

**ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ
NO_x ΜΕ
ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ
ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ
ΥΛΙΚΑ**

**Μεταπτυχιακή Διατριβή
Κών/νου Ανδρέα Φιορέτου**

version Beta 2.0

Ιούλιος 2011

Abstract	4
Περίληψη	5
1. Εισαγωγή	
1.1 Οξείδια του Αζώτου	6
1.1.1 Σχηματισμός και αντιδράσεις	6
1.1.2 Πηγές	7
1.1.3 Επιδράσεις στην υγεία	10
1.1.4 Τεχνολογίες Ρύθμισης και ελέγχου εκπομπών	15
1.1.5 Βιολογικές Διεργασίες και Φάρμακα	18
1.2 Μεταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά	23
1.2.1 Πλέγματα και δομές πολλών συστατικών	23
1.2.2 Ιδιότητες	26
1.2.3 Εφαρμογές	31
2. Θεωρητικό Τμήμα	39
2.1 Υπολογισμοί Ab Initio	39
2.2 Σετ Βάσεων	46
2.2.1 Γενικά	46
2.2.2 Κατασκευή Σετ Βάσεων	48
2.3 Ηλεκτρονιακός Συσχετισμός	53
2.4 Moller-Plesset	56
2.4.1 Γενικά	56
2.4.2 Πέρα από την MP4	59

3. Υπολογιστικό Τμήμα	60
3.1 Αλληλεπιδράσεις NO_x, SO_x και άλλων βιομηχανικών αερίων με υποκατεστημένα Μεταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά	60
3.1.1 Υπολογιστικές Μέθοδοι	
3.1.2 Αλληλεπιδράσεις NO και NO₂ με Βενζόλιο, Τολουόλιο, Φαινόλη και Ανιλίνη	61
3.1.3 Αλληλεπιδράσεις H₂, CH₄, N₂, CO₂, NO, NO₂, SO₂ και SO₃ με την Ανιλίνη	70
3.2 Συμπεράσματα	81
4. Βιβλιογραφία	83

Abstract

In the environmental sciences the mono-nitrogen oxides NO and NO₂ are known with the generic term NO_x. They are created during combustion in high temperatures by the reaction of nitrogen and oxygen gases. Their binding is a major environmental issue, while their separation presents interest both in the industry and the medical sciences since NO has impressive biological activity. A new family of materials, the Metal Organic Frameworks (MOFs), has shown quite promising abilities for use in selective gas storage and selective drug delivery application. This study takes interest in the ability of these materials to be used in applications where the storage and the separation of the NO_x gases is needed.

Weak interactions between NO_x and aromatic compounds, which functioned as models for the organic MOF linkers, were examined via *ab initio* methods. The calculations were done with the use of the Moller-Plesset method, while the required computational accuracy was achieved by the use of several basis sets. In particular, the interaction between NO_x and the aromatic molecules Benzene, Toluene, Phenol and Aniline was studied and it was found that the presence of the substituents increases the interaction between the ring and the gases. Thus, the sorption of NO_x as well as their separation (both between themselves as well as between other gases) could benefit from the use of said substituents. The results of the interactions between NO_x and the amine-substituted benzene ring were the most promising in respect of the selective separation of gases, which led us to study if it would be possible for Aniline to be used in a similar way with a series of other gases (H₂, N₂, CH₄, SO₂, SO₃) that have environmental and industrial uses. It was found that the series of the gases that had increasingly larger interaction energies was the following:



At the same time, the nature of these interactions was studied by electrostatic potential maps, electronic charges and molecular orbitals.

Depending on the system, the forces responsible for the maximization of the attraction interaction were dispersion forces or a combination of dispersion and electrostatic forces. In the case of the non-polar molecules an increase in the size of the electronic cloud leads to an increase in the interaction energy, whereas in the case of polar molecules the rise in the interaction energy comes from a rise in the dipole moment of these molecules. The above observations can be explained by the analysis on the nature of the interactions.

It should be noted that the SO₂ and SO₃ molecules (known as SO_x) show especially high interaction energies with the amine-substituted ring, which leads as to conclude that the results of this study could be used as a map in separation applications of NO_x as well as SO_x in gas mixes.

Περίληψη

Τα μονονιτρικά οξείδια NO και NO₂ είναι γνωστά στις περιβαλλοντικές επιστήμες με τον γενικό όρο NO_x και παρασκευάζονται από την αντίδραση αερίων αζώτου και οξυγόνου κατά την διάρκεια της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η δέσμευσή τους αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα, ενώ ο διαχωρισμός τους παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον τόσο για την βιομηχανία όσο και για την χρήση του NO στις επιστήμες υγείας καθότι το συγκεκριμένο μόριο εμφανίζει ιδιαίτερα έντονη βιολογική δραστηριότητα. Μια νέα οικογένεια υλικών, τα Μεταλλο-οργανικά Σκελετικά Υλικά (MOF) έχουν εμφανίσει ιδιαίτερα υποσχόμενες ιδιότητες για εφαρμογές τόσο στην επιλεκτική αποθήκευση αερίων όσο και στην επιλεκτική χορήγηση ουσιών προς φαρμακευτική χρήση. Συνεπώς μελετήσαμε το κατά πόσον είναι εφικτή η χρήση τέτοιων υλικών για την αποθήκευση αλλά και τον διαχωρισμό των NO_x.

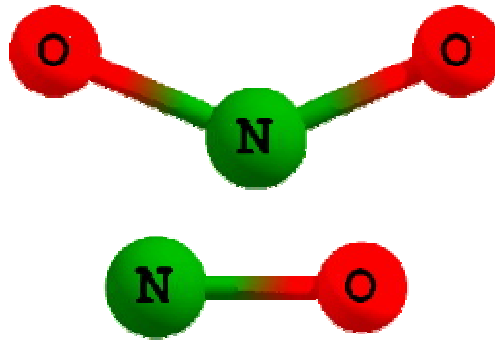
Εξετάστηκαν οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ των NO_x και αρωματικών ενώσεων, που λειτούργησαν ως μοντέλα για τις οργανικές γέφυρες των MOF, μέσω *ab initio* μεθόδων. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο Moller-Plesset, ενώ χρησιμοποιήθηκαν διάφορα σετ βάσεων ούτως ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη υπολογιστική ακρίβεια. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των NO_x με τα μόρια του Βενζολίου, του Τολουολίου, της Φαινόλης και της Ανιλίνης και βρέθηκε ότι η παρουσία των υποκαταστατών αυξάνει την αλληλεπίδραση του δακτυλίου με τα αέρια. Για τον λόγο αυτό η χρήση τους θα μπορούσε να συνεισφέρει τόσο στην ρόφηση των NO_x όσο και στον διαχωρισμό τόσο μεταξύ τους όσο και από άλλα αέρια. Τα αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των NO_x και του αμινο-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου ήταν τα πιο υποσχόμενα για τον επιλεκτικό διαχωρισμό των αερίων, γεγονός που ώθησε στην έρευνα του κατά πόσον η ανιλίνη θα μπορούσε να έχει αντίστοιχα αποτελέσματα κατά την αλληλεπίδρασή της με μια σειρά άλλων αερίων (H₂, N₂, CH₄, CO₂, SO₂, SO₃) που παρουσιάζουν τόσο περιβαλλοντικό όσο και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Βρέθηκε ότι η σειρά αύξησης της ενέργειας αλληλεπίδρασης της ανιλίνης με όλα τα υπό εξέταση αέρια ήταν η εξής: H₂ < N₂ < CH₄ < NO < CO₂ < NO₂ < SO₂ < SO₃ ενώ εξετάστηκε η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων μέσω χαρτών ηλεκτροστατικού δυναμικού, ηλεκτρονιακών φορτίων αλλά και μοριακών τροχιακών.

Ανάλογα με το υπό εξέταση σύστημα, οι δυνάμεις που ήταν υπεύθυνες για την μεγιστοποίηση της ελκτικής αλληλεπίδρασης ήταν δυνάμεις διασποράς ή ένας συνδυασμός δυνάμεων διασποράς και ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Μάλιστα βρέθηκε ότι για την περίπτωση των μη-πολικών μορίων μια αύξηση στο μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας αλληλεπίδρασης, ενώ για τα μόρια που έχουν μόνιμη διπολική ροπή η αντίστοιχη αύξηση των ενεργειών αλληλεπίδρασης εμφανίζεται κατά την αύξηση της διπολικής ροπής των μορίων αυτών. Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούνται βάσει της ανάλυσης της φύσης των αλληλεπιδράσεων που προηγήθηκε.

Να τονιστεί ότι τα μόρια SO₂ και SO₃ (SO_x) εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές ενεργειών αλληλεπίδρασης με τον αμινο-υποκατεστημένο δακτύλιο και άρα τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν χάρτης για τον διαχωρισμό τόσο των NO_x όσο και των SO_x από μείγματα αερίων.

1.1 Οξείδια του Αζώτου

NO_x είναι ο γενικός όρος για τα μονονιτρικά οξείδια NO και NO_2 (Εικόνα 1). Παρασκευάζονται από την αντίδραση αερίων αζώτου και οξυγόνου κατά την διάρκεια της καύσης, ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε περιοχές υψηλής κυκλοφορίας οχημάτων, όπως μεγαλουπόλεις, το ποσό οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Τα NO_x δημιουργούνται όπου υπάρχει καύση – όπως σε ένα κινητήρα. Στην ατμοσφαιρική χημεία, ο όρος αναφέρεται στην συνολική συγκέντρωση των NO και NO_2 . Τα NO_x αντιδρούν για τον σχηματισμό νέφους και όξινης βροχής. Είναι επίσης κεντρικής σημασίας για τον σχηματισμό του τροποσφαιρικού όζοντος.¹



Εικόνα1. Το διοξείδιο και το μονοξείδιο του αζώτου.

1.1.1 Σχηματισμός και αντιδράσεις

Το οξυγόνο και το άζωτο δεν αντιδρούν σε ήπιες θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως, έχουν μια ενδόθερμη αντίδραση κατά την οποία παράγονται διάφορα οξείδια του αζώτου. Τέτοιες θερμοκρασίες συμβαίνουν σε μηχανές εσωτερικής καύσης, καύση μιας μίξης αέρα και καυσίμου.

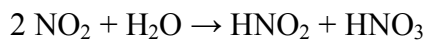
Στην ατμοσφαιρική χημεία, ο όρος NO_x σημαίνει την συνολική συγκέντρωση των NO και NO_2 . Κατά την διάρκεια της ημέρας, αυτές οι συγκεντρώσεις βρίσκονται σε ισορροπία – το πηλίκιο NO/NO_2 καθορίζεται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (η οποία μετατρέπει το NO_2 σε NO) όπως και από την συγκέντρωση του όζοντος (το οποίο αντιδρά με το NO προς σχηματισμό NO_2)

Παρουσία περίσσειας οξυγόνου (O_2), το Οξείδιο του Αζώτου (NO) αντιδρά με το οξυγόνο προς σχηματισμό NO_2 .²

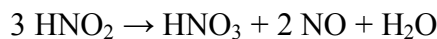
Όταν τα NO_x και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds ή VOCs) αντιδρούν παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, σχηματίζουν φωτοχημικό νέφος, μια σημαντική μορφή ατμοσφαιρικής μόλυνσης, ιδίως τους καλοκαιρινούς μήνες. Τα μικρά παιδιά, άτομα με παθήσεις των πνευμόνων όπως άσθμα, όπως και άτομα που εργάζονται ή ασκούνται σε εξωτερικούς χώρους είναι ιδιαίτερα ευπαθή στις δυσμενείς επιδράσεις του νέφους³ όπως ζημιές στα πνευμονικά κύτταρα και μείωση τις λειτουργίας των πνευμόνων.

Σχηματισμός νιτρικού οξέως και όξινης βροχής

Τα μονοαζωτικά οξείδια τελικά σχηματίζουν νιτρικό οξύ όταν διαλύονται στην ατμοσφαιρική υγρασία, δημιουργώντας ένα συστατικό της όξινης βροχής. Η παρακάτω χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα όταν το NO₂ αντιδρά με το νερό:



Στην συνέχεια το νιτρικό οξύ αποσυντίθεται:



Όπου τα οξείδια του αζώτου θα οξειδωθούν προς σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου το οποίο αντιδρά και πάλι με το νερό, σχηματίζοντας τελικά όξινη βροχή:



Τα μονοαζωτικά οξείδια συμμετέχουν επίσης στην παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα.⁴

1.1.2 Πηγές

Φυσικές πηγές

Το NO παράγεται κατά την διάρκεια καταιγίδων λόγω της ακραίας θερμότητας των κεραυνών⁵ και προέρχεται από την διάσπαση των μορίων αζώτου. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή όξινης βροχής, αν το οξείδιο του αζώτου σχηματίσει σύμπλοκα με τα μόρια του νερού στο ίζημα.

Βιογενείς πηγές

Η χρήση αγροτικών λιπασμάτων όπως και η χρήση φυτών που δεσμεύουν άζωτο (nitrogen fixing plants) συνεισφέρουν στα ατμοσφαιρικά NO_x, ενισχύοντας την δέσμευση Αζώτου από μικροοργανισμούς.^{6,7}

Οι μικροοργανισμοί αυτοί, απελευθερώνουν NO στο χώμα ενώ παράλληλα μετατρέπουν το Nitrate (NO₃⁻) της βιομάζας σε αέριο άζωτο (ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις σε N₂O). Αυτή η διαδικασία ονομάζεται απονιτροποίηση (*denitrification*). Το NO είναι ένα ενδιάμεσο της διαδικασίας Απονιτροποίησης. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου NO κατά την Απονιτροποίηση υπόκειται οξειδοαναγωγή (*chemical reduction/Redox*) και έτσι τα ποσά που τελικά εκπέμπονται είναι μικρά.⁸

Βιομηχανικές πηγές

Οι τρεις κύριες πηγές NO_x στις διαδικασίες καύσης:

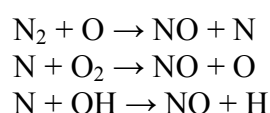
- thermal NO_x
- fuel NO_x
- prompt NO_x

Ο σχηματισμός *thermal* NO_x, ο οποίος εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία, θεωρείται ως η επικρατούσα πηγή κατά την καύση φυσικού αερίου. Το *fuel* NO_x τείνει να επικρατεί κατά την κατανάλωση καυσίμων, όπως κάρβουνο, τα οποία περιέχουν ένα αξιοσημείωτο ποσοστό αζώτου, ιδίως όταν αυτό λαμβάνει χώρα σε καυστήρες σχεδιασμένους ούτως ώστε να ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό *thermal* NO_x. Η συνεισφορά των *prompt* NO_x συνήθως θεωρείται αμελητέα. Μια τέταρτη πηγή, τα *feed* NO_x σχετίζεται με την καύση του αζώτου το οποίο είναι παρόν στην πρώτη ύλη των περιστροφικών κλιβάνων (στην χαλυβουργία), μεταξύ 300° και 800°C, όπου πάλι η συνεισφορά θεωρείται αμελητέα.

Thermal

Ο όρος *thermal* NO_x αναφέρεται στα NO_x που σχηματίζονται λόγω της ποσότητας διατομικού αζώτου που υπάρχει στα αέρια καύσης μέσω οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ποσοστό σχηματισμού καθορίζεται από την θερμοκρασία και την χρονική διάρκεια που το άζωτο παραμένει σε αυτήν. Σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως άνω των 1600°C, το μοριακό άζωτο (N₂) και το οξυγόνο (O₂) που βρίσκονται στο αέριο καύσης διασπώνται στις ατομικές τους καταστάσεις και συμμετέχουν σε μια σειρά από αντιδράσεις.

Οι τρεις κύριες αντιδράσεις (επεκταμένος μηχανισμός Zeldovich) για την παραγωγή *thermal* NO_x είναι:



Και οι τρεις αντιδράσεις είναι αντιστρέψιμες. Ο Zeldovich ήταν ο πρώτος που πρότεινε την σημασία των δύο πρώτων αντιδράσεων. Η τελευταία αντίδραση του ατομικού αζώτου με την υδροξυλική ρίζα, OH, προστέθηκε στον μηχανισμό από τους Lavoie, Heywood και Keck και συνεισφέρει σημαντικά στον σχηματισμό *thermal* NO_x.

Fuel

Η πρωταρχική πηγή παραγωγής NO_x από καύσιμα που περιέχουν άζωτο όπως το πετρέλαιο και συγκεκριμένοι τύποι άνθρακα, είναι η μετατροπή του δεσμευμένου στο καύσιμο αζώτου σε NO_x κατά την διάρκεια της καύσης. Πιο συγκεκριμένα κατά την διάρκεια της καύσης, το άζωτο που βρίσκεται δεσμευμένο στο καύσιμο απελευθερώνεται ως ελεύθερη ρίζα και καταλήγει να σχηματίσει ελεύθερο N₂ ή NO. Τα *fuel* NO_x μπορεί να συνεισφέρουν μέχρι

50% των τελικών εκπομπών από την καύση πετρελαίου ενώ το ποσοστό αγγίζει το 80% για την καύση άνθρακα.

Παρότι ο μηχανισμός δεν είναι πλήρως κατανοητός, υπάρχουν δύο βασικές διαδρομές σχηματισμού. Η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση των πτητικών μορφών αζώτου κατά τα αρχικά στάδια της καύσης. Κατά την διάρκεια της απελευθέρωσης και πριν από την οξείδωση των πτητικών, το άζωτο αντιδρά για να σχηματίσει διάφορα ενδιάμεσα τα οποία στην συνέχεια οξειδώνονται σε NO. Αν τα πτητικά εξελιχθούν σε *reducing atmosphere**, η παρούσα ποσότητα αζώτου μπορεί να σχηματίσει αέριο άζωτο αντί για NO_x. Η δεύτερη διαδρομή περιλαμβάνει την καύση του αζώτου που περιέχεται στην *char** μήτρα κατά την διάρκεια της καύσης του *char* μέρους των καυσίμων. Αυτή η αντίδραση προκύπτει πολύ πιο αργά από την πτητική φάση. Μόνο ένα ποσοστό 20% του *char nitrogen* εκπέμπεται ως NO_x, αφού ένα μεγάλο μέρος του NO_x που σχηματίζεται κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας μετατρέπεται σε άζωτο από το *char*, το οποίο είναι καθαρός άνθρακας.⁹

Prompt

Αυτή η τρίτη πηγή προκύπτει από την αντίδραση του ατμοσφαιρικού αζώτου, N₂, με ρίζες όπως C, CH, και θραύσματα CH₂ τα οποία προέρχονται από καύσιμα, όπου αυτό δεν είναι δυνατόν να εξηγηθεί με τις προαναφερθείσες *thermal* ή *fuel* διαδικασίες. Λαμβάνοντας χώρα στα πρώιμα στάδια της καύσης, οδηγεί στον σχηματισμό μορφών αζώτου όπως NH (nitrogen monohydride), HCN (hydrogen cyanide), H₂CN (dihydrogen cyanide) και CN- (cyano radical) τα οποία είναι δυνατόν να οξειδωθούν προς NO. Σε καύσιμα που περιέχουν άζωτο, η πιθανότητα *prompt* NO_x είναι ιδιαίτερα μικρή και παρουσιάζει ενδιαφέρον μόνο για τους πιο απαιτητικούς στόχους για την μείωση των ρίπων.

