζοντας το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης LYP 1988, αυτό το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης ονομάστηκε Becke3LYP ή αλλιώς συναρτησιακό B3LYP και έχει την παρακάτω μορφή:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0 - \alpha_X) E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_X E_X^{B88} + (1 - \alpha_C) E_C^{VWN} + \alpha_C E_C^{LYP} \quad (29)$$

Όπου ο όρος E_X^{LSDA} είναι μια ακριβής DFT LSDA non-gradient-corrected ανταλλαγής συναρτησιακό, E_X^{HF} είναι το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής βασισμένο στην HF με KS τροχιακά, E_X^{B88} είναι Becke 88 συναρτησιακό για την ενέργεια ανταλλαγής,

E_C^{VWN} είναι η συνάρτηση Vosko, Wilk, Nusair η οποία απαρτίζεται από συναρτησιακά ακριβείας για ομοιογενές 'αέριο' ηλεκτρονίων από την LDA και LSDA, και τέλος E_C^{LYP} είναι το LYP συναρτησιακό για την ενέργεια συσχέτισης. Οι παράμετροι $\alpha_0, \alpha_X, \alpha_C$ ρυθμίζονται έτσι ώστε η υπολογιζόμενη ενέργεια να ταιριάζει όσο το δυνατόν καλύτερα με τις μοριακές ενέργειες ατομοποίησης.

2.5 Μέθοδοι μείωσης του υπολογιστικού χρόνου

2.5.1 Προσέγγιση Resolution of the Identity (RI)

Η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT) στη σημερινή της μορφή έχει δώσει ικανοποιητικές λύσεις σε προβλήματα με μοριακά συστήματα μεγάλου μεγέθους. Οι μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης είναι εξαιρετικά απαιτητικές σε υπολογιστική ισχύ για μεγάλα μοριακά συστήματα, το πρόβλημα αυτό το έλυσε η DFT μέθοδος. Το ερώτημα που τίθεται είναι πως μπορούμε να βελτιώσουμε τον υπολογιστικό χρόνο της DFT μέθοδο χωρίς να θυσιάσει η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Την απάντηση κατάφερε να δώσει η προσέγγιση Resolution of the Identity (RI)¹².

Σε έναν DFT υπολογισμό ένα μεγάλο μέρος της υπολογιστικής ισχύς και χρόνου καταναλώνεται για τον υπολογισμό των Coulomb ολοκληρωμάτων που έχουν την μορφή :

$$J = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) \quad (30)$$

Τα ολοκληρώματα αυτά είναι τεσσάρων κέντρων και η λύση τους αυξάνεται γεωμετρικά με παράγοντα N^4 σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Αντίθετα ο υπολογισμός του όρου ανταλλαγής συσχέτισης :

$$E_{XC} = \int f(p, \nabla_p, \dots) d\tau \quad (31)$$

αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Το πρόβλημα με τον υπολογισμό των Coulomb ολοκληρωμάτων μπορεί να αντιμετωπιστεί με την βοήθεια κάποιων βοηθητικών συναρτήσεων βάσεων που μπορούμε να αναπτύξουμε τον όρο της πυκνότητας ως εξής:

$$\rho(r) \approx \bar{\rho}(r) = \sum_a c_a \cdot a(r) \quad (32)$$

όπου $a(r)$ ή $\beta(r)$ οι βοηθητικές συναρτήσεις βάσης.

Η αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών με όρους των συναρτήσεων βάσης ν και μ μας δίνει τον τύπο για την πυκνότητα:

$$\rho(r) = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \nu(r) \mu(r) \quad (33)$$

Ο τύπος της πυκνότητας φορτίου είναι:

$$(\rho|\sigma) = \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \sigma(r_2) d\tau \quad (34)$$

Οι συντελεστές c_a από την σχέση (32) καθορίζονται από την συνθήκη:

$$(\rho - \bar{\rho}|\rho - \bar{\rho}) = \min \quad (35)$$

η οποία οδηγεί στο γραμμικό σύστημα των εξισώσεων:

$$\sum_{\beta} (\alpha|\beta) c_{\beta} = \gamma_{\alpha} \quad (36)$$

όπου

$$\gamma_{\alpha} = \sum_{\nu\mu} (\alpha|\nu\mu) D_{\nu\mu} \quad (37)$$

Η συνθήκη (35) είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την αντικατάσταση:

$$(\nu\mu|\kappa\lambda) \approx \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu|\alpha) (\alpha|\beta)^{-1} (\beta|\kappa\lambda) \quad (38)$$

όπου $(\alpha|\beta)^{-1}$ υποδηλώνει την μητροστοιχεία του αντίστροφου πίνακα. Η διαδικασία αυτή μοιάζει με την επίλυση της ταυτότητας και για αυτό τον λόγο η μέθοδος αυτή πείρε την ονομασία Resolution of the Identity (RI).

Από τις εξισώσεις (36) και (38) η ενέργεια Coulomb γίνεται:

$$J = \frac{1}{2}(\rho|\rho) \geq \bar{J} = \frac{1}{2}(\bar{\rho}|\bar{\rho}) = \frac{1}{2}(\rho|\bar{\rho}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \quad (39)$$

η αναπαράσταση μήτρας του τελεστή Coulomb γίνεται:

$$J_{\nu\mu} \approx \bar{J}_{\nu\mu} = \sum_{\alpha} (\nu\mu|\alpha) c_{\alpha} \quad (40)$$

Η εξίσωση (38) έχει λύση εάν το βοηθητικό σετ βάσης είναι γραμμικά ανεξάρτητο όπου η μήτρα $(\alpha|\beta)$ θα είναι αυστηρώς θετική. Καλή ακρίβεια μπορεί να επιτευχθεί εάν το βοηθητικό σετ βάσης είναι αρκετά ευπροσάρμοστο και πλησιάζει την τελειότητα.

Σε αυτό το σημείο προκύπτουν τα εξής προβλήματα:

- για να επιτευχθεί σταθερή αριθμητική επίλυση της (36) πρέπει να είναι δυνατόν να οριστεί ένα επαρκώς ακριβές βοηθητικό σύνολο βάσης.
- η διάσταση N_j του βοηθητικού συνόλου βάσης πρέπει να μείνει σε μικρά νούμερα έτσι ώστε οι υπολογισμοί να είναι εφικτοί αφού πρέπει το $(\alpha|\beta)$ να κρατηθεί στη μνήμη.

Η ερευνητική ομάδα του Dr. Reinhart Ahlrichs κατάφερε να κατασκευάσει βελτιστοποιημένες βοηθητικών συνόλων βάσεις ¹³ επιτρέποντας την επίτευξη κέρδους υπολογιστικού χρόνου χωρίς να θυσιάσει η ακρίβεια των υπολογισμών σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους υπολογισμού των ολοκληρωμάτων 4 κέντρων. Η βάση SVP αναφέρεται ότι δίνει πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η βάση SVP μοιάζει πολύ με την 6-31G* που χρησιμοποιείται στο πρόγραμμα υπολογιστικής χημείας GAUSSIAN ¹⁴. Η SVP αναφέρεται ότι υπολογίζει ενέργειες με ακρίβεια της τάξης των 0.1 mH ή 0.26 kJ/mol για τα άτομα. Τα μήκη δεσμών υπολογίζονται με ακρίβεια 0.1 pm, όπως επίσης τις γωνίες δεσμών με ακρίβεια 0.1° και τη διπολική ροπή με ακρίβεια 0.01 Debye.

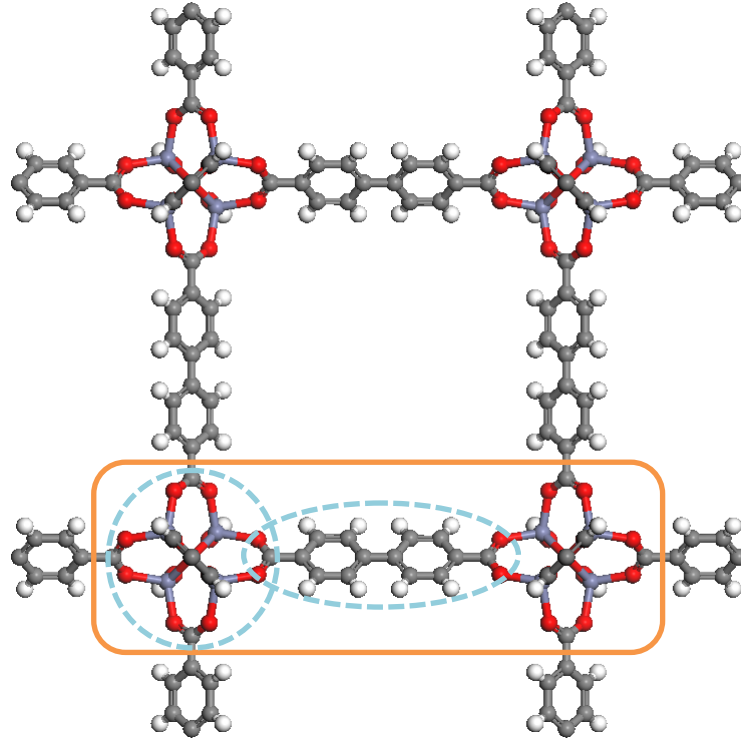
2.5.2 Προσέγγιση των Συσσωματωμάτων (Cluster Approximation)

Τα μοριακά συστήματα που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη έχουν συνήθως μεγάλο αριθμό ατόμων καθιστώντας την υπολογιστική μελέτη τους από πρώτες αρχές εξαιρετικά δαπανηρή αν όχι ανέφικτη. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σε αυτού του είδους υπολογισμών, όπως και στην παρούσα εργασία.

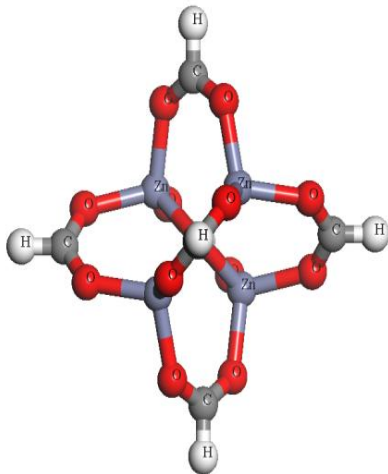
Με την προσέγγιση αυτή επιλέγουμε ένα κομμάτι από το υλικό, στο οποίο μας ενδιαφέρει για να εξετάσουμε τις ιδιότητες του. Κατά τον τεμαχισμό του υλικού προκύπτουν κάποιοι ακόρεστοι δεσμοί οι οποίοι τερματίζονται με κατάλληλα άτομα (συνήθως υδρογόνο) ή και με κατάλληλα μόρια. Η προσέγγιση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην μελέτη της αλληλεπίδρασης μορίων με διαφόρων τύπων νανοσωλήνων. Κατά αντίστοιχο τρόπο η προσέγγιση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά τύπου MOF, διαχωρίζοντας το υλικό στην οργανική πρωτοταγή δομική του μονάδα και στην ανόργανη δευτεροταγή δομική του μονάδα, δημιουργώντας δύο μικρότερα μοριακά μοντέλα για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους που μας ενδιαφέρουν.

Με την τεχνική αυτή μειώνουμε τον υπολογιστικό χρόνο αφού δεν χρειάζεται να μελετήσουμε το υλικό που απαρτίζεται από εκατοντάδες άτομα, αλλά περιοριζόμαστε σε μοριακά συστήματα που είναι μόλις μερικών δεκάδων ατόμων. Η παρούσα διαδικασία μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε ακριβείς υπολογιστικές μεθόδους από πρώτες αρχές με μεγάλες βάσεις συναρτήσεων.

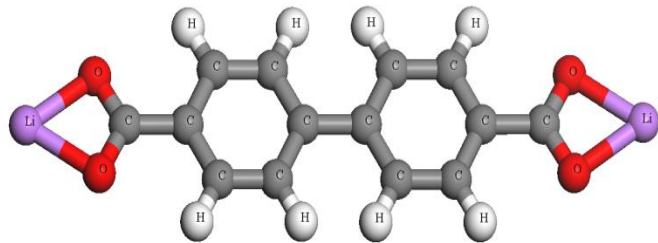
Παρακάτω ακολουθεί ένα παράδειγμα προσέγγισης των συσσωματωμάτων που εφαρμόζεται στο IRMOF-10



Εικόνα 2.3 Κυψελίδα του τρισδιάστατου υλικού IRMOF-10 και οι επιλεγμένες δομικές μονάδες που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη και επρόκειτο να εφαρμοστεί η προσέγγιση των συσσωματωμάτων.



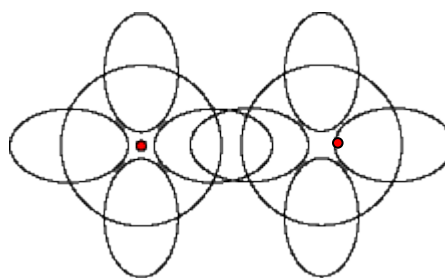
Εικόνα 2.4 Μοντέλο δευτεροταγούς ανόργανης δομικής μονάδας προερχόμενης από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, με τερματισμένους τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα υδρογόνων.



Εικόνα 2.5 Μοντέλο πρωτοταγούς οργανικής δομικής μονάδας προερχόμενης από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, με τερματισμένους τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα λιθίου.

2.6 Διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσεων (BSSE)

Όταν στα μοριακά συστήματα που μελετάμε με πρώτες αρχές υπάρχουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποιοι παράμετροι. Για την σωστή περιγραφή τέτοιων αλληλεπιδράσεων στους υπολογισμούς μας, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μεγάλα σύνολα συναρτήσεων βάσεων που να εμπεριέχουν συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions), όπως επίσης οι υπολογισμοί θα πρέπει να περιλαμβάνουν φαινόμενα ηλεκτρονιακής συσχέτισης. Ένα πρόβλημα που προκύπτει στους υπολογισμούς τέτοιων συστημάτων είναι η μη ισορροπημένη περιγραφή του μοριακού συστήματος αλλά και των μονομερών μορίων που το αποτελούν. Το πρόβλημα αυτό προέρχεται από το γεγονός ότι τα σύνολα βάσεων συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται έχουν πεπερασμένο αριθμό συναρτήσεων, έτσι καθώς τα άτομα των μονομερών πλησιάζουν το ένα το άλλο και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, οι συναρτήσεις βάσης τους αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα τα μονομερή να ‘δανείζονται’ συναρτήσεις από τα πλησιέστερα άτομα που τα περιβάλλει αυξάνοντας αποτελεσματικά το σετ βάσεων τους, ως αποτέλεσμα οι υπολογισμοί και οι παραγόμενες ιδιότητες όπως η ενέργεια να βελτιώνονται. Το σφάλμα αυτό ονομάζεται basis set superposition error (BSSE).



Εικόνα 2.6. αλληλοεπικάλυψη συναρτήσεων βάσης μεταξύ δυο ατόμων

Επειδή ο υπολογισμός της ενέργειας του μοριακού συστήματος είναι βελτιωμένος λόγω της αύξησης των συναρτήσεων βάσεων που το περιγράφει σε αντίθεση με τις υπολογιζόμενες ενέργειες των μονομερών του, η υπολογιζόμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης που ορίζεται από την διαφορά ενέργειας του σύνθετου συστήματος από τα απομονωμένα μονομερή του θα είναι υπερεκτιμημένη :

$$\Delta E_{bind} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (41)$$

όπου E_{AB} η ενέργεια του διμερούς συστήματος και E_A , E_B οι ενέργειες των απομονωμένων μονομερών αντίστοιχα.

