

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**Από πρώτες αρχές μελέτη αλληλεπίδρασης NO₂ με
υποκατεστημένα βενζόλια**

Χαράλαμπος Λίβας

Υπεύθυνος Καθηγητής: Γεώργιος Φρουδάκης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2020

Εξεταστική Επιτροπή

Φρουδάκης Γεώργιος

Πρόεδρος τμήματος Χημείας

Τσιρώνης Γεώργιος

Καθηγητής τμήματος Φυσικής

Τρικαλίτης Παντελής

Αναπληρωτής Πρόεδρος τμήματος Χημείας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Φυσικής για την πολύτιμη βοήθεια και τη γνώση που μου προσέφερε ώστε να καταφέρω να τελειώσω την διπλωματική μου εργασία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω, το τμήμα Χημείας, τον πρόεδρο του, και συνάμα σύμβουλο καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κύριο Γ. Φρουδάκη για την πολύτιμη στήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε τα τελευταία δύο χρόνια της συνεργασίας μας.

Δεν μπορώ να παραλείψω βέβαια τους καθηγητές κύριο Μ. Τυλλιανάκη και κύριο Γ. Φανουργάκη, που όλο το διάστημα σε όποια δυσκολία έβρισκα ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν και να με συμβουλεύσουν.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταδιδακτορικό κ. Τ. Στεργιανάκο και στην μεταπτυχιακή φοιτήτρια κ. Ρ. Γιάππα για τις αμέτρητες απορίες που μου έλυσαν αλλά και στους συμφοιτητές μου Δ. Ράππη και Γ. Σταύρογλου για την άψογη συνεργασία μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα NO_x αποτελούν βλαβερά αέρια της ατμόσφαιρας τα οποία απελευθερώνονται κυρίως εξαιτίας των οχημάτων που χρησιμοποιούνται για μετακίνηση είτε ανθρώπων είτε αγαθών. Αυτά είναι το NO και το NO_2 . Το τελευταίο είναι το πιο επικίνδυνο και προκαλεί συνέπειες στην υγεία, την οικονομία αλλά και το περιβάλλον.

Ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η προσρόφηση και αποθήκευση αυτών σε πορώδη υλικά όπως τα MOF (Molecular Organic Framework). Ένα MOF αποτελείται από το μεταλλικό κέντρο και τον οργανικό συνδέτη.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι να διερευνήσει, ανάμεσα σε 15 διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που θα εισαχθούν στον οργανικό συνδέτη, με ποιες επιτυγχάνεται η καλύτερη απορρόφηση του NO_2 . Η μελέτη θα γίνει σε θεωρητικό επίπεδο με *ab-initio* μεθόδους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή στα NO_x

1.1 Γενικά.....	6
1.2. Χαρακτηριστικά.....	7
1.3 Επιπτώσεις.....	7
1.4 Τρόπος σχηματισμού.....	9
1.5 Τρόποι Αντιμετώπισης.....	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Εισαγωγή στα MOF

2.1 Τι είναι τα MOFs.....	12
2.2 Εφαρμογές.....	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Θεωρία

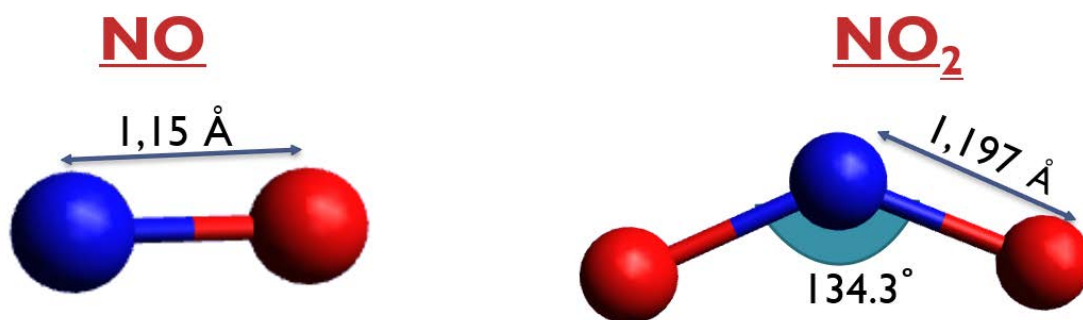
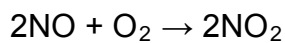
3.1 Υπολογιστική Χημεία.....	15
3.2. Μέθοδοι.....	16
3.2.1 Ab-initio.....	17
3.2.2 Density Functional Theory.....	22
3.2.3 Εμπειρικοί και ημι-εμπειρικοί μέθοδοι.....	24
3.2.4 Μοριακή Μηχανική.....	25
3.2.5 Μέθοδοι για Στερεά.....	26
3.2. Μοριακή Δυναμική.....	26
3.3. Σειτ Βάσεων	27
3.3.1 Minimal Basis sets.....	28
3.3.2 Split Valence Basis sets.....	28

3.3.3 Plane Wave Basis sets.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Υπολογιστικό Μέρος	
4.1 Εισαγωγή.....	31
4.2. Διαδικασία.....	33
4.3 Αποτελέσματα.	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συμπεράσματα.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Βιβλιογραφία.....	42

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ NO_x

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Με τον όρο οξειδία του αζώτου (NO_x) γίνεται αναφορά στο αέριο μίγμα μονοξειδίου του αζώτου (NO) και διοξειδίου του αζώτου (NO₂) που υπάρχει στην γήινη ατμόσφαιρα, αποτελώντας έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ρύπανσής της. Συνήθως στην ομάδα αυτή των οξειδίων περιλαμβάνεται και το υποξείδιο του αζώτου (N₂O). Πιο σημαντικό από αυτά τα αέρια θεωρείται το διοξείδιο του αζώτου, καθώς το μονοξείδιο αντιδρά με το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα και δημιουργεί NO₂, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Εικόνα 1.1: Αριστερά το NO (μονοξείδιο του αζώτου) και δεξιά το NO₂ (διοξείδιο του αζώτου)

1.2 Χαρακτηριστικά

Το οξειδίο του αζώτου ή το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι άχρωμο αέριο. Έχει σημείο βρασμού στους $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (σε 1 ατμόσφαιρα) και μοριακό βάρος $30,0\text{ g mol}^{-1}$. Επειδή έχει μονό αριθμό ηλεκτρονίων, είναι ένα πολύ δραστικό μόριο (είναι ρίζα). Το μήκος του δεσμού μεταξύ του ατόμου αζώτου και του ατόμου οξυγόνου είναι $1,15\text{ \AA}$. Όπως αναφέρθηκε, οξειδώνεται ταχέως μέσα σε λίγα λεπτά στο διοξείδιο του αζώτου (NO_2), επομένως το NO και το NO_2 συνήθως αναφέρονται ως NO_x .

Το διοξείδιο του αζώτου είναι ένα κόκκινο-καφέ αέριο άνω των $21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ με πικρή, ακάθαρτη οσμή, γίνεται κιτρινωπό-καφέ υγρό κάτω από $21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ και μετατρέπεται στο άχρωμο τετροξείδιο του αζώτου (N_2O_4) κάτω από $-11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το μήκος του δεσμού μεταξύ του ατόμου αζώτου και του ατόμου οξυγόνου είναι $1,197\text{ \AA}$ και σχηματίζουν γωνία 134° . Η τάξη του δεσμού είναι μεταξύ απλού και διπλού. Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση του διοξειδίου του αζώτου είναι διπλής κατάστασης, δεδομένου ότι το άζωτο έχει ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο,

1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Οι επιπτώσεις των συγκεκριμένων αερίων είναι πολλές. Επηρεάζουν κυρίως το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων, όπως επίσης και την οικονομία των χωρών.

(i) Υγεία

Όσον αφορά την υγεία, τα οξείδια του αζώτου συμβάλλουν στην δημιουργία ασθματικών καταστάσεων και αναπνευστικών προβλημάτων. Είναι δυνατόν να εισχωρήσουν στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας του σοβαρές βλάβες. Τα μικροσωματίδια που σχηματίζονται, επίσης, μπορούν να εισχωρήσουν στα πλέον ευαίσθητα σημεία των πνευμόνων και να προκαλέσουν εμφύσημα και βρογχίτιδα και να επιδεινώσουν καρδιακές παθήσεις.

Σε πειράματα που έγιναν σε ζώα που εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα με υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου παρατηρήθηκαν αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές βλάβες στους πνεύμονες καθώς και βιοχημικές μεταβολές. Σε

μικρότερες συγκεντρώσεις αλλά για μεγάλο χρονικό διάστημα εμφανίστηκαν αλλοιώσεις σε ιστούς, εμφράξεις των βρογχιολίων και μεγαλύτερη ευπάθεια σε μικροβιακές λοιμώξεις του αναπνευστικού συστήματος. Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου είναι βλαπτικότερες για την υγεία ανθρώπων και ζώων σε σχέση με τις επί μακρότερο χρόνο εκθέσεις χαμηλών συγκεντρώσεων.

(ii) Επίδραση στο Οικοσύστημα

Μια από τις επιδράσεις των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα έγκειται στην καταστροφή της οζονόσφαιρας. Η λωρίδα αυτή του όζοντος χρησιμεύει στην προστασία όλων των ζώντων οργανισμών από την υπερβολική υπεριώδη ακτινοβολία που περιέχεται στην ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας μεγάλο μέρος της. Η λέπτυνση της οζονόσφαιρας επιτρέπει σε μεγαλύτερα ποσά υπεριώδους ακτινοβολία να φθάσει στην επιφάνεια της Γης, προκαλώντας ζημιές τόσο στα φυτά (ιδιαίτερα στα καλλιεργούμενα), τις υδρόβιες μορφές ζωής και τον άνθρωπο. Αν και ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου στην καταστροφή αυτή δεν ήταν γνωστός για μεγάλο χρονικό διάστημα, νέα μελέτη τον κατέδειξε χρησιμοποιώντας τις ίδιες μεθόδους με τις οποίες είχαν καταδειχτεί οι βλαπτικές επιδράσεις των οργανοαλογονούχων ενώσεων.

Η όξινη βροχή, στον σχηματισμό της οποίας συμμετέχουν τα οξείδια του αζώτου, είναι υπεύθυνη για σημαντικές καταστροφές σε δάση και άλλες φυτικές μορφές ζωής. Επιπλέον, μεταβάλλει το pH του εδάφους με ενδεχόμενο να παρεμποδίζει από τα φυτά την απορρόφηση άλλων θρεπτικών ουσιών, όπως καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου. Ακόμη μεγαλύτερες καταστροφές, όμως, προκαλούνται από την πτώση της όξινης βροχής σε λιμναία και ποτάμια οικοσυστήματα: Ελάχιστα ψάρια μπορούν να επιβιώσουν σε απότομες αλλαγές του pH του περιβάλλοντός τους, ενώ παράλληλα μειώνεται η βιοποικιλότητα και ο πληθυσμός και άλλων οργανισμών, σημαντικών κρίκων στο τροφικό πλέγμα. Παρόμοιες μεταβολές του pH έχουν ενοχοποιηθεί για πολλές περιπτώσεις εμφάνισης νεκρών ψαριών σε λιμναία περιβάλλοντα. Ιδιαίτερα επικίνδυνη είναι η κατάσταση κατά την οποία τα οξείδια του αζώτου ενσωματώνονται σε χιονονιφάδες: Με την τήξη των χιονιών κατά την άνοιξη, το παραγόμενο όξινο νερό καταλήγει σε ποταμούς ή λίμνες προκαλώντας ένα "όξινο παλμό" ιδιαίτερα καταστρεπτικό για σχεδόν όλες τις μορφές ζωής στο οικοσύστημα.

Επιπλέον, τα οξείδια του αζώτου είναι δυνατό να αντιδράσουν με άλλες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις, όπως οι νιτροζαμίνες και τα νιτροαρένια.

(iii) Οικονομία

Τέλος όσον αφορά την οικονομία, δημιουργεί μεγάλα κόστη σε ένα κράτος. Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει κοινωνικό κόστος και απειλεί την οικονομική ανάπτυξη. Έχει επιπτώσεις στους ανθρώπους σε ηλικία εργασίας, γεγονός που επιβαρύνει οικονομικά επιχειρήσεις αλλά και το κράτος, αν για παράδειγμα πρέπει να δοθούν ημέρες άδειας από την εργασία. Εκτιμάται ότι το 2012 στη Μεγάλη Βρετανία, η κακή ποιότητα του αέρα είχε συνολικό κόστος έως και 2,7 δισεκατομμύρια λίρες στερλίνες, λόγω της επίπτωσής στην παραγωγικότητα.

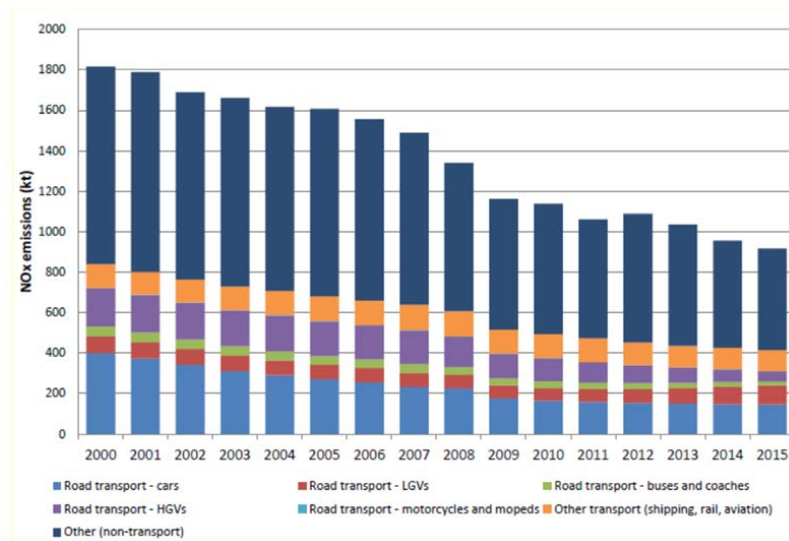
1.4 ΤΡΟΠΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

Τα οξείδια του αζώτου σχηματίζονται κατά τις διαδικασίες καύσεως κυρίως ορυκτών καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων) σε κινητήρες οχημάτων και εργοστάσια αλλά και από κατασκευές οικιακής χρήσης (κεντρικές θερμάνσεις, τζάκια κτλ.).