1.1.3 Επιδράσεις στην υγεία

Τα NO_x αντιδρούν με την αμμωνία, την υγρασία και άλλες ενώσεις προς σχηματισμό ατμών νιτρικού οξέως και άλλων αντίστοιχων σωματιδίων. Αυτά τα μικρά σωματίδια μπορούν να εισχωρήσουν βαθιά σε ευαίσθητους ιστούς των πνευμόνων και να προκαλέσουν ζημιές, οδηγώντας (σε ακραίες περιπτώσεις) μέχρι και σε πρόωρο θάνατο. Η εισπνοή τέτοιων σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει ή να δυσχεράνει παθήσεις του αναπνευστικού όπως το εμφύσημα, την βρογχίτιδα κ.α. όπως επίσης μπορεί να επιδεινώσει ήδη υπάρχουσες καρδιακές παθήσεις.¹⁰

Τα NO_x αντιδρούν με πτητικά οργανικά σύμπλοκα παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας προς σχηματισμό όζοντος. Το όζον μπορεί να έχει δυσμενή αποτελέσματα στην υγεία, όπως βλάβες στους πνευμονικούς ιστούς και μείωση της πνευμονικής λειτουργίας κυρίως σε ευπαθείς κοινωνικές ομάδες (παιδιά, ηλικιωμένοι και όσοι πάσχουν από άσθμα). Το όζον μπορεί να μεταφερθεί μέσω ρευμάτων αέρα και να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία στους κατοίκους περιοχών πολύ απομακρυσμένες από τις αρχικές πηγές. Η *American Lung Association* υπολογίζει ότι το 50% των πολιτών των ΗΠΑ ζουν σε περιοχές που δεν είναι συμβατές με τις διεθνείς διατάξεις.¹¹

Τα NO_x καταστρέφουν το όζον της στρατόσφαιρας.¹² Το όζον της στρατόσφαιρας απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, που είναι επιζήμια για την ζωή στον πλανήτη.¹³ Τα NO_x που προκύπτουν από καύσεις δεν φτάνουν την στρατόσφαιρα – αντ'αυτού ο σχηματισμός των NO_x στην στρατόσφαιρα προκύπτει από την φωτόλυση του N₂O.¹²

Επίσης, τα NO_x αντιδρούν άμεσα με κοινά οργανικά χημικά, όπως και με το όζον, προς σχηματισμό μιας ποικιλίας τοξικών προϊόντων: *nitroarenes*, *nitrosamines* και την νιτρική ρίζα, μερικά εκ των οποίων προκαλούν βιολογικές μεταλλάξεις. Πρόσφατα βρέθηκε μια άλλη οδός, μέσω NO_x, για την δημιουργία όζοντος η οποία ως επί το πλείστον λαμβάνει χώρα σε παραθαλάσσιες περιοχές μέσω σχηματισμού χλωριδίου του νατρίου όταν τα NO_x έρχονται σε επαφή με την πλούσια σε αλάτι ατμόσφαιρα.¹⁴

NO_x στην ατμόσφαιρα: Πολλαπλές επιδράσεις

Η εκπομπή οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα μπορεί να έχει ποικιλία επιπτώσεων, τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον γενικότερα. Η συνεισφορά των NO_x σε κάποια από τα προβλήματα που παρουσιάζονται είναι πιο κατανοητή απ' ότι σε άλλα. Αυτά που θεωρούνται σημαντικά σε μια πρόσφατη αναφορά του EPA περιλαμβάνουν τα εξής:

- Όζον στο επίπεδο του εδάφους. Τα NO_x αντιδρούν με πτητικά οργανικά σύμπλοκα παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας προς σχηματισμό όζοντος, ενός βασικού συστατικού του νέφους. Το όζον συνεισφέρει σε ένα μεγάλο αριθμό αναπνευστικών προβλημάτων για άτομα νεαρής αλλά και της τρίτης ηλικίας. Άλλες ευπαθείς ομάδες αποτελούν άτομα με προβλήματα στους πνεύμονες καθώς και όσοι ασκούν χειρονακτικές εργασίες, ιδιαίτερα σε περιόδους υψηλής περιεκτικότητας όζοντος στην ατμόσφαιρα.

- Εναπόθεση οξέων. Το SO₂ και τα NO_x είναι οι δύο βασικοί ρύποι που προκαλούν όξινη βροχή. Η όξινη βροχή μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην χημεία του εδάφους, οι οποίες μπορούν να ελαττώσουν την ανάπτυξη ορισμένων φυτών καθώς και την άμυνα τους απέναντι στις ασθένειες. Όταν οι λίμνες και τα ποτάμια γίνονται πιο όξινα, η βιοποικιλότητα τους μειώνεται έντονα ενώ διάφορες ευαίσθητες ομάδες ψαριών όπως η πέστροφα μπορεί να χαθούν τελείως. Έντονες όξινες «προσθήκες» είναι δυνατόν να απελευθερώσουν αλουμίνιο – το οποίο είναι έντονα τοξικό για τα ψάρια – μέσα σε ποτάμια. Αυτό συμβαίνει κυρίως κατά την διάρκεια της άνοιξης όπου οι βροχές και το λιωμένο χιόνι είναι δυνατόν να προσθέσουν μεγάλες μάζες οξέων ταυτόχρονα. Τέλος η όξινη βροχή καταστρέφει ένα μεγάλο αριθμό από υλικά, από γαλβανισμένο ατσάλι και χαλκό μέχρι τις πέτρες σε κτίρια αλλά και σε μνημεία.
- Άζωτο στο πόσιμο νερό. Υψηλά επίπεδα αζώτου στο πόσιμο νερό αποτελούν κίνδυνο για την υγεία, κυρίως για τα νεογνά, αφού συνεισφέρουν στο σύνδρομο «*blue baby*». Επίσης, τα υψηλά επίπεδα αυξάνουν τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου για όλες τις ηλικίες. Η κατάθεση ατμοσφαιρικού αζώτου σε ευαίσθητες υδροκρίτες μπορεί να αυξήσει την συγκέντρωση του αζώτου στα υδάτινα ρεύματα, όπου είναι δυνατόν να παραμείνει στο νερό για μεγάλες αποστάσεις.
- Φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το N₂O, μιας μορφής NO_x, είναι ένα από τα αέρια στα οποία οφείλεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές απαρτίζουν το 2% του φαινομένου του θερμοκηπίου, σε σχέση με τον συνολικό αριθμό των ανθρωπογενών εκπομπών όλων των σχετικών με το φαινόμενο αερίων στις ΗΠΑ.
- NO₂. Η έκθεση σε NO₂, μια ακόμα μορφή NO_x, σχετίζεται με μια πληθώρα οξέων και χρόνιων παθήσεων. Ανάμεσα στις πιο ανησυχητικές ανήκουν ήπιες αλλαγές στην ανταπόκριση σωματικών αεραγωγών και πνευμονικών λειτουργιών σε άτομα με προϋπάρχουσες αναπνευστικές δυσλειτουργίες, όπως και αύξηση στις αναπνευστικές ασθένειες σε νεαρές ηλικίες.
- Κορεσμένα σε άζωτο επίγεια οικοσυστήματα. Υψηλές ατμοσφαιρικές εναποθέσεις μπορεί να προκαλέσουν συσσώρευση αζώτου σε υδροκρίτες. Στα περισσότερα οικοσυστήματα, η εναπόθεση αζώτου επιδρά ως λίπασμα για τα φυτά και συνεπώς οδηγεί στην ανάπτυξή τους. Αν και αυτό μπορεί να θεωρηθεί ωφέλιμο, τις περισσότερες φορές προκαλεί δυσμενείς αλλαγές όπως μεταβολές στην σύνθεση των φυτικών ειδών και μείωση στην ποικιλία τους. Με αυτό τον τρόπο το άζωτο εισχωρεί, επίσης, στον επίγειο αλλά και στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Μελέτες σε διάφορα οικοσυστήματα έδειξαν ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε άζωτο οδηγεί σε υπερπληθυσμό από μη αυτόχθονα είδη, σε απώλεια των αυτοχθόνων ειδών και συνεπώς στην διατάραξη της λειτουργίας του οικοσυστήματος. Μερικά δέντρα και φυτά σε περιοχές κορεσμένες σε άζωτο μπορεί να είναι πιο ευπαθείς σε επιθέσεις εντόμων και αρρωστίων.
- Σωματιδιακή ύλη (*particulate matter*). Τα ατμοσφαιρικά αέρια (N₂, O₂, SO₂, κτλ) αναμιγνύονται με τον αέρα κατά έναν ομοιογενή τρόπο - η σωματιδιακή ύλη, όμως, όχι. Η σωματιδιακή ύλη είναι στερεή (παρότι τα σωματίδια που την απαρτίζουν έχουν πολύ μικρό μέγεθος) και αποτελείται τόσο από σωματίδια υγρού όσο και στερεού αεροζόλ. Αεροζόλ ονομάζεται ένα αέριο αιώρημα πολύ μικρών σωματιδίων υγρού ή στερεού που έχει την ικανότητα να παραμείνει στον αέρα για πολλές μέρες. Αυτά τα μικροσκοπικά αεροζόλ,

με διάμετρο 0,1 έως 1μm, μπορούν να εισχωρήσουν στους πνεύμονες σε βάθος και να δημιουργήσουν ποικίλα προβλήματα. Τα NO_x αντιδρούν με άλλες ενώσεις στην ατμόσφαιρα προς σχηματισμό σωματιδίων αζώτου (*nitrate particles*) και όξινων αεροζόλ. Λόγω του μικρού τους μεγέθους, τα σωματίδια αζώτου έχουν την ικανότητα να μεταφέρονται εκατοντάδες, ακόμα και χιλιάδες, χιλιόμετρα μέσω της ατμόσφαιρας.

Η σωματιδιακή ύλη δεν έχει σταθερή σύνθεση. Τα σωματίδια που την αποτελούν μπορεί να περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό ρύπων: οργανικά χημικά, μέταλλα, σκόνη (και ότι αυτή περιέχει), μικρά τμήματα βιολογικής ύλης κτλ. Το μέγεθός της επίσης ποικίλει: μπορεί να είναι τόσο μεγάλη όσο ένα ορατό σύννεφο σκόνης (σύνηθες φαινόμενο στις παλιές κλωστοϋφαντουργίες) ή μπορεί να είναι στο μέγεθος αεροζόλ. Συνήθως σε αυτό το μικροσκοπικό μέγεθος παρουσιάζει και τα μεγαλύτερα προβλήματα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.¹⁵

- Το διοξείδιο του θείου και το όζον πιθανότατα είναι οι πιο επικίνδυνοι ρύποι όσο αφορά τα μούσεία και τις εκθέσεις. Οι κίνδυνοι που σχετίζονται με τα υψηλά επίπεδα των NO_x είναι πιο δύσκολο να εκτιμηθούν, αλλά παρόλα αυτά παραμένουν πραγματικοί. Το μεγαλύτερο ποσοστό των NO_x εντός κτηρίων προέρχεται από τις ίδιες πηγές με αυτό που βρίσκεται εκτός κτηρίων: την καύση ορυκτών καυσίμων. Υπάρχει όμως και μια άλλη πηγή NO_x σε συγκεκριμένα μούσεία: η αποσύνθεση της νιτροσελουλόζης (*nitrocellulose film*). Η αποθήκευση παλιών φιλμ νιτροσελουλόζης/νιτροκελλουλόζης οδηγεί σε υψηλά επίπεδα NO_x στα δοχεία αποθήκευσης. Μάλιστα τα NO_x που απελευθερώνονται προκαλούν περαιτέρω καταστροφή των φιλμ. Τέλος, συντηρητές χρησιμοποιούν την νιτροσελουλόζη/νιτροκελλουλόζη ως επένδυση για το ύφασμα βιβλιοδεσίας και ως κόλλα.^{16,17}
- Εξάλειψη του στρατοσφαιρικού όζοντος. Το όζον της στρατόσφαιρας προστατεύει τους ανθρώπους, τα φυτά και τα ζώα στην επιφάνεια της Γης από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το N₂O, που είναι πολύ σταθερό στα χαμηλά τμήματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) μεταναστεύει σταδιακά στην στρατόσφαιρα όπου η ηλιακή ακτινοβολία το διασπά σε NO και N. Το NO αντιδρά με το όζον προς σχηματισμό NO₂ και μοριακό οξυγόνο, συνεπώς περαιτέρω εκπομπές N₂O θα έχουν ως αποτέλεσμα την μερική μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Το 5% του φαινομένου του θερμοκηπίου οφείλεται στο N₂O. Παρότι η ατμοσφαιρική του συγκέντρωση είναι μόλις 320 ppb, έχει την ικανότητα να απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία 300 φορές περισσότερο από το CO₂, ενώ η διάρκεια ζωής του στην ατμόσφαιρα είναι πάνω από 100 χρόνια. Η μεγαλύτερη φυσική πηγή του N₂O είναι μικροβιοτικοί οργανισμοί που διασπούν το χημικό άζωτο τόσο στο χώμα (ως επί το πλείστον στα εδάφη τροπικών δασών) όσο και στους ωκεανούς. Αυτό οφείλεται στην χρήση λιπασμάτων, το οποίο οι μικροβιοτικοί οργανισμοί διασπούν σε άλλες χημικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου του N₂O. Το υπόλοιπο ποσοστό του N₂O προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και την κτηνοτροφία, ενώ ένα μικρό ποσοστό προέρχεται από την παραγωγή νάιλον και νιτρικού οξέως. Τα νιτρικά οξέα και

τα λιπάσματα αζώτου εισχωρούν στην γη και στον υδροφόρο ορίζοντα, παρασύρονται από το νερό της βροχής και φτάνουν στους ωκεανούς. Ο συνδυασμός των παραπάνω αποτελεί ένα σημαντικό μέρος του βιοδιαθέσιμου* αζώτου που φτάνει στους ωκεανούς. Εκεί, λιπαίνουν την υδατική χλωρίδα, η οποία λόγω της αύξησής της μπορεί να απορροφήσει περισσότερο ατμοσφαιρικό CO₂, αφαιρώντας μέχρι και 10% του ανθρωπογενούς CO₂. Παρόλα αυτά, κάποιες από τις νιτρικές ενώσεις μετατρέπονται σε N₂O, το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Και καθώς το N₂O ενισχύει έντονα το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αυτό ακυρώνει περίπου τα 2/3 της αφαίρεσης του CO₂.¹⁸

* Το άζωτο πρέπει να βρίσκεται ενωμένο σε ενώσεις οξειδίου του αζώτου, αμμωνίας ή σε οργανικά χημικά ούτως ώστε να μπορούν να το χρησιμοποιήσουν τα φυτά. Αυτές οι μορφές ονομάζονται *fixed nitrogen forms* και είναι βιοδιαθέσιμες στα φυτά.

- Τοξικά παράγωγα. Αερομεταφερόμενα σωματίδια που προέρχονται από εκπομπές NO_x αντιδρούν στην ατμόσφαιρα για να σχηματίσουν διάφορες ενώσεις αζώτου, μερικές εκ των οποίων μπορεί να είναι μεταλλαξιόνες.
- Ορατότητα και περιφερειακή καταχνιά. Οι εκπομπές NO_x προκαλούν σχηματισμό ενώσεων που παρεμβαίνουν με την μετάδοση του φωτός, μειώνοντας την ορατότητα και την χρωματική διάκριση. Τα μεγαλύτερο μέρος των προβλημάτων που έχουν να κάνουν με την ορατότητα και την περιφερειακή καταχνιά (*regional haze*) πηγάζουν από αερομεταφερόμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται ενώσεις του άνθρακα, αζωτούχα και θειούχα αεροζόλ και σκόνη. Η κύρια αιτία οπτικών δυσλειτουργιών στις ανατολικές ΗΠΑ είναι τα θειώδη, ενώ στις δυτικές ΗΠΑ οι άλλες ομάδες σωματιδίων παίζουν σημαντικότερο ρόλο. Γενικά η λέξη αιθαλομίχλη (*smog*) αναφέρεται στην φωτοχημική αιθαλομίχλη, στις οποίας τον σχηματισμό παίζει μεγάλο ρόλο η ηλιακή ακτινοβολία. Το όζον είναι το βασικό συστατικό της αιθαλομίχλης, η οποία περιέχει και άλλα φυσικοχημικά οξειδωτικά όπως *Peroxyacyl Nitrates* (PAN) και διοξείδιο του αζώτου.¹⁹



Εικόνα 2. Μια ηλιόλουστη μέρα στην 5^η λεωφόρο της Νέας Υόρκης. Είναι εμφανές το πρόβλημα που προκαλεί η αιθαλομίχλη.

1.1.4 Τεχνολογίες ρύθμισης και έλεγχου εκπομπών

Όπως προαναφέρθηκε, τα NO_x στην ατμόσφαιρα τελικά σχηματίζουν νιτρικό οξύ, το οποίο με την σειρά του συνεισφέρει στον σχηματισμό της όξινης βροχής.²⁰ Επιπροσθέτως η παραγωγή φωτοχημικής αιθαλομίχλης δεν είναι ευχάριστη, όμως από την στιγμή που το NO ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα δεν μπορούν να γίνουν πολλά για να την αποτρέψουν. Επειδή η καύση υδρογονανθράκων δεν πρόκειται να μειωθεί σημαντικά στο άμεσο μέλλον, μια λύση για το πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι η μείωση των εκπομπών NO_x. Στις ΗΠΑ οι εκπομπές των NO_x ρυθμίζονται από την *Environmental Protection Agency* (EPA), στην Μεγάλη Βρετανία από το *Department for Environment, Food and Rural Affairs* και στην Ελλάδα από το Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.