Η προφανής λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από το BSSE είναι να χρησιμοποιηθούν ολοκληρωμένες βάσεις συναρτήσεων με άπειρο αριθμό συναρτήσεων, η οποία λύση είναι τεχνικώς αδύνατον. Δύο μέθοδοι έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση του σφάλματος που προκύπτει λόγω του BSSE, ή πρώτη προσέγγιση είναι η Chemical Hamiltonian Approach (CHA)^{15,16,17}, αυτή η προσέγγιση αποτρέπει εξαρχής την ανάμιξη των συναρτήσεων βάσης μεταξύ των μονομερών αντικαθιστώντας τους συμβατικούς χαμιλτονιανούς συντελεστές με όρους που περιέχουν προβολές. Η δεύτερη μέθοδος που είναι και η πιο δημοφιλής είναι η counterpoise correction (CP)¹⁸, που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi¹⁹, σύμφωνα με τη μέθοδο CP η διορθωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^B(B) \quad (42)$$

όπου $E_{AB}^{AB}(AB)$ η ενέργεια του διμερούς, $E_A^A(A)$ και $E_B^B(B)$ οι ενέργειες των μονομερών στην γεωμετρία που θα είχαν αν ήταν απομονωμένα, $E_{AB}^A(A)$ και $E_{AB}^B(B)$ οι ενέργειες των μονομερών στην γεωμετρία που έχουν όταν βρίσκονται στο διμερές και τέλος $E_{AB}^{AB}(A)$ και $E_{AB}^{AB}(B)$ οι ενέργειες των μονομερών στην γεωμετρία που έχουν όταν βρίσκονται στο διμερές με επιπλέον συναρτήσεις βάσεων του απόντος μονομερούς.

Πρέπει εδώ να επισημάνουμε ότι στην περίπτωση που τα μονομερή δεν παρουσιάζουν παραμόρφωση κατά τον σχηματισμό του διμερούς ($E_{AB}^A(A) = E_A^A(A)$ και $E_{AB}^B(B) = E_B^B(B)$), τότε η σχέση (42) γίνεται $\Delta E_{bind}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)$.

Την σχέση (42) μπορούμε να την ξαναγράψουμε σε πιο βολική μορφή ως:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] + [E_{AB}^A(A) - E_A^A(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)] \quad (43)$$

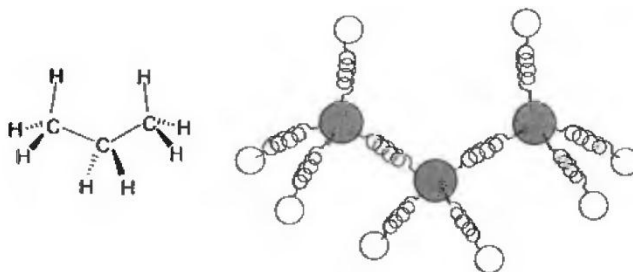
ή αλλιώς

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{int}^{CP}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (44)$$

όπου $E_{def}^A(A)$ και $E_{def}^B(B)$ η ενέργεια παραμόρφωσης των μονομερών από την γεωμετρία ισορροπίας στην γεωμετρία που αποκτούν όταν βρίσκονται στο διμερές.

2.7 Μέθοδος Μοριακής Μηχανικής

Ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στην υπολογιστική χημεία είναι η μέθοδος της μοριακής μηχανικής. Μεγάλα συστήματα όπως είναι τα βιομόρια, είναι δύσκολο έως και αδύνατον να μελετηθούν υπολογιστικά ακόμα και με ημιμπειρικές μεθόδους. Η μοριακή μηχανική μας επιτρέπει να μελετήσουμε τέτοια μεγάλα συστήματα αποτελεσματικά χωρίς την χρήση κβαντομηχανικής. Η μοριακή μηχανική είναι ένα μαθηματικό μοντέλο που θεωρεί τα άτομα ενός μορίου ως σφαίρες και τους δεσμούς ως ελατήρια Εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7 Τα μόρια στην μοριακή μηχανική είναι ένα σύνολο από σφαίρες (άτομα) ενωμένα μεταξύ τους από ελατήρια (δεσμοί)

Στην μοριακή μηχανική η ενέργεια του μορίου εκφράζεται ως ένα άθροισμα απλών κλασσικών εξισώσεων. Η μαθηματική έκφραση της ενέργειας και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της, αποτελούν ένα δυναμικό πεδίο (forcefield). Αυτές οι εξισώσεις περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων, αυτές μπορούμε να τις χωρίσουμε σε δύο κατηγορίες, τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

$$E = E_{covalent} + E_{noncovalent} \quad (45)$$

Η ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι το άθροισμα των εκτάσεων δεσμών και των κάμψεων γωνιών και δίεδρων:

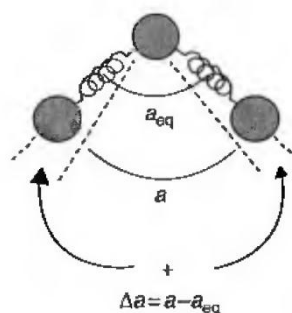
$$E_{covalent} = \sum_{bonds} E_{stretch} + \sum_{angles} E_{bend} + \sum_{dihedral} E_{torsion} \quad (46)$$

Ο όρος $E_{stretch}$ είναι η διαφορά δυναμικής ενέργειας ενός ελατηρίου καθώς εκτείνεται από την απόσταση ισορροπίας

$$E_{stretch} = k_{stretch}(l - l_{eq})^2 \quad (47)$$

όπου $k_{stretch}$ είναι η σταθερά αναλογίας του ελατηρίου, όσο μεγαλύτερη αυτή η σταθερά τόσο ‘σκληρότερος’ είναι ο δεσμός/ελατήριο, l είναι το μήκος του δεσμού κατά την έκταση και l_{eq} το μήκος του δεσμού στην κατάσταση ισορροπίας.

Ο όρος E_{bend} είναι η διαφορά ενέργειας καθώς μεταβάλλεται η γωνία κάμψης μιας τριατομικής μονάδας A-B-C Εικόνα 2.8, η έκφραση της ενέργειας κάμψης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση που είναι



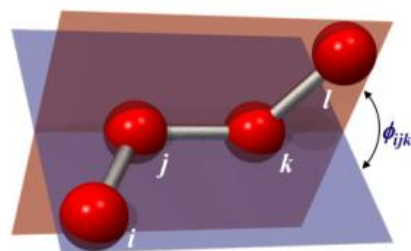
ανάλογη της εξίσωσης (47):

Εικόνα 2.8 Η διαφορά στην γωνία δεσμού οδηγεί σε διαφορά της ενέργειας του μορίου.

$$E_{bend} = k_{bend}(a - a_{eq})^2 \quad (48)$$

όπου k_{bend} είναι η σταθερά αναλογίας της κάμψης, a η γωνία κατά την στρέβλωση και a_{eq} η γωνία στην κατάσταση ισορροπίας.

Ο όρος $E_{torsion}$ είναι η δυναμική ενέργεια καθώς μεταβάλλεται η δίεδρη γωνία ή αλλιώς γωνία περιστροφής (η γωνία μεταξύ δύο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα Εικόνα 2.9), η δυναμική ενέργεια περιστροφής δίνεται από ένα συνδυασμό από εξισώσεις της μορφής ημίτονων ή συνημίτονων:



Εικόνα 2.9 Διεδρη γωνία μεταξύ δυο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα

$$E_{torsion} = k_0 + \sum_{r=1}^n k_r [1 + \cos r\theta] \quad (49)$$

Η ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι το άθροισμα αλληλεπιδράσεων van der Waals, ηλεκτροστατικών και αλληλεπιδράσεις λόγω σύζευξης δύο δεσμικών αλληλεπιδράσεων

$$E_{noncovalent} = E_{vdW} + E_{coulomb} + E_{conjunction} \quad (50)$$

Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals είναι ασθενείς δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων λόγω κβαντικών φαινομένων και διαφέρουν από τις ομοιοπολικές και ιοντικές δυνάμεις. Τις δυνάμεις van der Waals τις χωρίζουμε σε τρία είδη:

- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου (αλληλεπίδραση Keesom), ηλεκτροστατικές ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων που εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή.
- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου εξ' επαγωγής (δυνάμεις Debye), το ηλεκτρικό πεδίο του μορίου που έχει μόνιμη διπολική ροπή πολώνει το ουδέτερο μόριο.
- Δυνάμεις διασποράς (δυνάμεις London), ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων λόγω εμφάνισης στιγμιαίας διπολικής ροπής.

Η πιο απλή συνάρτηση που χρησιμοποιείται στα δυναμικά πεδία για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας είναι το δυναμικό Lennard-Jones:

$$U(r_{AB}) = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad (51)$$

όπου ε_{AB} είναι το ελάχιστο στο πηγάδι δυναμικού, $\sigma_{AB} = 2^{-1/6} r_{min,AB}$ όπου r_{min} είναι το άθροισμα των van der Waals ακτινών των ατόμων και r_{AB} η απόσταση των ατόμων μεταξύ τους.

Η δυναμική ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων δίνεται από την σχέση Coulomb:

$$U_{AB} = \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (52)$$

Την ενέργεια αλληλεπίδρασης σύζευξης δύο δεσμικών αλληλεπιδράσεων εκφράζεται από το άθροισμα όρων που περιγράφουν τη σύζευξη μεταξύ επιμήκυνσης δεσμού και κάμψης γωνίας, επιμήκυνσης δεσμού και διεδρης γωνίας και συσχέτιση μεταξύ κάμψεων γωνίας:

$$E_{conjunction} = E_{bond-angle} + E_{bond-torsion} + E_{angle-angle} \quad (53)$$

όπου

$$E_{bond-angle} = K_{b\theta} [(l - l_0) + (l' - l'_0)](\theta - \theta_0) \quad (54)$$

$$E_{bond-torsion} = \left(\frac{K_{b\omega}}{2}\right) (l - l_0)(1 + \cos 3\omega) \quad (55)$$

$$E_{angle-angle} = K_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (56)$$

Παρακάτω παραθέτεται ένας συνοπτικός πίνακας με όρους που χρησιμοποιούνται συχνά στα δυναμικά πεδία της μοριακής μηχανικής

Πίνακας 2.1 Συχνά χρησιμοποιούμενοι όροι για περιγραφή δυναμικών

| Όνομα | Χρήση | Όρος ενέργειας |
|---------------------|---------------|--|
| Harmonic | Bond stretch | $k(l - l_0)^2$ |
| Harmonic | Angle bend | $k(\theta - \theta_0)^2$ |
| Cosine | Torsion | $k[1 + \cos(n\theta)]$ |
| Leonard-Jones 6-12 | van der Waals | $4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^6$ |
| Leonard-Jones 10-12 | van der Waals | $4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$ |
| Coulomb | Electrostatic | $\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ |
| Taylor | Stretch-bend | $k(\theta - \theta_0)[(l_1 - l_2)(l_2 - l_{2_0})]$ |
| Morse | Bond stretch | $D_e [1 - e^{-a(l-l_0)}]^2$ |

l – μήκος δεσμού

θ – γωνία δεσμού

k, a, A, B – σταθερές για μια συγκεκριμένη υβριδική κατάσταση ενός στοιχείου

n – ένας ακέραιος αριθμός

r – μη δεσμική απόσταση

q – φορτίο

D_e – ενέργεια διάσπαση

2.8 Μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Η μελέτη των ιδιοτήτων μοριακών συστημάτων που απαρτίζονται από χιλιάδες άτομα είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί με μεθόδους από πρώτες αρχές. Μια μέθοδος που μας επιτρέπει να μελετάμε τέτοια συστήματα είναι των μοριακών προσομοιώσεων. Τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιούν δεδομένα που έχουν εξαχθεί από υπολογισμούς από πρώτες αρχές σε μεμονωμένα μέρη των μοριακών συστημάτων που μας ενδιαφέρει και εξάγοντας από αυτές μακροσκοπικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη προσροφητικών ιδιοτήτων απλών αερίων σε υπαρκτά και θεωρητικά υλικά. Για τον λόγο αυτό, αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση των προσροφητικών ικανοτήτων σκελετικών πορωδών υλικών και πως αυτές επηρεάζονται από φυσικοχημικά και δομικά τους χαρακτηριστικά, όπως της ειδικής επιφάνειας, τον όγκο, το μέγεθος και του σχήματος των πόρων της δομής. Η καλή κατανόηση για τον

ρόλο που συντελεί το καθένα χαρακτηριστικό της δομής στην προσροφητική ικανότητα αερίων μας επιτρέπει να πάρουμε συμπεράσματα για την τελειότητα ήδη συντεθημένων και προτεινόμενων υλικών, όπως επίσης και την επιλογή της καταλληλότερης στρατηγικής για την βελτίωση των προσροφητικών ικανοτήτων των υλικών αυτών. Η κύρια μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων για την μελέτη προσρόφησης αερίων που χρησιμοποιείτε ευρέως είναι η Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), που αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo.

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo ²⁰ χρησιμοποιούν ένα στατιστικό σύνολο κατά το οποίο το χημικό δυναμικό μ , ο όγκος του συστήματος V και η θερμοκρασία T παραμένουν σταθερά (στατιστικό σύνολο (μ, V, T)), επιτρέποντας το συνολικό αριθμό των σωματιδίων N να μεταβάλλεται. Η δυνατότητα του αριθμού N να μεταβάλλεται κάνει χρήσιμη τη μέθοδο στον προσδιορισμό των προσροφητικών ικανοτήτων ενός συγκεκριμένου αερίου σε ένα συγκεκριμένο μέσο, αρκεί να γνωρίζουμε το χημικό δυναμικό για την επιθυμητή θερμοκρασία T και την επιθυμητή πίεση P . Το χημικό δυναμικό μπορεί να προσδιοριστεί είτε απευθείας από την αντίστοιχη καταστατική εξίσωση ή από τη μέθοδο Widom ²¹. Για την ακρίβεια, με τους τρόπους αυτούς προσδιορίζεται το επιπρόσθετο χημικό δυναμικό (excess chemical potential) μ_{ex} , το οποίο είναι η διαφορά του πραγματικού χημικού δυναμικού που αντιστοιχεί σε ένα πραγματικό αέριο, μ_{real} , και αυτού που αντιστοιχεί σε ένα ιδανικό αέριο, μ_{ideal} , τα οποία συνδέονται με την εξίσωση:

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ex} \quad (57)$$

Οι δύο μέθοδοι που προαναφέρθηκαν μπορεί να δώσουν διαφορετικές τιμές του χημικού δυναμικού με αποτέλεσμα να προκύπτουν και διαφορετικές τιμές για το μέγεθος του αριθμού των σωματιδίων που προσροφούνται.

Κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων GCMC πραγματοποιούνται μια σειρά από δοκιμές με τα σωματίδια. Αυτές οι δοκιμές περιλαμβάνουν την δημιουργία και την καταστροφή σωματιδίων ή και την μετακίνηση τους και την περιστροφή τους. Λόγω της διαδικασίας δημιουργίας και καταστροφής είναι δυνατή η μεταβολή του αριθμού σωματιδίων στο σύστημα. Οι δύο διαδικασίες πραγματοποιούνται με την ίδια συχνότητα στο σύστημα.