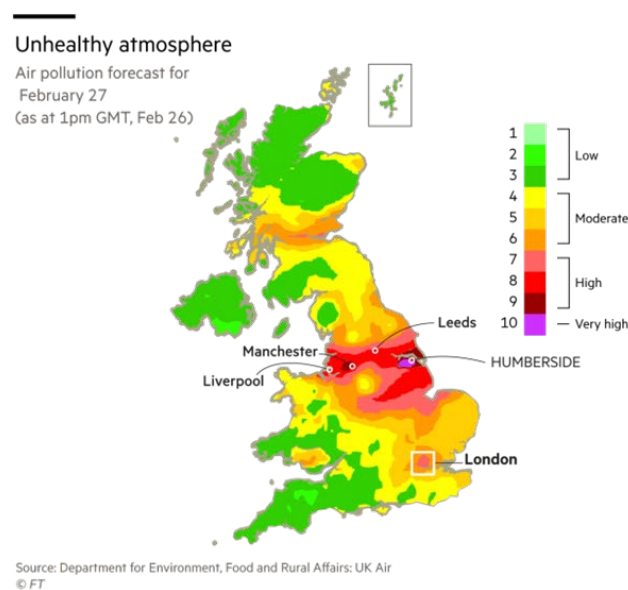
Στο Ηνωμένο Βασίλειο παράγονται κάθε χρόνο περίπου 900 χιλιάδες τόνοι NO_x αερίων. Από αυτά, παραπάνω από το 30% οφείλεται στη καύση ορυκτών καυσίμων από κινητήρες αυτοκινήτων στους δρόμους, και περίπου το 15% οφείλεται σε μεταφορικά μέσα, εκτός δρόμου. Καταλαβαίνει κανείς ότι οι μεταφορές των ανθρώπων και οι δραστηριότητες που σχετίζονται με αυτές, είναι υπεύθυνες για ένα πολύ σημαντικό ποσοστό, σχεδόν για το μισό, της συνολικής παραγωγής αερίων NO_x .

Μετρήσεις βέβαια έχουν δείξει ότι, η παραγωγή τέτοιων οξειδίων στην Βρετανία το 2015, έχει μειωθεί κατά σχεδόν 19% σε σχέση με πριν πέντε χρόνια (βλέπε εικόνα 1.2). Αρχικά αυτό φαίνεται ενθαρρυντικό στοιχείο. Η πραγματικότητα όμως είναι διαφορετική. Στην Αγγλία οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου είναι ακόμη πολύ υψηλές και πολύ πάνω από το όριο που έχει θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (βλέπε εικόνα 1.3). Το Ηνωμένο Βασίλειο τηρεί σήμερα τις διεθνείς

δεσμεύσεις του για εκπομπές όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων. Η μόνη εκ του νόμου προβλεπόμενη υποχρέωση για την ποιότητα του αέρα, που δεν πληροί το Ηνωμένο Βασίλειο είναι οι συγκεντρώσεις NO₂.



Εικόνα 1.2: Εκπομπές NO_x στο Ηνωμένο Βασίλειο από το 2000 έως το 2015 σε χιλιάδες τόνους [3]



Εικόνα 1.3: Πρόβλεψη ατμοσφαιρικές ρύπανσης για την 27^η Φλεβάρη του 2019 στην Αγγλία [3]

Η κατάσταση στο Ηνωμένο Βασίλειο εντάσσεται σε ένα ευρύτερο πρόβλημα με δεκαέξι άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), μαζί με τη Νορβηγία και τη Σερβία, οι οποίες καταγράφουν συγκεντρώσεις NO₂ πάνω από την ετήσια μέση οριακή τιμή, σε έναν ή περισσότερους χώρους παρακολούθησης το 2014.

Όσον αφορά την ευρύτερη ποιότητα του αέρα σε ολόκληρο τον κόσμο, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας δήλωσε το 2016 ότι, πάνω από το 80% των ανθρώπων που ζουν σε αστικές περιοχές, οι οποίες καταγράφουν τη γενική ατμοσφαιρική ρύπανση και τα σωματίδια, εκτέθηκαν σε επίπεδα που υπερβαίνουν τα όρια της ΠΟΥ. Επίσης, ενώ επηρεάστηκαν όλες οι περιοχές του κόσμου, οι πληθυσμοί σε πόλεις με χαμηλό εισόδημα ήταν οι πιο επηρεασμένοι.

Είναι φανερό από όλα τα παραπάνω ότι, το πρόβλημα ρύπανσης του περιβάλλοντος από οξειδία του αζώτου χρήζει άμεσης λύσης για την βελτίωση της ποιότητας της ζωής του ανθρώπου και των υπόλοιπων οργανισμών στον πλανήτη, για την οικονομία των χωρών αλλά και το σημαντικότερο από όλα, για την προστασία του πλανήτη!

1.5 ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ

Έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι αντιμετώπισης από πολλούς οργανισμούς και επιστήμονες. Ενδεικτικά κάποιιοι από αυτούς είναι, η θέσπιση εσωτερικών ζωνών στις πόλεις στις οποίες θα απαγορεύονται οχήματα και μηχανές που θα εκπέμπουν τέτοια σωματίδια και θα συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Αυτό θα βοηθήσει τις πόλεις και τους κατοίκους, καθώς θα μειωθεί σημαντικά η ποσότητα βλαβερών σωματιδίων στα αστικά κέντρα όπου παρουσιάζεται το μεγαλύτερο πρόβλημα.

Επίσης, άλλος ένας τρόπος μείωσης των ρύπων οξειδίων του αζώτου είναι, η χρησιμοποίηση εναλλακτικών καυσίμων που είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτό θα συντελέσει στη μερική λύση του προβλήματος διότι όπως προαναφέρθηκε τα οχήματα είναι υπαίτια για το 35% της παραγωγής NO_x .

Τέλος, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού είναι, η προσρόφηση αυτών των αερίων από πορώδη υλικά, όπως είναι τα MOFs (Metal Organic Frameworks). Είναι πιο αποτελεσματικός διότι, πρακτικά, μειώνει στο μηδέν την εκπομπή αυτών των σωματιδίων, καθώς μπορούν να εγκατασταθούν σαν φίλτρα στις εξαμίσεις και καμινάδες των ρυπαντικών μέσων, τα οποία θα απορροφούν όλη την ποσότητα του NO_x που παράγεται. Έτσι θα λύσουμε ολοκληρωτικά το συγκεκριμένο πρόβλημα

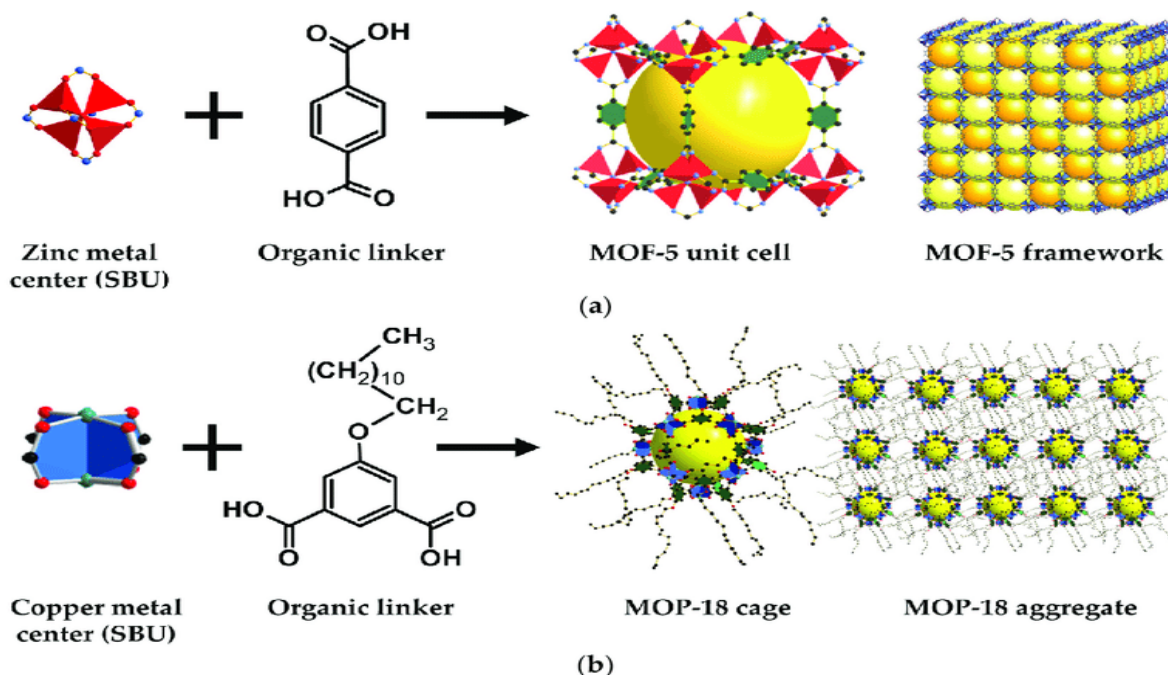
2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ MOFs

2.1 Τι είναι τα MOFs;

Τα MOFs ορίζονται ως πολυμερή συναρμογής αποτελούμενα από μεταλλικά ιόντα που συνδέονται μεταξύ τους μέσω γεφυρωτικών οργανικών συνδετών, σχηματίζοντας δίκτυα ενός, δύο ή τριών διαστάσεων τα οποία είναι πορώδη ή παρουσιάζουν την δυνατότητα να γίνουν πορώδη. Περισσότερα από 6000 τρισδιάστατα MOFs, επίσης γνωστά ως πολυμερή συντονισμού, είναι επί του παρόντος καταχωρημένα στη βάση δεδομένων του Cambridge. Σύμφωνα με τον ορισμό τους, τα MOFs σχηματίζονται από δύο είδη δομικών μονάδων οι οποίες στην βιβλιογραφία αναφέρονται ως δευτερεύουσες δομικές μονάδες (Secondary Building Units, SBUs). Το πρώτο είδος SBU είναι, αυτό το οποίο περιέχει τα μεταλλικά ιόντα, που μπορεί να απαντώνται με τη μορφή μεμονωμένου ιόντος, ή συνηθέστερα με τη μορφή πλειάδας (cluster), που περιέχει δύο ή περισσότερα άτομα μετάλλου, ή μιας άπειρης μονάδας όπως μια στοιβάδα (layer) ή μία ράβδο (rod) ιόντων μετάλλου. Οι πλέον κοινές μεταλλικές SBU είναι πλειάδες, των οποίων τα σημεία επέκτασης (τα σημεία από όπου συνδέονται με τους οργανικούς συνδέτες) σχηματίζουν καλώς ορισμένα γεωμετρικά σχήματα όπως τετράγωνα, τετράεδρα ή οκτάεδρα. Στην εικόνα 4 βλέπουμε τη δομή του MOF-5 ενός από τα πρώτα και πλέον μελετημένα MOF που συντέθηκε από την ερευνητική ομάδα του Yaghi το 1999. Ο μοριακός τύπος του MOF-5 είναι $Zn_4O(bdc)_3$ και η μεταλλική SBU του είναι μια τετραεδρική μονάδα OZn_4 της οποίας τα σημεία επέκτασης σχηματίζουν ένα κανονικό οκτάεδρο. Οι SBUs που περιέχουν μέταλλο σχηματίζονται σχεδόν πάντα *in situ* κατά τη σύνθεση των MOFs και η δομή τους εξαρτάται ισχυρά από τις συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. θερμοκρασία, διαλύτης, χρόνος αντίδρασης, pH). Έχει παρατηρηθεί ότι πολλές φορές, αν επιλεγούν οι κατάλληλες συνθήκες, ο στοχευμένος σχηματισμός συγκεκριμένης μεταλλικής SBU είναι εφικτός. Το δεύτερο είδος SBU είναι οι οργανικοί γεφυρωτικοί συνδέτες (ligands) που μπορεί να είναι διτοπικοί, τριτοπικοί ή πολυτοπικοί. Στην εικόνα 2.1 φαίνονται ορισμένα από τους πλέον συνήθεις

πολυτοπικούς συνδέτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παρασκευή MOFs. Οι οργανικές SBUs έχουν ένα συγκεκριμένο σχήμα το οποίο καθορίζεται από τη σύνθεσή τους. Αυτή η δυνατότητα σχεδιασμού και σύνθεσης οργανικών συνδετών με συγκεκριμένο μέγεθος και σχήμα αποτελεί ένα από τα ισχυρά πλεονεκτήματα των MOFs.