Ο έλεγχος των εκπομπών των NO_x είναι δυσκολότερος από των SO₂ και των άλλων ρύπων. Αυτό οφείλεται στο ότι οι περισσότερες εκπομπές NO_x προέρχονται από αντίδραση μεταξύ ατμοσφαιρικού οξυγόνου και αζώτου σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι επιθυμητές καθότι βελτιώνουν την απόδοση των διεργασιών καύσης. Εν τω μεταξύ, το EPA θεωρεί ότι τα μέσα μεταφοράς εκπέμπουν μεγαλύτερο ποσοστό NO_x απ' ό τι τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Ο αριθμός των μεταφορικών μέσων αυξάνει, ταυτόχρονα με τις αποστάσεις που το κάθε ένα διανύει και άρα η μείωση των εκπομπών NO_x γίνεται ακόμα δυσκολότερη. Παρόλα αυτά υπάρχουν ελπίδες αφού τεχνολογίες χρήσης καταλυτικών μετατροπών και ανακύκλωσης καυσαερίων στις μηχανές των μέσων μεταφοράς έχουν ήδη μειώσει τις εκπομπές

Όσον αφορά τα εργοστάσια, τεχνολογίες όπως η *flameless oxidation* (FLOX), η *staged combustion* και η *bowing low* NO_x μειώνουν σημαντικά το *thermal* NO_x στις βιομηχανικές διεργασίες.^{21α}



Εικόνα 3. Εξωτερική άποψη του DeNO_x Plant του Εργοστασίου Παραγωγής Ενέργειας *Shinchi Power Station Unit No. 1* της Soma Kyodo Power Co., Ltd. Απεικονίζονται δύο DeNO_x αντιδραστήρες εμπρός και πίσω.^{21β}

Η τεχνολογία *water injection*, όπου εισάγεται νερό στον θάλαμο καύσης, είναι μια σημαντική μέθοδος μείωσης των NO_x μέσω της αύξησης της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας καύσης. Οι σειριακές (*inline emulsified fuel/water*) μίξεις παρουσιάζουν ελαττώσεις των NO_x μεταξύ 4 και 83%.²² Άλλες τεχνολογίες, όπως η *selective catalytic reduction* (SCR) και η *selective non-catalytic reduction* (SNCR) μειώνουν τα NO_x μετά το πέρας της καύσης.

Γενικά για το θέμα των εκπομπών υπάρχουν έξι στρατηγικές^{23,24}:

- Μείωση της θερμοκρασίας καύσης.
Οποιαδήποτε τακτική που θα μειώσει την θερμοκρασία στο πιο θερμό κομμάτι της φλόγας θα μειώσει και το ποσό του οξυγόνου που διασπάται (*dissociates*) και κατεπέκταση το ποσό του *thermal* NO_x που απελευθερώνεται. Στα μέτρα αυτά συμπεριλαμβάνονται τεχνικές: *injection of steam*, *-e-injection of oxygen-depleted fuel gases*, *fuel-rich conditions* και *fuel-lean conditions*.
- Μείωση του χρόνου παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία.
Αφού επιτραπεί στην φλόγα να φτάσει την ανώτατη δυνατή θερμοκρασία πραγματοποιείται έγχυση αέρα, καυσίμου ή ατμού στον καυστήρα και επιτυγχάνεται απότομη μείωση της θερμοκρασίας, που έχει ως αποτέλεσμα την ελάχιστη διάσπαση οξυγόνου.
- Αφαίρεση του Αζώτου.
Πραγματοποιείται είτε με χρήση καυσίμου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε άζωτο ή μέσω καύσης του καυσίμου παρουσία οξυγόνου αντί για αέρα.

Καύση του καυσίμου παρουσία οξυγόνου παράγει μια έντονη φλόγα η οποία πρέπει να αραιωθεί. Η αραιώση με αέρα παράγει *thermal* NO_x.

- Ρόφηση.

Έγχυση του απόβλητου αερίου με *sorbents* όπως άνθρακας, οξείδιο του αλουμινίου, ασβεστόλιθος, ή αμμωνία μπορεί να αφαιρέσει ρύπους όπως τα NO_x και το θείο. Οι ρύποι είτε απορροφούνται (*absorb*) είτε προσροφούνται (*adsorb*) στο *sorbent* και μετά μπορούν να φιλτραριστούν. Αυτό δεν είναι εφικτό στα μέσα μεταφοράς, αλλά βρίσκει εφαρμογές σε μεγάλες, στατικές πηγές NO_x.

- Χημική αναγωγή του NO_x σε N₂.

Πραγματοποιείται έγχυση ουρίας ή αμμωνίας στο σύστημα για να επιτευχθεί αναγωγή το NO_x σε μια καταλυτική επιφάνεια. Αυτή την στιγμή η προσέγγιση αυτή δεν βρίσκει εφαρμογή στα οχήματα, παρά μόνο στα στατικές πηγές καύσης, παρότι μια παρόμοια αρχή εφαρμόζεται στους καταλυτικούς μετατροπείς τριών δρόμων (*threeway catalytic converters*) των οχημάτων. Σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα, τα ποσοστά οξυγόνου και καυσίμου ελέγχονται με μεγάλη ακρίβεια ούτως ώστε όσο καύσιμο παραμένει χωρίς να έχει καεί να δρα ως αναγωγικό μέσο.

- Οξειδωση του NO_x.

Τα οξείδια του αζώτου είναι πιο ευδιάλυτα σε υψηλά σθένη (Το NO είναι πιο ευδιάλυτο απ' ότι το NO₂). Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί έγχυση όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) ή καταλυτών για την οξείδωση των NO_x πριν αυτά διαλυθούν στο νερό. Το νιτρικό οξύ μπορεί να συλλεχθεί και να εξουδετερωθεί προς άλας ασβεστίου ή αμμωνίας.

1.1.5 Βιολογικές διεργασίες και φάρμακα

Το NO είναι μέρος της φυσιολογίας των θηλαστικών: μέσω μιας διαδρομής από Αργινίνη σε NO η οποία συμβαίνει στα ενδοθηλιακά κύτταρα, το NO δρα ως κυτταρικός αγγελιαφόρος ελέγχοντας την διαστολή των αιμοφόρων αγγείων ενώ ταυτόχρονα είναι υπεύθυνο για την χαλάρωση των αγγειακών μυών (μαλακοί μύες). Η δράση του όμως δεν σταματά εκεί αλλά επεκτείνεται σε μια σειρά ιστών και οργάνων.^{25, 26}

Παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του ,σχετικού με την ινσουλίνη, διαβήτη όπως επίσης στην γρίπη και στο άσθμα.

Το NO αποτρέπει την ανεπιθύμητη και ακατάλληλη προσκόλληση και συνάθροιση αιμοπεταλίων. Εξάλλου αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντας των γονιδίων που παράγουν τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την κυτταρική διαίρεση. Επίσης ελέγχει τον ρυθμό με τον οποίο αναπλάθονται τα κύτταρα των μαλακών μυών.²⁷

Η παραγωγή NO αποτρέπει τον σχηματισμό στένωσης με διάφορους τρόπους: Πρώτον, αφαιρεί κάποιες από τις οξυγονούχες ρίζες αντιδρώντας με αυτές προς παραγωγή του εφήμερου υπεροξυνιτρώδους ($O=N-OO^{\cdot}$) και στην συνέχεια νιτρικού (NO^{-3}). Δεύτερον αποτρέπει την συνάθροιση των μακροφάγων (*macrophages*).

Το NO βρίσκεται όχι μόνο στα αιμοφόρα αγγεία αλλά στους μακροφάγους, το ανοσοποιητικό σύστημα του σώματος και στα νευρικά κύτταρα.

Το NO είναι από τα πιο μικρά μόρια που παρουσιάζουν βιολογική δράση²⁸, όμως παρόλα αυτά για τον σχηματισμό του χρειάζεται ένα από τα μεγαλύτερα ένζυμα. Η οικογένεια των ενζύμων που είναι υπεύθυνη για την παραγωγή του NO είναι γνωστή ως Συνθάσες Οξειδίων του Αζώτου (*nitric oxide synthases*) ή αλλιώς NOS.²⁹



Εικόνα 4. Η δομή του μονομερούς του NOS με την L-αργινίνη, Αίμη και Τετραυδροβιοπτερίνη στο ενεργό κέντρο. Η ενεργή μορφή του ενζύμου είναι διμερές.

Πολύ προτού γίνει γνωστό ότι το NO έχει βιολογική δραστηριότητα οι ιατροί χρησιμοποιούσαν φάρμακα τα οποία (είναι πλέον γνωστό ότι) δρουν απελευθερώνοντας NO. Αυτά τα φάρμακα βρίσκουν εφαρμογή όταν το σώμα, για κάποιο λόγο, δεν μπορεί να παράσχει αρκετό NO από μόνο του για την διαστολή των αιμοφόρων αγγείων σε περιπτώσεις αυξημένης ζήτησης για αίμα. Για παράδειγμα, η πιο συνήθης φαρμακευτική αγωγή για την ασθένεια *angina pectoris* είναι η τρινιτρογλυκερόλη (GTN).³⁰ Παρότι οι λεπτομέρειες δεν είναι ξεκάθαρες, είναι σίγουρο ότι η GTN που εισάγεται στο αίμα μετατρέπεται από κάποια ένζυμα σε NO. Γενικά το φάρμακο χορηγείται μέσω εισπνοής αλλά μπορεί να χορηγηθεί και ως υπογλώσσιο. Η GTN έχει μεγάλη ιστορία: αποτελεί ισχυρό εκρηκτικό, ενώ η δυναμίτιδα αποτελείται από GTN που έχει απορροφηθεί σε *kieselguhr*, ένα πορώδες υλικό που αποτελείται ως επί το πλείστον από πυρίτιο. Ανά τους αιώνες έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές ενώσεις (οι οποίες περιέχουν την ομάδα NO) ως πηγές NO για την θεραπεία των καρδιαγγειακών δυσλειτουργιών.

Τα φάρμακα-δότες NO είναι τομέας έρευνας για πολλές φαρμακευτικές εταιρίες. Είναι εύκολο να βρεθούν ενώσεις που να απελευθερώνουν NO – ενώσεις που να έχουν αυτή την λειτουργία κοντά στον επιθυμητό ιστό και πουθενά αλλού είναι πιο δύσκολο να κατασκευαστούν, αλλά η έρευνα συνεχίζεται.^{31,32,33}

Μια ενδιαφέρουσα ιδέα η οποία προχώρησε αρκετά είναι μια μορφή ασπιρίνης η οποία απελευθερώνει και NO. Αυτό το «υβριδικό φάρμακο» μπορεί να παρέχει προστατευτική δράση απέναντι στην στεφανιαία νόσο, κάτι που συσχετίζεται τόσο με

την ασπιρίνη όσο και με το NO, ενώ ταυτόχρονα να καταπολεμά και τις γαστρικές παρενέργειες της ασπιρίνης.

Όταν τα αιμοφόρα αγγεία που υποστηρίζουν τους πνεύμονες υφίστανται στένωση, η χορήγηση NO μέσω του αναπνευστικού συστήματος με στόχο την διαστολή τους και την συνεπαγόμενη αύξηση εισροής αίματος στους πνεύμονες, είναι μια προφανής ιδέα.³⁴ Οι πρώτες προσπάθειες για κάτι τέτοιο εφαρμόστηκαν με χρήση αερίου που προοριζόταν για καθαρά βιομηχανικούς σκοπούς, το οποίο σε συνδυασμό με τα κακά συστήματα χορήγησης του αερίου έκαναν την ιδέα της εισπνοής NO ως τελευταία λύση. Αυτό έκανε την εκτίμηση των ιατρικών αποτελεσμάτων πολύ δύσκολη. Υπάρχουν αξιοσημείωτοι κίνδυνοι στην ιατρική χρήση εισπνεόμενου NO: σε επαφή με οξυγόνο το NO μετατρέπεται άμεσα στο (τοξικό για τον οργανισμό) NO₂, πράγμα που συμβαίνει και κατά την αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του NO όταν αυτό βρίσκεται υπό αποθήκευση. Συνεπώς είναι απαραίτητη η αφαίρεση όλης της ποσότητας NO₂ πριν οποιαδήποτε κλινική χρήση NO, γεγονός που δεν διασφαλίζεται εύκολα.

Το NO είναι ένα ακόμα τοξικό χημικό το οποίο παράγεται από τους μακροφάγους ως τμήμα της αμυντικής τους δράσης. Η αρχική υπόθεση ήταν ότι ο σχηματισμός νιτρώδους και νιτρικού από NO ήταν εύκολος καθότι το NO οξειδώνεται εύκολα προς NO₂ το οποίο με την σειρά του αντιδρά με νερό για να δώσει τα δύο ανιόντα:



Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι μπορεί να μην είναι ακριβώς αυτή η πορεία που ακολουθείται. Δεν υπάρχει αμφιβολία όμως ότι η πορεία από Αργινίνη σε NO όντως λαμβάνει χώρα στο ανοσοποιητικό σύστημα. Μάλιστα, το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για την παραγωγή NO στο ανοσοποιητικό σύστημα, το *iNOS*, έχει ανιχνευτεί, απομονωθεί και χαρακτηριστεί. Όσον αφορά την δράση του NO ως τοξικό μέσο οι πρώτες απόψεις επικεντρώθηκαν στο γεγονός ότι είναι ρίζα, και συνεπώς ως τέτοια θα είναι ιδιαίτερα δραστικό και θα καταστρέφει τις κυτταρικές δομές.

Είναι πλέον γενικά αποδεκτό ότι το NO παρότι είναι ρίζα δεν είναι αρκετά δραστικό για να είναι ιδιαίτερα καταστρεπτικό. Η παραγωγή του από τους μακροφάγους και τα σχετικά με αυτούς κύτταρα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ενδοθηλιακών κύτταρων, αλλά αυτό δεν αρκεί για να εξηγήσει την τοξικότητά του. Η απάντηση στην ερώτηση δεν έχει δοθεί, παρόλα αυτά υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων του NO στα ζωντανά κύτταρα που μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρικό θάνατο. Υπάρχουν δύο τύποι κυτταρικού θανάτου: η νέκρωση και η απόπτωσης. Η νέκρωση είναι η πιο βάρβαρα προσέγγιση: καταστρέφοντας μια καίρια δομή σε ένα κύτταρο ή παρεμβαίνοντας σε μια ζωτική διαδικασία το κύτταρο πεθαίνει ακατάστατα, αφήνοντας πολλά ανεπιθύμητα υπολείμματα πίσω του. Η αποπτωτική διαδικασία είναι μια πολύ πιο ήπια μορφή θανάτου κατά την οποία το κύτταρο αυτοκτονεί κατά έναν οργανωμένο και τακτοποιημένο τρόπο. Γι' αυτό και ονομάζεται «προγραμματισμένος κυτταρικός θάνατος» (programmed cell death). Το NO εμπλέκεται τόσο στην νέκρωση όσο και στην απόπτωση.

Κατά την ελονοσία λαμβάνει χώρα παραγωγή NO καθότι αναστέλλει μια από τις πιο σοβαρές πτυχές της αρρώστιας. Με τον ίδιο περίπου τρόπο που το NO αναστέλλει

την προσκόλληση των αιμοπεταλίων στα ενδοθηλιακά κύτταρα, αναστέλλει και την προσκόλληση των ερυθρών αιμοσφαιρίων (που έχουν μολυνθεί με *plasmodium*) στα τοιχώματα των αιμοφόρων αγγείων. Έτσι μειώνεται η πιθανότητα φραγής των τελευταίων.^{35,36}

Το NO επίσης συσχετίζεται με τον σχηματισμό καρκινικών ιστών.

Το πόσο έντονα σχετίζεται το NO με την άμυνα του οργανισμού εναντίων της αύξησης των καρκινικών κυττάρων δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα και οι τοξικές του ιδιότητες δεν έχουν τεθεί σε λειτουργία στα αντικαρκινικά φάρμακα. Έρευνες έχουν επιβεβαιώσει ότι οι τρόποι με τους οποίους το NO σκοτώνει τα ογκογενή κύτταρα είναι παρόμοιοι με την τοξική του δράση εναντίων παθογόνων βακτηρίων.^{37,38}

Το NO εμπλέκεται στην ανανέωση των οστών, τόσο στην υγιά όσο και στην ασθενή τους κατάσταση. Το σχηματιζόμενο NO δρα ως αγγελιοφόρο μόριο επιφέροντας την αποκόλληση του οστεοκλάστη (*osteoclast*) από την επιφάνεια του οστού, την μετακίνησή του σε ένα νέο μέρος, την επανακόλληση και την επανάληψη αυτής της διαδικασίας. Συνεπώς το NO παίζει ένα σημαίνον ρόλο στην διαδικασία της οστεακής επαναρρόφησης (*bone resorption*). Η επίδραση του NO στους οστεοβλάστες (*osteoblast*), τα κύτταρα που είναι υπεύθυνα για την κατάθεση των οστών, δεν είναι εξίσου ξεκάθαρη. Αυτό που είναι γνωστό είναι ότι το NO επιδρά στην εξέλιξη και την δράση τους.³⁹

Υπάρχει σύνδεση μεταξύ των φαινομένων της μόλυνσης και της φλεγμονής και το NO είναι μέρος αυτής της σύνδεσης.⁴⁰ Η μόλυνση οδηγεί στην απελευθέρωση ενός αριθμού τοξικών ουσιών από τα κινητά κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος οι οποίες προκαλούν αλλαγές στους ιστούς, κάτι που είναι γνωστό ως φλεγμονή.⁴¹ Τα κύτταρα αυτών των ιστών ρυθμίζονται από τους μακροφάγους μέσω του NO.

Ένα υγιές δέρμα προϋποθέτει ελεγχόμενη παραγωγή NO.

Το γιατί η ακτινοβολία UV προκαλεί αυξημένη παραγωγή NO δεν είναι γνωστό, όμως η ακτινοβολία UV μπορεί να προκαλέσει μια σειρά χημικών αντιδράσεων μια εκ των οποίων πρέπει να παρέχει στους κερατινοκύτταρα (*keratinocytes*) το απαραίτητο ερέθισμα για την παραγωγή iNOS. Υπάρχουν ενδείξεις ότι η παραγωγή NO και cGMP στους κερατινοκύτταρα είναι απαραίτητη για την παραγωγή μελανίνης από τους μελανοκύτταρα. Είναι πολύ πιθανό οι κρέμες μαυρίσματος του μέλλοντος να απελευθερώνουν NO.