Κατά το βήμα της δημιουργίας νέων σωματιδίων μέσα στο σύστημα, η θέση που θα εισαχθεί το σωματίδιο μέσα στον όγκο V του συστήματος επιλέγεται τυχαία και στην συνέχεια υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Η δυναμική ενέργεια που προκύπτει είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων του νέου σωματιδίου με τα προϋπάρχοντα σωματίδια του κουτιού προσομοίωσης, που στη περίπτωση μας είτε πρόκειται για άλλα μόρια αερίου είτε για τα άτομα που αποτελούν την επιφάνεια του πόρου του υλικού που εξετάζουμε. Αν η εισαγωγή του νέου ατόμου οδηγεί σε δυναμική ενέργεια μικρότερη από αυτή που είχε το σύστημα πριν την εισαγωγή, τότε η εισαγωγή του νέου σωματιδίου γίνεται αποδεκτή. Εάν η δυναμική ενέργεια δεν είναι μικρότερη, τότε υπολογίζεται η πιθανότητα να δεχτούμε αυτή την εισαγωγή από την εξίσωση:

$$P_{creation} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (58)$$

όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων πριν την εισαγωγή του νέου σωματιδίου, U_o και U_n είναι οι δυναμικές ενέργειες πριν και μετά την εισαγωγή του νέου σωματιδίου, και Z είναι η απόλυτη δραστηριότητα (absolute activity) που δίνεται από την εξίσωση:

$$Z = \Lambda^{-1} \exp \left(\frac{\mu}{k_b T} \right) \quad (59)$$

όπου Λ είναι το θερμικό μήκος κύματος De Broglie που δίνεται από την εξίσωση:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2}{k_b T \cdot m}} \quad (60)$$

Παρόμοια μεθοδολογία χρησιμοποιείται και κατά την καταστροφή ενός σωματιδίου από το κουτί. Μετά την τυχαία διαγραφή ενός σωματιδίου μέσα από το κουτί, υπολογίζεται η νέα δυναμική ενέργεια του νέου συστήματος και μετά υπολογίζεται η πιθανότητα αποδοχής της διαγραφής του σωματιδίου από την εξίσωση:

$$P_{destruction} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{K_b T} \right) \right] \quad (61)$$

Οι άλλοι δύο τύποι δοκιμών που πραγματοποιούνται είναι η μετακίνηση σωματιδίων μέσα στο κουτί προσομοίωσης και η περιστροφή τους, οι οποίες πραγματοποιούνται και διαχειρίζονται μέσω του αλγόριθμου Metropolis ²². Η μετακίνηση ενός σωματιδίου μέσα στο κουτί μπορεί να γίνει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, αρκεί η νέα θέση να βρίσκεται εντός μιας νοητής σφαίρας με κέντρο την παλιά θέση και να μην ξεπερνά σε μήκος μια μέγιστη τιμή που έχει οριστεί από το πρόγραμμα. Η επιλογή του σωματιδίου που θα μετατοπιστεί μέσα στο κουτί είναι τυχαία. Στην πράξη δεν γνωρίζουμε από πριν τη μέγιστη τιμή μετακίνησης και για αυτό κατά την διάρκεια της προσομοίωσης αυξομειώνουμε την τιμή αυτή με τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη πιθανότητα αποδοχής της μετακίνησης. Με τον τρόπο αυτό, οι μικρές μετατοπίσεις γίνονται ευκολότερα αποδεκτές ενώ οι μεγάλες είναι πιθανότερο να απορριφτούν. Συνήθως η μέγιστη τιμή μετατόπισης είναι τέτοια ώστε σχεδόν οι μισές δοκιμαστικές μετατοπίσεις να γίνονται αποδεκτές. Παρόμοια διαδικασία ακολουθείται και κατά την περιστροφή των σωματιδίων, όπου και πάλι η μέγιστη τιμή περιστροφής ρυθμίζεται με αντίστοιχο τρόπο. Μετά από κάθε μετατόπιση ή περιστροφή ενός σωματιδίου, υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια που προκύπτει από αυτή την μεταβολή στο σύστημα και η πιθανότητα αποδοχής αυτής της μεταβολής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$P_{displacement/rotation} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (62)$$

Οι πιθανότητες αποδοχής μιας από τις παραπάνω δοκιμές με τα σωματίδια πρέπει να είναι ίσες για να μην παραβιαστεί η ισορροπία του συστήματος. Ο αριθμός των δοκιμών που πραγματοποιούνται σε ένα σύστημα είναι της τάξης των μερικών εκατομμυρίων.

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα των προσομοιώσεων GCMC είναι η ακριβής περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Για την περιγραφή των ενεργειακών αυτών αλληλεπιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι δυναμικού συνοδευόμενοι από τις αντίστοιχες παραμέτρους για κάθε σωματίδιο διαφορετικού τύπου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση προσρόφησης ενός αερίου σε μια επιφάνεια θα πρέπει να υπολογιστούν τόσο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του αερίου που προσροφούνται όσο και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αερίου αυτού και των ατόμων της επιφάνειας προσρόφησης. Τα δυναμικά που περιγράφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν την περιγραφή van der Waals και Coulomb αλληλεπιδράσεων. Οι van der Waals αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από διάφορα δυναμικά, μεταξύ των οποίων το πιο δημοφιλές είναι το δυναμικό τύπου Lennard-Jones (L-J)²³. Το δυναμικό αυτό για την αλληλεπίδραση δύο ατόμων i και j έχει τη μορφή:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (63)$$

όπου ε_{ij} είναι το ελάχιστο της συνάρτησης του δυναμικού, σ_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων όταν η ενέργεια του δυναμικού είναι μηδέν και r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε πολύ κοντινή απόσταση που επικρατούν οι απωστικές δυνάμεις λόγω της άπωσης των ηλεκτρονιακών νεφών, ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση που επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις λόγω διασποράς. Οι παράμετροι

δυναμικού ϵ και σ των ατόμων ενός συστήματος μπορούν να ληφθούν είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από δυναμικά γενικής χρήσης (DREIDING²⁴, UFF²⁵, OPLS-AA²⁶ όπου περιέχουν παραμέτρους για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα) είτε από υπολογισμούς από πρώτες αρχές με προσαρμογή των δεδομένων αυτών στη εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό L-J. Στην περίπτωση που είναι διαθέσιμες μόνο τιμές των παραμέτρων σ και ϵ από δυναμικά γενικής χρήσης, τότε αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των ϵ_{ij} και σ_{ij} . Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι με τη χρήση των κανόνων των Lorentz και Berthelot, σύμφωνα με τον οποίο οι παράμετροι ϵ_{ij} και σ_{ij} για δύο ετεροάτομα i και j δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (64)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad (65)$$

Ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει με την χρήση παραμέτρων που προέρχονται από γενικού τύπου δυναμικά είναι η αδυναμία τους να περιγράψουν σωστά τις αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες στη δομή τους. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι αποτελούνται από άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 . Λόγω της καμπυλότητας που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες, η προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων ενός ατόμου υδρογόνου με ένα άτομο άνθρακα του νανοσωλήνα δεν περιγράφονται ικανοποιητικά με τις υπάρχουσες παραμέτρους δυναμικού. Έτσι απαιτείται η τροποποίηση τους για τη σωστή περιγραφή του συστήματος.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν και αυτές να έχουν σημαντικό ρόλο ανάλογα με το σύστημα. Αυτό εξαρτάται από το αν το σύστημα εμφανίζει διπολικές ή και μεγαλύτερες ηλεκτρικές ροπές που είτε υπάρχουν εξ αρχής είτε προκαλούνται σε ένα εύκολα πολώσιμο μόριο λόγω της ύπαρξης μερικών φορτίων στη

δομή. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ δύο ατόμων εκτιμώνται από το δυναμικό Coulomb:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r} \quad (66)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και q είναι τα αντίστοιχα μερικά φορτία των ατόμων. Αυτός ο τρόπος υπολογισμού των ηλεκτροστατικών δυνάμεων είναι πιο εύκολος υπολογιστικά, ενώ τα μερικά φορτία μπορούν να βρεθούν με την πραγματοποίηση υπολογισμών από πρώτες αρχές. Εναλλακτικά, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να προσδιοριστούν με την χρησιμοποίηση των ηλεκτρικών ρομών που προέρχονται από την ανάπτυξη σε σειρά ενός σημείου της μοριακής κατανομής φορτίου (one point multipole expansion).

Ένα άλλο σημαντικό θέμα για τις αλληλεπιδράσεις που προσομοιώνονται με GCMC μεταξύ προσροφούμενου σωματιδίου και προσροφητή είναι οι διορθώσεις στο διατομικό δυναμικό λόγω κβαντικών φαινομένων. Το θέμα αυτό έχει εξεταστεί από διάφορες πλευρές χωρίς να έχουν καταλήξει οριστικά για ποια συστήματα οι διορθώσεις αυτές είναι απαραίτητες. Φαίνεται όμως ότι είναι απαραίτητες όταν έχουμε χαμηλές θερμοκρασίες (77K) και όταν το περιβάλλον προσρόφησης είναι πολύ περιορισμένο σε χώρο. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για να ληφθούν υπόψη τα κβαντικά φαινόμενα στις προσομοιώσεις GCMC είναι με βάση το φορμαλισμό των Feynman και Hibbs (FH) ²⁷ και το αντίστοιχο δυναμικό που προκύπτει. Σύμφωνα με την προσέγγιση τους, ένα κβαντικό σωματίδιο μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα κυματοπακέτο γκαουσιανής μορφής με πλάτος $\frac{\hbar}{(12 \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{1/2}}$. Με τον τρόπο αυτόν, το διορθωμένο δυναμικό μπορεί να προκύψει παίρνοντας το μέσο όρο του κλασικού δυναμικού πάνω στη γκαουσιανή συνάρτηση. Η προέκταση της

γκαουσιανής συνάρτησης μέχρι δευτέρου βαθμού, τότε προκύπτει η συνάρτηση του δυναμικού FH:

$$U_{FH} = U_{cl} + \left(\frac{\hbar^2}{24 \cdot \mu \cdot k_B T} \right) \nabla^2 U_{cl} \quad (67)$$

όπου μ είναι η ανοιγμένη μάζα του ζεύγους των σωματιδίων που αλληλεπιδρούν και U_{cl} είναι το κλασικό δυναμικό που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων. Το δυναμικό αυτό είναι μια σειρά Taylor ως προς το \hbar^2 του αρχικού δυναμικού FH.

Τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για να πραγματοποιηθεί μια προσομοίωση ενός συστήματος με GCMC είναι η μοριακή δομή τόσο του προσροφούμενου σωματιδίου όσο και του υλικού στο οποίο προσροφάται και το δυναμικό που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Στην περίπτωση που έχουμε καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή, το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιείται μπορεί να προέλθει κατευθείαν από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για τη δομή. Η μοριακή δομή που μοντελοποιεί το πορώδες υλικό θεωρείται ως άκαμπτη (οι συντεταγμένες των ατόμων που την αποτελούν είναι αμετάβλητες) και δεν πραγματοποιείται κανένας υπολογισμός για ζεύγη ατόμων που σχηματίζουν την δομή του. Για την αποφυγή συνοριακών ή επιφανειακών φαινομένων και για να μπορούν οι υπολογισμοί να είναι έγκυροι σε μια εκτεταμένη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος, στις προσομοιώσεις τέτοιων υλικών χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες έτσι ώστε οι προσομοιώσεις να αντιστοιχούν σε προσομοιώσεις σε άπειρο κρυσταλλικό δίκτυο.

3 Αποτελέσματα

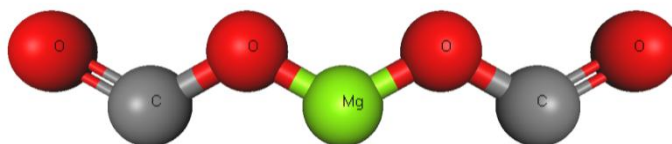
3.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά με άτομα μαγνησίου

Τα νανοπορώδη υλικά, όπως τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (MOFs)^{10, 28} έχουν προταθεί ως πιθανά υλικά για τη λύση του προβλήματος στην αποθήκευση υδρογόνου. Η σκελετική δομή αυτών των υλικών τους προσδίδει μεγάλη επιφάνεια όπου μπορεί να αλληλεπιδράσει το υδρογόνο και να οδηγήσει σε καλές αποθηκευτικές ικανότητες. Τα υλικά αυτά έχουν δείξει ότι έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά κάτω από ήπιες συνθήκες η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου δεν είναι ικανοποιητική. Η κύρια αιτία για την χαμηλή προσρόφηση υδρογόνου αποδίδεται στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις^{29, 30, 31} (~1 kcal/mol από υπολογισμούς από πρώτες αρχές) μεταξύ του υδρογόνου και των MOFs.

Το επόμενο βήμα για να πετύχουμε βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες στα υλικά αυτά είναι η εισαγωγή φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια των πόρων. Η στρατηγική αυτή έχει δοκιμαστεί στο παρελθόν με επιτυχία τόσο σε υλικά με βάση των άνθρακα όσο και σε υλικά τύπου MOF βελτιώνοντας τις αποθηκευτικές τους ικανότητες^{32, 33, 34, 35, 36, 37, 6}. Για την επίτευξη αυτής της βελτίωσης στα σκελετικά υλικά χρησιμοποιήθηκε κυρίως η εισαγωγή ατόμων λιθίου. Το υδρογόνο αλληλεπιδρά με τα άτομα του λιθίου μέσω επαγωγής δίπολου λόγω του φορτίου του λιθίου, με συνεισφορά από την αλληλεπίδραση του ίδιου φορτίου με την τετραπολικηροπή του υδρογόνου. Έτσι αναβαθμίζεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης του υδρογόνου στα 3 kcal/mol.³², οδηγώντας το υλικό σε αύξηση της αποθηκευτικής του ικανότητας.

Ωστόσο, θερμοδυναμικοί υπολογισμοί έχουν δείξει πως για να επιτευχθούν οι στόχοι σε θερμοκρασία δωματίου που έχουν τεθεί από το U.S. Department Of Energy (DOE)³⁸, η αλληλεπίδραση του υδρογόνου πρέπει να είναι μεταξύ 7 και 10 kcal/mol.²⁹. Έχοντας σαν στόχο το παραπάνω εύρος επιθυμητής ενέργειας αλληλεπίδρασης προσπαθούμε να χρησιμοποιήσουμε κατάλληλα φορτισμένα άτομα έτσι ώστε να πάρουμε τα αποτελέσματα που επιζητούμε. Από τις δικές μας έρευνες και ψάχνοντας στην βιβλιογραφία^{39, 40}, ένα πολύ καλό υποψήφιο κατιόν για τροποποίηση των υλικών τύπου MOF είναι η ενσωμάτωση κατιόντων Mg^{2+} . Έρευνες έχουν δείξει^{28, 29} πως τα κατιόντα Mg έχουν την ικανότητα να συγκρατούν πολλαπλά μόρια υδρογόνου και επειδή το ατομικό του βάρος είναι σχετικά μικρό δεν συνεισφέρει σημαντικά στην ολικό μοριακό βάρος της δομής.

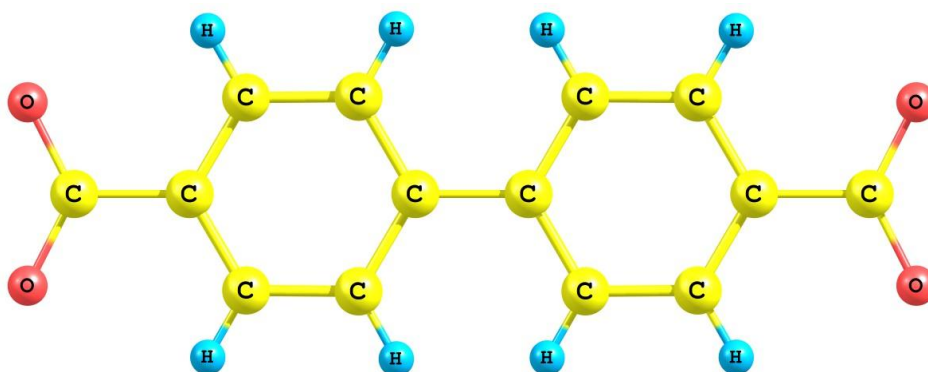
Η δυσκολία που αντιμετωπίζεται στην τροποποίηση των υλικών τύπου MOF με ιόντα Mg είναι ο τρόπος εισαγωγής των ιόντων στην δομή τους. Τα κατιόντα Mg^{2+} είναι δυνατόν να εισαχθούν μέσω του σχηματισμού μιας ανάλογης ομάδας του μυρμηκικού μαγνησίου (Εικόνα 3.1) στον οργανικό υποκαταστάτη του MOF. Μια πρόσφατη μελέτη, έδειξε πως το μυρμηκικό μαγνήσιο εμφανίζει υψηλές θερμοκρασίες προσρόφησης⁴¹. Εισάγοντας την ομάδα του μυρμηκικό μαγνήσιο παραμένει το φορτίο της δομής ουδέτερο και ταυτόχρονα μπορούν να αλληλεπιδράσουν πολλαπλά μόρια υδρογόνου με το Mg.