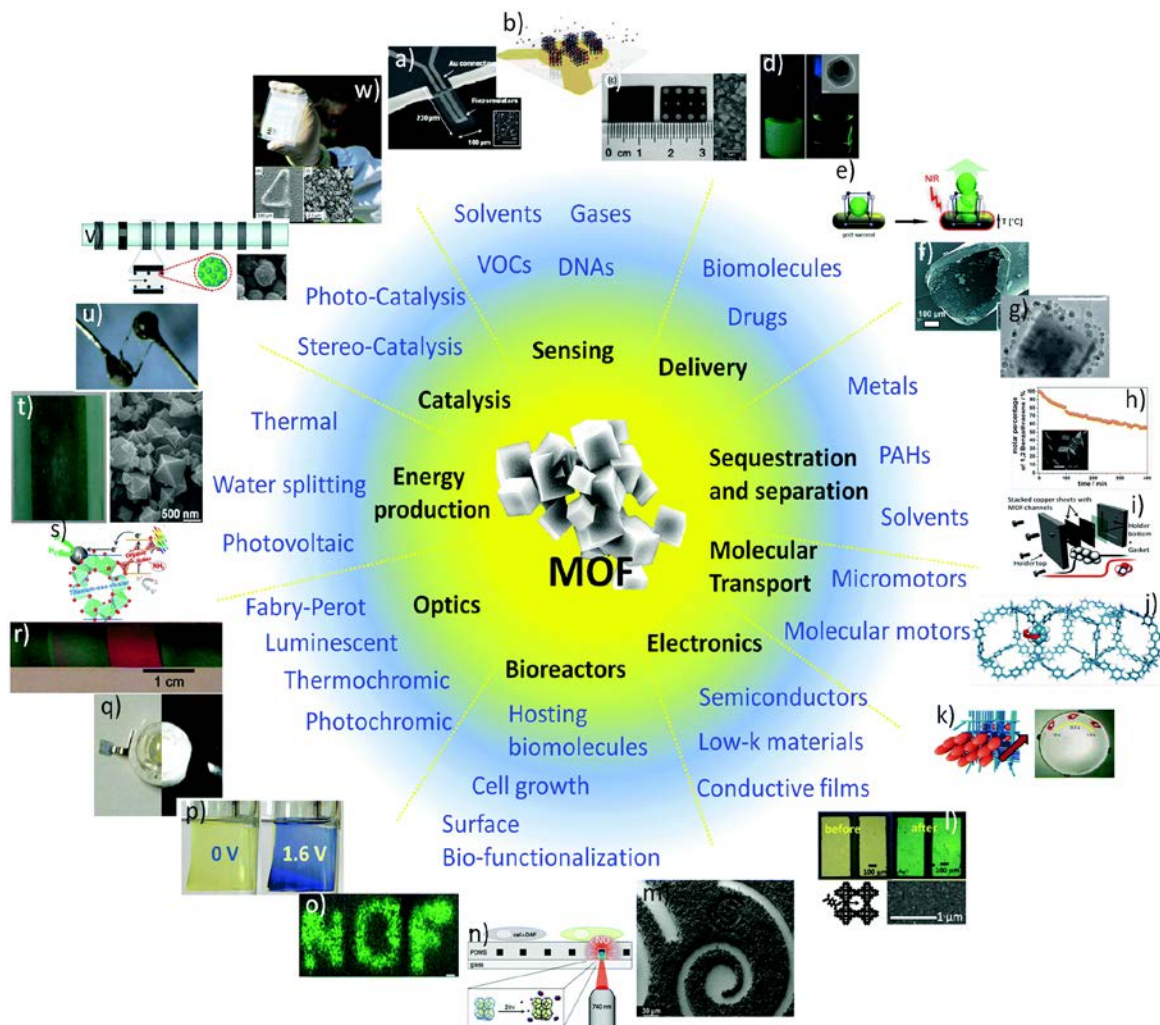
Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα των MOF είναι η πολύ χαμηλή πυκνότητα. Η πιο χαμηλή είναι $0,13 \text{ g/cm}^3$. Επιπλέον στα πλεονεκτήματα τους συγκαταλέγονται η μεγάλη επιφάνεια και η πολύ καλή απορροφητικότητα τους. Συγκεκριμένα έχουν επιφάνεια $1000\text{--}10000 \text{ m}^2/\text{g}$ και απορροφητικότητα έως και 90% του ελεύθερου όγκου τους



Εικόνα 2.2.: (a) Δομή του MOF-5 (b) Δομή MOF-18. [18][19]

2.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

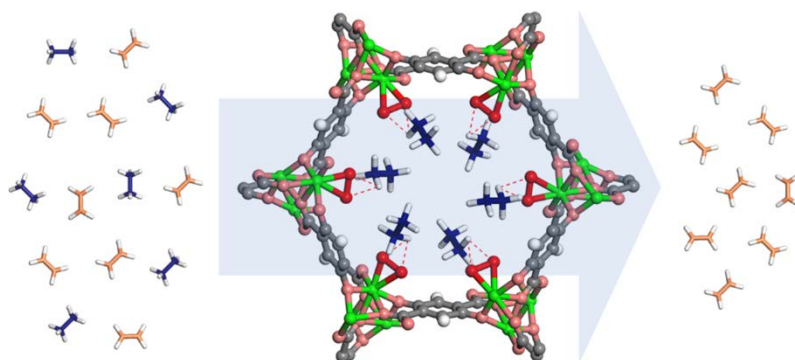
Τα τελευταία χρόνια σημαντική προσοχή της επιστημονικής έρευνας έχει επικεντρωθεί στην σύνθεση Μεταλλο-Οργανικών πλεγμάτων (MOFs). Ο σχεδιασμός και η σύνθεση των MOFs παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του εύρους των ιδιοτήτων και εφαρμογών τους. Κάποιες από τις γνωστές εφαρμογές τους είναι η αποθήκευση, η μεταφορά και ο διαχωρισμός αερίων, η κατάλυση, η προσρόφηση μορίων και εφαρμογές που σχετίζονται με τις οπτικές τους ιδιότητες όπως φαίνεται και στην παρακάτω Εικόνα 2.3. Μέχρι σήμερα, διάφορες τεχνικές έχουν προταθεί για την σύνθεση MOFs. Τα υλικά αυτά μπορούν να συντεθούν όταν οι οργανικοί συνδέτες γεφυρώνουν μεταλλικά κέντρα ή πλειάδες μετάλλων.



Εικόνα 2.3: Σχεδιάγραμμα με τομείς που κάνουν χρήση MOF υλικών. [20]

Η ιδιότητα που θέλουμε να εκμεταλλευτούμε εμείς είναι η ικανότητα των MOF να προσροφούν επιλεκτικά και να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες αερίων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το παρακάτω.

Στην εικόνα 2.4 φαίνεται ένα κομμάτι ενός MOF με βάση το σίδηρο, εμπλουτισμένο με υπεροξικές ομάδες (κέντρο). Αυτό το MOF μπορεί να δεσμεύσει αιθάνιο (μπλε) επιτρέποντας παράλληλα την διέλευση του αιθυλενίου (κίτρινο), προσφέροντας έτσι έναν αποτελεσματικότερο και οικονομικότερο τρόπο καθαρισμού του αιθυλενίου, της σημαντικότερης πρώτης ύλης για την παραγωγή πλαστικών.



Εικόνα 2.4: Αριστερά: Αιθυλένιο (κίτρινο) και αιθάνιο (μπλε) και στο κέντρο βρίσκεται το MOF με τις υπεροξικές ομάδες [21]

3 ΘΕΩΡΙΑ

3.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Υπολογιστική χημεία (Computational chemistry) είναι ένας κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί τις αρχές της επιστήμης των υπολογιστών για να βοηθήσει στην επίλυση χημικών προβλημάτων. Χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της θεωρητικής χημείας, τα οποία ενσωματώνει σε κατάλληλα υπολογιστικά προγράμματα, για να υπολογίσει τις δομές και ιδιότητες των μορίων και στερεών. Η αναγκαιότητα της προέρχεται από το γεγονός ότι, το κβαντικό πρόβλημα n -σωματιδίων δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Κατά κανόνα τα αποτελέσματά της συμπληρώνουν τις πληροφορίες που λαμβάνονται υπόψιν από τα χημικά πειράματα ενώ σε μερικές περιπτώσεις προβλέπουν και μη παρατηρήσιμα χημικά φαινόμενα. Επίσης χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό νέων φαρμάκων και υλικών.

Παραδείγματα ιδιοτήτων που υπολογίζονται είναι η δομή (δηλαδή οι αναμενόμενες θέσεις των συστατικών ατόμων), οι απόλυτες και σχετικές ενέργειες (αλληλεπίδρασης), οι κατανομές πυκνότητας ηλεκτρονικού φορτίου, τα δίπολα και οι υψηλότερες πολλαπλές ροπές, οι δονητικές συχνότητες, η δραστηριότητα ή άλλες φασματοσκοπικές ποσότητες και ενεργούς διατομές σκέδασης με άλλα σωματίδια.

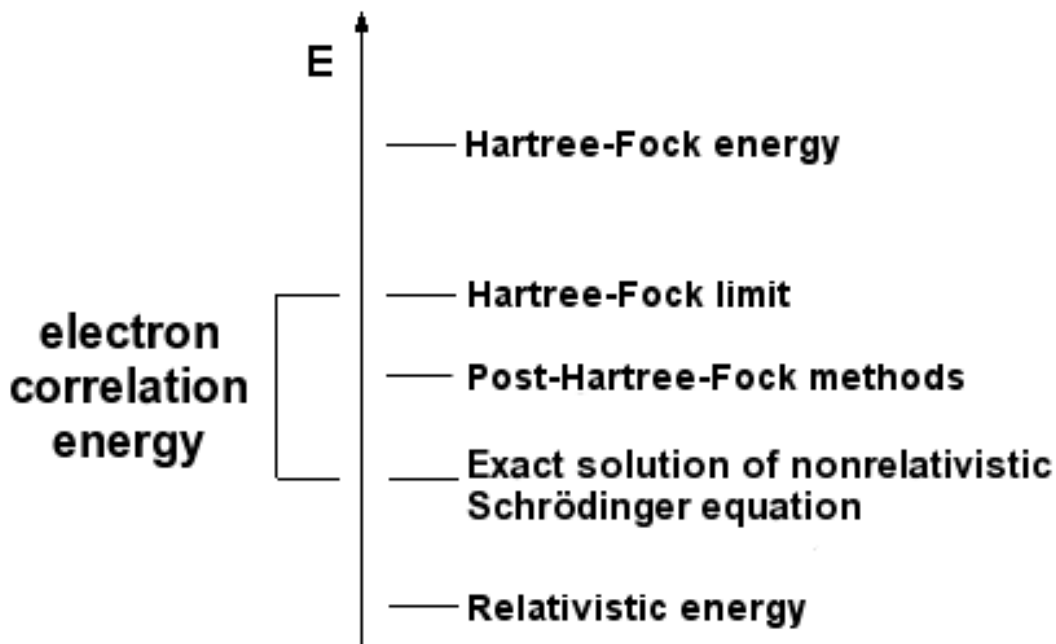
3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι μέθοδοι υπολογιστικής χημείας κυμαίνονται από πολύ προσεγγιστικές έως εξαιρετικά ακριβείς. Το τελευταίο είναι συνήθως εφικτό μόνο για μικρά συστήματα. Οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την κάλυψη τόσο των στατικών όσο και των δυναμικών καταστάσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο υπολογιστικός χρόνος και άλλοι πόροι (όπως η μνήμη και ο χώρος στο δίσκο) αυξάνονται γρήγορα με το μέγεθος του συστήματος που μελετάται. Αυτό το σύστημα μπορεί να είναι ένα μόριο, μια ομάδα μορίων ή ένα στερεό.

Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες μεθόδων υπολογιστικής χημείας. Αρχικά έχουμε τις κλασσικές μεθόδους όπως είναι η Μοριακή Μηχανική. Πρόκειται για μεθόδους που χρησιμοποιούν νόμους κλασσικής φυσικής. Επίσης υπάρχουν οι ήμι-εμπειρικές και οι μη εμπειρικές (*ab initio*) μέθοδοι. Και οι δύο χρησιμοποιούν τους νόμους της κβαντομηχανικής και την εξίσωση του Schrödinger. Η σημαντική διαφορά τους είναι ότι οι πρώτες χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα ενώ οι άλλες όχι. Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι είναι πιο γρήγοροι από τις μη εμπειρικές, αλλά σε πιο πολύπλοκα συστήματα αποτυγχάνουν να δώσουν ακριβή αποτελέσματα, κάτι το οποίο δεν ισχύει για τις *ab initio*.

3.2.1 Ab-initio

Ab-initio σημαίνει "από τις πρώτες αρχές" ή "από την αρχή", υπονοώντας ότι για τους υπολογισμούς χρησιμοποιούν βασικές αρχές της κβαντικής χημείας και δεν βασίζονται καθόλου σε εμπειρικά δεδομένα. Οι μέθοδοι *ab initio* επιχειρούν να λύσουν την εξίσωση Schrödinger, λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις των πυρήνων και τον αριθμό των ηλεκτρονίων, προκειμένου να παράσχουν χρήσιμες πληροφορίες. Οι πιο δημοφιλείς κατηγορίες *ab initio* μεθόδων είναι η Hartree–Fock, η Post-Hartree–Fock και η Multi-reference μέθοδος. Το κύριο πλεονέκτημα τους είναι η ακρίβεια τους, η οποία εξαρτάται και από την διαθέσιμη υπολογιστική ισχύ.



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα που απεικονίζει την ενέργεια διάφορων ab-initio μεθόδων.