Καθώς το NO έχει τόσο προφανή επιρροή στην κυτταρική ανάπτυξη και τον κυτταρικό θάνατο, δεν είναι διόλου τυχαίο ότι εμπλέκεται και με την επούλωση των τραυμάτων. Η διφασική επίδραση του NO στους κερατινοκύτταρα υποδεικνύει ότι μπορεί να ελέγχει βασικές φάσεις στην παραγωγή νέων κερατινοκυττάρων, απαραίτητο συστατικό για την ανάπλαση του δέρματος. Επίσης το NO ρυθμίζει την αγγειογένεση (δηλαδή την ανάπτυξη νέων αιμοφόρων αγγείων) κατά την επούλωση των τραυμάτων. Έρευνες πάνω σε γενετικά τροποποιημένα ποντίκια που δεν έχουν το απαραίτητο γονίδιο για την κατασκευή iNOS, επιβεβαιώνουν τον σημαντικού ρόλο που έχει το NO για την επούλωση.⁴²

Στην επιφάνεια του ανθρωπίνου δέρματος υπάρχει μια πηγή NO η οποία δεν εξαρτάται από καμία παρουσία NOS. Ο ιδρώτας περιέχει νιτρώδες του οποίου η συγκέντρωση μπορεί να φτάνει τα 3.4 μM. Αυτό το NO παίζει ρόλο, μαζί με το NO των κερατινοκυττάρων, στον έλεγχο του αριθμού των παθογόνων βακτηρίων στο δέρμα.^{43, 44}

Το NO παίζει ρόλο στον εγκέφαλο και μάλιστα υπάρχουν στοιχεία που υποδεικνύουν τον σχηματισμό NO κατά τις προετοιμασίες εγκεφαλικών κυττάρων. Μάλιστα διαχέεται όχι μόνο κατά μήκος της σύναψης προς το προσυναπτικό νευρώνα (*presynaptic neurone*) αλλά και προς τους άλλους νευρώνες της περιοχής. NO από μια μόνο πηγή είναι πιθανόν να επηρεάσει νευρώνες σε ένα μεγάλο όγκο του εγκεφαλικού ιστού, αρκετά μεγάλο ούτως ώστε να χωράει ένα εκατομμύριο συνάψεις. Έχει αυτή την δυνατότητα καθότι: παράγεται σε επαρκή ποσότητα, είναι αρκετά μικρό για να διαχέεται σε μεγάλες αποστάσεις γρήγορα, είναι διαλυτό τόσο στο νερό όσο και στα λιπίδια τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του εγκεφάλου. Λόγω των μοναδικών του χημικών ιδιοτήτων, το NO στον εγκέφαλο συμπεριφέρεται πολύ διαφορετικά από έναν νευροδιαβιβαστή, του οποίου η σφαίρα επιρροής περιορίζεται σε μια μόνο σύναψη.⁴⁵

Το γεγονός ότι το NO φτάνει τόσες άλλες συνάψεις ενισχύει το σήμα περαιτέρω και αυτό το εμπλέκει με μια διεργασία γνωστή ως *long term potentiation*. Καθώς αυτή φαίνεται να είναι μέρος της διαδικασίας μάθησης θεωρείται ότι το NO παίζει κάποιο ρόλο στην μάθηση και την μνήμη.

Το NO είναι ένας *nitrogenous nerve co-transmitter* και έχει προστατευτικό ρόλο όσον αφορά τον εγκέφαλο.⁴⁶

Η στύση του ανδρικού πέους είναι αποτέλεσμα της χαλάρωσης των μαλακών μυών και της διαστολής των αιμοφόρων αγγείων σε μια κατασκευή γνωστή ως *corpus cavernosum*. Οποιοσδήποτε αριθμός οπτικών, αισθητικών, οσφρητικών και φαντασιακών ερεθισμάτων δίνουν εντολή για την χαλάρωση και την διαστολή. Αυτά τα ερεθίσματα υπόκεινται επεξεργασίας στον εγκέφαλο και στην σπονδυλική στήλη και περνούν, μέσω του περιφερειακού νευρικού συστήματος, στο πέος με χρήση ενός αριθμού νευροδιαβιβαστών ένας εκ των οποίων είναι το NO. Έτσι το NO, δράοντας ως νευροδιαβιβαστής, φτάνει στο *corpus cavernosum* και μάλιστα το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για αυτό ονομάζεται nNOS. Άλλη μια πιθανή πηγή NO είναι το αγγειακό ενδοθήλιο εντός του *corpus cavernosum* (στο οποίο υπάρχει ένζυμο eNOS) ενώ δεν αποκλείεται και η χρήση του ενζύμου iNOS. Το τελικό αποτέλεσμα της ύπαρξης τόσης ποσότητας NO στο *corpus cavernosum* είναι η έντονη διαστολή όλων των γειτονικών αιμοφόρων αγγείων και μια τεράστια ροή αίματος στο πέος.⁴⁷

1.2 Μεταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά

Η δημοσίευση που έκανε ο Yaghi και οι συνεργάτες του την δεκαετία του 90 για την σύνθεση και τις ιδιότητες των MOF-2 και MOF-5 άνοιξε την πόρτα για την ραγδαία εξέλιξη στην επιστήμη των νανοπορόδων στερεών^{48,49,50}

Τα *metal-organic frameworks* (εν συντομία MOF) είναι νανοδομημένα υλικά υψηλής πόρωσης, στα οποία τα μεταλλικά ιόντα δρουν σαν κέντρα και συνδέονται μεταξύ τους με μια ποικιλία από πολυατομικά οργανικά *ligands*.

Ουσιαστικά τα MOFs σχηματίζονται με προσχεδιασμένη χρήση οργανομεταλλικών δομών σαν πρώτη ύλη και οργανικών ενώσεων σαν γέφυρες. Αυτή η μέθοδος σύνθεσης έχει σαν αποτέλεσμα έναν ανεξάντλητο αριθμό πιθανών δομών, με τεράστια ποικιλία δικτύων.

Ήδη έχουν σχεδιαστεί εκατοντάδες MOF. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται με συνδυασμό διαλυμάτων που περιέχουν κατάλληλα οργανικά *ligands* και μεταλλικά ιόντα. Η σύνθεση των οργανικών και των ανόργανων τμημάτων είναι τέτοια ούτως ώστε να εκμεταλλεύεται την φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και *ligand* οι οποίες έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό.

Καταυτό τον τρόπο κατασκευάζονται συγκεκριμένες τοπολογίες οι οποίες προκύπτουν από αυτό-συναρμολόγηση των οργανικών και των ανόργανων μονάδων. Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου (*nitrogen sorption isotherms*) των MOFs δείχνουν ότι αυτά τα στερεά είναι γενικά μικροπορώδη υλικά. Παρότι οι ενεργοί άνθρακες και οι ζεόλιθοι είναι πιο γνωστοί για τις μεγάλες εκτάσεις επιφάνειας τους, η απουσία νεκρού όγκου στα MOF τους προσδίδει τις υψηλότερες μετρούμενες τιμές ποροσιμότητας και έκτασης επιφάνειας (*specific surface area*). Επιπλέον τα MOFs είναι πολύ ευπροσάρμοστα ως υλικά: υπάρχουν μερικά που εκδηλώνουν επιλεκτική ρόφηση μικρών μορίων⁴⁸ ή άλλα τα οποία συμπεριλαμβάνουν μεγαλομόρια ή νανοδομές όπως φουλερένια άνθρακα C60^{51α}

Τα MOF κατασκευάζονται πλέον πιλοτικά σε μεγάλη κλίμακα αφού έχει αποδειχθεί ότι διαθέτουν χρήσιμες ιδιότητες προσρόφησης για εφαρμογές αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων.

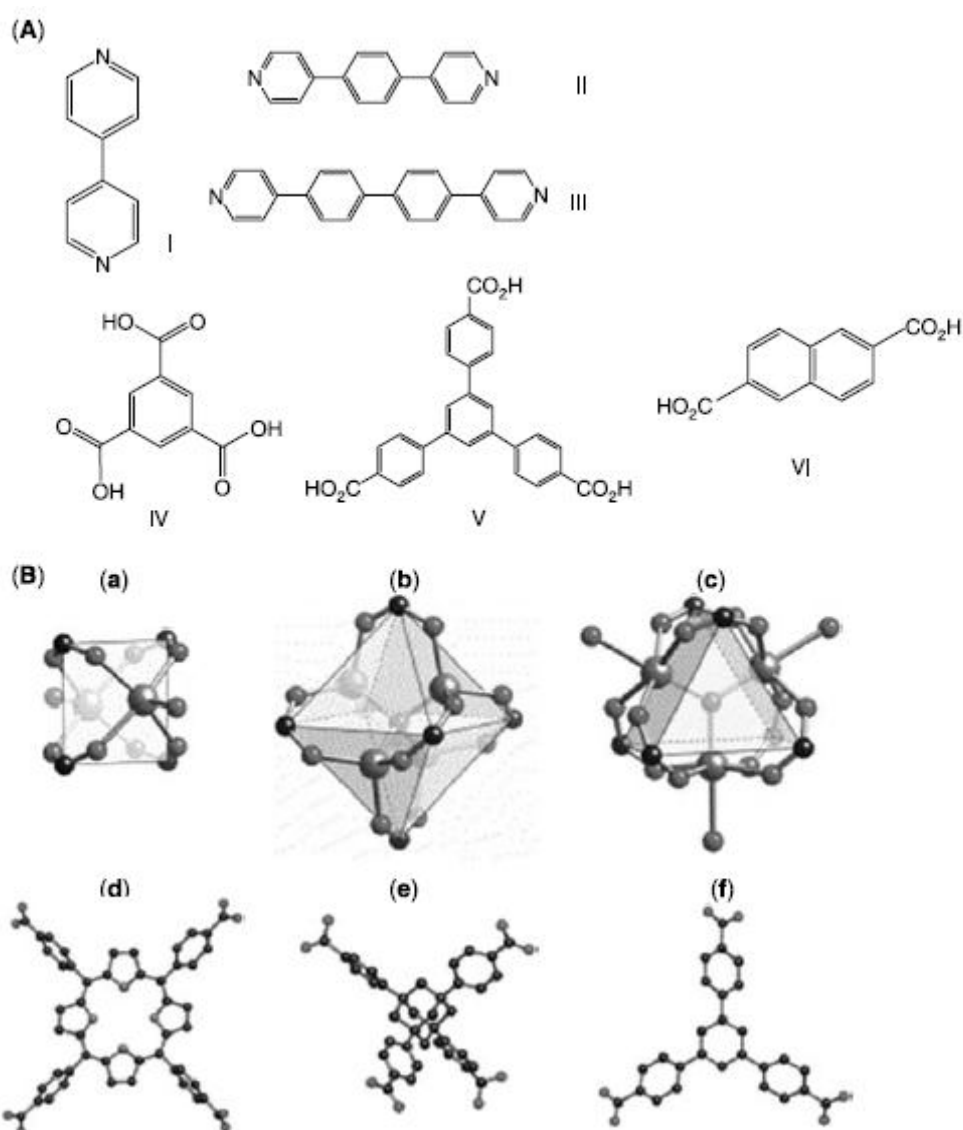
1.2.1 Πλέγματα και δομές πολλών συστατικών

Τα MOF είναι ανθεκτικά στερεά με υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των δομών αποτελείται, ως επί το πλείστον, από δύο συστατικά: από μονάδες οξειδίων (μεταβατικών) μετάλλων και από οργανικές μονάδες. Τα συστατικά αυτά συνδέονται μεταξύ τους με στόχο τον σχηματισμό εκτεταμένων πορωδών πλεγμάτων.

Συχνά οι μονάδες οξειδίων μετάλλων είτε δεν έχουν διάσταση είτε είναι μονοδιάστατες, δηλαδή είτε αποτελούν διακριτές μονάδες είτε παρουσιάζουν γεωμετρία ράβδου. Και στις δύο περιπτώσεις ονομάζονται *secondary building units* (SBU). Αυτές οι δομικές μονάδες είναι απλά γεωμετρικά σχήματα τα οποία αντιπροσωπεύουν τα ανόργανα συμπλέγματα (*clusters*) ή τις σφαίρες συναρμογής

(*coordination spheres*) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω (συνήθως γραμμικών) οργανικών συστατικών προς σχηματισμό του τελικού πλέγματος. Να σημειωθεί όμως ότι αυτές οι δομικές μονάδες δεν προστίθενται αυτούσιες (παρότι αρκετές από αυτές έχουν παρατηρηθεί σε μοριακές ενώσεις) αλλά σχηματίζονται υπό συγκεκριμένες συνθήκες σύνθεσης.

Αντίθετα, οι διακλαδισμένες οργανικές γέφυρες με διάφορες λειτουργικότητες συναρμογής (*coordinating functionalities*) θα μπορούσαν κάλλιστα να αποτελούν προσχηματισμένες μονάδες. Ένα μεγάλο ποσοστό των ligands που συμμετέχουν στην χημεία των MOFs είναι καρβοξυλικά και διπυριδινικά. Καθώς η οργανική μονάδα δύναται να θεωρηθεί ως SBU, οι δομές των MOF αποτελούνται ουσιαστικά από ανόργανα και οργανικά SBU. Κάποια συνήθη παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών και SBU φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 5. Παραδείγματα τυπικών υποκαταστατών και δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBU) που συμμετέχουν στον σχηματισμό μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών (MOF). (A) Κλάσεις υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή του πλέγματος.^{51β} (B) Ανόργανα και οργανικά SBU^{51γ}

Η σύλληψη των SBUs έχει δημιουργήσει έναν εντυπωσιακό κατάλογο άνω των 2000 δομών MOFs. Πέραν αυτού, είχε ως αποτέλεσμα την δυνατότητα παραγωγής MOFs τα οποία παρουσιάζουν μόνιμη πορωσιμότητα. Η προσέγγιση με την οποία σχεδιάζεται και συναρμολογείται ένα MOF ονομάζεται *reticular synthesis*⁵² και βασίζεται στην αναγνώριση τού πώς οι δομικές μονάδες ενώνονται για να σχηματίσουν ένα δίκτυο, φαινόμενο που ονομάζεται *reticulation*. Η επιτυχία ενός SBU στον σχεδιασμό ανοιχτών πλεγμάτων βασίζεται στην σταθερότητά του και την χωρική διευθέτηση των δεσμών του, η οποία θα πρέπει να διατηρείται κατά την διάρκεια της συναρμολόγησης.

Με χρήση διαφορετικών οργανομεταλλικών υπομονάδων (όπως για παράδειγμα διαφορετικών μεταλλικών καρβόξυ-συμπλόκων) είναι δυνατόν να δημιουργηθούν διάφορα μοτίβα, το οποίο οδηγεί σε ένα μεγάλο αριθμό υλικών. Επιπρόσθετη ποικιλία δημιουργείται αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικά οργανικά μόρια σαν σύνδεσμοι.

Μεταβατικά μέταλλα καθώς μέταλλα από των κύριων ομάδων (Zn, Cr, Cu, Ni, Al, Ti, V, Fe, Cd, Rh, κτλ) είναι τα πιο συνήθη μεταλλικά κέντρα. Επίσης, είναι πλέον διαθέσιμα πορώδη στερεά βασισμένα σε πλέγματα λανθανιδών, όπως για παράδειγμα Ln και Sm.

Καθώς η περιεκτικότητα σε μέταλλο αγγίζει τιμές από 20 έως 40 wt%, ο έλεγχος των τοπικών διατάξεων των μεταλλικών συμπλόκων και του περιβάλλοντα χώρου γίνεται με μεθόδους *x-ray photon spectroscopy (XPS)*, *extended x-ray absorption fine structure (EXAFS)* και *x-ray absorption near edge structure (XANES)*. Το μέγεθος και το χημικό περιβάλλον των κενών χώρων ορίζεται από το μήκος και τις λειτουργίες των οργανικών μονάδων.

Τα στερεά της κατηγορίας των MOFs συνήθως εμφανίζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά: σταθερότητα του πλέγματος λόγω ισχυρών δεσμών, συνδετικές μονάδες με δυνατότητα μετατροπών μέσω οργανικών αντιδράσεων και μια γεωμετρικά σαφώς ορισμένη δομή πλέγματος. Η τελευταία ιδιότητα συνεπάγεται ότι τα στερεά αναμένονται να είναι κρυσταλλικά και βάσει αυτού γίνεται χρήση της *Powder XRD* για χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας και την *phase purity* αυτών των υλικών. Η μόνιμη πορωσιμότητα αποδεικνύεται μέσω τεχνικών προσρόφησης αερίων.

Τα MOFs που θεωρούνται αρκετά σταθερά ώστε να επιδεικνύουν μόνιμη πορωσιμότητα έχουν συνήθως μεγέθη πόρων και διαμέτρους οι οποίες υπερβαίνουν κατά πολύ αυτές των ζεόλιθων⁴⁸. Τα συστήματα των πόρων των MOFs μπορούν να περιγραφούν σαν κανάλια (1D), επίπεδα (2D), ή κανάλια που τέμνονται (3D) όπως είναι η περίπτωση των *isoreticular* αναλόγων του MOF-5.

Μια σειρά αντιπροσωπευτικών ενώσεων MOF περιγράφεται από την φόρμουλα $Zn_4O(L)_3$ όπου L είναι ένα σταθερό γραμμικό δυκαρβοξύλιο. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν την ίδια κυβική τοπολογία όπως το πρωτότυπο MOF-5, το οποίο είναι το πλέγμα που παράγεται όταν οκταεδρικά σύμπλοκα $Zn_4O(CO_2)_6$ ενώνονται σε ορθές γωνίες με φαινυλικούς δακτυλίους.⁴⁹

Έχει πραγματοποιηθεί πληθώρα ερευνών σε MOFs όπως η σειρά των IRMOF η οποία αποτελείται από διακριτά SBU. Παρόλα αυτά είναι δυνατόν να σχηματιστούν και άλλες περιοδικές διατάξεις μεγάλων καναλιών με χρήση γραμμικών συνδέσμων σε άπειρες οργανικές ράβδους. Είναι συχνό φαινόμενο μια βοηθητική γέφυρα, όπως το υδροξείδιο, να είναι παρούσα στην ραχοκοκαλιά αυτών των «άπειρων SBU»⁵³

Υπάρχουν μελέτες που αποδεικνύουν ότι δεν υπάρχει καν περιορισμός στον αριθμό των SBU που μπορούν να τεθούν σε χρήση. Σε γενικές γραμμές, η προσπάθεια αύξησης του αριθμού των SBU οδηγεί είτε σε μίξη φάσεων, αντί για την ύπαρξη μιας φάσης από μίξη SBU, ή σε άμορφα υλικά. Η συναρμολόγηση συνδέσμων με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες των οποίων η διευθέτηση, ο αριθμός, η σχετική θέση, και η αναλογία κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς (ομάδες οξειδίων μετάλλων και φαινυλενομάδες) ελέγχεται βάσει του απαράλλαχτου μήκους δεσμού του συνδέσμου και της απαράλλαχτης συνδεσιμότητας του, οδηγεί στα MTV-MOF (*multivariate-functionalities-MOF*). Η ιδιαιτερότητα αυτών των MOF είναι ότι κάθε πόρος τους έχει μια σειρά από λειτουργικότητες που στοχεύουν προς το κέντρο του.⁵⁴ Η σειρά αυτών των λειτουργικών ομάδων και η συχνότητα που αυτές εμφανίζονται στην εν λόγω σειρά, προσδίδει στους πόρους με μια αξεπέραστη (μέχρι τώρα) πολυπλοκότητα, ιδιότητα που με τελειοποίηση του περιβάλλοντος των πόρων θα οδηγήσει σε άκρως επιθυμητές ιδιότητες για όλο το υλικό.