Εικόνα 3.1 Δομή μυρμηκικού μαγνησίου

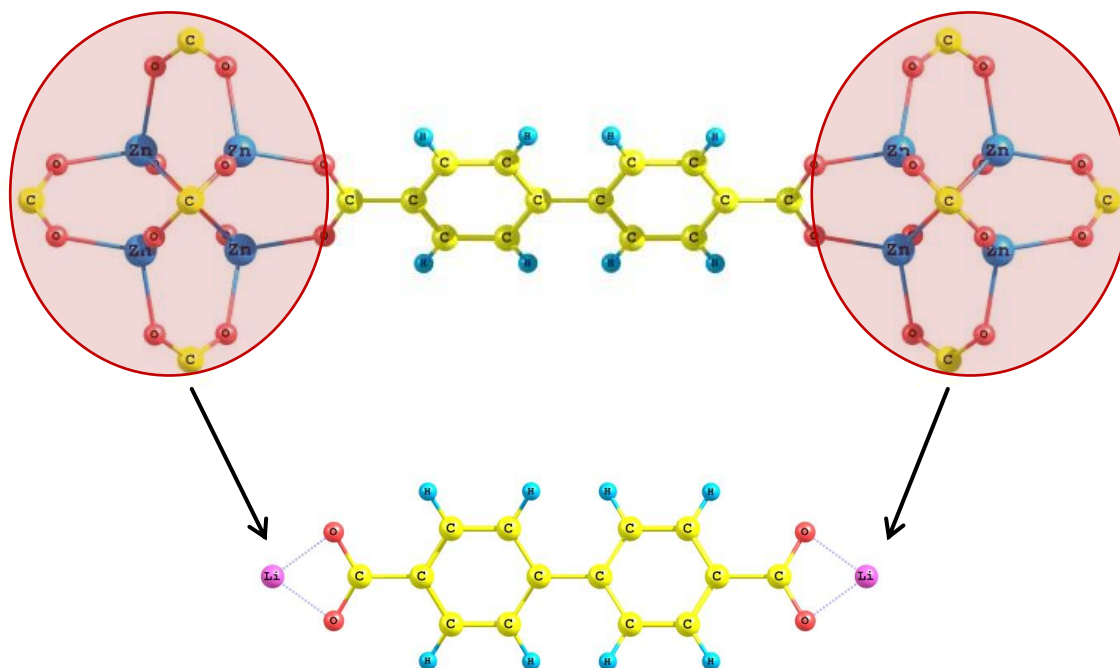
Για την πραγματοποίηση της στρατηγικής μας, επιλέξαμε το IRMOF-10⁴² διότι ο οργανικός του υποκαταστάτης (Εικόνα 3.2), είναι κατάλληλος για τη χημική

τροποποίηση που επιθυμούμε. Η παραπάνω στρατηγική μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά υλικά με σκελετική δομή (MOFs, COFs, ZIFs, etc). Προκειμένου να μελετηθεί το τροποποιημένο IRMOF-10 με Mg χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση συσσωματωμάτων (Κεφ. 2.5.2.). Ο οργανικός υποκαταστάτης που μας ενδιαφέρει διαχωρίστηκε από τη περιβάλλουσα δομή και στην συνέχεια τερματίστηκαν οι ακόρεστες καρβοξυλικές του ομάδες με ιόντα λιθίου για να έχουμε καλύτερη αναπαράσταση της πυκνότητας φορτίου από το μεταλλικό σύμπλεγμα Zn_4O που έχει αφαιρεθεί³⁵ (Εικόνα 3.3).



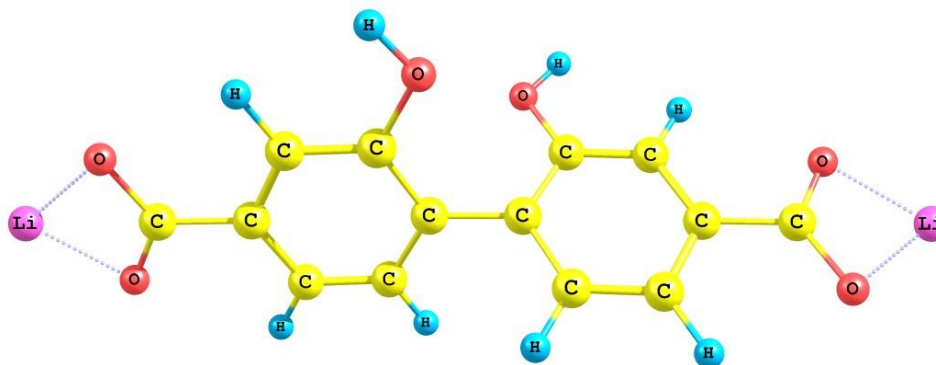
Εικόνα 3.2 Δικαρβοξυλικό διφαινύλιο, πρωτοταγής δομική μονάδα του IRMOF-10.

Αποτελέσματα - Αποθήκευση υδρογόνου σε τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά με άτομα μαγνησίου



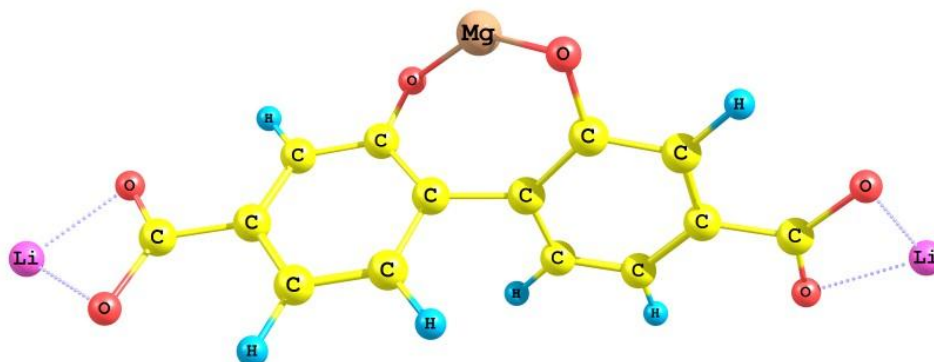
Εικόνα 3.3 Απομόνωση του οργανικού υποκαταστάτη με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματισμός των ακόρεστων δεσμών με ιόντα Li^+ .

Το πρώτο βήμα μιας εφικτής πειραματικής τροποποίησης είναι η αντικατάσταση των όρθο-υδρογόνων του διφαινυλίου με υδροξυλικές ομάδες. Η γεωμετρία της βελτιστοποιημένης δομής παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.



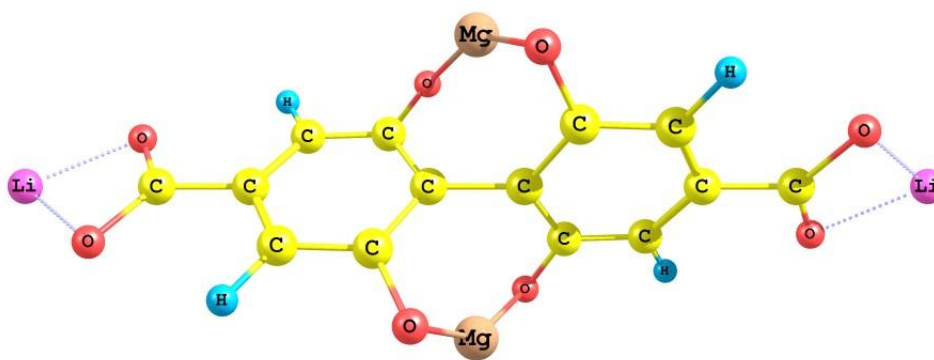
Εικόνα 3.4 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία όταν έχουν αντικατασταθεί τα όρθο πρωτόνια του διακαρβοξυλικού διφαινυλίου με δύο υδροξυλικά ανιόντα.

Το δεύτερο βήμα είναι η ανταλλαγή των δύο όξινων πρωτονίων των υδροξυλίων με ένα κατιόν Mg^{2+} (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του διακρβοξυλικό διφαινύλιο τροποποιημένο με ένα κατιόν μαγνησίου.

Στο τελευταίο βήμα μπορούν να επαναληφθούν τα δύο προαναφερόμενα βήματα στις δύο συμμετρικές όρθο θέσεις του διφαινυλίου που απομένουν και να μας δώσει το παράγωγο του οργανικού υποκαταστάτη με δύο ιόντα Mg έτσι ώστε να αποκτήσει θέσεις με ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το υδρογόνο. Η τελική δομή είναι σταθερή και παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του διακρβοξυλικό διφαινύλιο τροποποιημένο με δύο κατιόντα Mg.

Όλες οι μοριακές γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν με την θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT) (Κεφ. 2.4) και η προσέγγιση Resolution of the Identity (RI) ⁴³ (Κεφ. 2.5.1) χρησιμοποιήθηκε σε όλους τους

υπολογισμούς μας. Το συναρτησιακό ανταλλαγή-συσχέτισης που επιλέχθηκε είναι το PBE⁴⁴, το σύνολο συναρτήσεων βάσης και το αντίστοιχο εξωτερικό σύνολο βάσεων για την προσέγγιση RI που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς μας είναι το def2-TZVPP. Όλες οι δομές βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανένα περιορισμό στην συμμετρία και οι βελτιστοποιημένες δομές ελαχίστης ενέργειας επιβεβαιώθηκαν ως στάσιμα σημεία στην δυναμική επιφάνεια εκτελώντας αριθμητικούς υπολογισμούς συχνοτήτων αρμονικών ταλαντώσεων. Όλοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα TURBOMOLE⁴⁵.

Προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo (Κεφ. 0) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ολικών βαρυμετρικών και ογκομετρικών ισόθερμων προσρόφησης υδρογόνου στις θερμοκρασίες 77 K και 300 K. Το περιοδικό κελί που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα τριών διαστάσεων που περιέχει 5696 άτομα και 64 μεταλλικά συμπλέγματα. Οι παράμετροι δυναμικού βασίστηκαν στους υπολογισμούς μας από πρώτες αρχές⁴⁶. Για το Mg συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σάρωση της δυναμικής ενέργειας μεταξύ του ενός μορίου υδρογόνου και του τροποποιημένου υποκαταστάτη με Mg του MOF ως συνάρτηση της απόστασης H₂-Mg. Στην συνέχεια προσδιορίστηκαν οι παράμετροι προσαρμόζοντας την καμπύλη του δυναμικού στην μορφή Leannard-Jones. Τα κβαντικά φαινόμενα λήφθηκαν υπόψη και για τις δύο θερμοκρασίες από το αποτελεσματικό δυναμικό Feynman-Hibbs²⁷.

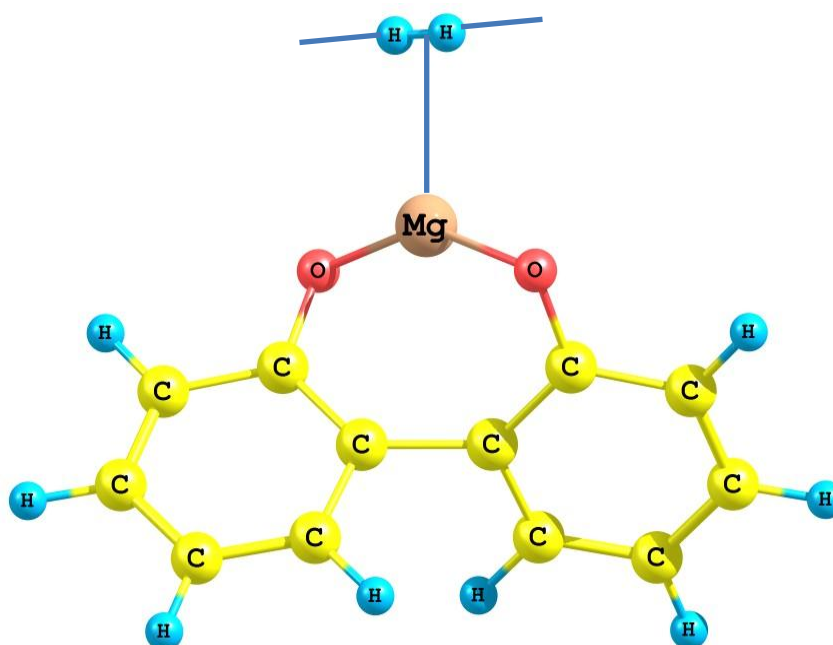
Το επόμενο βήμα στην μελέτη μας είναι να υπολογιστούν οι ενέργειες δέσμευσης για τις αλληλεπιδράσεις των μορίων υδρογόνων με τον τροποποιημένο υποκαταστάτη του IRMOF-10. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης των κάθε υδρογόνων που υπολογίστηκαν με την μέθοδο DFT συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. Η DFT μέθοδος είναι γνωστό ότι υποτιμά τις ενέργειες ασθενών αλληλεπιδράσεων, οπότε στην συνέχεια κάναμε μερικούς υπολογισμούς με την μεγαλύτερης ακρίβειας μέθοδο (MP2)

για να επιβεβαιώσουμε τα αποτελέσματα που προσεγγίσαμε με την μέθοδο DFT. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1 η ενέργεια που αλληλεπιδρά το πρώτο H₂ υπολογίστηκε 4.72 kcal/mol. με DFT και 4.73 kcal/mol. με MP2. Τα αποτελέσματα από DFT είναι σε άριστη συμφωνία με τα αποτελέσματα από MP2, έτσι πραγματοποιήσαμε τους υπόλοιπους υπολογισμούς για τις αλληλεπιδράσεις περισσότερων μορίων υδρογόνου με την μέθοδο DFT.

Πίνακας 3.1 MP2 και DFT ενέργειες δέσμευσης για την αλληλεπίδραση πολλαπλών μορίων υδρογόνου με την τροποποιημένη οργανική ομάδα με ιόντα μαγνησίου.

| Μέθοδος | Αριθμός H ₂ | Ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης (Kcal · mol ⁻¹) | Ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης (BSSE διόρθωση) (Kcal · mol ⁻¹) | Μέση ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά H ₂ (BSSE διόρθωση) (Kcal · mol ⁻¹) |
|-------------------------------|------------------------|---|---|---|
| RI-MP2 (def2-TZVPP) | 1 H ₂ | 5.35 | 4.73 | 4.73 |
| | 1 H ₂ | 4.83 | 4.72 | 4.72 |
| RI-PBE (def2-TZVPP) | 2 H ₂ | 9.05 | 8.82 | 4.41 |
| | 3 H ₂ | 12.00 | 11.65 | 3.88 |
| | 4 H ₂ | 15.41 | 14.91 | 3.73 |
| | 5 H ₂ | 16.05 | 15.52 | 3.10 |

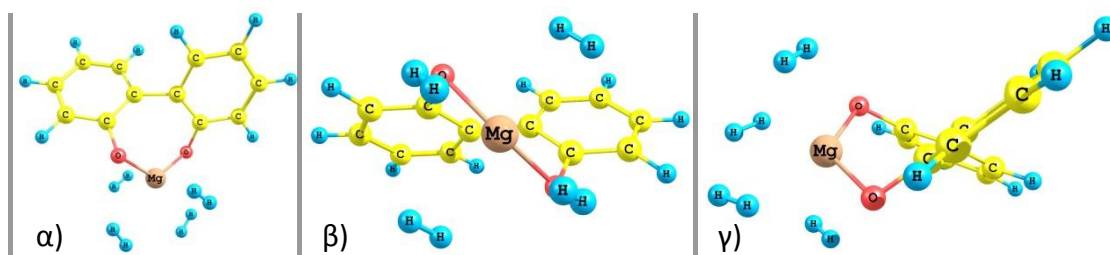
Τα μοριακά υδρογόνα αλληλεπιδρούν με διαμόρφωση σχήματος T με τα άτομα Mg, σχηματίζοντας μια τριγωνική γεωμετρία (Εικόνα 3.7). Αυτού του τύπου διαμόρφωσης έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες αλληλεπίδρασης H₂ με ιόντα Li^{32, 35}. Η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων αποδίδεται στο φορτίο-επαγόμενο δίπολο μεταξύ του φορτισμένου θετικά κατιόντος μαγνησίου και του μορίου υδρογόνου. Αυτές οι δυνάμεις είναι πιο ισχυρές από τις τυπικές δυνάμεις διασποράς vdW με αποτέλεσμα να ενισχύεται σημαντικά η αλληλεπίδραση.