Hartree–Fock methods

(i) Hartree-Fock

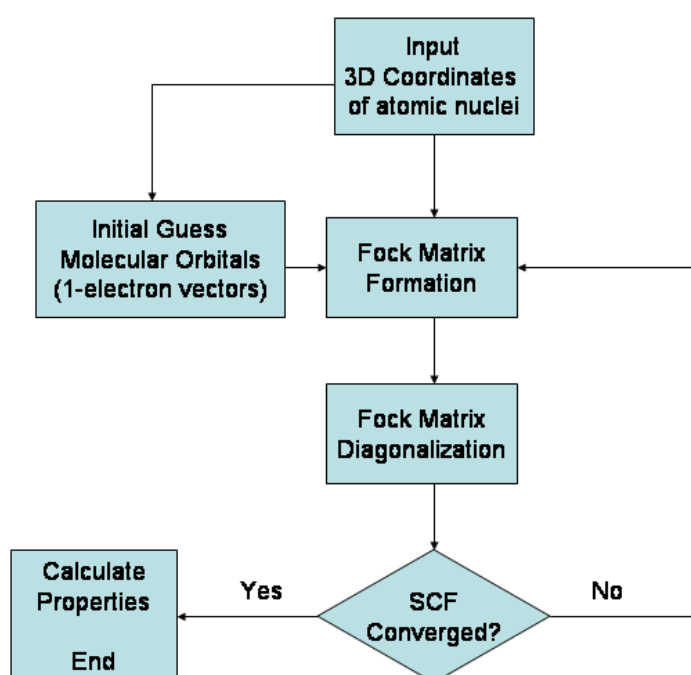
Η μέθοδος Hartree-Fock, που ονομάζεται επίσης Self-Consistent Field method (SCF), είναι ο απλούστερος τύπος ab initio υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής. Η μέθοδος Hartree-Fock θεωρεί ότι η ακριβής κυματοσυνάρτηση για σύστημα με N σωματίδια μπορεί να προσεγγιστεί με μια Slater ορίζουσα (στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι φερμιόνια) ή από ένα μόνο μόνιμο (στην περίπτωση των μποζονίων) για N spin-orbitals. Εισάγοντας τον τελεστή της Χαμιλτονιανής παίρνουμε N -ζευγάρια εξισώσεις για N -spin orbitals. Μια λύση αυτών των εξισώσεων δίνει τη προσεγγιστική Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια του συστήματος. Για αμφότερα, άτομα και μόρια, η λύση Hartree-Fock είναι το κεντρικό σημείο εκκίνησης για τις περισσότερες μεθόδους που περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύστημα πολλών ηλεκτρονίων.

Προσεγγίσεις

(Mean Field Theory) Στη μέθοδο HF δεν λαμβάνεται υπόψη η κουλομπική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Μόνο μία μέση εξωτερική επίδραση (μέσος όρος πεδίου)

περιλαμβάνεται στον υπολογισμό. Η HF αρχικά, έχοντας υπόψιν τις θέσεις των ηλεκτρονίων, αντικαθιστά το πεδίο που βλέπει κάθε ηλεκτρόνιο, με ένα μέσο πεδίο, το οποίο τώρα το αισθάνονται όλα. Ο αλγόριθμος Hartree-Fock επαναλαμβάνεται μέχρις ότου αυτό το μέσο δυναμικό αναπαραχθεί, δηλαδή είναι self-consistent. Έπειτα θα υπολογίσει τις ενέργειες και όποιες άλλες ιδιότητες χρειαζόμαστε.

(Born-Oppenheimer) Άλλη μία σημαντική προσέγγιση που κάνει η Hartree-Fock είναι η Born-Oppenheimer η οποία αναφέρει ότι, η κίνηση των ατομικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο μπορεί να αντιμετωπιστεί ξεχωριστά.



Εικόνα 3.2: διάγραμμα ροής που απεικονίζει τη μέθοδο Hartree – Fock.

(ii) Restricted open-shell Hartree-Fock

Η Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF) μέθοδος είναι μια παραλλαγή της Hartree-Fock μεθόδου για open shell μόρια. Στο πλαίσιο των ατομικών τροχιακών, ένα open shell τροχιακό είναι ένα τροχιακό σθένους το οποίο δεν είναι εντελώς γεμάτο με ηλεκτρόνια ή που δεν έχει δώσει όλα τα ηλεκτρόνια σθένους μέσω χημικών δεσμών με άλλα άτομα ή μόρια κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Άρα ένα open shell μόριο, είναι το μόριο που έχει μονήρη ηλεκτρόνια σθένους. Χρησιμοποιεί διπλά κατειλημμένα μοριακά τροχιακά μέχρι εκεί που είναι επιτρεπτό

και στη συνέχεια χρησιμοποιεί χωριστά κατειλημμένα τροχιακά για τα μονήρη ηλεκτρόνια.

(iii) Unrestricted Hartree–Fock

Η θεωρία Unrestricted Hartree–Fock (UHF) είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος μοριακών τροχιακών για open-shell μόρια όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων κάθε spin δεν είναι ίσος. Η θεωρία χρησιμοποιεί διαφορετικά μοριακά τροχιακά για τα ηλεκτρόνια με spin κάτω και με spin πάνω. Εξού και η ονομασία different orbital for different spins (DODS).

Post-Hartree–Fock methods

Στην υπολογιστική χημεία, οι μέθοδοι post-Hartree-Fock είναι το σύνολο των μεθόδων που αναπτύχθηκαν για τη βελτίωση της μεθόδου Hartree-Fock (HF) ή του SCF. Προσθέτουν την συσχέτιση ηλεκτρονίων, που είναι ένας πιο ακριβής τρόπος για να συμπεριληφθούν οι απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων απ' ό,τι στη μέθοδο Hartree-Fock. Τα διάφορα είδη Post-Hartree–Fock μεθόδων είναι τα εξής: Møller–Plesset perturbation theory (MPn), Configuration interaction (CI), Coupled cluster (CC), Quadratic configuration interaction (QCI) και Quantum chemistry composite methods.

(i) Møller–Plesset perturbation theory (MPn)

Η θεωρία της διαταραχής του Møller-Plesset (MP) βελτιώνει τη μέθοδο Hartree-Fock προσθέτοντας την ηλεκτρονιακή συσχέτιση (electron correlation) της θεωρίας διαταραχών Rayleigh-Schrödinger, συνήθως σε δεύτερη (MP2), τρίτη (MP3) ή τέταρτη (MP4) τάξη.

Η MP θεωρία διαταραχών είναι μια ειδική περίπτωση της RS θεωρίας διαταραχών. Στην RS θεωρούμε ότι η χαμιλτονιανή είναι το άθροισμα μιας αδιατάραχτης χαμιλτονιανής H_0 και μιας διαταραχής V δηλαδή $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$. Το λ είναι μια παράμετρος που ελέγχει το μέγεθος της διαταραχής.

Στη θεωρία MP, η κυματοσυνάρτηση μηδενικής τάξης είναι μια ακριβής ιδιοσυνάρτηση του όρου Fock, ο οποίος επομένως χρησιμεύει ως ο μη διαταραγμένος όρος. Η διατάραξη είναι το δυναμικό συσχέτισης. Στην RS-PT η

διαταραγμένη κυματοσυνάρτηση και η διαταραγμένη ενέργεια εκφράζονται ως δυναμοσειρά του λ :

$$\Psi = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)}$$

$$E = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)}$$

Η αντικατάσταση αυτών των σειρών στην ανεξάρτητη από το χρόνο εξίσωση Schrödinger, δίνει μια νέα εξίσωση όσο το $m \rightarrow \infty$ και τάξη διαταραχής λ^i

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda V \right) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right)$$

(ii) Configuration interaction (CI)

Η αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (CI) είναι μια γραμμική παραλλαγμένη μέθοδος για την επίλυση της μη σχετικιστικής εξίσωσης Schrödinger με την προσέγγιση Born-Oppenheimer πολυηλεκτρονικά συστήματα. Μαθηματικά, ο όρος configuration, περιγράφει απλώς τον γραμμικό συνδυασμό οριζουσών Slater της κυματοσυνάρτησης. Ο όρος interaction αναφέρεται στην ανάμιξη (αλληλεπίδραση) διαφορετικών ηλεκτρονικών διαμορφώσεων (καταστάσεων). Λόγω του μεγάλου χρόνου CPU και της μεγάλης μνήμης που απαιτείται για τους υπολογισμούς CI, η μέθοδος περιορίζεται σε σχετικά μικρά συστήματα.

Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η ηλεκτρονική συσχέτιση, χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη κυματοσυνάρτηση που είναι ένας γραμμικός συνδυασμός συναρτήσεων των configuration state (CSFs) που κατασκευάζονται από spin τροχιακά.

$$\Psi = \sum_{I=0} c_I \Phi_I^{SO}$$

Η διαδικασία CI οδηγεί σε μια γενική εξίσωση πίνακα ιδιοτιμών:

$$\mathbb{H}c = \mathbf{e}Sc$$

όπου c είναι ο συντελεστής διανύσματος, e είναι ο πίνακας ιδιοτιμών. Τα στοιχεία της χαμιλτονιανής και οι πίνακες αλληλοεπικαλύψεων είναι, αντίστοιχα:

$$\mathbb{H}_{ij} = \langle \Phi_i^{SO} | \mathbf{H}^{el} | \Phi_j^{SO} \rangle$$

$$\mathbb{S}_{ij} = \langle \Phi_i^{SO} | \Phi_j^{SO} \rangle.$$

Η λύση της διαδικασίας CI είναι μερικές ιδιοτιμές E^j και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματά τους c_i^j

(iii) Coupled cluster (CC)

Είναι μια αριθμητική τεχνική που χρησιμοποιείται για την περιγραφή πολυατομικών συστημάτων. Ξεκινάει από τα τροχιακά που κατασκευάσα η Hartree-Fock και με διορθωτικούς παράγοντες υπολογίζει τη συσχέτιση ηλεκτρονίων. Μερικοί από τους πιο ακριβείς υπολογισμούς για μικρά έως μεσαία μόρια χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο.

(iv) Quadratic configuration interaction (QCI)

Είναι μια επέκταση της CI που διορθώνει τα σφάλματα του size consistency σε μεθόδους CI μονής και διπλής διέγερσης (CISD). Size consistency σημαίνει ότι η ενέργεια δύο μορίων που δεν αλληλεπιδρούν, θα είναι το άθροισμα των ενεργειών των δύο μορίων, υπολογισμένες ξεχωριστά.

(v) Σύνθετοι μέθοδοι κβαντικής χημείας

Οι μέθοδοι αυτές στοχεύουν στην υψηλή ακρίβεια συνδυάζοντας τα αποτελέσματα πολλών υπολογισμών. Συνδυάζουν μεθόδους με υψηλό επίπεδο θεωρίας και μια μικρή βάση, με μεθόδους που χρησιμοποιούν χαμηλότερα επίπεδα θεωρίας με μεγαλύτερα σύνολα βάσεων. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ποσοτήτων. Μερικά παραδείγματα είναι η G2, G3 και η CBS.

Multi-reference methods

(i) Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)

Είναι μία μέθοδος που παράγει ποιοτικά σωστές αναφορικές καταστάσεις μορίων όπου η HF και η DFT είναι ανεπαρκείς. Χρησιμοποιεί έναν γραμμικό συνδυασμό CSF ή σύνθετες ορίζουσες, έτσι ώστε να προσεγγίσει την ακριβή ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση. Θεωρείται μία μέθοδος συνδυασμού CI και HF.

(ii) N-electron valence state perturbation theory (NEVPT)

Είναι μια επεξεργασία διαταραχής που εφαρμόζεται σε CASCI τύπου κυματοσυναρτήσεις. Μπορεί να θεωρηθεί ως μία γενίκευση της γνωστής MP μεθόδου δευτέρας τάξης σε Complete Active spaces περιπτώσεις.

Άλλες Multi reference μέθοδοι είναι οι:

Multi-reference configuration interaction (MRCI),

Complete active space perturbation theory (CASPTn) και

State universal multi-reference coupled-cluster theory (SUMR-CC)

3.2.2 Density Functional Theory

Η DFT είναι από τις γνωστότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην φυσική, στη χημεία και στην επιστήμη υλικών, ώστε να διερευνηθούν οι ηλεκτρονιακές δομές πολυατομικών συστημάτων. Οι ιδιότητες των συστημάτων υπολογίζονται με τη βοήθεια συναρτησιακών της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Η μέθοδος αυτή δεν θεωρούταν αρκετά ακριβής μέχρι και τη δεκαετία του 90, όταν και οι προσεγγίσεις που γίνονται από αυτήν βελτιώθηκαν αρκετά, ώστε να περιγράφουν καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης. Το υπολογιστικό κόστος είναι μικρότερο σε σχέση με την Hartree-Fock. Παρόλες τις βελτιώσεις που έγιναν όμως, η DFT αντιμετωπίζει προβλήματα στην ακριβή περιγραφή ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως οι Van der Waals, μεταβατικών καταστάσεων και σε ισχυρά συσχετισμένα συστήματα. Γι' αυτό το λόγο υπάρχει ερευνητικό ενδιαφέρον βελτίωσης αυτών των σφαλμάτων, αλλάζοντας τα συναρτησιακά ή εισάγοντας επιπλέον όρους.