1.2.2 Ιδιότητες

Τα MOFs παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της νανοπορωσιμότητας χωρίς ύπαρξη μη προσβάσιμου όγκου στο στερεό, με πλήρως εκτεθειμένα μεταλλικά κέντρα, τεράστιες *weight-specific* επιφάνειες και υψηλή κινητικότητα των φιλοξενούμενων ειδών στους εκάστοτε νανοπόρους.

Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να συνδυαστούν περαιτέρω με την ευελιξία και την δύναμη του πλέγματος. Ενσωματώνοντας λειτουργίες (όπως δραστικές ομάδες, οξειδοαναγωγικά κέντρα ή χειρομορφία) στην οργανική δομική μονάδα είναι δυνατόν να επιτευχθεί οποιαδήποτε επιθυμητή ιδιότητα και μάλιστα περιοδικά σε όλο το εύρος του υλικού.

Η ύπαρξη προσβάσιμων κέντρων αλληλεπίδρασης είναι πολύ σημαντική και επηρεάζει έντονα την ικανότητα προσρόφησης του υλικού. Μερικά στερεά διαθέτουν ακόρεστα (από άποψη συναρμογής) μεταλλικά ιόντα ή λειτουργικές ομάδες τα οποία μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μόρια αερίου, κάτι που οδηγεί σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από αυτές άλλων υλικών όπου τέτοια κέντρα δεν υφίστανται. Η προετοιμασία των MOF για κάτι τέτοιο, είναι γεγονός.^{55,56,57}

Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι η μετασυνθετική τροποποίηση (*postsynthetic modification* ή PSM). Η PSM των MOF εξυπηρετεί στην εισαγωγή χημικής λειτουργικότητας η οποία δεν είναι άμεσα διαθέσιμη από τα δομικά συστατικά (δηλαδή τα οργανικά ligands και τα μεταλλικά ιόντα των MOF). Πρόκειται περί της άμεσης χημικής τροποποίησης ενός στερεού MOF, πραγματοποιώντας ετερογενείς αντιδράσεις στο ,κατά τα άλλα, ανέπαφο κρυσταλλικό υλικό.^{58,59} Η PSM αποτελεί μια εναλλακτική στην συμβατική εισαγωγή χημικής λειτουργικότητας στα MOF: τυπικά, οι δομικοί λίθοι των MOF περιέχουν ήδη τις επιθυμητές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες κατ' επέκταση εισάγονται και στο δίκτυο

του συντιθέμενου MOF. Αντίθετα με χρήση PSM το MOF συντίθεται υπό συμβατικές θερμοδιαλυτικές (*solvothermal*) συνθήκες, μετά τις οποίες εισάγονται αντιδραστήρια με σκοπό την χημική τροποποίηση της δομής. Για παράδειγμα το IRMOF-3 μετά από PSM με ανυδρίτες δίνει IRMOF με αμίδια και διαφορετικούς υποκαταστάτες.^{60, 61} Πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου: μεγάλη ποικιλία λειτουργικών ομάδων οι οποίες δεν περιορίζονται από την *solvothermal* σύνθεση, ικανότητα απομόνωσης του τροποποιημένου MOF και εισαγωγή πολλαπλών λειτουργικών ομάδων σε ένα μόνο MOF.

Η PSM έχει βρει εφαρμογή στις βιοτεχνολογικές χρήσεις των MOF. Σημαντικές εξελίξεις έχουν λάβει χώρα στην χρήση των ναοκρυσταλλικών MOF (NMOF) ως χορηγούς φαρμάκων^{62,63} και μέσα ιατρικής απεικόνισης.^{64,65} Επίσης έχουν γίνει αναφορές για σχεδιασμό NMOF με ικανότητες φωτοβολίας και απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού, όπως και για συνδυασμό διαγνωστικών και θεραπευτικών NMOF.⁶⁶ Όλες αυτές οι εξελίξεις πραγματοποιούνται με χρήση PSM.

Μια επιθυμητή ιδιότητα μπορεί να επιτευχθεί ως προϊόν συνδυασμού, όπως για παράδειγμα το *magnetic coupling* παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων ή η ευθυγράμμιση ασύμμετρων συνδέσμων (*linkers*), κάτι που έχει συμβεί σε παραδείγματα MOF που βασίζονται σε Zn^{2+} ή Cd^{2+} συνδεδεμένα με διαδραστικούς υποκαταστάτες (*byfunctional ligands*) με αποτέλεσμα μη γραμμική οπτική συμπεριφορά.⁶⁷

Επίσης, στην περίπτωση των MOFs που περιέχουν παραμαγνητικά μεταβατικά μέταλλα ή φωτοβόλες λανθανίδες, οι οπτικές, ηλεκτρονικές ή μαγνητικές ιδιότητες του πλέγματος είναι δυνατόν να τροποποιηθούν από αλληλεπιδράσεις με φιλοξενούμενα μόρια. Κάτι που θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε ανιχνεύσεις.

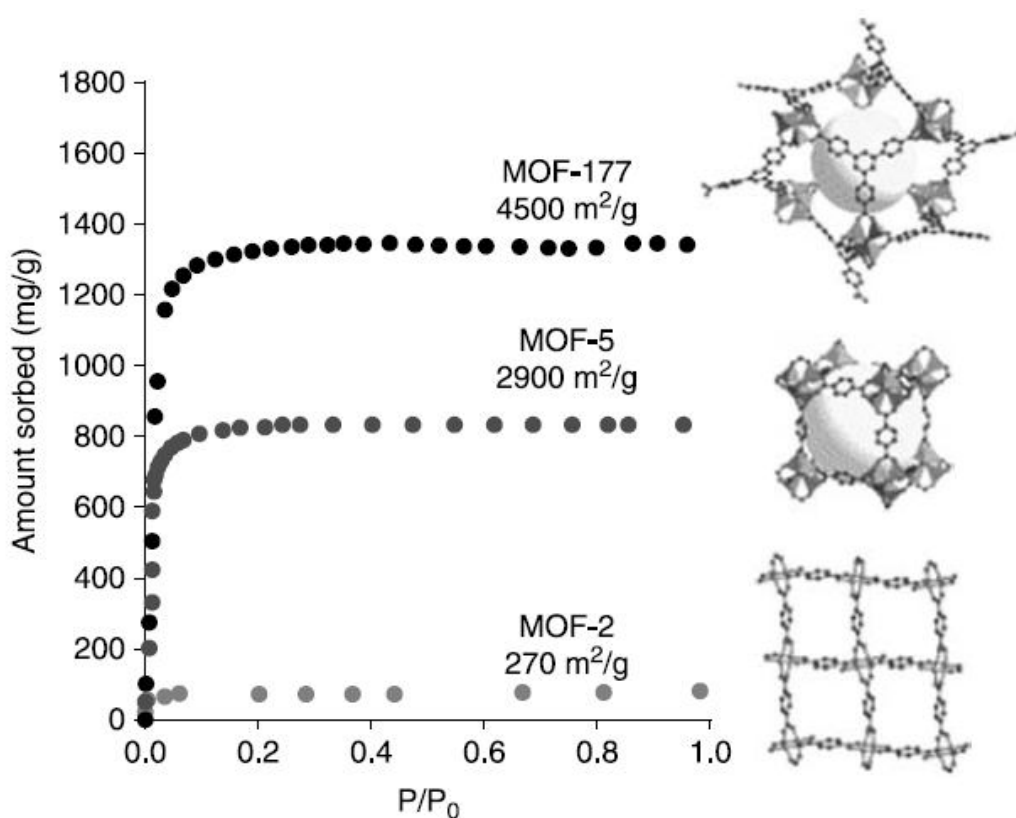
Ρόφηση

Μια από τις πιο ελπιδοφόρες προοπτικές εφαρμογών των MOF είναι η περιοχή της αποθήκευσης και του διαχωρισμού αερίων (συμπεριλαμβανομένων των μεθανίου, αιθυλενίου, υδρογόνου, CO_2). Για τον καθορισμό της μόνιμης πορωσιμότητας μετά την αφαίρεση των φιλοξενούμενων μορίων, είναι απαραίτητη η μέτρηση των ισόθερων των αερίων. Το σχήμα της ισόθερης είναι τυπικά τύπου I με μικρή ή καθόλου υστέρηση, που δείχνει ότι υπάρχουν μικροπορώδεις δομές υπό αντιστρέψιμη φυσιορόφηση μικρών μορίων.

Η ποσοτική μέτρηση των εκτάσεων επιφάνειας αυτών των υλικών επιτεύχθηκε με μετρήσεις της ρόφησης για το άζωτο και το αργό, με υψηλές τιμές *weight-specific* εκτάσεων επιφάνειας ως αποτέλεσμα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του MOF-177 έχουν αναφερθεί τιμές $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ ενώ για το MIL-101 οι τιμές αγγίζουν τα $5900 \text{ m}^2/\text{g}$.^{68, 69}

Συχνά ο χαρακτηρισμός των πορωδών υλικών πραγματοποιείται από την έκταση επιφάνειας τους, η οποία προκύπτει από την εξίσωση *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), η οποία εφαρμόζεται σε δεδομένα από την προσρόφηση του αζώτου σε αυτά τα υλικά. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εξίσωση BET είναι εφαρμόσιμη σε υλικά με μεγάλους πόρους (όπως για παράδειγμα μεσοπορώδη υλικά) κατά την απουσία τριχοειδούς συμπύκνωσης, αλλά δεν είναι απαραίτητα εφαρμόσιμη στα νανοπορώδη

υλικά. Η έκταση επιφανείας BET των νανοπορώδων υλικών είναι ουσιαστικά μια «ισοδύναμη έκταση επιφανείας» όπως αν το υλικό είχε μόνο επίπεδες επιφάνειες. Παραμένει χρήσιμο νούμερο, αλλά μόνο σαν μέτρο σύγκρισης και όχι ως απόλυτη τιμή. Περιπλέκοντας ακόμα περισσότερο τα πράγματα, μερικές φορές γίνεται αναφορά στην έκταση επιφανείας *Langmuirs*. Τα MOFs είναι μικροπορώδη στερεά στα οποία η διαδικασία του γεμίσματος των πόρων δεν ακολουθεί τον σχηματισμό μιας στρώσης (ο όγκος της οποίας μετατρέπεται σε έκταση επιφάνειας στα παραπάνω μοντέλα). Πλήρες γέμισμα του τεράστιου μικροπορώδη όγκου θα μπορούσε να οδηγήσει σε ουσιαστική υπερεκτίμηση των επιφανειών. Επιπρόσθετα, τα σημεία προσρόφησης των υλικών αυτών θα μπορούσαν να θεωρηθούν ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποικιλία απ' ό,τι στην πραγματικότητα. Κάποιες χαρακτηριστικές ισόθερμες προσρόφησης αζώτου από διαφορετικά MOFs παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα



Εικόνα 6. Ισόθερμες φυσιορόφησης αζώτου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 77K για διαφορετικά MOF. Οι ισόθερμες εμφανίζουν συμπεριφορά τύπου I, που αναμένεται για υλικά με ομοιόμορφους πόρους.^{51γ}

Ευελιξία

Κάποια από τα πιο ενδιαφέροντα πορώδη υλικά εμφανίζουν ιδιότητες οι οποίες επηρεάζουν έντονα την ικανότητά τους να προσροφούν και να αποθηκεύουν αέρια. Η ευελιξία είναι μια από αυτές. Τα περισσότερα MOF θεωρούνται σχετικά άκαμπα, όπως κάποιες αξιοσημείωτες εξαιρέσεις όπως τα MIL-53⁷⁰ και MIL-88^{71, 72} εμφανίζουν αρκετή ευελιξία, επιτρέποντας την σμίκρυνση ή την επέκταση κατά την αλληλεπίδραση με φιλοξενούμενα μόρια. Αυτές τους οι ιδιότητες επηρεάζουν την ποσότητα του αερίου που δύναται να αποθηκευτεί όπως επίσης και κάτω από ποιες συνθήκες δύναται να απελευθερωθεί.^{73, 74}

Με χρήση *x-ray diffraction* έγινε έλεγχος της αλλαγής της μορφής των πλεγμάτων κατά την προσθήκη φιλοξενούμενων μορίων, ενώ μέσω προσρόφησης αερίων επιβεβαιώθηκε και η αναπροσαρμογή της δομής ως απόκριση της πρόσληψης φιλοξενούμενων μορίων. Συνεπώς τα συστήματα MOF συνδυάζουν την σταθερή πορωσιμότητα με την ευελιξία της πρόσληψης φαινομενικά υπερμεγεθών φιλοξενούμενων μορίων. Η ευελιξία των πλεγμάτων κατά την πρόσληψη μορίων επιδεικνύεται και εξηγείται στις μελέτες του Ferey και των συνεργατών του^{75, 76}

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το υλικό με τίτλο MIL-53, το οποίο αποτελείται από μια τρισδιάστατη Cr^{3+} (ή Al^{3+}) δικαρβοξυλική δομή η οποία προκύπτει από την γεφυροποίηση τερεφθαλικών και την διπλή γεφυροποίηση υδροξειδίου με μονοδιάστατα κανάλια. Αυτό το MOF δείχνει μια αξιοσημείωτη και αντιστρέψιμη αλλαγή στις διάσταση των πόρων του κατά την αντίδραση πρόσληψης πολικών φιλοξενούμενων όπως νερό ή CO_2 .

Στην περίπτωση του νερού, αυτή η ευελιξία φαίνεται να προκύπτει από την παραμόρφωση του πόρου η οποία οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του φιλοξενούμενου νερού και των καρβοξυλικών και υδροξυλικών συστατικών του πλέγματος. Το MIL-53 υφίσταται έναν μηχανισμό ο οποίος ονομάζεται *breathing-type*. Αυτή η μορφή δυναμικής απόκρισης της επέκτασης των πόρων είναι ένα αρκετά γενικό φαινόμενο για αυτό το είδος της τοπολογίας, αφού παρατηρείται σε πορώδη τερεφθαλικά MOF τα οποία στηρίζονται σε άλλα μέταλλα.

Από την άλλη, η ευελιξία φαίνεται να εξαρτάται από την πολικότητα του μορίου που εισχωρεί. Τέτοια συμπεριφορά προσρόφησης δεν παρατηρείται όταν φιλοξενείται το μη-πολικό CH_4 , γεγονός το οποίο ανοίγει τις πόρτες σε εφαρμογές επιλεκτικής ρόφησης, διαχωρισμού αερίων (π.χ. πολικό από μη-πολικό) και εφαρμογές ανίχνευσης. Να σημειωθεί ότι, γενικά, η πιθανότητα τέτοιων διεργασιών όταν μεσολαβούν φιλοξενούμενα μόρια θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν πάντα όταν αυτά τα πορώδη MOFs έρχονται σε επαφή με υγρά.

Χειρομορφία

Η προετοιμασία χειρόμορφων μοριακών κόσκινων για εναντιο-επιλεκτική ρόφηση (*enantioselective sorption*)^{77,78} και κατάλυση είναι ένας σημαντικός στόχος. Η συναρμολόγηση χειρόμορφων δικτύων πόρων δεν είναι όμως πραγματικά εφαρμόσιμη στην περίπτωση των ζεόλιθων. Αντίθετα, η γενιά των ομο-χειρόμορφων πορώδων MOF είναι πολύ πιθανή, όμως για να πραγματοποιηθεί προϋποθέτει την χρήση χειρόμορφων μοριακών οικοδομικών μονάδων. Ο Kim και οι συνεργάτες του ανέφεραν την σύνθεση ενός ομο-χειρόμορφου οργανομεταλλικού μικροπορώδους υλικού το οποίο ονομάστηκε POST-1.⁷⁸

1.2.3 Εφαρμογές

Τα νανοπορώδη υλικά βρίσκουν πληθώρα χρήσεων σε πρακτικές εφαρμογές, όπως οι μεμβράνες ιοντικού διαχωρισμού, τα υλικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς (*low k-dielectrics*), οι αισθητήρες, οι εφαρμογές ιατρικής απεικόνισης, τα συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης ή μετατροπής. Επίσης, σε σχέση με τις ανάγκες των εφαρμογών των NO_x, χρησιμοποιούνται σε βιοϋλικά για επιλεκτική χορήγηση φαρμάκων, σε υλικά υψηλής προσρόφησης, σε ανακυκλώσιμους καταλύτες με διάφορες εργοστασιακές εφαρμογές και στον επιλεκτικό διαχωρισμό (*adaptable separation*) όπως και σε άλλα απολυμαντικά μέσα.

Αποθήκευση Αερίων

Η αποθήκευση αερίων σε στερεά είναι μια τεχνολογία η οποία τραβάει πολύ την προσοχή λόγω των πολλών και σημαντικών εφαρμογών της. Πιθανώς η πιο διάσημη περιοχή έρευνας επικεντρώνεται στην αποθήκευση υδρογόνου για ενεργειακές εφαρμογές, με απώτερο στόχο την δημιουργία μιας βιώσιμης οικονομίας υδρογόνου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και άλλα αέρια που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, συμπεριλαμβανομένων άλλων τύπων υδρογονανθράκων (όπως μεθάνιο), αέρια που είναι σημαντικά για το περιβάλλον (όπως CO₂, SO₂ και NO₂) και βιολογικά αέρια (όπως το NO). Κάθε αέριο και οι σχετικές με αυτό εφαρμογές έχουν κριτήρια τα οποία πρέπει να καλυφθούν προτού οποιοδήποτε υλικό αποθήκευσης βρει πρακτική εφαρμογή.

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους θα προτιμήσει κάποιος να αποθηκεύσει ένα αέριο μέσα σε ένα υλικό, αντί για ένα βαρέλι ή ένα μπουκάλι. Πρώτον, είναι σύνηθες να πραγματοποιείται αποθήκευση περισσότερου αερίου σε ένα δεδομένο όγκο στερεού από ότι σε ένα βαρέλι, ακόμα και κάτω από σχετικά υψηλές πιέσεις, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας αποθήκευσης του αερίου. Δεύτερον, υπάρχουν πλεονεκτήματα σε θέματα ασφαλείας κατά την αποθήκευση σε στερεά, ειδικά αν είναι εφικτό να αποφευχθούν υψηλές πιέσεις κατά αυτό τον τρόπο. Τέλος, είναι ευκολότερος ο χειρισμός ενός αερίου όταν αυτό βρίσκεται σε ένα στερεό, ιδίως όταν υπάρχει ανάγκη για μικρές ποσότητες του συγκεκριμένου αερίου.

Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις στην αποθήκευση των αερίων, ανάλογα το υπό μελέτη αέριο. Μια σημαντική στρατηγική περιλαμβάνει την αντίδραση του μορίου του αερίου με την μάζα του στερεού, όπως για παράδειγμα με ένα κράμα, ούτως ώστε το αέριο να αποθηκευτεί αντιστρεπτά ως ένωση, με σχηματισμό δεσμών μεταξύ του αερίου και του υποστρώματος (θα μπορούσε να ονομαστεί χημική αποθήκευση). Μια άλλη στρατηγική περιλαμβάνει την προσρόφηση του αερίου μέσα στο πορώδες υλικό όπου η προσρόφηση μπορεί να συνεπάγεται ή μπορεί και να μην συνεπάγεται δημιουργία δεσμού μεταξύ του αερίου και του υλικού (δηλαδή μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική αποθήκευση).

Προσρόφηση, Εκρόφηση, Αποθήκευση και Επιλεκτική Παράδοση Αερίων

Όταν λέμε αποθήκευση αερίου υπονοούμε ότι το αποθηκευμένο αέριο πρέπει να είναι ικανό να ανακτηθεί σε μια εύχρηστη μορφή αφού το γεμάτο-με-αέριο υλικό έχει παραμείνει ανέπαφο για κάποιο χρονικό διάστημα. Είναι συχνό φαινόμενο σε επιστημονικές δημοσιεύσεις να γίνεται χρήση πειραμάτων προσρόφησης αερίων για τον χαρακτηρισμό της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης ενός υλικού, της έκτασης επιφανείας και του όγκου των πόρων του υλικού. Αυτά τα πειράματα δείχνουν καθαρά την μέγιστη δυνατή ικανότητα αποθήκευσης η οποία όμως δεν συνεπάγεται απαραίτητα και την χρησιμοποίησιμη χωρητικότητα. Αυτό είναι ιδιαίτερα αληθές όταν τα αέρια αλληλεπιδρούν έντονα με το υπό αποθήκευση υλικό ή όταν κινητικά αποτελέσματα συνεπάγονται ότι ένα κομμάτι του προσροφημένου αερίου δεν είναι ανακτήσιμο αρκετά γρήγορα ούτως ώστε να θεωρείται εύχρηστο. Πειράματα εκρόφησης, παρέχουν κάποιες ενδείξεις ως προς την φύση των ιδιοτήτων των υλικών αποθήκευσης.⁷⁹ Για παράδειγμα, μια ισόθερμη εκρόφησης η οποία ακολουθεί ακριβώς την ισόθερμη προσρόφησης σημαίνει ότι όλο το αέριο είναι εύκολα προσβάσιμο για χρήση, και ότι πολύ πιθανόν αλληλεπιδρά ασθενώς με το υλικό, ενώ μια μεγάλη υστέρηση μεταξύ των καμπυλών των ισόθερμων προσρόφησης και εκρόφησης υποδεικνύει ότι η αφαίρεση του αερίου είναι δυσκολότερη της προσρόφησης του. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μια πολύ ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του αερίου και του υλικού ή σε κάποιο άλλο κινητικό αποτέλεσμα, όπως αυτά που προκύπτουν από ένα ευέλικτο πλέγμα, που σημαίνει πως δεν είναι εφικτή η πλήρης εκρόφηση.

Αυτού του είδους η υστέρηση δεν αποτελεί πάντα πρόβλημα, και μάλιστα μπορεί να οδηγήσει σε ένα αξιόλογο αποθηκευτικό υλικό. Ο πραγματικός δείκτης του κατά πόσον ένα υλικό έχει υψηλή αποθηκευτική ικανότητα (τουλάχιστον για τις περισσότερες εφαρμογές) δεν είναι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης αλλά η ποσότητα αερίου που είναι παραδοτέα υπό τις συνθήκες στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί το εν λόγω υλικό. Αυτές οι δύο ποσότητες μπορεί να διαφέρουν πολύ για κάποια υλικά και αυτή η διαφορά μπορεί να εξαρτάται από τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την παράδοση του αερίου. Υπάρχουν, όμως, και άλλες μέθοδοι για την «υποδομή» της παράδοσης του αερίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας ή η έκθεση σε ακτίνες UV μπορεί να δρομολογήσουν την εκρόφηση του αερίου, ενώ το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να έχει και η επαφή με χημικά είδη τα οποία μπορεί να αντικαταστήσουν το αέριο και άρα να «σπρώξουν» την εκπομπή του στο περιβάλλον. Αυτή η τελευταία μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί σε υλικά αποθήκευσης αερίων σε ιατρικές εφαρμογές. Ένα καλό υλικό αποθήκευσης όχι μόνο πρέπει να έχει υψηλή μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης, αλλά και την σωστή χωρητικότητα παράδοσης για την επιθυμητή εφαρμογή. Επίσης, είναι επιθυμητό το υλικό να έχει μεγάλη διάρκεια αποθηκευτικής ζωής και η παράδοση του αερίου να παραμένει ανέπαφη ακόμα και μετά από παρατεταμένες διάρκειες αποθήκευσης. Βέβαια ακόμα και υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες στους παραπάνω τομείς, μπορεί να μην είναι κατάλληλα για πρακτικές εφαρμογές. Το *scale-up* (η μετανάστευση μιας διαδικασίας από την κλίμακα του εργαστηρίου στην πιλοτική ή στην εμπορική κλίμακα), η κινητική της φόρτισης και της επαναφόρτισης, και διάφορα ζητήματα μηχανικού σχεδιασμού παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο στην επιλογή των υλικών, ενώ τέλος δεν μπορεί να παραβλεφθεί και το οικονομικό σκέλος. Παρόλα αυτά, από μια χημική σκοπιά, και ειδικά όσον αφορά την ανακάλυψη νέων υλικών, μελέτες προσρόφησης/εκρόφησης, χωρητικότητας παράδοσης, και οι χρόνοι αποθηκευτικής ζωής είναι τα πρώτα πειράματα που

προσδιορίζουν την πιθανότητα επιτυχίας ή αποτυχίας ενός εν δυνάμει υλικού αποθήκευσης αερίων.

Αποθήκευση Αερίων για Ενεργειακές Εφαρμογές

Δεν είναι τυχαίο ότι η αποθήκευση αερίων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ενεργειακές εφαρμογές έχει τραβήξει την προσοχή, αν λάβει κανείς υπόψιν το παγκόσμιο ενδιαφέρον στην μείωση των εκπομπών κατά την παραγωγή ενέργειας.

Αποθήκευση Υδρογόνου

Πολλές κυβερνήσεις ανά τον κόσμο έχουν θέσει ως μελλοντικό στόχο μια «οικονομία υδρογόνου». Μια από τις προκλήσεις που θα πρέπει να υπερπηδηθεί προτού η οικονομία υδρογόνου γίνει πραγματικότητα είναι η ασφαλής και οικονομική αποθήκευση του υδρογόνου. Όπως είναι γνωστό, το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ έχει θέσει πολύ αυστηρούς στόχους για την χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία. Προφανώς κανείς δεν έχει καταφέρει να τους φτάσει, ακόμα (6.0 wt% και 45 g/L μέχρι το 2010 και 9.0 wt% και 81 g/L μέχρι το 2015).⁸⁰ Να σημειωθεί ότι αυτές είναι οι απαιτήσεις για το συνολικό σύστημα και όχι στόχοι για το υλικό αυτό καθ' αυτό. Υπάρχουν τρεις τρόποι να αποθηκευτεί υδρογόνο: Η αποθήκευση του αερίου σε μια απλή δεξαμενή φαίνεται ελκυστικά απλή, αλλά για την αποθήκευση μιας λογικής ποσότητας ανά όγκο απαιτείται υγραποίηση είτε σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είτε σε πολύ υψηλές πιέσεις. Η αποθήκευση του υδρογόνου ως χημική ένωση είναι μια ακόμα επιλογή, σαν υδρίδιο μετάλλου (ή και μη μέταλλο). Όμως η υψηλή ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του αποθηκευμένου και του απελευθερωμένου υδρογόνου οδηγεί σε επιπλοκές όσον αφορά την αντιστρεψιμότητα, την κινητική και την εκροή θερμότητας.⁸¹ Η τρίτη εναλλακτική είναι η χρήση φυσιορόφησης σε ένα νανοπορώδες υλικό. Οι ζεόλιθοι,⁸² τα MOF^{83,84} και τα ανθρακικά υλικά^{85,86} έχουν μελετηθεί εκτενώς για τις δυνατότητές τους στην αποθήκευση υδρογόνου.

Στην παρούσα φάση φαίνεται ότι τα MOF και τα ανθρακικά υλικά έχουν, ή βρίσκονται αρκετά κοντά στο να έχουν, αρκετά υψηλή χωρητικότητα για εφαρμογές αν δεν θεωρηθεί τροχοπέδη η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας. Δυστυχώς, ο απαραίτητος εξοπλισμός ψύξης θα αποτελέσει μια επιπρόσθετη πολυπλοκότητα, ένα επιπρόσθετο βάρος, ένα επιπρόσθετο κόστος οποιαδήποτε συστήματος αποθήκευσης. Το ερώτημα λοιπόν είναι πώς είναι δυνατόν να βελτιωθεί η χωρητικότητα αποθήκευσης αερίων των νανοπορώδων στερεών σε (ή κοντά στην) θερμοκρασία δωματίου. Η τεχνική *spillover* έχει χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της προσρόφησης υδρογόνου στα MOF-5 και IRMOF-8.⁸⁷ Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την χρήση ενός μεταλλικού καταλύτη για την διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε άτομα τα οποία στην συνέχεια προσροφούνται στο υλικό. Τα αρχικά αποτελέσματα της χρήσης του *spillover* ήταν μεν εντυπωσιακά, αλλά μένει να φανεί το κατά πόσον είναι και γενικά. Η αξιοποίηση της ευελιξίας των MOF μπορεί επίσης να οδηγήσει σε καλύτερη των ιδιοτήτων αποθήκευσης. Μελέτες⁸⁸ έχουν δείξει ότι οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου εμφανίζουν διακριτή υστέρηση. Οι ευέλικτοι σύνδεσμοι που έχουν χρησιμοποιηθεί στην

κατασκευή της δομής οδηγούν στην πιθανότητα ενός δυναμικού ανοίγματος των πόρων στην δομή που σημαίνει ότι το υδρογόνο το οποίο απορροφάται σε υψηλές πιέσεις, δεν ελευθερώνεται ακόμα και σε αρκετά χαμηλότερες πιέσεις.

Αποθήκευση Μεθανίου

Το μεθάνιο, το βασικό συστατικό των φυσικών αέριων καυσίμων, είναι ένας προφανής στόχος για τα υλικά αποθήκευσης ενέργειας, και αντίθετα με το υδρογόνο απορροφάται σε ένα αισθητό βαθμό σε θερμοκρασία δωματίου. Για να είναι αποτελεσματικό σε ενεργειακές εφαρμογές το μεθάνιο που απορροφάται σε νανοπορώδη υλικά (*adsorbed natural gas* ή ANG) πρέπει να ανταγωνίζεται το *compressed natural gas* (CNG), το οποίο συνεπάγεται ότι οι στόχοι για την αποθήκευση του μεθανίου είναι 35 wt% ή 180 v/v.^{89,90} Έχει αποδειχθεί ότι τα MOF απορροφούν μεγάλες ποσότητες μεθανίου και μάλιστα από διάφορες ομάδες με ιδιαίτερη έμφαση στο IRMOF-6 το οποίο έδειξε έντονη προσρόφηση του αερίου.^{91,92} Δεν είναι σπάνια δε η χρήση υπολογιστικών μεθόδων για την μελέτη της χωρητικότητας προσρόφησης, της θερμότητας προσρόφησης και της έκτασης επιφάνειας διαφόρων MOF, ζεόλιθων και ανθρακικών υλικών. Υπό μελέτη είναι επίσης ο μηχανισμός και η πυκνότητα του μεθανίου στα ανθρακικά υλικά και τα MOF.⁹³

Οι προκλήσεις για τον συνθετικό χημικό που σχεδιάζει υλικά αποθήκευσης μεθανίου είναι παρόμοιες με αυτές για τα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, συγκεκριμένα η ανάγκη για μεγάλες εκτάσεις επιφάνειας. Η βασικά διαφορά έγκειται στο ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του μεθανίου και της επιφάνειας του υλικού είναι αρκετή για να δώσει επαρκή προσρόφηση σε θερμοκρασίες δωματίου, και άρα οι στόχοι για την προσρόφηση μεθανίου είναι εφικτοί για τα ανθρακικά υλικά και τα στερεά τύπου MOF.

Άλλοι Υδρογονάνθρακες

Άλλοι αέριοι υδρογονάνθρακες, όπως ασετιλίνη, αιθυλένιο, και ελαφρά αλκένια, έχουν μελετηθεί σε μικρό βαθμό, παρότι αυτές οι μελέτες τείνουν να επικεντρώνονται στην προσρόφηση και τον διαχωρισμό παρά σε πραγματικές εφαρμογές αποθήκευσης.

Αποθήκευση Αερίων για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Στα πλαίσια της περιβαλλοντικής αποκατάστασης η λέξη αποθήκευση υπονοεί την αφαίρεση του αερίου από το περιβάλλον για ένα αόριστο χρονικό διάστημα, ούτως ώστε να αποτραπούν οι επιζήμιες επιδράσεις του αερίου στο περιβάλλον. Εδώ η έμφαση είναι στην ανάπτυξη υλικών με υψηλές χωρητικότητες προσρόφησης και συνήθως υψηλές ενέργειες αλληλεπίδρασης, ή αλλιώς «μη αναστρέψιμη» χημεία. Τα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, παρουσιάζουν το περισσότερο ενδιαφέρον, αλλά υπάρχουν και άλλα τοξικά αέρια όπως το διοξείδιο του θείου και η αμμωνία τα οποία έχουν επιβλαβή ρόλο στο περιβάλλον, παρότι οι λόγοι για τους οποίους επιθυμούμε να αποθηκεύσουμε το καθένα διαφέρουν πολύ. Μια ένα εναλλακτική προσέγγιση βασίζεται στον διαχωρισμό αερίων όπως το διοξείδιο του άνθρακα από άλλα καυσαέρια, τα οποία στην συνέχεια απελευθερώνονται για άλλες χρήσεις. Τα πορώδη υλικά βρίσκουν πολλές χρήσεις σε αυτές τις εφαρμογές.

CO₂

Η μείωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) είναι εφαρμόσιμη τόσο σε περιβαλλοντικές όσο και σε ενεργειακές εφαρμογές. Το CO₂ είναι ένας σημαντικός παράγοντας της υπερθέρμανσης του πλανήτη, και υπάρχει η απαίτηση οι νέες τεχνολογίες να μειώσουν την εκπομπή CO₂ για να εξομαλύνουν τις επιδράσεις της κλιματικής αλλαγής. Αυτό είναι δυνατόν να επιτευχθεί είτε μέσω κατάσχεσης του CO₂, είτε μέσω παραγωγής ενέργειας από πηγές που δεν περιέχουν CO₂ (όπως οι ανανεώσιμες πηγές), είτε με μείωση της κατανάλωσης ενέργειας. Έχουν προταθεί πολλές προσεγγίσεις: η εισαγωγή του αερίου βαθειά στην θάλασσα ή σε εγκαταλελειμμένες πετρελαιοπηγές, η εξαγωγή διαλύματος (πχ αμινούχα διάλυμα), η χημική δέσμευση (άνθρακες), ή η ρόφηση. Επιπλέον χρήσεις για την μείωση του CO₂ περιλαμβάνουν την κάθαρση αερίων όπως το φυσικό αέριο, αφού η παρουσία CO₂ μειώνει το ενεργειακό περιεχόμενο και διαβρώνει τις σωληνώσεις. Αρκετές μελέτες έχουν ερευνήσει μεθόδους φυσιορόφησης με χρήση νανοπορώδων υλικών για την μείωση του CO₂. Αυτό έχει περιοριστεί στους ζεόλιθους και τα MOF, και μάλιστα είναι τα MOF που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην προσρόφηση CO₂ αφού εμφανίζουν τα πιο ασυνήθιστα και ενδιαφέροντα αποτελέσματα.⁹⁴

SO₂

Η τοξικότητα του διοξειδίου του θείου (SO₂) προκαλεί περιβαλλοντική ανησυχία καθώς οι εκπομπές από τις πηγές καύσης συνεχίζουν να μολύνουν την ατμόσφαιρα. Η καύση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία περιέχουν ενώσεις θείου, οδηγεί στον σχηματισμό SO₂ το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα για παραγωγή θειικού οξέως (όξινη βροχή). Έχει επικεντρωθεί μεγάλη προσπάθεια στην αφαίρεση του SO₂ από τις εκπομπές των μηχανών καύσης (πχ αποθιοποίηση καυσαερίων) και των ενώσεων θείου από τις πηγές καυσίμων. Παρόλα αυτά το SO₂ είναι μια χρήσιμη ένωση με εφαρμογές στην ενζυμική και μη-ενζυμική αμάρωση τροφίμων, στην διατήρηση τροφίμων, ως αντιμικροβιακός παράγοντας και στην παραγωγή θειικού οξέως. Δεν υπάρχουν αναφορές που να δείχνουν ότι

τα πορώδη υλικά αποθηκεύουν SO₂ όμως έχει γίνει εκτενής έρευνα στην προσρόφιση και αφαίρεση του SO₂ από ροές αέρα, συγκεκριμένα για την προστασία των καταλυτών DeNO_x από θειική δηλητηρίαση στις εκπομπές των μέσων μεταφοράς. Αυτή η έρευνα επικεντρώνεται στην μετατροπή του SO₂ σε θειικά τα οποία μπορούν να αποθηκευτούν χημικά μέσα στο υλικό. Έχουν προταθεί πολλά υλικά για αυτή την χρήση, συμπεριλαμβανομένων ζεόλιθων και MOF.⁹⁵

NH₃

Η αποθήκευση της αμμωνίας είναι σημαντική για την επιλεκτική καταλυτική μείωση (*selective catalytic reduction* ή SCR) των NO_x στις εκπομπές καυσαερίων. Η αποθήκευση σε υγρή μορφή εγείρει ανησυχίες σε θέματα ασφάλειας και ως αποτέλεσμα υπάρχει ενδιαφέρον για την ανάπτυξη τεχνολογιών για την αποθήκευση της αμμωνίας. Μια εναλλακτική λύση που παρουσιάζει μεγαλύτερη ασφάλεια είναι η αποθήκευση της αμμωνίας σε ένα νανοπορώδες υλικό.