Εικόνα 3.7 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H₂ όταν αλληλεπιδρά με το τροποποιημένο διαφαινόλιο με ένα μαγνήσιο. Αλληλεπίδραση σχήματος T.

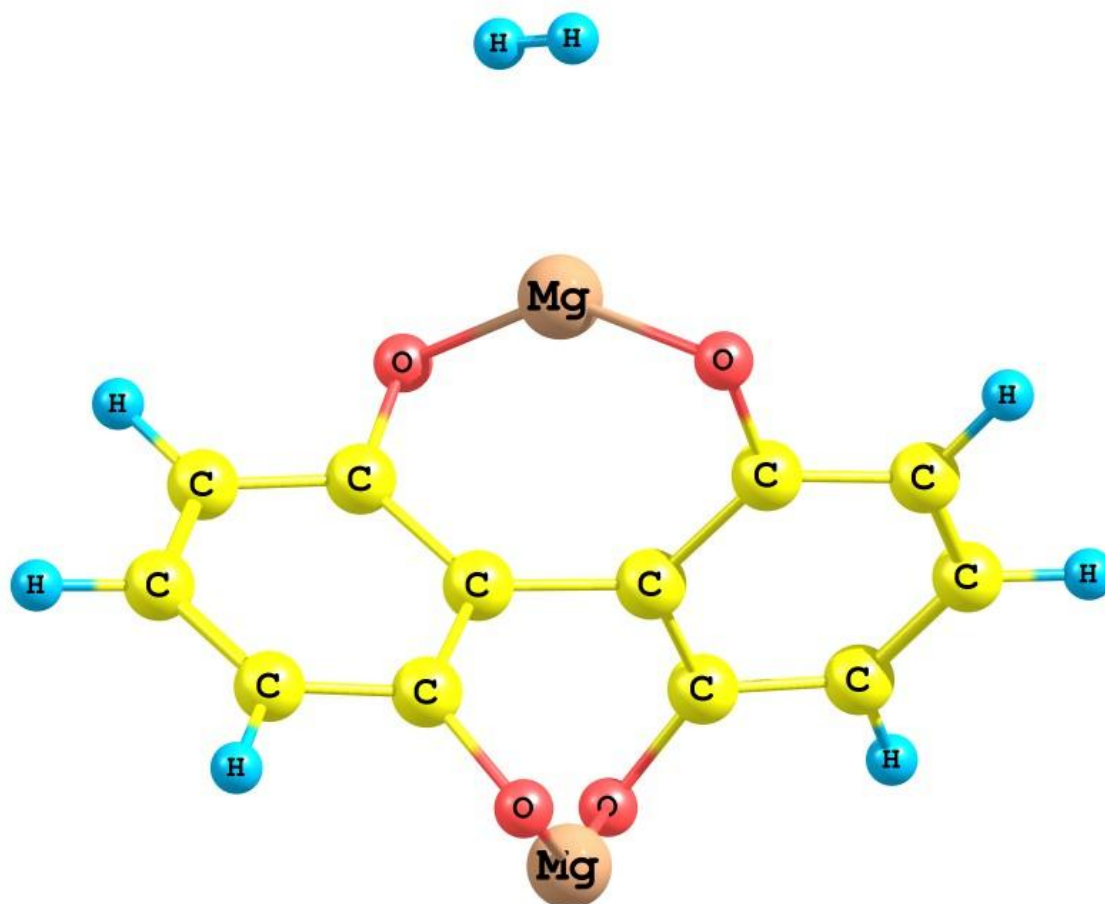
Αποτελέσματα - Αποθήκευση υδρογόνου σε τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά με άτομα μαγνησίου

Ο μέγιστος αριθμός μορίων υδρογόνου που είναι ικανά να δεσμευτούν πάνω στο άτομο του μαγνησίου είναι τέσσερα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8 Τρεις διαφορετικές οπτικές γωνίες της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας των τεσσάρων H_2 όταν αλληλεπιδρούν με το τροποποιημένο διαφαινύλιο με ένα Mg.

Το πρώτο H_2 αλληλεπιδρά με το μαγνήσιο του υποκαταστάτη με ενέργεια 4.72 kcal/mol (Εικόνα 3.7). Καθώς αυξάνονται τα μόρια υδρογόνου που αλληλεπιδρούν με το άτομο του μαγνησίου η ενέργεια δέσμευσης μειώνεται, αυτό αποδίδεται στις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων H_2 . Επιπλέον υπολογίσαμε την ενέργεια δέσμευσης ενός μορίου H_2 σε ένα τροποποιημένο υποκαταστάτη με 2 κατιόντα Mg^{2+} (Εικόνα 3.9). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το H_2 αλληλεπιδρά ακόμα ισχυρότερα με το ιόν του Mg με ενέργεια δέσμευσης 4.91 kcal/mol..

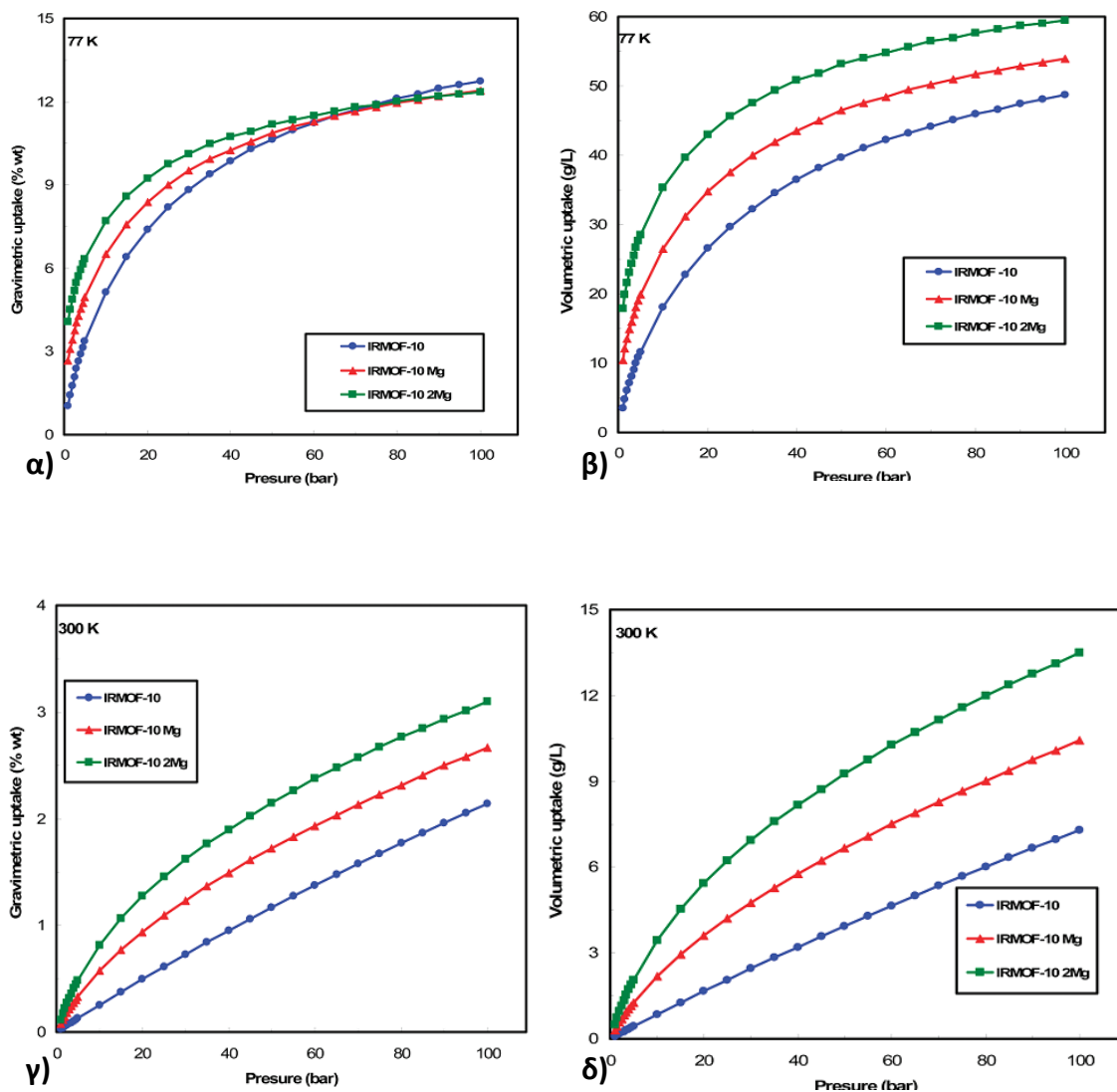


Εικόνα 3.9 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H_2 όταν αλληλεπιδρά με το τροποποιημένο διαφαινύλιο με δύο Mg.

Στο τελευταίο κομμάτι της έρευνας μας, υπολογίσαμε την προσρόφηση υδρογόνου σε μονό- και διπλό- τροποποιημένο MOF με μαγνήσιο και τα συγκρίνουμε με την προσρόφηση υδρογόνου του IRMOF-10. Στην Εικόνα 3.11 παρουσιάζουμε βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης για τα τρία διαφορετικά συστήματα σε θερμοκρασία δωματίου 300K και σε κρυογονική θερμοκρασία 70K. Από τις προσομοιώσεις GCMC φαίνεται ότι προβλέπει σημαντική βελτίωση στην αποθήκευση H_2 για την περίπτωση το υλικό με μονό- τροποποιημένου μαγνησίου και ακόμη μεγαλύτερη για το υλικό με το διπλό τροποποιημένο μαγνήσιο σε σχέση με το IRMOF-10. Η βελτίωση αυτή είναι λιγότερης έντασης στην βαρυμετρική προσρόφηση, όπως έχει παρατηρηθεί από παρόμοιες μελέτες διότι η βαρυμετρική προσρόφηση είναι αντιστρόφως ανάλογη του βάρους του υλικού. Στο υλικό μας όπου τροποποιήθηκε με

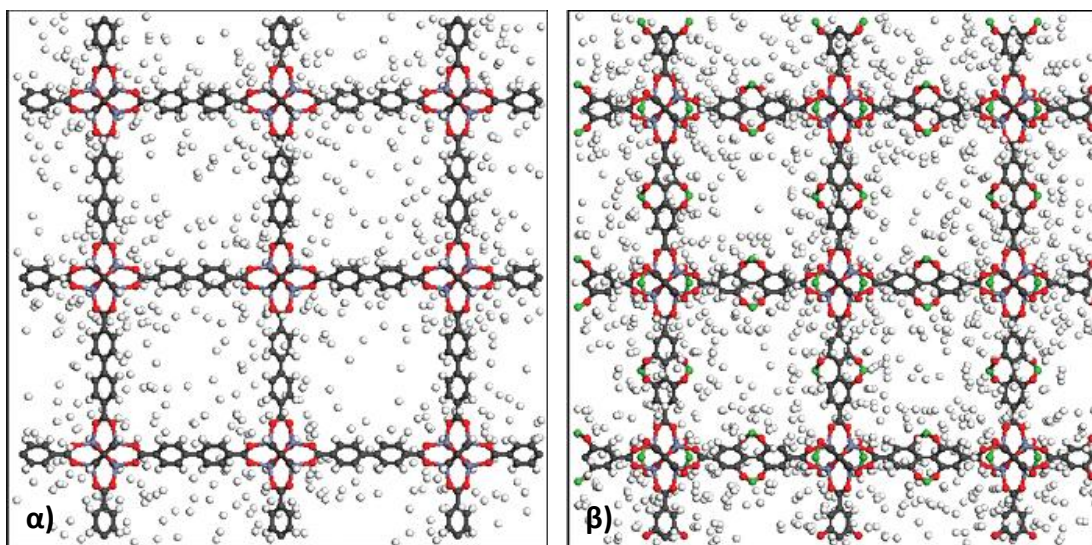
Mg έχουμε αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου με μια ομάδα O-Mg-O, οπότε αυτή η αντικατάσταση οδηγεί σε αύξηση του βάρους κατά 15% ή 30% αν είναι διπλή η αντικατάσταση. Παρόλο την αύξηση του βάρους το νέο υλικό έχει καλύτερη βαρυμετρική απόδοση από το αρχικό υλικό σε θερμοκρασία δωματίου και μέχρι ήπιες πιέσεις για κρυογενικές θερμοκρασίες. Οι ογκομετρικές προσροφήσεις είναι αισθητά καλύτερες για τα νέα υλικά κάτω από όλες τις θερμοδυναμικές συνθήκες. Από τα δεδομένα των βαρυμετρικών και ογκομετρικών γραφημάτων παρατηρούμε ότι και οι δύο βαρυμετρικοί και ογκομετρικοί DOE στόχοι ³⁸ επιτυγχάνονται σε κρυογενικές θερμοκρασίες από πιέσεις 20 bar για το υλικό με διπλό- υποκατεστημένο μαγνήσιο. Στην περίπτωση του αρχικού μας υλικού η αντίστοιχη πίεση που επιτυγχάνονται οι στόχοι είναι τρεις φορές μεγαλύτερη, στα 60 bar.

Αποτελέσματα - Αποθήκευση υδρογόνου σε τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά με άτομα μαγνησίου



Εικόνα 3.10 Βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου για το IRMOF-10 (μπλε), το τροποποιημένο IRMOF-10 με ένα Mg (κόκκινο) και το τροποποιημένο IRMOF-10 με δύο Mg (πράσινο) για τις θερμοκρασίες των 77K και 300K για πιέσεις έως 100bar.

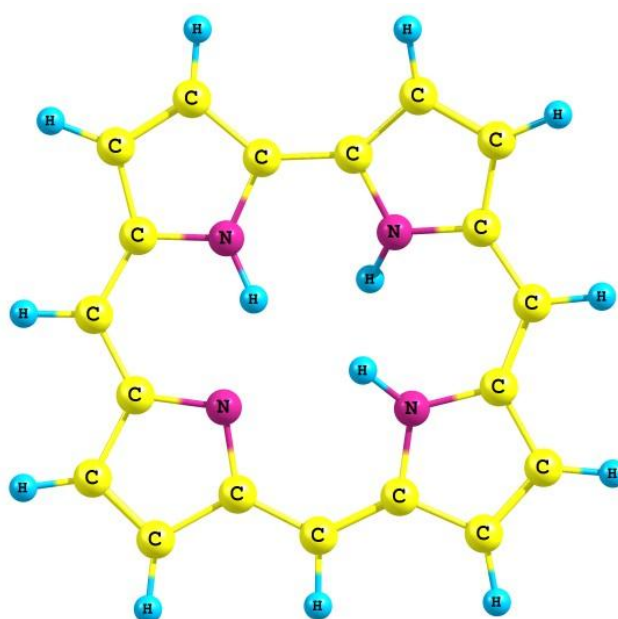
Στην Εικόνα 3.11 παρουσιάζονται δύο στιγμιότυπα από το αρχικό και το διπλό-υποκατεστημένο με μαγνήσιο IRMOF-10 που έχουν παρθεί από τις GCMC προσομοιώσεις μας κάτω από συνθήκες μέτριας πίεσης, δηλαδή σε θερμοκρασία 77 K και 10 bar πίεση. Η επαύξηση στην αποθήκευση του τροποποιημένου IRMOF-10 με Mg φαίνεται καθαρά. Επιπλέον ο μεγαλύτερος αριθμός μορίων H₂ που έχουν προσροφηθεί είναι σε σημεία κοντά στα ιόντα μαγνησίου, τονίζοντας την συμφωνία των κλασικών και κβαντικών προσομοιώσεων μας.



Εικόνα 3.11 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφηση υδρογόνου στους 77K και 10 bar για α) το IRMOF-10 και β) για το IRMOF-10 τροποποιημένο με ένα μαγνήσιο. Με πράσινο, κόκκινο, άσπρο και γκρι τα άτομα Mg, O, H και C αντίστοιχα.