Βασικές κατηγορίες DFT:

(i) Μέθοδοι που χρησιμοποιούν την προσέγγιση Local Density (LDA)

Η σημαντική παραδοχή αυτής της προσέγγισης είναι ότι, για ένα μόριο με πολλά ηλεκτρόνια σε αέρια κατάσταση, η πυκνότητα είναι ομοιόμορφη σε όλο το μόριο. Αυτό δεν ισχύει για τα μόρια, όπου η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι ομοιόμορφη. Αυτή η προσέγγιση, λειτουργεί καλά με ηλεκτρονικές ζώνες στα στερεά, η οποία περιγράφει το φάσμα των ενεργειών, στις οποίες επιτρέπονται ή απαγορεύονται τα ηλεκτρόνια. Εκτός από αυτήν την εφαρμογή, ωστόσο, δεν είναι πολύ ικανοποιητική.

Παράδειγμα: VWN

(ii) Μέθοδοι που χρησιμοποιούν την προσέγγιση General Gradient

Η προσέγγιση αυτή συνδυάζει τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας με έναν διορθωτικό παράγοντα του ρυθμού μεταβολής της τελευταίας, καθώς δεν είναι ομοιόμορφη.

Παράδειγμα: BLYP, PBE

(iii) Υβριδικές μέθοδοι

Αυτές οι μέθοδοι είναι ένας συνδυασμός Hartree-Fock και DFT για την ενέργεια ανταλλαγής όπως επίσης και ένα συναρτησιακό για την έλλειψη ομοιομορφίας της ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Παράδειγμα: B3LYP

Dispersion correction (D3)

Η dispersion ενέργεια είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης και γίνεται μέρος της correlation ενέργειας για μικρές και μεσαίες αποστάσεις ηλεκτρονίου ηλεκτρονίου αλλά και για ενδοατομικές αποστάσεις. Στην παρακάτω εξίσωση βλέπουμε ότι στην υπολογιζόμενη ενέργεια, στην DFT μέθοδο, περιλαμβάνονται οι πρώτοι 4 όροι, αλλά ο τελευταίος όρος, που αφορά το London κομμάτι της ενέργειας

διασποράς λείπει. Αυτό ακριβώς διορθώνει η εισαγωγή του όρου D3 σε έναν υπολογισμό.

$$E_{int} = \underbrace{E_{Pauli-rep.} + E_{ES} + E_{pol.} + E_{disp.,short}}_{included\ in\ KS-DFT} + \underbrace{E_{disp.,London}}_{missing}$$

Εικόνα 3.3: Υπολογιζόμενη ενέργεια μιας DFT μεθόδου. [14]

3.2.3 Εμπειρικοί και ημι-εμπειρικοί μέθοδοι

Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι κβαντικής χημείας βασίζονται στον φορμαλισμό Hartree-Fock, αλλά κάνουν πολλές προσεγγίσεις και αποκτούν κάποιες παραμέτρους από εμπειρικά δεδομένα. Είναι πολύ σημαντικές στην υπολογιστική χημεία για την εξέταση μεγάλων μορίων όπου η πλήρης μέθοδος Hartree-Fock χωρίς τις προσεγγίσεις, είναι πολύ δαπανηρή. Η χρήση εμπειρικών παραμέτρων, επιτρέπει την συμπερίληψη των αποτελεσμάτων της συσχέτισης ηλεκτρονίων.

Ορισμένες πληροφορίες μερικές φορές προσεγγίζονται ή παραλείπονται εντελώς. Προκειμένου να διορθωθεί αυτή η απώλεια, τα αποτελέσματά των ημι-εμπειρικών μεθόδων τους προσαρμόζονται από ένα σύνολο παραμέτρων, ώστε να παράγουν αποτελέσματα που συμφωνούν καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα.

Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί είναι πολύ ταχύτεροι από τους αντίστοιχους *ab initio*. Τα αποτελέσματά τους, ωστόσο, μπορεί να είναι πολύ λανθασμένα αν το μόριο που υπολογίζεται δεν είναι αρκετά παρόμοιο με τα μόρια στη βάση δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την παραμετροποίηση της μεθόδου.

Κατηγορίες:

- (iv) Μέθοδοι περιορισμένοι σε π-ηλεκτρόνια

Παρέχουν καλή εκτίμηση για τις διεγερμένες καταστάσεις των π-ηλεκτρονίων.

Παράδειγμα: Pariser–Parr–Pople method (PPP)

(v) Μέθοδοι περιορισμένοι στα ηλεκτρόνια σθένους

Χωρίζονται στις εξής ομάδες:

- a. CNDO/2, INDO and NDDO που πλέον χρησιμοποιούνται σπάνια
- b. Μέθοδοι που βρίσκονται στα προγράμματα MOPAC, AMPAC, και SPARTAN: MINDO, MNDO, AM1, PM3, RM1, PM6 and SAM1
- c. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να προβλέπουν τη γεωμετρική δομή όπως Sparkle/AM1
- d. Μέθοδοι που σκοπός τους είναι να προβλέπουν διεγερμένες καταστάσεις και ως εκ τούτου να προβλέπουν το ηλεκτρονικό φάσμα, όπως: ZINDO και SINDO

3.2.4 Μοριακή Μηχανική

Η μοριακή μηχανική χρησιμοποιεί κλασική μηχανική για να μοντελοποιήσει μοριακά συστήματα. Η μοριακή μηχανική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη συστημάτων μορίων που κυμαίνονται σε μέγεθος και πολυπλοκότητα από μικρά έως μεγάλα βιολογικά συστήματα, με πολλά χιλιάδες έως εκατομμύρια άτομα.

Οι μέθοδοι ατομικής μοριακής μηχανικής έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

→ Κάθε άτομο προσομοιώνεται ως ένα σωματίδιο

→ Σε κάθε σωματίδιο αποδίδεται μια ακτίνα (τυπικά η ακτίνα van der Waals), πολικότητα και ένα σταθερό καθαρό φορτίο

→ Οι δεσμοί αντιμετωπίζονται ως ελατήρια με απόσταση ισορροπίας ίση με το πειραματικό ή υπολογισμένο μήκος δεσμού

Το δυναμικό πεδίο δίδεται από τον εξής τύπο: $E = E_{covalent} + E_{noncovalent}$

Όπου

$$E_{covalent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} \text{ και}$$

$$E_{noncovalent} = E_{electrostatic} + E_{vanderWaals}$$

3.2.5 Μέθοδοι για στερεά

Οι υπολογιστικές χημικές μέθοδοι στη φυσική στερεάς κατάστασης ακολουθούν την ίδια προσέγγιση όπως και για τα μόρια, αλλά με δύο διαφορές. Πρώτον, πρέπει να χρησιμοποιηθεί η περιοδική συμμετρία του στερεού και, δεύτερον, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν απεντοπισμένες συναρτήσεις βάσεων, όπως plane waves αντί για άτομο-κεντρικές. Η ηλεκτρονική δομή ενός κρυστάλλου περιγράφεται γενικά από μια δομή ζώνης, η οποία καθορίζει τις ενέργειες των τροχιακών ηλεκτρονίων για κάθε σημείο της ζώνης Brillouin. Οι υπολογισμοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν τη μέθοδο Hartree-Fock, μερικές μεθόδους post-Hartree-Fock, ιδιαίτερα τη θεωρία διαταραχών Møller-Plesset σε θεωρία δεύτερης τάξης (MP2) και μεθόδους DFT.

3.2.6 Μοριακή δυναμική (MD)

Η μοριακή δυναμική (MD) είναι μια μέθοδος υπολογιστικής προσομοίωσης για την ανάλυση των κινήσεων ατόμων και μορίων. Τα άτομα και τα μόρια επιτρέπεται να αλληλεπιδρούν για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα δίνοντας μια εικόνα της δυναμικής «εξέλιξης» του συστήματος. Στην πιο συνηθισμένη εκδοχή, οι τροχιές των ατόμων και των μορίων καθορίζονται με αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, όπου οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων και των δυναμικών ενεργειών τους συχνά υπολογίζονται χρησιμοποιώντας ενδοατομικά δυναμικά ή force fields μοριακής μηχανικής. Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως στην φυσικοχημεία, στην επιστήμη των υλικών και στη βιοφυσική.

3.3 Σετ Βάσεων (Basis sets)

Γενικά, ένα σύνολο βάσεων είναι μια συλλογή διανυσμάτων που καλύπτει (ορίζει) έναν χώρο στον οποίο λύνεται ένα πρόβλημα. Τα \hat{i} , \hat{j} , \hat{k} ορίζουν ένα καρτεσιανό, 3D

γραμμικό διανυσματικό χώρο. Στην κβαντική χημεία, το "σύνολο βάσεων" συνήθως αναφέρεται στο σύνολο των μη ορθογώνιων συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μοριακών τροχιακών. Τα μοριακά τροχιακά αναπτύσσονται ως ένας γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών.

Τα ατομικά τροχιακά περιγράφονται από γκαουσιανές (GTO's) στα περισσότερα προγράμματα κβαντικής χημείας και σε κάποια παλαιότερα χρησιμοποιούνται "Slater functions" (STO's). Οι φυσικοί προτιμούν plane wave σετ βάσεων.

Τα GTO's είναι πολύ πιο εύκολο να υπολογιστούν από τα STO's. Όμως τα STO's είναι πιο ακριβή. Η λύση είναι ότι γίνεται χρήση γραμμικού συνδυασμού αρκετών GTO's ώστε, να μιμηθούν ένα STO. Αυτά ονομάζονται Contracted Gaussian-Type Orbitals (CGTO's) ή αλλιώς STO-nG με n =αριθμός γκαουσιανών που χρησιμοποιούνται.

Μία σημαντική προσθήκη συναρτήσεων είναι οι polarization functions. Αυτές χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν την πόλωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου σε ένα μόριο. Για να συμβολίσουμε την παρουσία polarized συναρτήσεων σε όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου χρησιμοποιούμε το '* ', και το '**' για παρουσία polarized συναρτήσεων και στο υδρογόνο.

Τέλος άλλη μία συνηθισμένη προσθήκη είναι οι diffuse functions. Είναι σημαντικές για την περιγραφή της διπολικής ροπής ή της ενέργειας σύνδεσης από δυνάμεις διασποράς. Είναι απαραίτητη η χρησιμοποίησή τους σε υπολογισμούς που αφορούν ανιόντα αλλιώς τα αποτελέσματά μας μπορεί να έχουν πολλά σφάλματα. Με το σύμβολο '+', επιδεικνύουμε την χρήση diffuse functions σε όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου και με το '++' συμβολίζουμε τη χρήση αυτών και για τα υδρογόνα.

Σήμερα υπάρχουν εκατοντάδες basis sets. Οι πιο βασικές κατηγορίες αναλύονται παρακάτω.

3.3.1 Minimal basis sets

Σε αυτού του είδους σετ βάσεων, για κάθε ατομικό τροχιακό χρησιμοποιούμε μια συνάρτηση (STO, GTO, STO-nG) για να τα περιγράψουμε. Οι minimal basis sets δίνουν πρόχειρα αποτελέσματα και δεν συστήνονται για έρευνες μεγάλης ακρίβειας αλλά είναι πολύ φθηνές σε μεγάλα συστήματα.

Παραδείγματα: STO-3G, STO-5G, MidX

Αντίστοιχα, για παραπάνω από μία συνάρτηση για κάθε τροχιακό, έχουμε τα double-zeta, με δυο συναρτήσεις για κάθε AO, τα Triple-zeta κοκ.

3.3.2 Split-valence basis sets

Τα Split-valence basis sets χρησιμοποιούν μόνο μία συνάρτηση για κάθε εσωτερικό ατομικό τροχιακό, ενώ για τα εξωτερικά τροχιακά κάνουν χρήση μιας μεγαλύτερης βάσης.

(i) Pople basis sets

Ο συμβολισμός για τα split-valence της ομάδας του John Pople είναι τυπικά X-YZg. Σε αυτή την περίπτωση, το X αντιπροσωπεύει τον αριθμό των Gaussians που αποτελείται κάθε συνάρτηση που περιγράφει τα εσωτερικά ατομικά τροχιακά. Τα Y και Z υποδεικνύουν ότι τα τροχιακά σθένους αποτελούνται από δύο βασικές συναρτήσεις. Η πρώτη αποτελείται από ένα γραμμικό συνδυασμό Y Gaussians, και η άλλη αποτελείται από ένα γραμμικό συνδυασμό Z Gaussians. Σε αυτή την περίπτωση, η παρουσία δύο αριθμών μετά από τις παύλες υποδηλώνει ότι αυτή η βάση είναι μια βάση split-valence double zeta. Χρησιμοποιούνται επίσης σύνολα βάσης triple-zeta και quadruple-zeta τα οποία συμβολίζονται ως X-YZWg, X-YZWWg, κ.λπ.

Παραδείγματα:

- 3-21G
- 3-21G* - Polarization functions on heavy atoms
- 3-21G** - Polarization functions on heavy atoms and hydrogen

- 3-21+G - Diffuse functions on heavy atoms
- 3-21++G - Diffuse functions on heavy atoms and hydrogen
- 3-21+G* - Polarization and diffuse functions on heavy atoms
- 3-21+G** - Polarization functions on heavy atoms and hydrogen, as well as diffuse functions on heavy atoms
- 6-311G
- 6-311G*
- 6-311+G*

(ii) Correlation consistent basis sets

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσεων είναι εκείνα που αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συνεργάτες του. Για άτομα της πρώτης και δεύτερης σειράς του περιοδικού πίνακα, τα βασικά σύνολα είναι cc-pVNZ όπου N = D, T, Q, 5,6, ... (D = διπλό, T = τριπλό, κλπ.). Το «cc-p», σημαίνει «correlation-consistent polarized» και το «V» αναφέρεται στα τροχιακά σθένους.