Αποθήκευση Αερίων για Ιατρικές Εφαρμογές

Παρότι οι ενεργειακές εφαρμογές των υλικών αποθήκευσης αερίων έχουν κλέψει την παράσταση, τα αντίστοιχα υλικά για ιατρικές εφαρμογές είναι πολύ πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση. Στο πεδίο επικρατούν οι πιθανές εφαρμογές το NO, αλλά υπάρχουν προοπτικές και για άλλα αέρια. Πρώτο ανάμεσα σε αυτά είναι πολύ πιθανόν να είναι το CO καθώς η βιολογική σημασία αυτού του μορίου τώρα αρχίζει να γίνεται ξεκάθαρη. Αντίθετα με τις ενεργειακές εφαρμογές, στις ιατρικές δεν γίνεται τόσο έμφαση στην χωρητικότητα αποθήκευσης αερίου όσο το ταίριασμα του αερίου που απελευθερώνεται με αυτό που είναι βιολογικά απαραίτητο. Αυτός ο έλεγχος στην κινητική είναι ζωτικός καθώς τα αέρια που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι συνήθως τοξικά σε μεγάλες ποσότητες (όπως έχουμε δει για το NO), ενώ μπορεί να είναι αναποτελεσματικά σε μικρές ποσότητες.

NO

Υπάρχουν τρομερές πιθανότητες για την χρήση εξωγενούς NO (NO που να χορηγείται εκτός του σώματος) σε προφυλακτικές και θεραπευτικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένων πιθανών εφαρμογών σε αντιθρομβογενείς ιατρικές συσκευές, βελτιωμένους επιδέσμους για πληγές και έλκη και την θεραπεία μυκητιάσεων και βακτηριακών μολύνσεων (ανάμεσα σε πολλές άλλες).⁹⁶ Ομογενείς δότες που χορηγούν NO άμεσα το διάλυμα (πχ χορήγηση NO από GNT για τα συμπτώματα της *angina pectoris*) έχουν ήδη εξελιχθεί, αλλά η προσέγγιση περιορίζεται από την συστημική φύση της χορήγησης, η οποία μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Η εισπνοή αερίου NO έχει βρει χρήση με κάποια επιτυχία στην θεραπεία προβλημάτων των πνευμόνων⁹⁷ αλλά, όπως προείπαμε, η χορήγηση του αερίου NO από ένα δοχείο δεν είναι ιδιαίτερα πρακτική για τις περισσότερες θεραπευτικές εφαρμογές. Έτσι ένα σημαντικό ποσοστό της θεραπευτικής αγοράς NO θα πρέπει να επικεντρωθεί στην στοχευμένη χορήγηση του NO σε συγκεκριμένες περιοχές του σώματος, ώστε να αποφευχθούν τα συστημικά αποτελέσματα.⁹⁸ Αυτό πρακτικά σημαίνει ένα υλικό το οποίο να τοποθετείται σε μια συγκεκριμένη περιοχή του σώματος στην οποία να ελευθερώνει το NO από την επιφάνειά του. Ο μικρός χρόνος βιολογικής ζωής του NO συνεπάγεται ότι οποιοδήποτε αποτέλεσμα θα περιοριστεί στο άμεσο περιβάλλον της επιφάνειας του υλικού. Η έλλειψη κατάλληλων υλικών είναι ένα σημαντικό εμπόδιο στην χρήση του NO ως θεραπευτικό μέσο, και είναι ζωτικής σημασίας ο σχεδιασμός και η δημιουργία νέων τεχνολογιών για την αποθήκευση και χορήγηση του NO σε ποσότητες που να έχουν βιολογική σημασία.

Το μεγαλύτερο κομμάτι της έρευνας στην αποθήκευση NO σε υλικά έχει επικεντρωθεί στην χρήση πολυμερών. Στις περισσότερες περιπτώσεις η πορωσιμότητα των πολυμερών δεν έχει εδραιωθεί καλά αλλά είναι ξεκάθαρα από τις χωρητικότητας προσρόφησης των αερίων ότι υπάρχει σημαντική νανοπορωσιμότητα σε μερικές, αν όχι σε όλες, τις περιπτώσεις. Η στρατηγική για την αποθήκευση και την χορήγηση NO κυριαρχείται από τον μηχανισμό απελευθέρωσης, και συγκεκριμένα την απελευθέρωση κατά την επαφή με το νερό που υπάρχει στα βιολογικά διαλύματα. Έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός από υλικά ως φορείς για το εξωγενές NO. Πιθανώς τα πιο

εξελιγμένα να είναι αυτά που βασίζονται σε πολυμερή με λειτουργικές ομάδες δευτερογενείς αμίνες, οι οποίες σε επαφή με NO σχηματίζουν ιονικά *diazoniumdiolates*. Δύο μόρια NO αντιδρούν με κάθε αμίνη και απελευθερώνονται κατά την επαφή με υγρασία σε κατάλληλο pH. Οι διαφορετικοί τύποι χημείας που σχετίζονται την ποικιλότητα των οργανικών μονομερών κατά την προετοιμασία των πολυμερών δείχνει ότι υπάρχει μεγάλος εύρος ελέγχου στην κινητική της απελευθέρωσης NO σε αυτά τα υλικά, και άρα αποτελούν πολύ ελπιδοφόρους υποψηφίους για τις θεραπευτικές εφαρμογές. Εφαρμογές για υλικά που απελευθερώνουν NO, τα οποία έχουν τεθεί υπό δοκιμή περιλαμβάνουν επενδύσεις που αντιστέκονται στην θρόμβωση, αντιβακτηριδιακά υλικά, μέσα τοπικής χορήγησης για την δερματολογία και διατήρηση οργάνων. Οι επενδύσεις που αντιστέκονται στην θρόμβωση παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν επιδείξει εξαιρετική αντίσταση στους θρόμβους σε διάφορων τύπων ιατρικές συσκευές. Άλλες εφαρμογές που έχουν ληφθεί υπόψη για πολυμερή που απελευθερώνουν NO περιλαμβάνουν αντιβακτηριδιακές επενδύσεις, όπου το NO είναι ένα δραστικός αντιβακτηριδιακός παράγοντας που μειώνει τον σχηματισμό μικροβιακών φιλμ. Οι τοπικές εφαρμογές στο δέρμα βρίσκονται πιο κοντά στην εμπορική χρήση, και πολυμερή με αποθηκευμένο NO, που έχουν εισαχθεί σε επιδέσμους, βρίσκονται στο στάδιο των πρώτων κλινικών δοκιμών για την θεραπεία παρασιτικών ασθενειών. Έχουν ερευνηθεί και άλλες μέθοδοι εκκίνησης της απελευθέρωσης NO από πολυμερή, όπως η απελευθέρωση του NO από πολυμερή που περιέχουν μέταλλα με χρήση φωτός.^{99, 100}

Πρόσφατα έχουν γίνει έρευνες και σε υλικά όπως ζεόλιθοι και τα MOF.

Έρευνες έχουν δείξει την αντιθρομβωτική δραστηριότητα σε ανθρώπινο πλάσμα πλούσιο σε αιμοπετάλια, ενώ μακροπρόθεσμα πειράματα σε ζεόλιθους δείχνουν ότι το αέριο αποθηκεύεται χωρίς απώλεια της χωρητικότητας χορήγησης για πάνω από ένα χρόνο και άρα αυτά τα υλικά παρουσιάζουν αρκούντως ικανές ιδιότητες για τις περισσότερες των εφαρμογών.¹⁰¹ Αυτή η σταθερότητα, σε συνδυασμό με την γνωστή τους τοξικολογική δράση, τα κάνει ιδιαίτερα κατάλληλα για τοπικές εφαρμογές (όπως για παράδειγμα για την επούλωση του δέρματος) και είναι φανερό ότι στο μέλλον θα πραγματοποιηθούν περαιτέρω δοκιμές στο ανθρώπινο δέρμα.

MOF με προσβάσιμα μεταλλικά κέντρα προσφέρουν ένα παρόμοιο περιβάλλον με τους ζεόλιθους στο ότι το NO μπορεί να δεσμευτεί στις εν λόγω μεταλλικές θέσεις. Η υψηλή πορωσιμότητα των MOF προσφέρει για άλλη μια φορά την πιθανότητα υψηλής χωρητικότητας αποθήκευσης, και υπάρχουν ήδη υλικά που έχουν ικανότητες προσρόφησης και εκρόφησης NO με τιμές σχεδόν πέντε φορές πάνω από αυτές των ζεόλιθων.

Όπως και με τους ζεόλιθους, η υποκατάσταση με νερό είναι μια μέθοδος εκκίνησης της απελευθέρωσης του αερίου το οποίο φαίνεται να έχει προσροφηθεί στα εκτεθειμένα μεταλλικά κέντρα. Έτσι, το μεγάλο εύρος δομών και συνθέσεων MOF, σε συνδυασμό με τα προφανή πλεονεκτήματα στην χημεία και την πορωσιμότητά τους θα οδηγήσει σε περαιτέρω μελέτες αυτών των υλικών με το NO.

2.1 Υπολογισμοί Ab Initio

Μπορούμε να πούμε ότι η κβαντομηχανική αποτελεί τους νόμους και τις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των μορίων, των ατόμων και των υποατομικών σωματιδίων.

Η πιο απλή μορφή ενός *ab initio* υπολογισμού είναι ένας Hartree-Fock (HF) υπολογισμός. Για ένα άτομο (ή μόριο) με περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια, είναι αδύνατη μια ακριβής αναλυτική λύση της εξίσωσης Schrödinger λόγω των όρων της άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Έτσι για ένα άτομο ηλίου η εξίσωση Schrödinger σε μονάδες SI είναι:

$$(2.1) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi = E \Psi$$

Ενώ μπορεί κάλλιστα να γραφτεί πολύ πιο απλά με χρήση ατομικών μονάδων ως εξής:

$$(2.2) \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi = E \Psi$$

Σε αυτή την μορφή η Χαμιλτονιανή

$$(2.3) \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Αποτελείται από πέντε όρους, που συμβολίζουν (με την σειρά): την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου 1, την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου 2, την δυναμική ενέργεια έλξης του ηλεκτρονίου 1 από τον πυρήνα, την δυναμική ενέργεια έλξης του ηλεκτρονίου 2 από τον πυρήνα και τέλος την δυναμική ενέργεια άπωσης των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Αυτή δεν είναι η ακριβής Χαμιλτονιανή, καθότι παραβλέπει φαινόμενα σχετικότητας και μαγνητικών αλληλεπιδράσεων όπως *spin-orbit coupling*.¹⁰²

Η κυματοσυνάρτηση ψ είναι η «ολική» κυματοσυνάρτηση του ατόμου και μπορεί να προσεγγιστεί ως συνδυασμός άλλων κυματοσυναρτήσεων για διάφορα ενεργειακά επίπεδα. Το πρόβλημα όσον αφορά της λύση της εξίσωσης προκύπτει από τον όρο $1/r_{12}$. Είναι αδύνατον να διαχωριστεί η εξίσωση Schrödinger για το He σε δύο μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις οι οποίες, όπως η εξίσωση για το υδρογόνο, μπορούν να λυθούν επακριβώς. Αυτό το πρόβλημα προκύπτει για κάθε σύστημα με τρία ή και παραπάνω κινούμενα αντικείμενα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι γνωστό ως *the many body problem*.

Η πρόταση του Hartree για την λύση των πολυηλεκτρονιακών συστημάτων ήταν η χρήση μιας εύλογης προσεγγιστικής πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης (ως αρχική υπόθεση) για ένα άτομο ως προϊόν κυματοσυναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου:

(2.4)

$$\Psi_0 = \psi_0(1)\psi_0(2)\psi_0(3) \dots \psi_0(n)$$

Έτσι η Ψ_0 είναι μια εξίσωση των συντεταγμένων όλων των ηλεκτρονίων του ατόμου, $\psi_0(1)$ είναι η εξίσωση των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου 1, $\psi_0(2)$ είναι η εξίσωση των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου 2, κ.ο.κ. – οι μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις $\psi_0(1), \psi_0(2)$, κτλ. ονομάζονται ατομικά τροχιακά (ή μοριακά τροχιακά όταν πρόκειται για μόριο). Η αρχική υπόθεση, Ψ_0 , είναι η μηδενική προσέγγιση στην πραγματική ολική κυματοσυνάρτηση Ψ . Μηδενική αφού δεν έχουμε ακόμα ξεκινήσει να την βελτιώνουμε με την διαδικασία Hartree, ενώ βασίζεται στις μηδενικές προσεγγίσεις $\psi_0(1), \psi_0(2)$, κτλ. Για την εφαρμογή της διαδικασίας Hartree πρέπει πρώτα να λύσουμε για το ηλεκτρόνιο 1 μια μονοηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger όπου η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου προκύπτει από το ηλεκτρόνιο 1 και ένα μέσο όρο, ένα ηλεκτροστατικό πεδίο που υπολογίζεται από τις $\psi_0(2), \psi_0(3) \dots, \psi_0(n)$ λόγω των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Το μόνο εν κινήσει σωματίδιο σε αυτή την εξίσωση είναι το ηλεκτρόνιο 1.

Η λύση αυτής της εξίσωσης δίνει $\psi_1(1)$, μια βελτιωμένη έκδοση του $\psi_0(1)$. Στην συνέχεια λύνουμε για το ηλεκτρόνιο 2 μια μονοηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger με το ηλεκτρόνιο 2 να κινείται σε ένα μέσο πεδίο λόγω των ηλεκτρονίων $\psi_1(1), \psi_0(3), \dots, \psi_0(n)$, συνεχίζοντας για το ηλεκτρόνιο n το οποίο θα κινείται σε ένα πεδίο λόγω των ηλεκτρονίων $\psi_1(1), \psi_1(2), \dots, \psi_1(n-1)$. Εκεί ολοκληρώνεται ο πρώτος κύκλος υπολογισμών ο οποίος μας δίνει:

(2.5)

$$\Psi_1 = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_1(3) \dots \psi_1(n)$$

Ενώ μια επανάληψη του κύκλου μας δίνει:

(2.6)

$$\Psi_2 = \psi_2(1)\psi_2(2)\psi_2(3) \dots \psi_2(n)$$

Η διαδικασία συνεχίζεται για k κύκλους μέχρι να πάρουμε μια κυματοσυνάρτηση ψ_k και/ή μια ενέργεια η οποία να υπολογίζεται από την ψ_k , οι οποίες να είναι ουσιαστικά οι ίδιες (βάσει κάποιου λογικού κριτηρίου) με την κυματοσυνάρτηση και/ή την ενέργεια από τον προηγούμενο κύκλο. Αυτό συμβαίνει όταν οι εξισώσεις $\psi(1), \psi(2), \dots, \psi(n)$ αλλάζουν τόσο λίγο από κύκλο σε κύκλο ούτως ώστε να μην αλλάζει καθόλου το ηλεκτροστατικό πεδίο που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Σε αυτό το σημείο το πεδίο του κύκλου k είναι το ίδιο με το πεδίο του κύκλου k-1, δηλαδή είναι συνεπές με αυτό το προηγούμενο πεδίο, και έτσι η διαδικασία Hartree ονομάζεται η διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου (*self consistent field* ή SCF)

Υπάρχουν δύο προβλήματα με το αποτέλεσμα της διαδικασίας Hartree. Πρώτον τα ηλεκτρόνια έχουν μια ιδιότητα που ονομάζεται *spin*, αποτέλεσμα της οποίας είναι ότι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να καταλαμβάνουν ένα ατομικό ή μοριακό τροχιακό (βάσει της απαγορευτικής αρχής του Pauli) είναι δύο. Αυτό το γεγονός λαμβάνεται υπόψιν αποκλειστικά και μόνο αποφεύγοντας την τοποθέτηση περισσότερων των δύο ηλεκτρονίων σε οποιοδήποτε εκ των συστατικών τροχιακών ψ από τα οποία αποτελείται η ολική κυματοσυνάρτηση Ψ .

Το δεύτερο πρόβλημα προκύπτει από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια είναι αδιάκριτα μεταξύ τους. Αν έχουμε μια κυματοσυνάρτηση των συντεταγμένων δύο ή περισσότερων μη-διακριτών σωματιδίων, τότε η ανταλλαγή των θέσεων δύο εκ των σωματιδίων, δηλαδή η αλλαγή των συντεταγμένων τους, πρέπει είτε να αφήνει την εξίσωση απaráλλαχτη ή να της αλλάζει πρόσημο. Αυτό προκύπτει λόγω του ότι όλες οι φυσικές ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης πρέπει να παραμένουν απaráλλαχτες κατά την ανταλλαγή μη-διακριτών σωματιδίων, και αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται μόνο από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης (πιο σωστά από το τετράγωνο της απόλυτης τιμής, δηλαδή $|\Psi|^2$, ούτως ώστε η Ψ να μπορεί να είναι και μιγαδική συνάρτηση). Παραδείγματος χάριν για μια εξίσωση δύο σωματιδίων:

$$\text{Αν } \Psi_\alpha = f(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) \text{ και } \Psi_\beta = f(x_2, y_2, z_2; x_1, y_1, z_1)$$

$$\text{τότε } |\Psi_\alpha|^2 = |\Psi_\beta|^2 \text{ αν και μόνο αν } \Psi_\beta = \Psi_\alpha \text{ και } \Psi_\beta = -\Psi_\alpha$$

αν η ανταλλαγή των συντεταγμένων δύο εκ των σωματιδίων αφήνει την εξίσωση απaráλλαχτη, τότε λέμε ότι είναι συμμετρική όσον αφορά την ανταλλαγή ηλεκτρονίων, ενώ αν η εξίσωση αλλάζει πρόσημο τότε λέμε ότι είναι αντισυμμετρική όσον αφορά την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων. Οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων είναι αντισυμμετρικές όσον αφορά την ανταλλαγή (αυτά τα σωματίδια ονομάζονται φερμιόνια, ενώ σωματίδια όπως τα φωτόνια των οποίων η κυματοσυνάρτηση είναι συμμετρική όσον αφορά την ανταλλαγή ονομάζονται μποζόνια). Έτσι οποιαδήποτε προσπάθεια προσέγγισης της κυματοσυνάρτησης Ψ θα πρέπει να χρησιμοποιεί μια αντισυμμετρική εξίσωση των συντεταγμένων των ηλεκτρονίων 1, 2, ..., n, όμως το αποτέλεσμα της Hartree είναι συμμετρικό. Για παράδειγμα αν προσεγγίσουμε την κυματοσυνάρτηση ενός ατόμου He ως προϊόν δύο τροχιακών H 1s, τότε αν

$$\psi_\alpha = 1s(x_1, y_1, z_1) 1s(x_2, y_2, z_2) \text{ και } \psi_\beta = 1s(x_2, y_2, z_2) 1s(x_1, y_1, z_1) \text{ έχουμε } \psi_\alpha = \psi_\beta.$$

Αυτά τα ελαττώματα της μεθόδου Hartree SCF διορθώθηκαν από τους Fock και Slater.