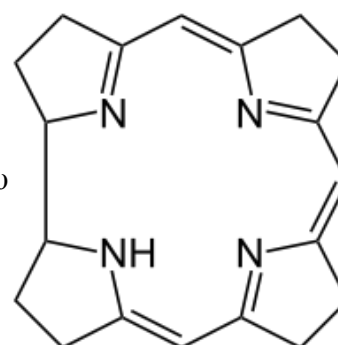
3.2 Μέταλλο-Οργανικό σκελετικό υλικό με γέφυρες μορίων corrole

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας προτείνουμε ένα νέο υλικό τύπου MOF το οποίο βασίζεται στη δομή της οικογένειας υλικών IRMOF. Η προτεινόμενη δομή αποτελείται από την ίδια δευτερογενή δομική μονάδα όπως σε ένα IRMOF και έναν λειτουργικό υποκαταστάτη βασισμένο στη δομή ενός μορίου Corrole (Εικόνα 3.12) ως πρωτοταγή δομική μονάδα.



Εικόνα 3.12 Το μόριο Corrole.

Το μόριο Corrole είναι μια αρωματική ένωση της οποίας η δομή έχει την μορφή Corrin δακτυλίου⁴⁷ (Εικόνα 3.13) που συναντάται στην βιταμίνη B₁₂. Ο αρωματικός αυτός δακτύλιος αποτελείται από 19 άτομα άνθρακα και τέσσερα άτομα αζώτου στο κέντρο του μορίου. Η Corrole συνήθως χρησιμοποιείται ως τρισθενές

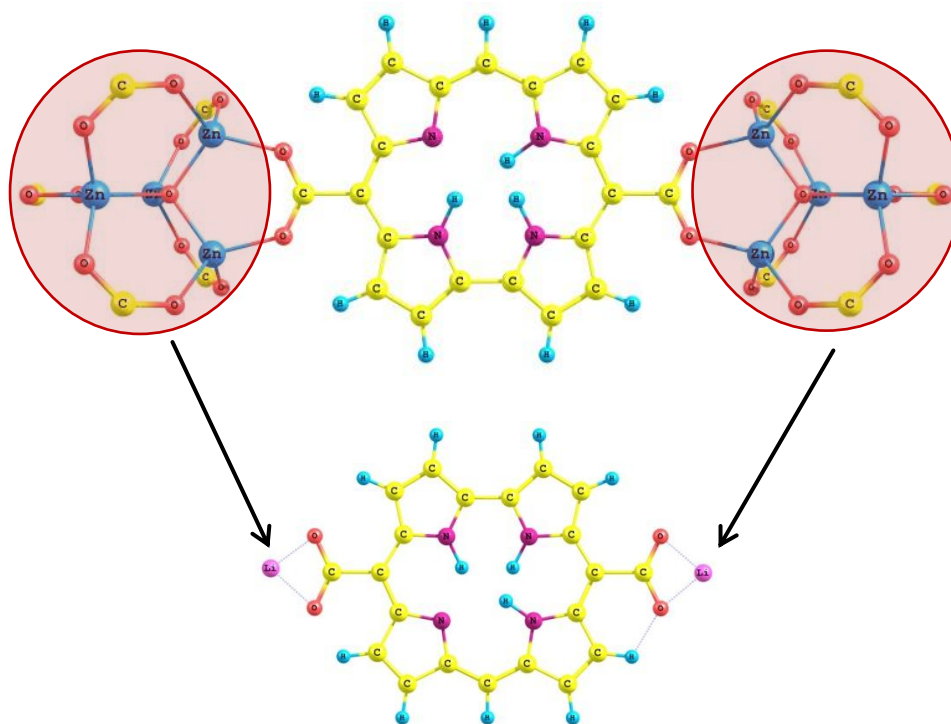


Εικόνα 3.13 Το μόριο Corrin

υποκαταστάτης δεσμευμένο με μέταλλα μετάπτωσης. Η αποπρωτονιομένη Corrole μπορεί να δεσμεύσει τρία άτομα λιθίου με ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Πραγματοποιήσαμε κβαντομηχανικούς

υπολογισμούς για να εξετάσουμε την δομή του προτεινόμενου υποκαταστάτη Corrole εμπλουτισμένο με άτομα λιθίων (Li-Cor) και τις αλληλεπιδράσεις με πολλαπλά μόρια υδρογόνου με τον υποκαταστάτη. Επιπλέον πραγματοποιήσαμε GCMC προσομοιώσεις στην περιοδική δομή του Li-Cor MOF για να υπολογιστούν οι βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσροφήσης σε θερμοκρασίες 77 K και 300 K και σε πιέσεις μέχρι και τα 100 bar.

Για να μελετηθεί η τροποποιημένη Corrole με ιόντα Li^+ , με υπολογισμούς από πρώτες αρχές, χρησιμοποιήσαμε τη προσέγγιση των συσσωματωμάτων³⁰ (Κεφ. 2.5.2). Διαχωρίσαμε τον υποκαταστάτη Corrole από τη περιβάλλουσα μοριακή δομή του και τερματίστηκαν οι καρβοξυλικές ομάδες με άτομα λιθίου (Εικόνα 3.14) ώστε να πετύχουμε καλύτερη παρουσίαση της πυκνότητας φορτίου από το μεταλλικό σύμπλεγμα Zn_4O που έχει αφαιρεθεί³⁵.

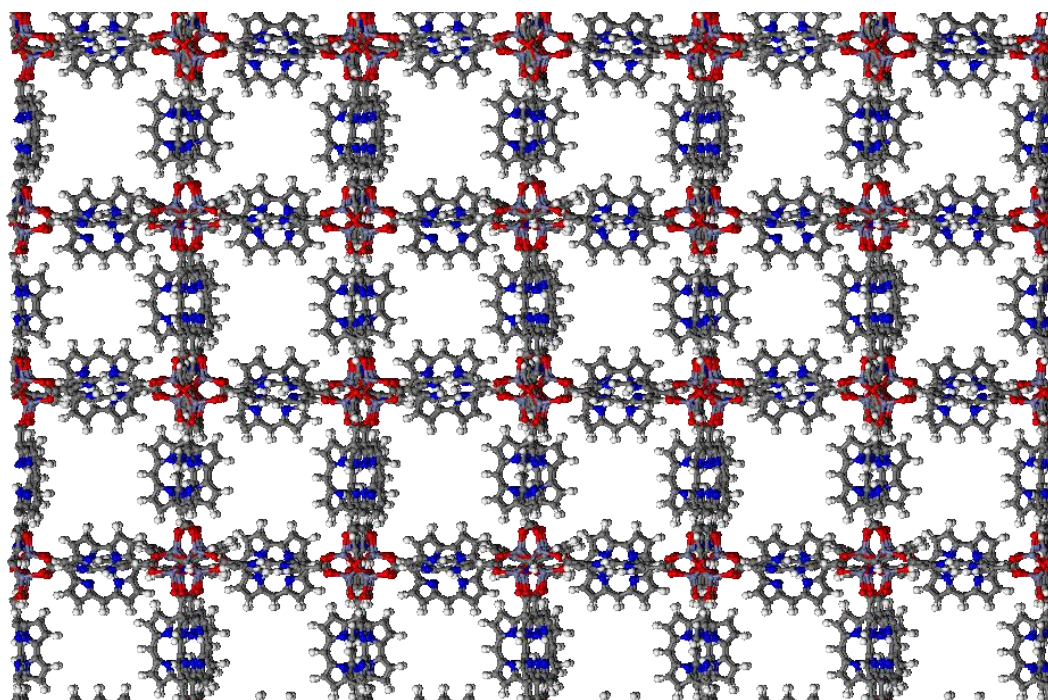


Εικόνα 3.14 Απομόνωση του οργανικού υποκαταστάτη με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματισμός των ακόρεστων δεσμών με ιόντα Li^+ .

Στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η θεωρία διαταραχών Moller Plesset δεύτερης τάξης (MP2) (Κεφ.2.3) μαζί με την προσέγγιση Resolution of the Identity (RI)⁴³. Το σύνολο συναρτήσεων βάσης και το αντίστοιχο εξωτερικό σύνολο συναρτήσεων βάσης για την προσέγγιση RI που επιλέχθηκε για τους υπολογισμούς μας είναι το def2-TZVPP. Όλες οι δομές βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανένα περιορισμό στην συμμετρία και οι βελτιστοποιημένες δομές ελαχίστης ενέργειας επιβεβαιώθηκαν ως στάσιμα σημεία στην δυναμική επιφάνεια εκτελώντας αριθμητικούς υπολογισμούς συχνότητας αρμονικών ταλαντώσεων. Τα κριτήρια σύγκλισης που επιλέχθηκαν για το SCF (self-consistent field Hartree-Fock) είναι 10^{-8} a.u. Όλοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα TURBOMOLE⁴⁵. Σε όλες τις ενέργειες δέσμησης έγιναν διορθώσεις για το Basis Set Superposition Error (BSSE) με τη μέθοδο CounterPoise (CP) όπως έχει προταθεί από τους Boys και Bernadi¹⁹. Αυτές οι διορθώσεις στις ενέργειες δέσμησης είναι αναγκαίες αφού το σφάλμα BSSE είναι σημαντικό σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

Η περιοδική δομή του Cor-MOF βελτιστοποιήθηκε με μεθόδους μοριακής μηχανικής. Στην αρχική κρυσταλλική δομή που κατασκευάστηκε, βελτιστοποιήθηκε ταυτόχρονα ο όγκος του μοναδιαίου κελιού και οι ατομικές συντεταγμένες με το πρόγραμμα XTALMIN που ανήκει στο υπολογιστικό πακέτο TINKER⁴⁸. Για την βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιήθηκε το εκτεταμένο πεδίο δυναμικού MM3 το οποίο έχει παραμετροποιηθεί αποκλειστικά για το IRMOF-1 με βάση υπολογισμών από πρώτες αρχές⁴⁹. Το συγκεκριμένο πεδίο δυναμικού έχει αποδειχτεί ότι υπολογίζει με καλή ακρίβεια τις ενέργειες διαμορφώσεων για το ανόργανο κομμάτι των IRMOFs ((Zn₄O)(O₂C)₆). Επί πλέον, εφαρμόσαμε επιπρόσθετους παραμέτρους για τους υπολογισμούς μας του οργανικού μέρους της δομής (Corrole) έτσι ώστε να επιτύχουμε καλύτερη περιγραφή των γωνιών στρέψης

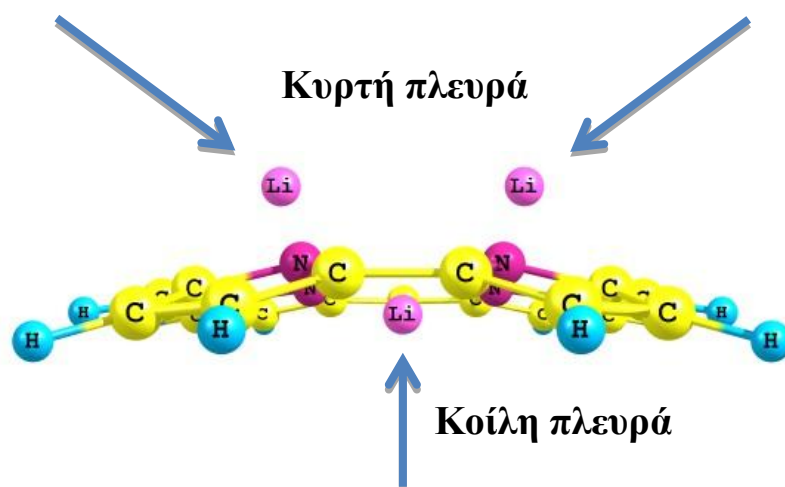
(torsion) πραγματοποιώντας δικούς μας υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Η βελτιστοποιημένη δομή για το Cor-MOF παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 3.15.



Εικόνα 3.15 Η βελτιστοποιημένη δομή της κυψελίδας Cor-MOF

Η προσρόφιση υδρογόνου στο τροποποιημένο Cor-MOF με Li μελετήθηκε χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo (GCMC). Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό τύπου Lennard-Jones. Προκειμένου να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς κάθε θερμοδυναμικής κατάστασης τα κβαντικά φαινόμενα εφαρμόστηκε στο δυναμικό η φόρμουλα Feynman-Hibbs²⁷. Τα μόρια υδρογόνου τα διαχειριστήκαμε με το μοντέλο ενωμένων ατόμων, εντοπίζοντας το κέντρο μάζας των μορίων, ενώ για τον σκελετό της δομής χρησιμοποιήθηκε ατομιστικό μοντέλο. Οι παράμετροι για το δυναμικό Lennard-Jones για τα μόρια υδρογόνου ορίστηκαν ως $\sigma_{HH}=0.296$ nm και $\epsilon_{HH}=34.2$ K, και για τα άτομα ξενιστές χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το δυναμικό πεδίου DREIDING⁵⁰. Οι παράμετροι για του υπολογισμούς μεταξύ των προσροφώμενων και των ατόμων της δομής του MOF προέκυψαν με χρήση των κανόνων Lorenz-Berthelot. Για την

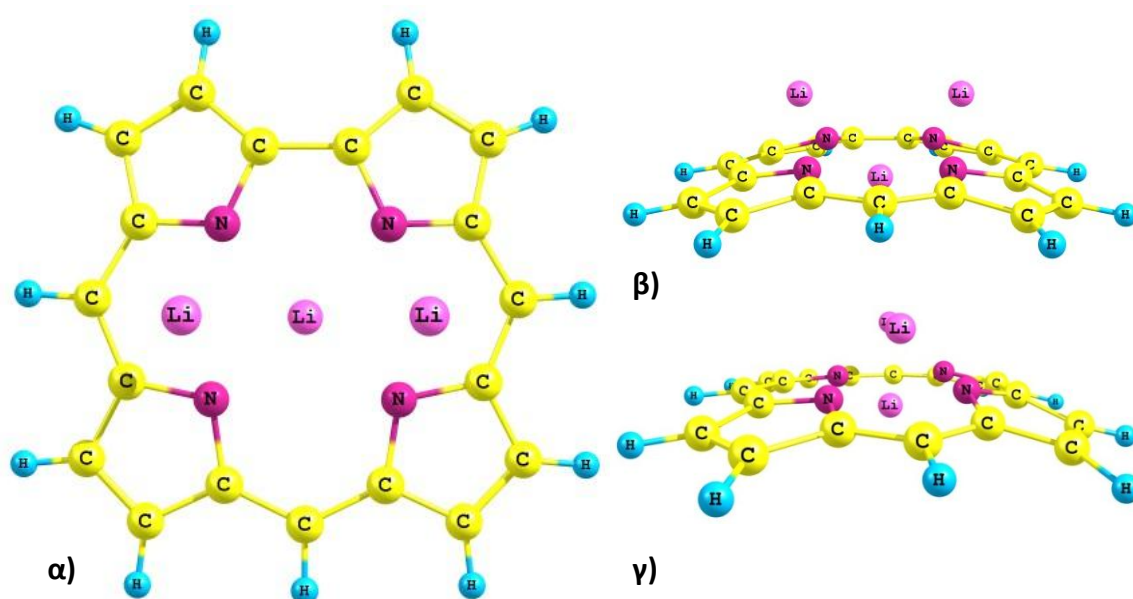
περίπτωση των λιθίων όπου δεν συμπεριλαμβάνονται οι παράμετροι στο δυναμικό πεδίο, το δυναμικό προσαρμόστηκε στην ενέργεια δέσμευσης από υπολογισμούς από πρώτες αρχές προκειμένου να εξαχθούν οι κατάλληλοι παράμετροι. Δύο ειδών διαφορετικά σύνολα παραμέτρων, ϵ_{LiH} και σ_{LiH} , χρησιμοποιήθηκαν για το λίθιο αφού οι ενέργειες δέσμευσης του υδρογόνου με το λίθιο είναι διαφορετικές για την κυρτή και κοίλη μεριά του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα 3.16). Στις αλληλεπιδράσεις εφαρμόστηκε περιορισμός βάζοντας όριο στα 17 Å και καμία διόρθωση δεν προστέθηκε για τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης απόστασης. Το περιοδικό κουτί επιλέχτηκε αρκετά μεγάλο έτσι ώστε να μπορεί να περιγραφθεί το σύστημα μας χωρίς να προκύψουν φαινόμενα πεπερασμένου-μεγέθους. Για κάθε θερμοδυναμική κατάσταση επιχειρήθηκαν 10 εκατομμύρια κινήσεις για το στάδιο παραγωγής και άλλα 10 εκατομμύρια για το στάδιο ισορρόπησης.