Παραδείγματα αυτών είναι:

- cc-pVDZ - Double-zeta
- cc-pVTZ - Triple-zeta
- cc-pVQZ - Quadruple-zeta
- cc-pV5Z - Quintuple-zeta, etc.
- aug-cc-pVDZ, etc. – Αυξημένες εκδόσεις με diffuse συναρτήσεις
- cc-pCVDZ - Double-zeta with core correlation

Για τα άτομα της περιόδου-3 (Al-Ar), έχουν καταστεί αναγκαίες πρόσθετες συναρτήσεις οι cc-pV (N + d) Z. Για ακόμη μεγαλύτερα άτομα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σύνολα βάσεων ψευδο-δυναμικού, cc-pVNZ-PP, ή συγκριτικά σύνολα βάσεων Douglas-Kroll, cc-pVNZ-DK.

(iii) Karlsruhe basis sets

- def2-SVPD - Split valence polarization with diffuse functions
- def2-TZVP - Valence triple-zeta polarization
- def2-TZVPD - Valence triple-zeta polarization with diffuse functions
- def2-TZVPP - Valence triple-zeta with two sets of polarization functions

3.3.3 Plane Wave basis sets

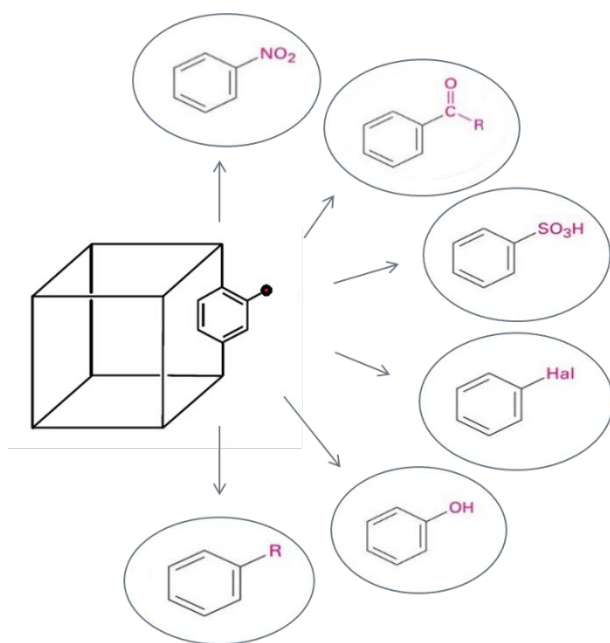
Αυτές οι βάσεις είναι δημοφιλής για υπολογισμούς σε περιοδικά συστήματα. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμό με ένα ψευδοδυναμικό, έτσι ώστε τα επίπεδα κύματα να χρησιμοποιούνται μόνο για να περιγράψουν την πυκνότητα φορτίου σθένους. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται PSPW. Το κύριο πλεονέκτημα των Plane Wave βάσεων είναι ότι είναι εγγυημένη η σύγκλιση της κυματοσυνάρτησης.

4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε ένα MOF αποτελείται από το μεταλλικό κέντρο και τους οργανικούς συνδέτες. Στόχος της εργασίας είναι μέσω της τροποποίησης του οργανικού συνδέτη, να αυξηθεί η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του MOF και του NO_2 , το οποίο όπως είδαμε είναι το NO_x με την μεγαλύτερη σημασία.

Ο οργανικός συνδέτης αποτελείται τουλάχιστον από έναν βενζολικό δακτύλιο. Αυτό που θα εξετάσουμε είναι αν υπάρχει αύξηση στην ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του μονομερούς του βενζολικού δακτυλίου και του NO_2 και πόση είναι αυτή, αν αντικαταστήσουμε ένα υδρογόνο του βενζολικού δακτυλίου με μία άλλη ένωση.



Εικόνα 4.1: Εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στον οργανικό συνδέτη. [14]

01. -H	05. -NCS	09. -SO ₂ NH ₂	13. -PO ₃ H ₂
--------	----------	--------------------------------------	-------------------------------------

02. -OH	06. -NNH	10. -CHO	14. -OOH
03. -CHNOH	07. -OC ₂ H ₅	11. -NHCOCH ₃	15. -F
04. -COOCHO	08. -SO ₂ Cl	12. -OSO ₃ H	16. -SH

Οι 15 ομάδες που επιλέχθηκαν για να αντικαταστήσουν

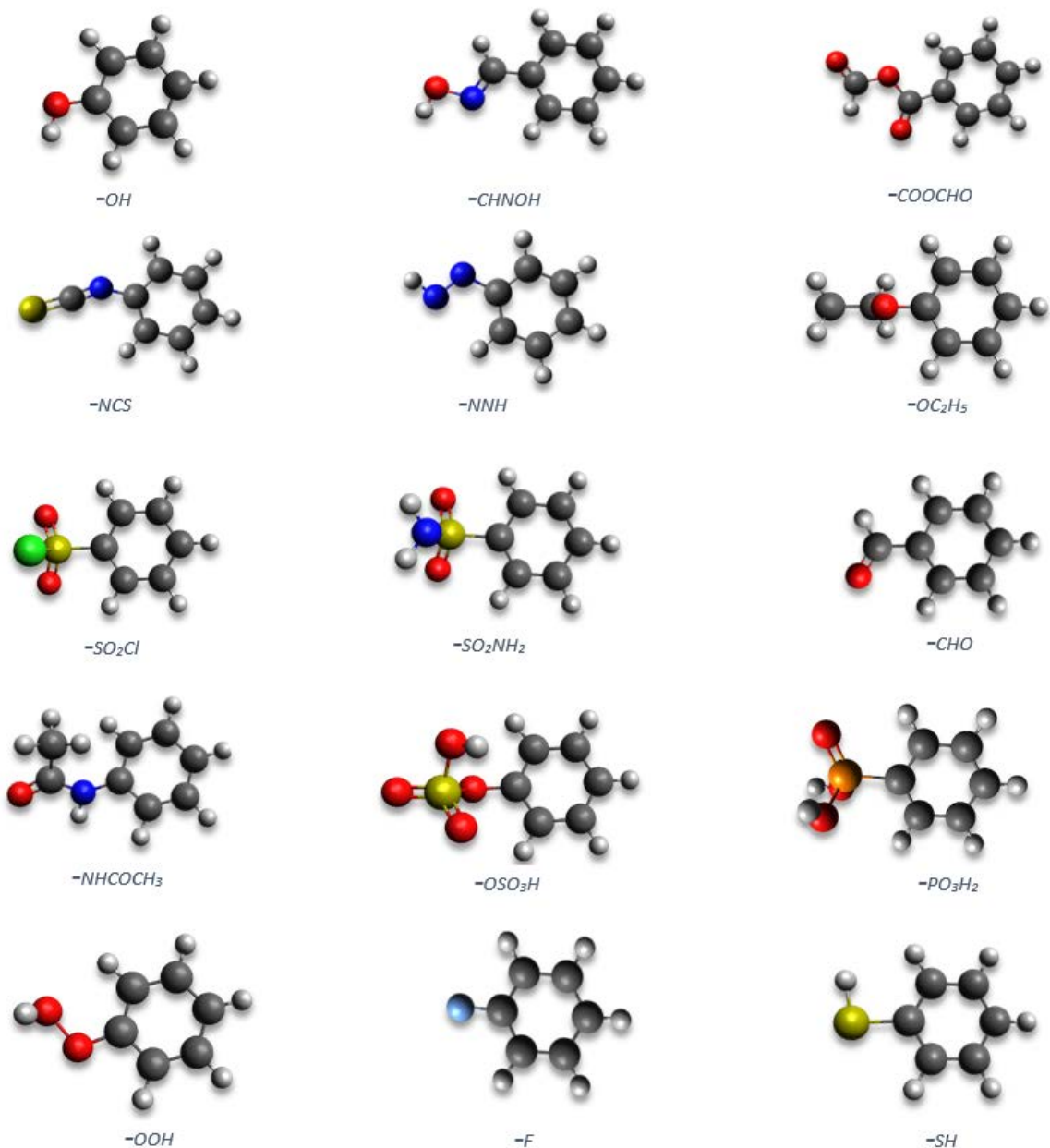
ήσουν το υδρογόνο στο βενζολικό δακτύλιο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και ακολουθούν οι δομές τους.

Οι υπολογισμοί έγιναν με τη μέθοδο DFT-PBE+D3 και χρησιμοποιήθηκε το σετ βάσεων def2-TZVP.

Το υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία είναι το Turbomole 6.0 [23]. Το Turbomole είναι ένα πακέτο προγραμμάτων κβαντικής χημείας που αναπτύχθηκε στην αρχή από την ομάδα του Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs στο πανεπιστήμιο του Karlsruhe και στο Forschungszentrum Karlsruhe της Γερμανίας.

4.2 Διαδικασία

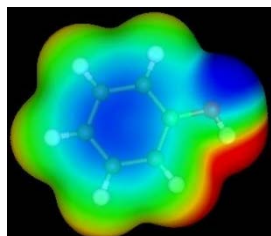
Καταρχάς πρέπει να κατασκευαστούν τα μονομερή, τα οποία είναι τα τροποποιημένα βενζολικά δακτύλια και το μόριο του NO_2 . Η δημιουργία τους έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Avogadro [22]. Μέσω αυτού του προγράμματος υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας του κατάλληλου αρχείου, το οποίο θα εισαχθεί στο Turbomole ώστε να ακολουθήσουν τα υπόλοιπα βήματα.



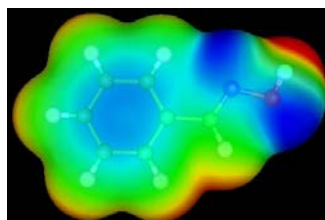
Εικόνα 4.2: Τα μονομερή που εξετάστηκαν

Στη συνέχεια, βρέθηκε η ενέργεια για όλα τα μονομερή ξεχωριστά. Αυτό έγινε με το Turbomole 6.5 και τη μέθοδο DFT-PBE-D3 και τη βάση def2-TZP. Η συγκεκριμένη διαδικασία πρέπει να γίνει διότι, για να βρεθεί η τελική ενέργεια σύνδεσης των βενζολικών δακτυλίων με το NO_2 , θα πρέπει να αφαιρέσουμε από τη συνολική ενέργεια που βρίσκουμε, αυτή των δύο μονομερών ξεχωριστά.

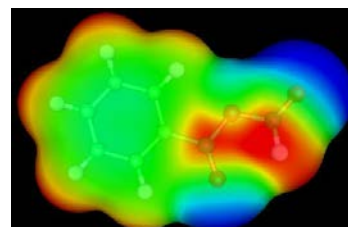
Έπειτα χρειάστηκαν, οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού, έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι διαφορετικές γεωμετρίες για κάθε διμερές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα εύρεσης του ελαχίστου της ενέργειας.



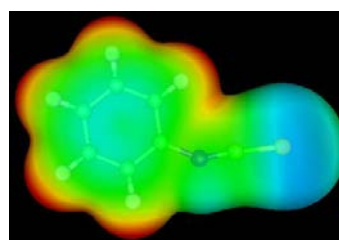
-OH



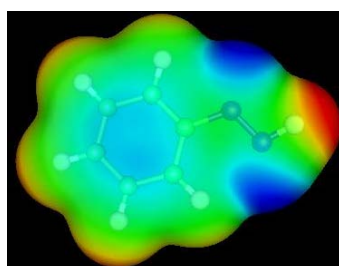
-CHNOH



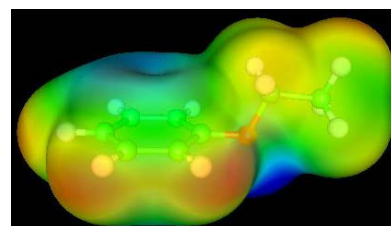
-COOCHO



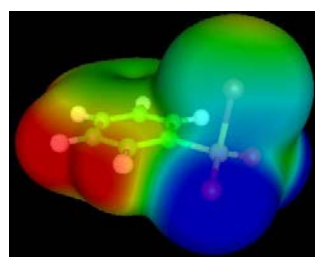
-NCS



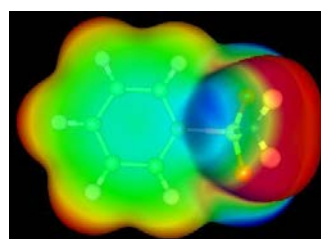
-NNH



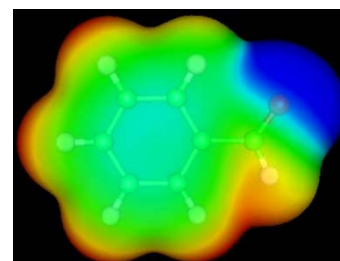
-OC₂H₅



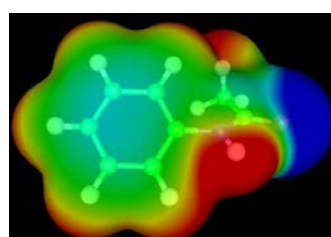
-SO₂Cl



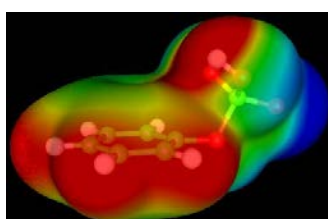
-SO₂NH₂



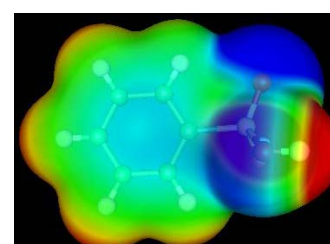
-CHO



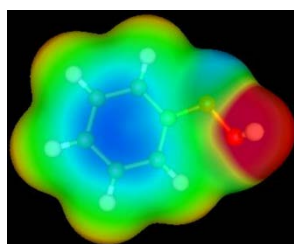
-NHCOCH₃



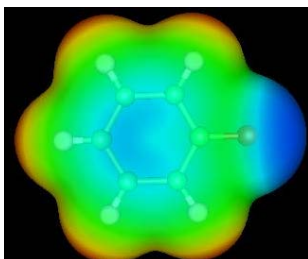
-OSO₃H



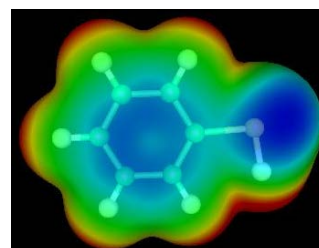
-PO₃H₂



-OOH



-F

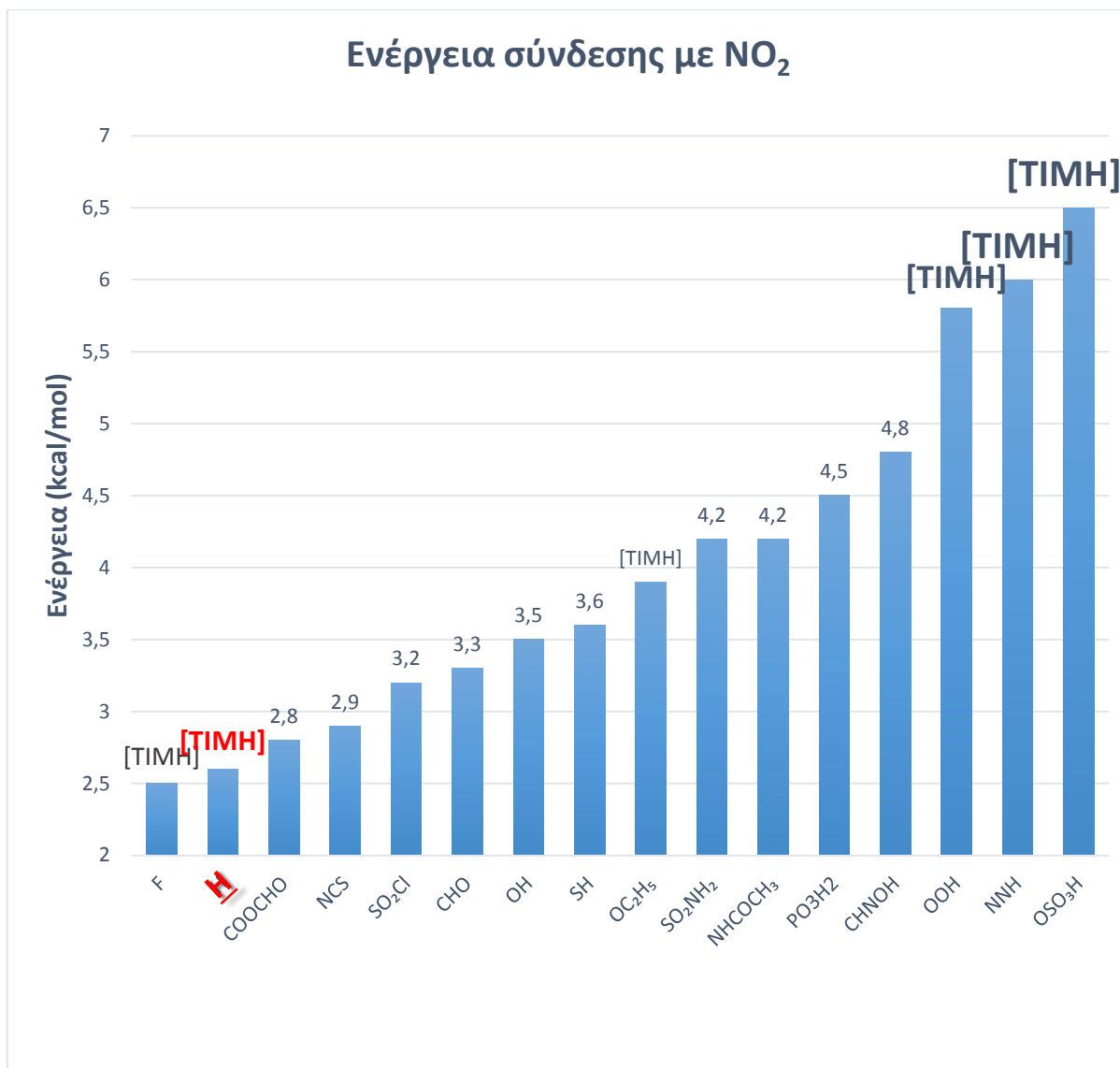


-SH

Οι γεωμετρίες των διμερών λοιπόν που φτιάχτηκαν θα χρησιμοποιηθούν και θα εξεταστούν, για να βρεθεί η ενέργεια συνολικά και των δύο μονομερών.

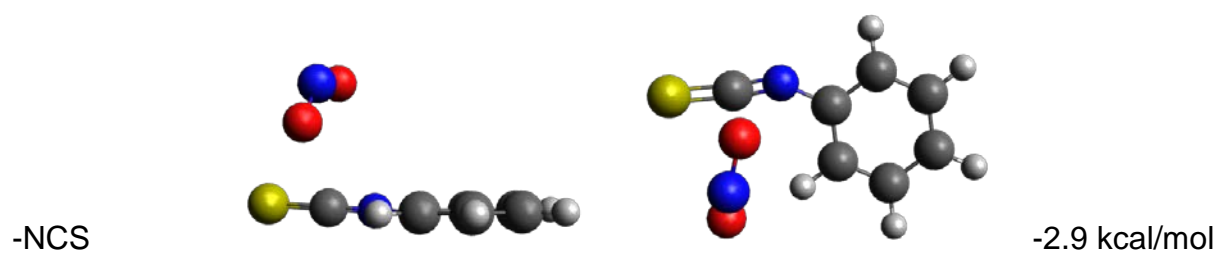
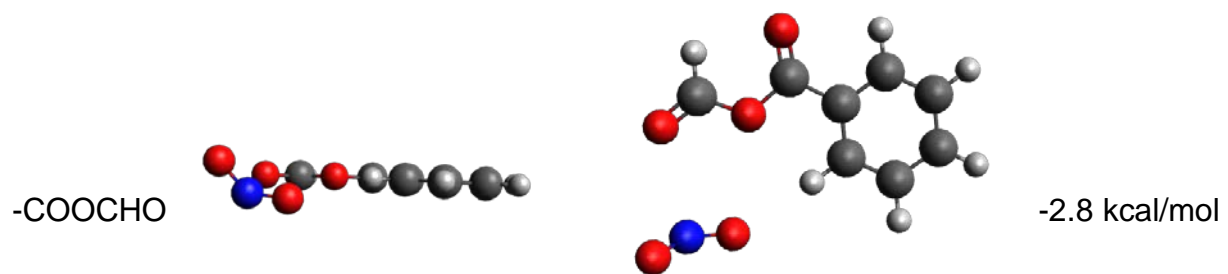
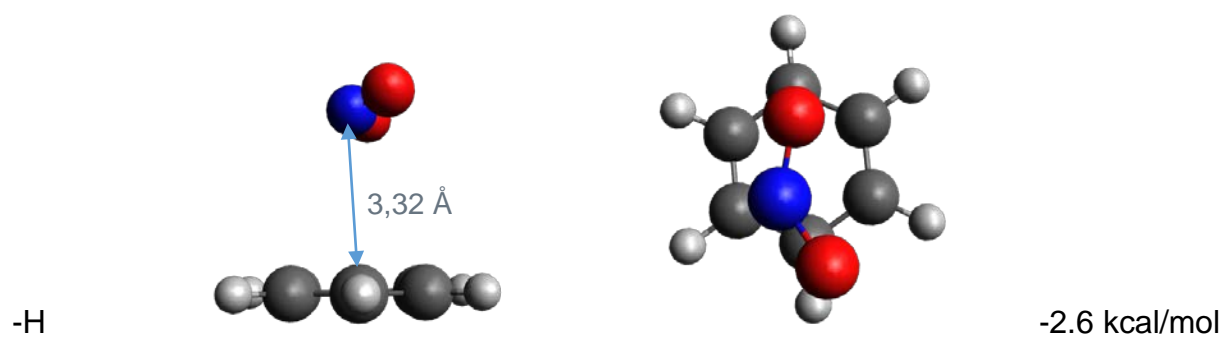
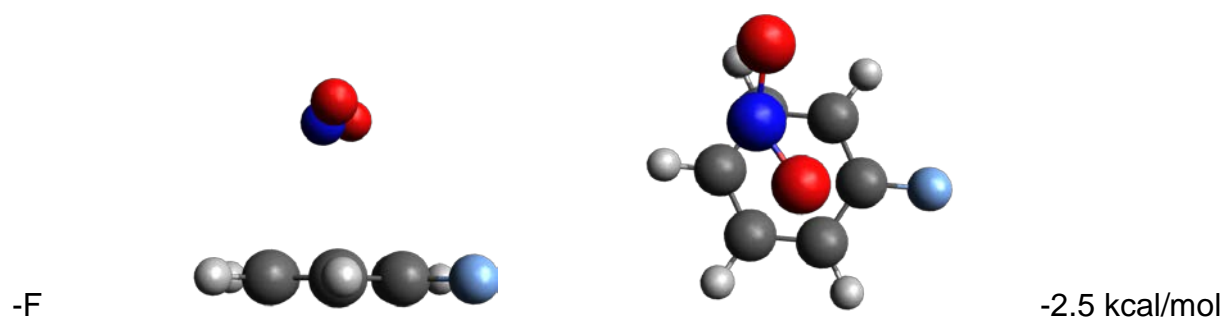
4.3 Αποτελέσματα

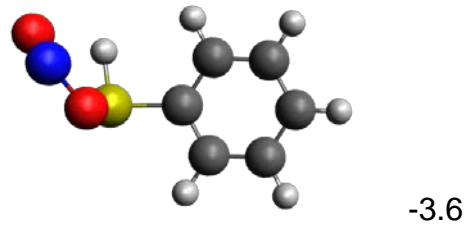
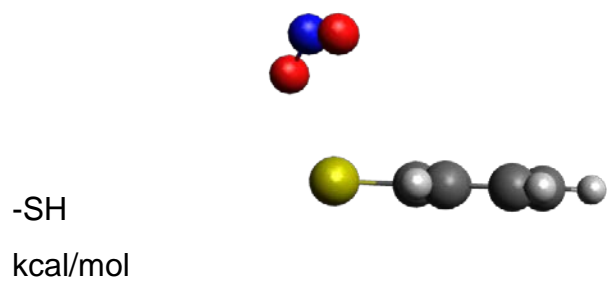
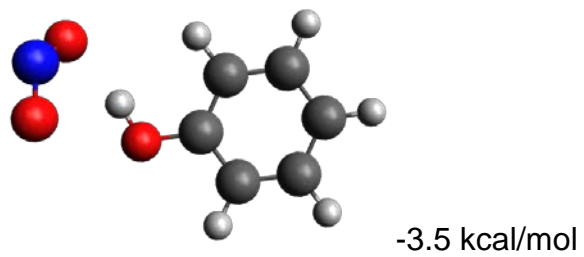
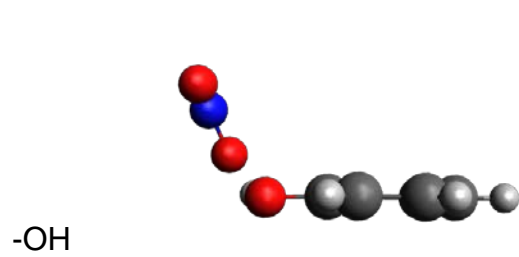
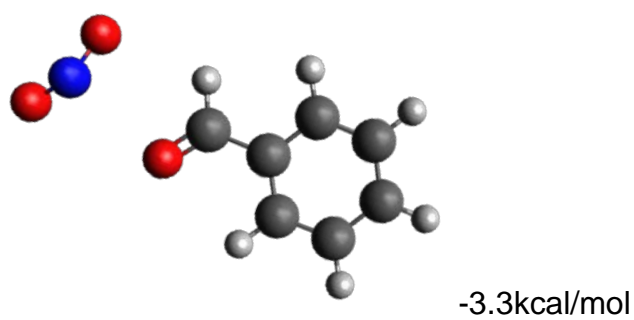
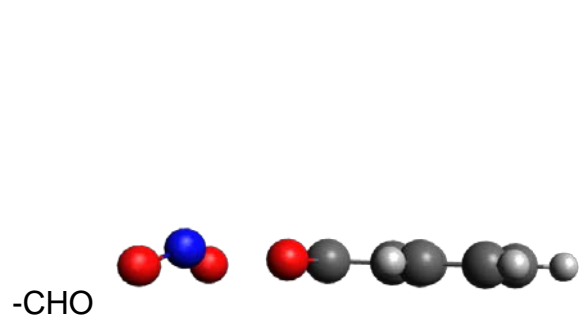
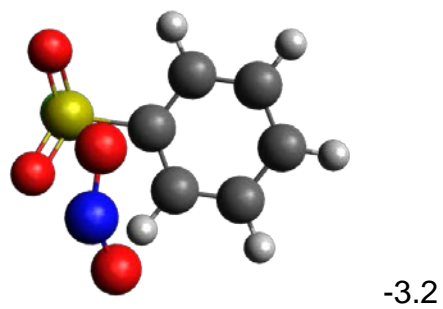
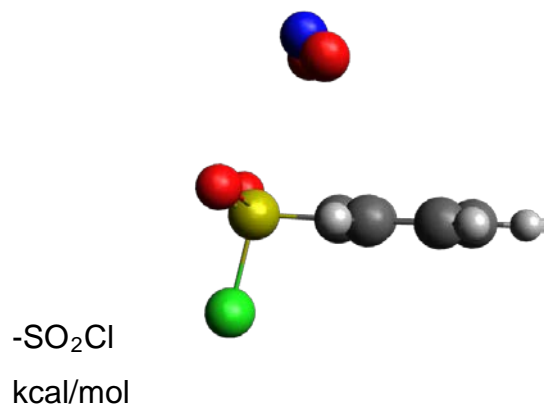
Παρακάτω ακολουθεί το γράφημα με τις υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης του NO_2 με τον κάθε τροποποιημένο βενζολικό δακτύλιο. Μπορούμε να δούμε πως η ενέργεια σύνδεσης του NO_2 με τον απλό βενζολικό δακτύλιο είναι 2.6 kcal/mol. Για όλες τις υπόλοιπες δομές, εκτός του F, η ενέργεια σύνδεσης αυξήθηκε.