Εικόνα 3.16 Κυρτή και κοίλη πλευρά της τροποποιημένης Corrrole με τρία άτομα Li.

Στην αρχή αυτή της μελέτης πραγματοποιήσαμε κβαντομηχανικούς υπολογισμούς για να προσδιοριστούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του οργανικού υποκαταστάτη Corrrole-Li, τον μέγιστο αριθμό H_2 που μπορούν αντιδράσουν ταυτόχρονα με τον Corrrole-Li καθώς τις γεωμετρίες και τις ενεργητικότητες των υδρογόνων αυτών. Η γεωμετρία ισορροπίας για τον Corrrole-Li παρουσιάζεται στην

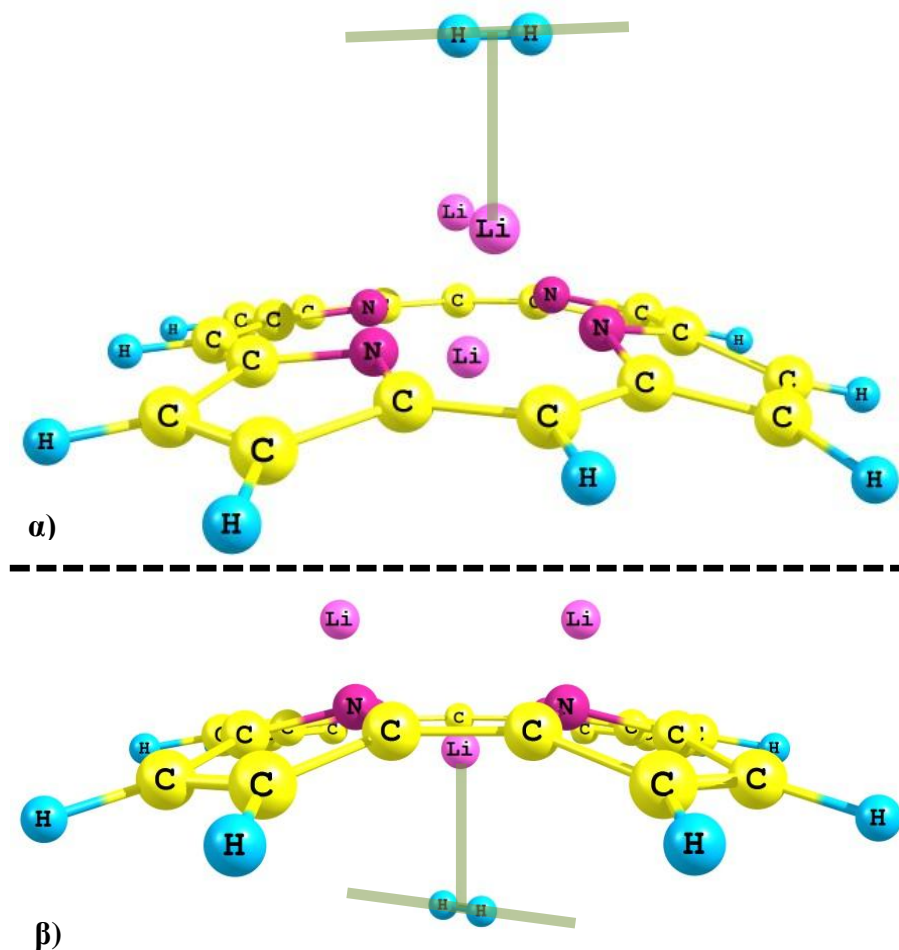
παρακάτω Εικόνα 3.17. Η καμπυλότητα που εμφανίζει το μόριο Corrrole επηρεάζεται από την προσθήκη των ατόμων λιθίου. Η διευθέτηση των ατόμων λιθίου όπως εμφανίζονται στην εικόνα Εικόνα 3.17 είναι ως εξής: δύο άτομα λιθίου εντοπίζονται στην κυρτή πλευρά ενώ μόνο ένα άτομο λιθίου εντοπίζεται στο κέντρο της κοίλης πλευράς. Η διευθέτηση αυτή των ατόμων Li είναι αποτέλεσμα την καμπυλότητας της Corrrole αφού από την κοίλη πλευρά της τα κατιόντα Li θα βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο.



Εικόνα 3.17 Τρεις διαφορετικές οπτικές γωνίες της βελτιστοποιημένης δομής της Corrrole με τρία ιόντα λιθίου.

Το επόμενο βήμα στην μελέτη μας είναι η εύρεση των ενεργειών αλληλεπίδρασης των H_2 με το Corrrole-Li και ο μέγιστος αριθμός που μπορούν να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα με αυτό. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι ο εξής, προσθέτουμε ένα μόριο H_2 τη φορά, υπολογίζεται η γεωμετρία ισορροπίας και η ενέργεια αλληλεπίδρασης έως ότου φτάσουμε στον μέγιστο αριθμό μορίων H_2 που μπορούν να αλληλεπιδράσουν. Εκτελέσαμε δύο ξεχωριστούς υπολογισμούς για την εύρεση της ενέργειας αλληλεπίδρασης του πρώτου μορίου υδρογόνου, έναν

υπολογισμό για την περίπτωση που το H_2 αλληλεπιδρά στην κυρτή πλευρά του συστήματος μας και ένα για την κοίλη πλευρά. Σύμφωνα με τους MP2 υπολογισμούς βρήκαμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης στα 3.58 Kcal/mol. και 2.68 Kcal/mol. για την πρώτη και την δεύτερη περίπτωση αντίστοιχα. Το H_2 και στις δύο πλευρές αλληλεπιδρά με το Li σχηματίζοντας γεωμετρική διαμόρφωση σχήματος T (Εικόνα 3.18), το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες σε μοριακά συστήματα που περιέχουν άτομα λιθίου⁵¹.



Εικόνα 3.18 Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του H_2 όταν αλληλεπιδρά με την Corrole-Li α) από την κυρτή πλευρά και β) από την κοίλη πλευρά.

Συνεχίσαμε την μελέτη μας προσθέτοντας ένα δεύτερο μόριο υδρογόνου στην κυρτή και στην κοίλη πλευρά του Corrole-Li και εκτελέστηκαν ξεχωριστοί υπολογισμοί για την κάθε πλευρά. Για την κυρτή πλευρά βρέθηκε πως το δεύτερο υδρογόνο αλληλεπιδρά με το δεύτερο άτομο λιθίου που είναι διαθέσιμο και η μέση ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίστηκε στα 3.35 Kcal/mol. Το δεύτερο υδρογόνο αλληλεπιδρά με την ίδια διαμόρφωση σχήματος T όπως και το πρώτο. Για την περίπτωση της κοίλης πλευράς, το δεύτερο υδρογόνο δεν αλληλεπιδρά απευθείας με το Li λόγω των απωστικών δυνάμεων του πρώτου υδρογόνου αφού ο χώρος που είναι διαθέσιμος γύρω από αυτό είναι περιορισμένος. Η ενεργητικά προτεινόμενη θέση του αλληλεπιδρώντος H₂ βρέθηκε πάνω από το κέντρο του πενταμελούς δακτυλίου με γεωμετρική διευθέτηση **end-on**.

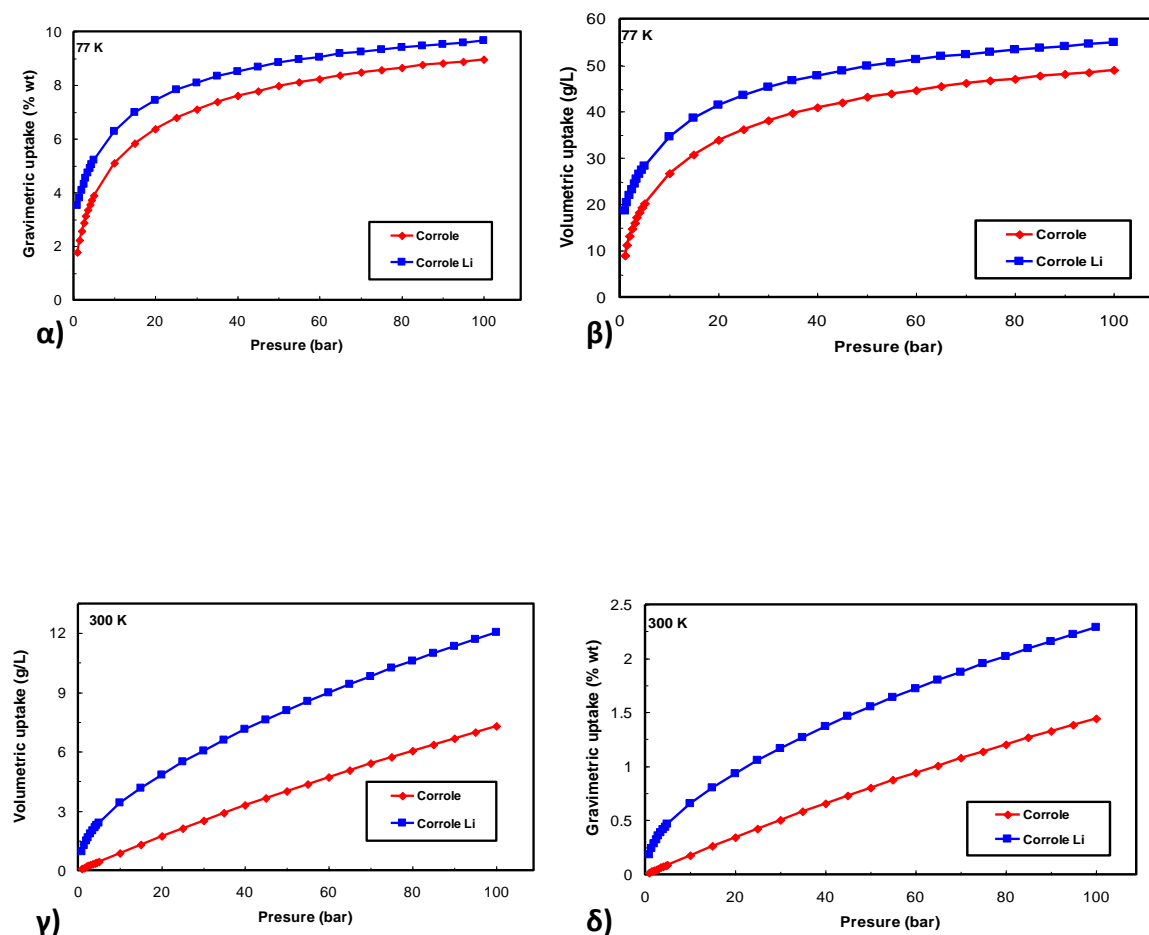
Στην συνέχεια προσθέσαμε επιπλέον H₂ από την κυρτή πλευρά. Ο μέγιστος αριθμός που μπορούν να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα είναι μέχρι και πέντε, έχοντας όλα τα H₂ γεωμετρική διαμόρφωση σχήματος T λόγω αλληλεπίδρασης με τα Li. Το έκτο H₂ που προσπαθήσαμε να προσθέσουμε μετακινήθηκε σε μεγαλύτερη απόσταση από το Li σε σχέση με τα άλλα πέντε, αλληλεπιδρώντας στην δεύτερη σφαίρα αλληλεπίδρασης γύρω από τα άτομα Li. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.2 η προσθήκη του κάθε H₂ οδηγεί σε βαθμιαία μείωση της μέσης ενέργειας αλληλεπίδρασης λόγω των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων υδρογόνων. Η μέση ενέργεια για τρία, τέσσερα και πέντε H₂ είναι 3.41 Kcal/mol., 3.22 Kcal/mol. και 2.99 Kcal/mol. αντίστοιχα. Για την κοίλη πλευρά, ο μέγιστος αριθμός H₂ που αλληλεπιδρούν ταυτόχρονα είναι πέντε.

Πίνακας 3.2 MP2 ενέργειες δέσμευσης για την αλληλεπίδραση πολλαπλών μορίων υδρογόνου με την τροποποιημένη οργανική ομάδα με ιόντα λιθίου.

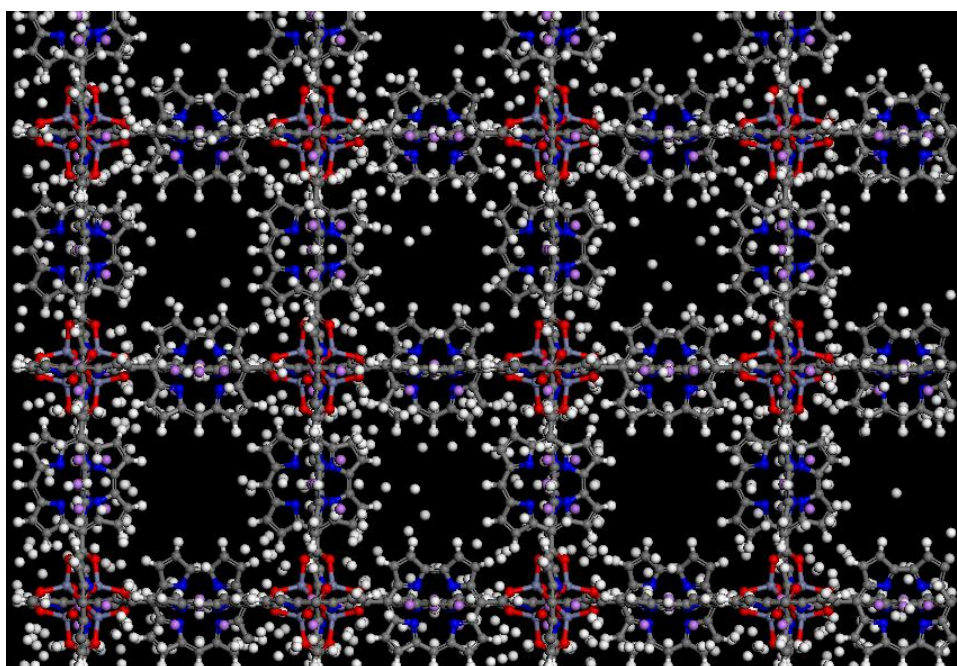
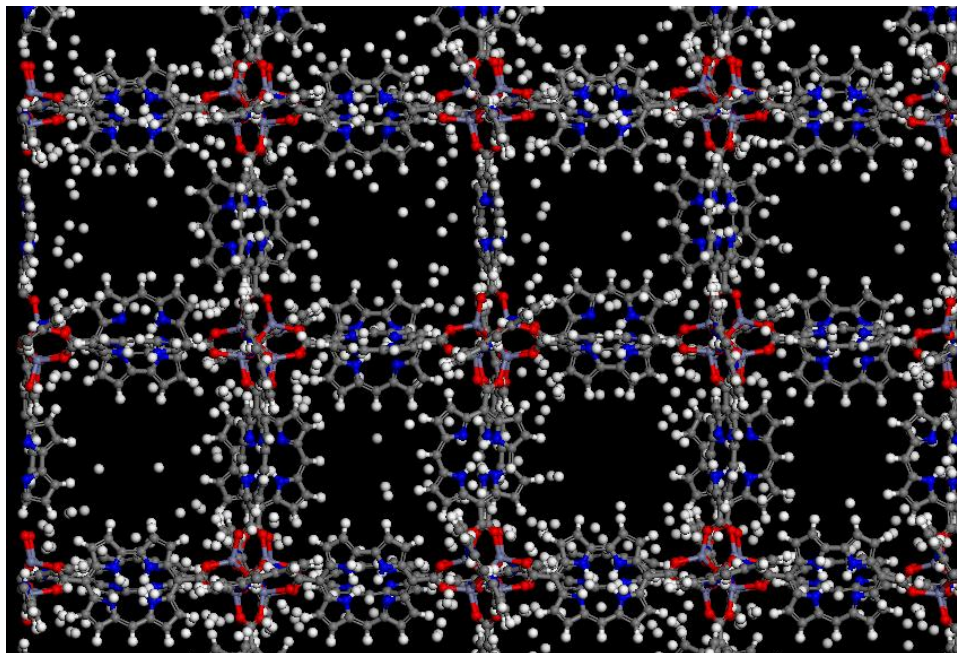
| Μέθοδος | Αριθμός H ₂ | Ολική ενέργεια | Μέση ενέργεια |
|------------------------|------------------------|---|--|
| | | αλληλεπίδρασης (Kcal · mol ⁻¹) | αλληλεπίδρασης ανά H ₂ (Kcal · mol ⁻¹) |
| RI-MP2 (def2-TZVPP) | 1 H ₂ κυρτ. | 3.58 | 3.58 |
| | 1 H ₂ κοιλ. | 2.68 | 2.68 |
| | 2 H ₂ κυρτ | 6.69 | 3.35 |
| | 3 H ₂ κυρτ. | 10.23 | 3.41 |
| | 4 H ₂ κυρτ. | 12.88 | 3.22 |
| | 5 H ₂ κυρτ. | 14.96 | 2.99 |