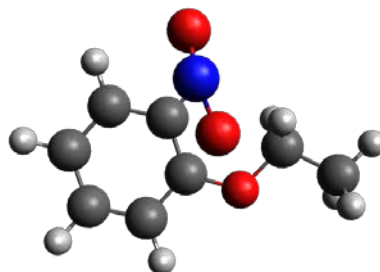
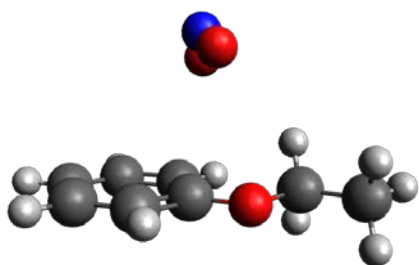
Εικόνα 4.2: Ενέργεια σύνδεσης με NO₂.

Στη συνέχεια ακολουθούν οι δομές, για τις οποίες παρατηρήθηκε η υψηλότερη ενέργεια σύνδεσης, για όλες τις δομές.



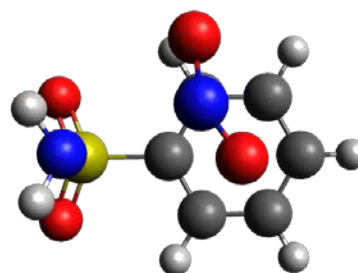
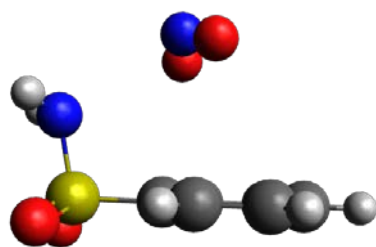


-OC₂H₅
kcal/mol



-3,9

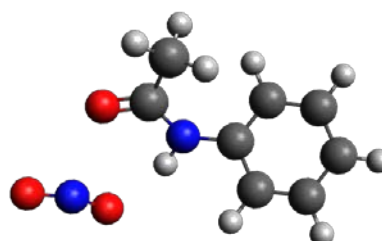
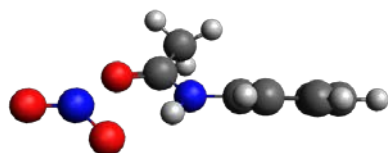
-SO₂NH₂



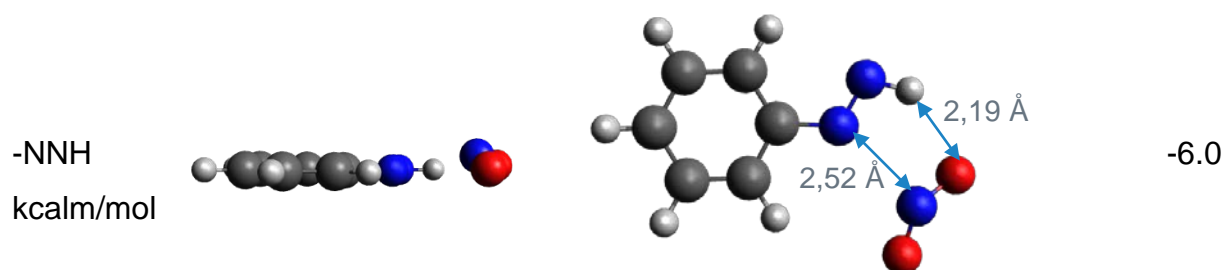
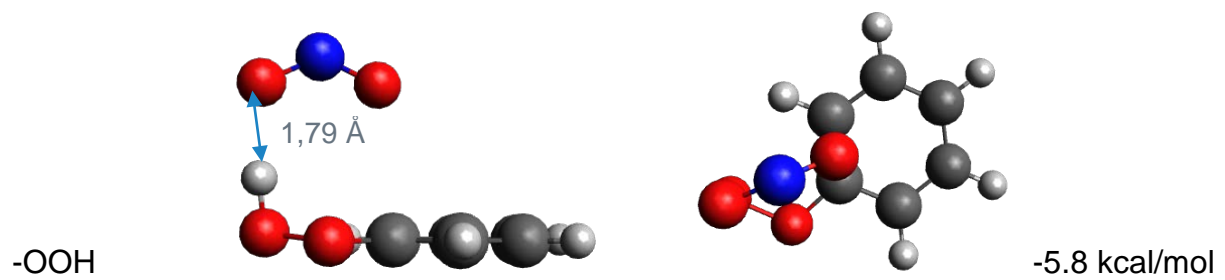
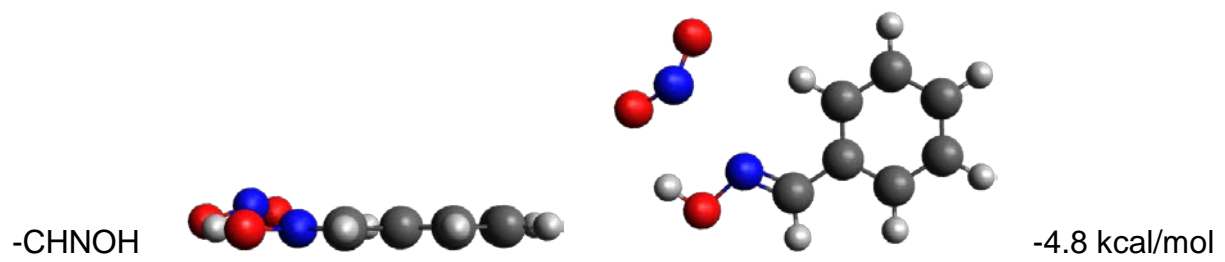
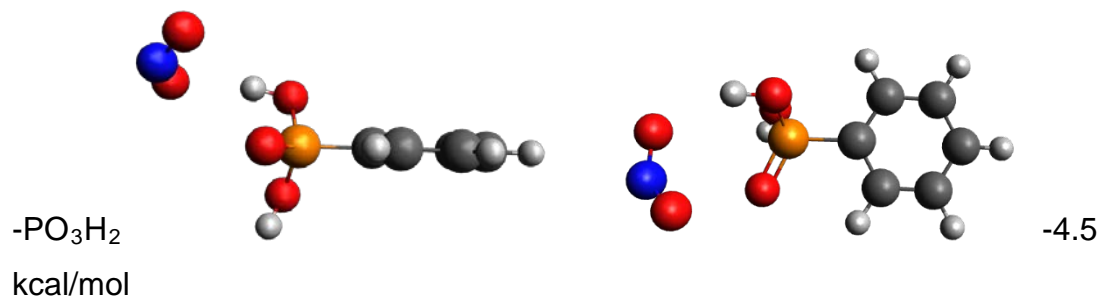
-4.2

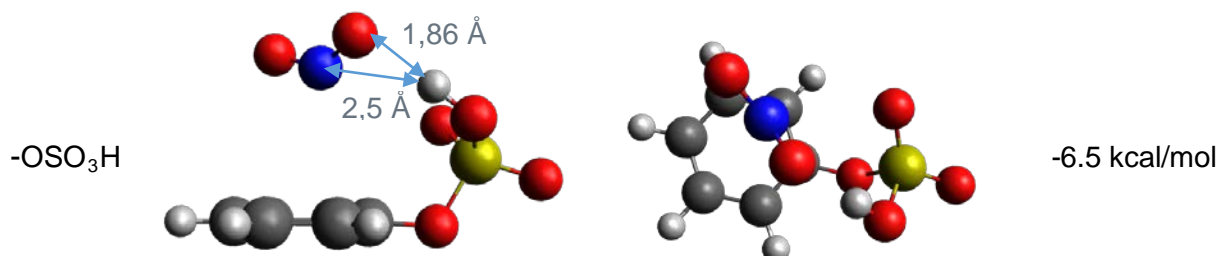
kcal/mol

-NHCOCH₃
kcal/mol



-4.2





Από τα παραπάνω μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι υπήρξε σημαντική αύξηση ιδιαίτερα για τις τέσσερις τελευταίες δομές. Αυτές είναι αυτή του OOH με 5.8 kcal/mol, του NNH με 6 kcal/mol και του OSO₃H με 6.5 kcal/mol

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα είναι ότι κατ' αρχάς τα MOF είναι μία πολλά υποσχόμενη λύση για την απορρόφηση βλαβερών αερίων όπως τα NO_x. Αυτό διότι όπως είδαμε έχουν εξαιρετικές ιδιότητες που χρήζουν μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος.

Επίσης οι λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενισχύσουν την αλληλεπίδραση του NO₂ με το βενζολικό δακτύλιο επομένως και με το MOF. Παρατηρήσαμε στο διάγραμμα των ενεργειών πως, για όλες τις λειτουργικές ομάδες εκτός από μία, η ενέργεια αυξήθηκε σε σχέση με αυτήν του απλού βενζολικού δακτυλίου.

Τέλος οι πιο υποσχόμενες λειτουργικές ομάδες είναι οι OOH, NNH και OSO₃H που μπορούν να διερευνηθούν περαιτέρω. Με χρήση MP2 μεθόδων μπορούμε να φτάσουμε σε αποτελέσματα μεγαλύτερης ακρίβειας και αξιοπιστίας.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Omidvarborna, H.; Kumar, A.; Kim, D. Nox Emissions from Low-Temperature Combustion of Biodiesel Made Of Various Feedstocks and Blends. *Fuel Processing Technology* 2015, *140*, 113-118.
- (2) *Improving air quality in the UK: tackling nitrogen dioxide in our towns and cities*; 2017.
- (3) Department for Environment Food & Rural Affairs. *Improving air quality in the UK: tackling nitrogen dioxide in our towns and cities*; 2017.
- (4) United States Environmental Protection Agency. *Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled*; 1999.
- (5) Czaja, A.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Applications Of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews* 2009, *38* (5), 1284.
- (6) Fioretos, K.; Psofogiannakis, G.; Froudakis, G. Ab-Initio Study Of The Adsorption And Separation Of Nox And Sox Gases In Functionalized IRMOF Ligands. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, *115* (50), 24906-24914.
- (7) Froese Fischer, C. General Hartree-Fock Program. *Computer Physics Communications* 1987, *43* (3), 355-365.
- (8) Slater, J. The Self Consistent Field And The Structure Of Atoms. *Physical Review* 1928, *32* (3), 339-348.

- (9) Friesner, R. Ab Initio Quantum Chemistry: Methodology And Applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2005, 102 (19), 6648-6653.
- (10) Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, England, 2007.
- (11) Werner, H.; Manby, F.; Knowles, P. Fast Linear Scaling Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory (MP2) Using Local And Density Fitting Approximations. *The Journal of Chemical Physics* 2003, 118 (18), 8149-8160.
- (12) Gilbert, D. *Introduction to Computational Chemistry: Theory*; 2011.
- (13) Sherrill, C. *Basis Sets in Quantum Chemistry*; School of Chemistry and Biochemistry: Georgia Institute of Technology, 2020.
- (14) Grimme, S. *Dispersion corrections for density functional theory*; Mulliken Center for Theoretical Chemistry: University of Bonn, 2012.
- (15) Intergovernmental Panel on Climate Change. Technical Summary *In Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; pp 31–116.
- (16) *Air quality criteria for oxides of nitrogen. Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency 1993 (EPA Report No. EPA/600/8-91/049aF-cF. 3v).*
- (17) Cramer, Christopher J. (2002). *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons. ISBN 0-470-09182-7.
- (18) Yaghi, O.M.; Rosi, N.L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D.T.; Kim, J.; O’Keeffe, M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* 2003, 300, 1127–1129.
- (19) Furukawa, H.; Kim, J.; Plass, K.E.; Yaghi, O.M. Crystal structure, dissolution, and deposition of a 5 nm functionalized metal-organic great rhombicuboctahedron. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8398–8399.
- (20) Reyad Raslan, Ahmed. (2015). *TRABAJO FINAL DE MASTER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK AEROGELS.*

(21) Li, L.; Lin, R.; Krishna, R.; Li, H.; Xiang, S.; Wu, H.; Li, J.; Zhou, W.; Chen, B.
Ethane/Ethylene Separation In A Metal-Organic Framework With Iron-Peroxo Sites. Science
2018, 362 (6413), 443-446.

(22) avogadro.cc

(23) www.turbomole.org