Στο τελευταίο βήμα της παρούσας μελέτης υπολογίστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης για το υλικό χωρίς λίθια και τροποποιημένο με λίθια αντίστοιχα σε θερμοκρασίες 77K και περιβάλλοντος για πιέσεις από 1 έως και 100 bars. Στην Εικόνα 3.19 παρουσιάζονται οι ισόθερμες και των δύο θερμοκρασιών σε όρους βαρυμετρικούς και ογκομετρικούς. Όπως φαίνεται από τις εικόνες και τα δύο συστήματα που εξετάστηκαν παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά προσρόφησης. Η ισχυρή δέσμευση στην περίπτωση του συστήματος που έχει τροποποιηθεί με ιόντα Li, αντανακλάτε στην βελτιωμένη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε σχέση με το ατροποποίητο υλικό. Στους 77 K οι DOE στόχοι³⁸ πληρούνται για τα δύο συστήματα μας σε πιέσεις 40 και 20 bars για το ατροποποίητο και για το τροποποιημένο με ιόντα Li αντίστοιχα. Ειδικά το ατροποποίητο υλικό μας, η πίεση που πληρούνται οι στόχοι DOE είναι μεταξύ των χαμηλότερων για ατροποποίητα υλικά τύπου MOF. Η βελτιωμένη προσρόφηση για το τροποποιημένο υλικό είναι περισσότερο εμφανής σε μικρές πιέσεις όπου η βελτίωση είναι δέκα και δύο φορές περισσότερο σε 300 και 77 K αντίστοιχα. Αυτή η βελτίωση μπορεί να φανεί επίσης από τα στιγμιότυπα που λήφθηκαν από αυτές τις

προσομοιώσεις (Εικόνα 3.20). Αυτά τα στιγμιότυπα αντιστοιχούν σε θερμοκρασία 77K και πίεση 1 bar. Από την προσεχτική παρατήρηση αυτών των στιγμιότυπων παρατηρείται ότι η βελτίωση συμβαίνει λόγω της παρουσίας των ιόντων λιθίου και η κυρίως συνεισφορά προέρχεται από τα δύο λίθια της κυρτής πλευράς όπου η ενέργεια δέσμευσης είναι αισθητά μεγαλύτερη όπως έχουμε προαναφερθεί ήδη.



Εικόνα 3.19 Βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου για το Cor-MOF (κόκκινο) και για το τροποποιημένο Cor-MOF με Li(μπλε) για τις θερμοκρασίες των 77K και 300K για πιέσεις έως 100bar.



Εικόνα 3.20 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφιση υδρογόνου στους 77K και 1 bar για α) το αρχικό Co₉-MOF και β) για το Co₉-MOF τροποποιημένο με Li. Με ρόζ, κόκκινο, άσπρο, γκρι και μπλε τα άτομα Li, O, H, C και N αντίστοιχα.

4 Συμπεράσματα

Στο πρώτο μέρος της μελέτης μας προτείνουμε μια χημική τροποποίηση της οργανικής γέφυρας του IRMOF-10 με κατιόντα Mg^{+2} . Χρησιμοποιώντας υπολογιστικές μεθόδους από πρώτες αρχές βρήκαμε ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με την διπλά φορτισμένη ομάδα μαγνησίου είναι περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη σε αντίθεση με την απλή αρωματική γέφυρα του IRMOF-10. Η φύση αυτή της αλληλεπίδρασης οφείλεται στις δυνάμεις φορτίου-επαγόμενου δίπολου οι οποίες είναι αρκετά ισχυρότερες από τις VdW δυνάμεις διασποράς. Με GCMC προσομοιώσεις δείξαμε πως υπάρχει μια σταθερή αύξηση στην προσρόφηση υδρογόνου κατά όγκο λόγω της μετατροπής στον οργανικό υποκαταστάτη με κατιόντα μαγνησίου και με αυτόν τον τρόπο προσφέρονται περισσότερες και ισχυρότερες θέσεις δέσμησης σε αντίθεση με τον μη τροποποιημένο υποκαταστάτη. Η προσρόφηση υδρογόνου κατά βάρος βελτιώθηκε επίσης σε χαμηλές θερμοκρασίες και μέτριες πιέσεις σύμφωνα με τις επιθυμητές θερμοδυναμικές καταστάσεις για εφαρμογή σε αυτοκινούμενα οχήματα. Με την παρούσα εργασία προτείνουμε μια νέα κατεύθυνση η οποία μπορεί ληφθεί υπόψη στην σύνθεση νέων IRMOF υλικών τα οποία θα πληρούν του στόχους DEO για την αποθήκευση υδρογόνου.

Στο δεύτερο μέρος αυτής της μελέτης μας σχεδιάσαμε ένα νέο MOF της οποίας η δομή βασίζεται στο μόριο Corrole ως πρωτοταγή δομική μονάδα και έχοντας ως ανόργανη δευτεροταγής δομική μονάδα ίδια με αυτήν της οικογένειας υλικών των IRMOF. Προτείνουμε αυτή την νέα δομή ως πιθανό υλικό για αποθήκευση υδρογόνου. Για να πετύχουμε βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες στο υλικό αυτό, το εμπλουτίσαμε με τρία κατιόντα λιθίου που αντικατέστησαν τρία όξινα πρωτόνια του μορίου Corrole. Κάναμε υπολογισμούς με μεθόδους από πρώτες αρχές υψηλής ακρίβειας στην εμπλουτισμένη γέφυρα Corrole με κατιόντα λιθίου και βρήκαμε πως

μπορούν αντιδράσουν ταυτόχρονα μέχρι και δέκα μόρια υδρογόνων όπου το πρώτο αλληλεπιδρά με ενέργεια 3.58 kcal/mol. Οι προσομοιώσεις GCMC προβλέπουν καθαρά μια ενίσχυση στην αποθήκευση υδρογόνου για κατά όγκο και βάρος σε θερμοκρασίες 77K και 300K, η οποία είναι εντονότερη στις χαμηλές πιέσεις. Η επίδραση του εμπλουτισμού με ιόντα λιθίου μπορεί να φανεί επίσης και από τα στιγμιότυπα που λήφθηκαν σε θερμοδυναμικές συνθήκες θερμοκρασίας 77K και πίεση 1bar, που όπως διακρίνεται η αυξημένη πυκνότητα των μορίων H_2 γύρω από τα λίθια σε σχέση με το μη τροποποιημένη Corrole.

5 Βιβλιογραφία

- Palmer, D. NASA, 1997.
http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/ask_astro/answers/971113i.html.
- Dresselhaus, Mildred et al. "Basic Research Needs for the Hydrogen Economy"; Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, Office of Science Laboratory, 2003.
- Energy Efficiency & Renewable Energy. <http://www.eere.energy.gov/>.
- The History of Hydrogen*.
- Kruse, B.; Grinna, S.; Buch, C. *HYDROGEN: Status og muligheter*; Miljøstiftelsen Bellona, 2002.
- Dimitrakakis, K.; Tylianakis, ; Froudakis, E. "Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage". *Nano Lett.* **2008**, 8 (10), 3166–3170.
- Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials". *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, 3-14.
- Yaghi, M.; O’Keeffe, ; Ockwig, W.; Chae, K.; Eddaoudi, ; Kim,. "Reticular synthesis and the design of new materials". *Nature* **2003**, 423, 705-714.
- Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks". *Science* **2003**, 300, 1127-1129.
- Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670-4679.
- Eichkorn, K.; Treulter, O.; O’hm, H.; Ha’ser, M.; Ahlrichs, R. "Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials". *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240 (4), 283-289.
- Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treulter, O.; Ahlrichs, R. "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials". *Theor. Chem. Acc* **1997**, 97(1-4), 119-124.
- Hehre, W. J.; Lathan, W. A.; Ditchfield, R.; Newton, M. D.; Pople, J. A. "Gaussian 70". (*Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970*).
- Mayer, I.; Valiron, P. "Second order Møller–Plesset perturbation theory without basis set superposition error". *J. Chem. Phys.* **1998**, 109 (9), 3360–3373.
- Kieninger, M.; Suhai, S.; Mayer, I. "The chemical Hamiltonian approach in density functional theory". *Chem. Phys. Let.* **1994**, 230 (6), 485-490.
- Mayer, I. "The chemical Hamiltonian approach for treating the BSSE problem of intermolecular interactions". *International Journal of Quantum Chemistry* **1999**, 70 (1), 41–63.
- Frans B. van Duijneveldt; Jeanne G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt; Joop H. van Lenthe. "State of the Art in Counterpoise Theory". *Chem. Rev.* **1994**, 94 (7), 1873–1885.
- Boys, F. S.; Bernardi, F. "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors". *Molecular Physics* **1970**, 19 (4), 553–566.
- Tylianakis, E.; Froudakis, G. E. "Grand Canonical Monte Carlo Method for Gas Adsorption and Separation". *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2009**, 6 (2), 335-348.
- Widom, E. "Some Topics in the Theory of Fluids". *J. Chem. Phys* **1963**, 39 (11), 2808-2812.
- Metropolis, N.; Rosenbluth, W.; Rosenbluth, M. ; Teller, A. H.; Teller, E. "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (6), 1087.
- Lennard-Jones, J. E. "On the Determination of Molecular Fields". *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**,

- 106 (738), 463–477.
24. Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. "DREIDING: a generic force field for molecular simulations". *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (26), 8897-8909.
 25. Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. "UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular". *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024-10035.
 26. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids". *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236.
 27. Feynman, R. P.; Hibbs, A. R. "*Quantum Mechanics and Path Integrals*"; McGraw-Hill Companies, 1965.
 28. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. "Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks". *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 4670–4679.
 29. Lochan, R. C.; Head-Gordon, M. "Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (12), 1357-1370.
 30. Klontzas, E.; Mavrandonakis, A.; Froudakis, G. E.; Carissan, Y.; Kloppe, W. "Molecular Hydrogen Interaction with IRMOF-1: A Multiscale Theoretical Study". *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (36), 13635–13640.
 31. Sillar, K.; Hofmann, A.; Sauer, J. "Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5". *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (11), 4143-4150.
 32. Mavrandonakis, A.; Tylianakis, E.; Stubos, A. K.; Froudakis, G. E. "Why Li Doping in MOFs Enhances H₂ Storage Capacity? A Multi-scale Theoretical Study". *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (18), 7290–7294.
 33. Blomqvist, A.; Moysés Araújo, C.; Srepusharawoot, P.; Ahuja, R. "Li-decorated metal–organic framework 5: A route to achieving a suitable hydrogen storage medium". *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104* (51), 20173–20176.
 34. Han, S. S.; Goddard III, W. A. "Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks for Reversible H₂ Storage at Ambient Temperature". *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (27), 8422–8423.
 35. Klontzas, ; Mavrandonakis, ; Tylianakis, ; Froudakis, E. "Improving Hydrogen Storage Capacity of MOF by Functionalization of the Organic Linker with Lithium Atoms". *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1572–1576.
 36. Mulfort, L.; Farha, O. K.; Stern, L.; Sarjeant, A. A.; Hupp, T. "Post-Synthesis Alkoxide Formation Within Metal–Organic Framework Materials: A Strategy for Incorporating Highly Coordinatively Unsaturated Metal Ions". *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (11), 3866–3868.
 37. Himsl, D.; Wallacher, D.; Hartmann, M. "Improving the hydrogen-adsorption properties of a hydroxy-modified MIL-53(Al) structural analogue by lithium doping". *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (25), 4639-4642.
 38. U.S. DOE. <http://www.eere.energy.gov>.
 39. Murray, J.; Dincă, ; Long, R. "Hydrogen storage in metal–organic frameworks". *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1294-1314.
 40. Han, ; Mendoza-Cortés, L.; Goddard III, A. "Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks". *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1460-1476.
 41. Schmitz, B.; Krkljus, I.; Leung, E.; Höffken, H. W.; Müller, U.; Hirscher, M. "A high heat of adsorption for hydrogen in magnesium formate". *ChemSusChem* **2010**, *3* (6), 758-761.
 42. Eddaoudi, ; Kim, ; Rosi, ; Vodak, ; Wachter, ; O'Keeffe, ; Yaghi, M. "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane

- Storage". *Science* **2002**, 295, 469-472.
43. Weigend, ; Häser, ; Patzelt, ; Ahlrichs,. "RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency". *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294 (1-3), 143-152.
 44. Perdew, P.; Burke, ; Ernzerhof, . "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Phys. Rev. Lett* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
 45. Turbomole, version 5.9. <http://www.turbomole.com>.
 46. Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E. "The effect of structural and energetic parameters of MOFs and COFs towards the improvement of their hydrogen storage properties". *Nanotechnology* **2009**, 20 (20), 204030.
 47. Johnson, W. A.; Kay, T. I. *Proceedings of the Chemical Society* **1965**, 89-90.
 48. Ponder, J. W.; Richards, F. M. Tinker version 5.1. *Comput. Chem.* **1987**, 8 (1016).
 49. Tafipolsky, ; Amirjalayer, ; Schmid,. Ab initio parametrized MM3 force field for the metal-organic framework MOF-5. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28 (7), 1169-1176.
 50. Darkrim, F.; Aoufi, A.; Malbrunot, P.; Levesque, D. J. Hydrogen adsorption in the NaA zeolite: A comparison between numerical simulations and experiments. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112 (13), 5991.
 51. Vitillo, J. G.; Damin, A.; Zecchina, A.; Ricchiardi, G. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 114311-1 – 114311-10.
 52. https://www.hfpeurope.org/infotools/energyinfos_e/hydrogen/main03.html.
 53. <http://www.wired.com/science/discoveries/news/2006/02/70273>.
 54. Aldhous, P., 2006. http://www.science.org.au/nova/newscientist/111ns_002.htm.
 55. Vehicle Technologies Program: Fact #205: Hydrogen Cost and Worldwide Production, 2002. U.S. Department of Energy. http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/facts/favorites/fcvt_fotw205.html.
 56. Janßen, H.; Emonts, B.; Groehn, H.-G.; Mai, H.; Reichel, R.; Stolten, D. "High-Pressure Electrolysis - The Key Technology for Efficient H₂ Production". *HYPOTHESIS IV* **2001**.
 57. Yongzhen, T.; Yang, C.; Yongqiang, W.; Yanling, H.; Zhihua, Z. "High hydrogen yield from a two-step process of dark- and photo-fermentation of sucrose". *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32 (2), 200-206.
 58. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, 300, 1127.
 59. Dimitrakakis, G. K.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage. *Nano Lett.* **2008**, 10 (8), 3166–3170.