Όπως είπαμε η κυματοσυνάρτηση Hartree είναι προϊόν μονοηλεκτρονιακών εξισώσεων που ονομάζονται τροχιακά, ή πιο σωστά, χωρικά τροχιακά: αποτελούν εξισώσεις των χωρικών συντεταγμένων x, y, z. Η κυματοσυνάρτηση Slater αποτελείται, όχι μόνο από χωρικά τροχιακά αλλά και από τροχιακά *spin*. Ένα spin τροχιακό ψ (*spin*) είναι προϊόν ενός χωρικού τροχιακού και μιας εξίσωσης spin, a ή b (η οποία δίνει μέσω του τελεστή spin τις αντίστοιχες ιδιοτιμές spin $\pm 1/2$).

Η άλλη διαφορά της κυματοσυνάρτησης Slater από την εξίσωση Hartree είναι ότι δεν είναι ένα απλό προϊόν των μονηλεκτρονιακών εξισώσεων αλλά μια ορίζουσα, τα στοιχεία της οποίας είναι αυτές οι εξισώσεις. Για την κατασκευή μιας ορίζουσας Slater χρησιμοποιούμε κάθε κατειλημμένο χωρικό τροχιακό για να φτιάξουμε δύο σπιν τροχιακά, πολλαπλασιάζοντας το χωρικό τροχιακό με a και ξεχωριστά με b . Στην συνέχεια γεμίζουμε τα σπιν τροχιακά με τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια.

Οι ορίζουσες Slater προϋποθέτουν την απαγορευτική αρχή του Pauli, αφού αν για ένα ηλεκτρόνιο είναι και οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί οι ίδιοι τότε δύο σειρές της ορίζουσας θα ήταν ίδιες και συνεπώς η ορίζουσα (και κατεπέκταση η κυματοσυνάρτηση) θα εξαφανιζόταν. Επίσης η ορίζουσα Slater κάνει την Ψ αντισυμμετρική αφού η ανταλλαγή δύο ηλεκτρονίων συνεπάγεται ανταλλαγή δύο γραμμών της ορίζουσας, που σημαίνει αλλαγή του προσήμου της ορίζουσας.

Το επόμενο βήμα για την δημιουργία των εξισώσεων Hartree-Fock είναι να εκφραστεί η ενέργεια του μορίου (ή του ατόμου) με όρους της ολικής κυματοσυνάρτησης Ψ – στην συνέχεια θα ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια βάσει του κάθε συστατικού μοριακού σπιν τροχιακού ψ_a και ψ_b . Η δημιουργία αυτών των εξισώσεων περιλαμβάνει αρκετή αλγεβρική τροποποίηση την οποία εδώ θα αποφύγουμε χάριν απλότητας.¹⁰³

Από την εξίσωση Schrödinger, για ορθοκανονικές εξισώσεις (καθότι έτσι απαλείφονται πολλά ολοκληρώματα) και με χρήση του συμβολισμού Dirac, η ενέργεια ενός συστήματος είναι

(2.7)

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Με αντικατάσταση στην παραπάνω εξίσωση της ορίζουσας Slater για το Ψ (και το Ψ^*) και της ακριβής έκφρασης της Χαμιλτονιανής (μια απλή επέκταση της Χαμιλτονιανής σε ένα μόριο με $2n$ ηλεκτρόνια και μ ατομικούς πυρήνες), μετά από αρκετή αλγεβρική τροποποίηση καταλήγουμε στο

(2.8)

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

για την ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός μορίου $2n$ ηλεκτρονίων (τα αθροίσματα γίνονται στα n κατειλημμένα χωρικά τροχιακά ψ). Όπου H_{ii} η ηλεκτρονιακή ενέργεια για ένα μόνο ηλεκτρόνιο το οποίο κινείται υπό την έλξη του «πυρήνα», ενώ όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια έχουν αφαιρεθεί. Το J ονομάζεται ολοκλήρωμα coulomb και αντιπροσωπεύει την ηλεκτροστατική άπωση (άπωση coulomb) μεταξύ ενός ηλεκτρονίου στο ψ_i και ενός άλλου στο ψ_j , δηλαδή μεταξύ των νεφών φορτίων των τροχιακών ψ_i και ψ_j . Τα ολοκληρώματα J και K επιτρέπουν στο κάθε ηλεκτρόνιο να νιώσει την μέση ηλεκτροστατική άπωση ενός νέφους φορτίων από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Αυτή η πρόταση, ότι η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου προκύπτει μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και ενός νέφους φορτίων και όχι μεταξύ όλων των πιθανών

ζευγών των ηλεκτρονίων ως σημειακών φορτίων, είναι το βασικό ελάττωμα της μεθόδου HF και οι post-HF μέθοδοι που θα αναλυθούν παρακάτω δημιουργήθηκαν ακριβώς για να το ξεπεράσουν. Καθώς το J αντιπροσωπεύει την δυναμική ενέργεια που αντιστοιχεί σε μια αποσταθμιστική ηλεκτροστατική άπωση, είναι θετικό. Το K ονομάζεται ολοκλήρωμα ανταλλαγής (*exchange integral*) και προκύπτει μαθηματικά από τους όρους της ορίζουσας Slater που διαφέρουν μόνο στην ανταλλαγή των ηλεκτρονίων. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το K είναι μιας μορφής διόρθωση για το J, μειώνοντας την επίδραση του J (τόσο το J όσο και το K είναι θετικά, με το K να είναι μικρότερο), δηλαδή μειώνοντας την ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια που προκύπτει λόγω της άπωσης των αντίστοιχων ψ_i, ψ_j νεφών φορτίων. Αυτή η μείωση στην άπωση προκύπτει καθώς δύο ηλεκτρόνια όντας σωματίδια με αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, δεν είναι δυνατόν να καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό σπιν (χοντρικά, δεν μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο σημείο στον χώρο), και άρα μπορούν να καταλαμβάνουν το ίδιο χωρικό τροχιακό μόνο αν έχουν αντίθετα σπιν. Έτσι δύο ηλεκτρόνια ίδιου σπιν αποφεύγουν το ένα το άλλο πιο έντονα από ότι θα ήταν αναμενόμενο μόνο για την άπωση coulomb που λαμβάνει υπόψιν του το J. Μπορούμε να θεωρήσουμε τον συνολικό όρο 2J-K ως τη πραγματική άπωση coulomb (εντός του μοντέλου νεφών φορτίων), διορθωμένη για το ηλεκτρονιακό σπιν, δηλαδή διορθωμένη για την επίδραση της απαγορευτικής αρχής του Pauli.

Υπόψιν ότι σε αυτούς τους όρους η ολοκλήρωση πραγματοποιείται βάσει των χωρικών συντεταγμένων μόνο, καθότι οι συντεταγμένες σπιν έχουν βγει από το ολοκλήρωμα: κατά την ολοκλήρωση, δηλαδή κατά το άθροισμα των διακριτών μεταβλητών σπιν, αυτές δίνουν είτε 0 είτε 1.^{102,103}

Έτσι μένουμε με τις τρεις χωρικές συντεταγμένες (x,y,z) για το κάθε ηλεκτρόνιο.

Η ενέργεια που υπολογίζεται είναι η αναμενόμενη τιμή του Χαμιλτονιανού τελεστή. Στην κβαντομηχανική το ολοκλήρωμα μιας κυματοσυνάρτησης πάνω σε ένα τελεστή, όπως στην εξίσωση (2.7) είναι η αναμενόμενη τιμή αυτού του τελεστή. Η αναμενόμενη τιμή είναι η τιμή (ή πιο σωστά ο κβαντομηχανική μέση τιμή) της φυσικής ποσότητας που αντιπροσωπεύεται από τον τελεστή. Θεωρείται ότι κάθε παρατηρήσιμη, δηλαδή κάθε μετρήσιμη ιδιότητα του συστήματος, έχει έναν κβαντομηχανικό τελεστή από τον οποίο είναι δυνατόν να υπολογιστεί αυτή η ιδιότητα με ολοκλήρωση της κυματοσυνάρτησης πάνω στον τελεστή. Η αναμενόμενη τιμή του ενεργειακού τελεστή \hat{H} είναι η ενέργεια E του μορίου ή ατόμου. Προφανώς αυτή η ενέργεια θα είναι η ακριβής, πραγματική ενέργεια του μορίου μόνο αν η κυματοσυνάρτηση Ψ και η Χαμιλτονιανή \hat{H} είναι ακριβείς. Το *Θεώρημα Μεταβολών* μας λέει ότι η ενέργεια που υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση στην πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης του μορίου.¹⁰²

Το θεώρημα μας βεβαιώνει ότι οποιαδήποτε βασική κατάσταση υπολογίζουμε πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση από την πραγματική ενέργεια του μορίου. Αυτό είναι πολύ χρήσιμο καθώς συνεπάγεται ότι ένας τρόπος ελέγχου της ποιότητας της κυματοσυνάρτησης είναι να μειώνεται η ενέργεια. Μπορούμε λοιπόν να βελτιώσουμε την κυματοσυνάρτησή μας, ελέγχοντας την ενέργεια έναντι σε προηγούμενες εξισώσεις. Στην πράξη οποιαδήποτε μοριακή κυματοσυνάρτηση τοποθετούμε στην εξίσωση αποτελεί πάντα μια προσέγγιση της πραγματικής

κυμματοσυνάρτησης και έτσι η «μεταβαλλόμενη» μοριακή ενέργεια που υπολογίζουμε θα είναι πάντα μεγαλύτερη της πραγματικής.

Οι εξισώσεις Hartree-Fock προκύπτουν από την εξίσωση (2.8) ελαττώνοντας την ενέργεια σε σχέση με τα ατομικά ή μοριακά τροχιακά ψ . Η ελαχιστοποίηση πραγματοποιείται με τον περιορισμό ότι τα τροχιακά θα παραμείνουν ορθοκανονικά, εξάλλου η ορθοκανονικότητα ήταν προαπαιτούμενο για την δημιουργία της εξίσωσης (2.7) και άρα και της (2.8). Η ελαχιστοποίηση μιας εξίσωσης βάσει κάποιου περιορισμού είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών Lagrange.

Από την διαδικασία αυτή προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock

(2.9)

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_1(1) &= \varepsilon_1\psi_1(1) \\ \hat{F}\psi_2(1) &= \varepsilon_2\psi_2(1) \\ \hat{F}\psi_3(1) &= \varepsilon_3\psi_3(1) \\ &\vdots \\ \hat{F}\psi_n(1) &= \varepsilon_n\psi_n(1)\end{aligned}$$

Κατά αντιστοιχία με την εξίσωση Schrödinger $\hat{H}\psi=E\psi$ ο τελεστής Fock δρα στην μονοηλεκτρονιακή κυμματοσυνάρτηση (ένα ατομικό ή μοριακό τροχιακό) και παράγει μια τιμή ενέργειας επί την κυμματοσυνάρτηση. Αντίθετα όμως από την εξίσωση Schrödinger, οι εξισώσεις Hartree-Fock δεν είναι ακριβώς εξισώσεις ιδιοτιμών αφού ο τελεστής Fock εξαρτάται από την ψ . Σε μια πραγματική εξίσωση ιδιοτιμών ο τελεστής μπορεί να γραφεί χωρίς να γίνει αναφορά στην εξίσωση στην οποία επιδρά. Έτσι οι Hartree-Fock θεωρούνται εξισώσεις ψευδοιδιοτιμών και δείχνουν ότι ο τελεστής Fock δρα σε μια κυμματοσυνάρτηση ψ προς παραγωγή της ενεργειακής τιμής ε , επί ψ .

Κάθε εξίσωση είναι για ένα ηλεκτρόνιο, και έτσι ο τελεστής Fock είναι ένας μονοηλεκτρονιακός τελεστής, ενώ κάθε χωρικό μοριακό τροχιακό ψ είναι μια μονοηλεκτρονιακή εξίσωση (των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου). Η τοποθέτηση δύο ηλεκτρονίων σε ένα χωρικό τροχιακό είναι δυνατή γιατί η πλήρης περιγραφή του καθενός εξ' αυτών απαιτεί μια εξίσωση σπιν α ή β , και κάθε ηλεκτρόνιο κινείται σε διαφορετικό σπιν τροχιακό. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα δύο ηλεκτρόνια στο χωρικό τροχιακό ψ δεν έχουν όλους τους κβαντικούς αριθμούς ίδιους και έτσι η απαγορευτική αρχή του Pauli διατηρείται.

Οι εξισώσεις ψ αποτελούν τα μοριακά (ή ατομικά) χωρικά τροχιακά (ή κυμματοσυναρτήσεις) που (μαζί με τις εξισώσεις σπιν) δημιουργούν την ολική μοριακή (ή ατομική) κυμματοσυνάρτηση ψ , η οποία μπορεί να γραφεί ως ορίζουσα Slater.

Έτσι οι εξισώσεις Hartree-Fock μας επιτρέπουν τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών (MO) και των ενεργειακών επιπέδων ϵ . Αρχίζοντας από «υποθέσεις» των MO (η μηδενική προσέγγιση των MO) κατασκευάζουμε τον τελεστή F , και μετά επιτρέπουμε στον τελεστή να επιδράσει στις υποθέσεις για να μας δώσει ενεργειακά επίπεδα (η πρώτη προσέγγιση στην ϵ_i) και νέες βελτιωμένες εξισώσεις (οι πρώτες υπολογισμένες προσεγγίσεις στο ψ_i). Χρησιμοποιώντας τις βελτιωμένες εξισώσεις στον τελεστή F και με χρήση αυτού παίρνουμε τις δεύτερες προσεγγίσεις των ψ_i και ϵ_i , και η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι τα ψ_i και ϵ_i να μην αλλάζουν (εντός προκαθορισμένων ορίων). Αυτό συμβαίνει όταν το ηλεκτροστατικό πεδίο [δηλαδή το $\Sigma\Sigma(2J-K)$ κομμάτι της εξίσωσης] παύει να αλλάζει και άρα παραμένει συνεπές από τον ένα κύκλο στον επόμενο, δηλαδή είναι αυτοσυνεπές.

Ως έχουν οι εξισώσεις HF δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για μοριακούς υπολογισμούς, για δύο λόγους: Πρώτον δεν παρέχουν μια μαθηματική διαδικασία για την κατασκευή των αρχικών υποθέσεων για τις MO κυματοσυναρτήσεις ψ , οι οποίες είναι απαραίτητες για να ξεκινήσει η διαδικασία. Δεύτερον διότι οι εξισώσεις μπορεί να είναι τόσο πολύπλοκες ούτως ώστε να μην συνεισφέρουν στην ποσοτική κατανόηση της ηλεκτρονιακής κατανομής.

Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση γραμμικών συνδυασμών εξισώσεων βάσης (*basis functions*) για την κατασκευή MO.

Να αναφέρουμε ότι η μέθοδος που περιγράψαμε μέχρι τώρα για των υπολογισμό κυματοσυναρτήσεων και ενεργειών, αναφέρεται σε *closed-shell* μόρια τα οποία βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση. Η ορίζουσα Slater εφαρμόζεται σε μόρια των οποίων τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη στα MO, αρχίζοντας από το MO χαμηλότερης ενέργειας. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το τί συμβαίνει στις ελεύθερες ρίζες, όπου διαθέτουν ένα ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια, ή σε ηλεκτρονικά διεγερμένα μόρια, στα οποία ένα ηλεκτρόνιο έχει ανέβει σε MO υψηλότερη στάθμης. Έτσι η HF μέθοδος που περιγράφηκε βασίζεται σε *closed-shell* ορίζουσες Slater και ονομάζεται μέθοδος *Restricted Hartree-Fock* (RHF), όπου ο «περιορισμός» υποδηλώνει ότι τα ηλεκτρόνια με σπιν α εξαναγκάζονται («περιορίζονται») στα ίδια χωρικά τροχιακά με αυτά με σπιν β . Εξάλλου δεν έχουμε ζεύγη α χωρικών τροχιακών και ζεύγη β χωρικών τροχιακών. Η συνήθης μέθοδος που εφαρμόζεται στις ελεύθερες ρίζες είναι η *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). Σε αυτή, γίνεται χρήση ξεχωριστών χωρικών τροχιακών για τα ηλεκτρόνια α και β και παίρνουμε δύο σελ MO, μια για τα α και μια για τα β ηλεκτρόνια. Πιο σπάνια γίνεται χρήση της *Restricted Open-Shell Hartree-Fock* (ROHF), στην οποία τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα MO ανά ζεύγη όπως στην RHF με εξαίρεση τα μονήρη ηλεκτρόνια.

2.2 Σετ Βάσεων

2.2.1 Γενικά

Σετ βάσεων (*basis set*) ονομάζουμε ένα σετ μαθηματικών εξισώσεων (εξισώσεων βάσης), των οποίων οι γραμμικοί συνδυασμοί δίνουν μοριακά τροχιακά. Συνήθως οι εξισώσεις αυτές έχουν ως κέντρο ατομικούς πυρήνες. Η προσέγγιση μοριακών τροχιακών ως γραμμικό συνδυασμό εξισώσεων βάσης ονομάζεται LCAO, παρότι οι εξισώσεις αυτές δεν είναι απαραίτητα συμβατικά ατομικά τροχιακά: μπορούν κάλλιστα να αποτελούνται από οποιοδήποτε σετ μαθηματικών εξισώσεων οι οποίες είναι ευμεταχειρίστες και των οποίων ο γραμμικός συνδυασμός δίνει χρήσιμες αναπαραστάσεις MO. Στην πράξη (συνήθως) χρειάζονται αρκετές εξισώσεις βάσης για την περιγραφή της ηλεκτρονιακής κατανομής γύρω από ένα άτομο και ο συνδυασμός ατομικών εξισώσεων βάσης δίδει την ηλεκτρονιακή κατανομή στο συνολικό μόριο. Εξισώσεις βάσης που δεν έχουν ως κέντρο άτομα (συμβαίνει περιστασιακά) θεωρείται ότι επικεντρώνονται σε *ghost* άτομα, όπου και προκύπτει το φαινόμενο του *basis set superposition error* (BSSE).

Η ηλεκτρονιακή κατανομή γύρω από ένα άτομο μπορεί να αναπαρασταθεί με διάφορους τρόπους. Εξισώσεις υδρογόνου βασισμένες σε λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, πολυωνυμικές εξισώσεις με τροποποιήσιμες παραμέτρους, εξισώσεις Slater και εξισώσεις Gaussian έχουν όλες βρει χρήση. Από αυτές τις επιλογές, οι Slater και Gaussian είναι οι πιο απλές μαθηματικά, και γι' αυτό βρίσκουν και εφαρμογή ως εξισώσεις βάσης στους μοριακούς υπολογισμούς. Οι εξισώσεις Slater εφαρμόζονται σε ημιεμπειρικούς υπολογισμούς, ενώ οι Gaussian σε *ab initio*.

Οι εξισώσεις Slater είναι καλές προσεγγίσεις των ατομικών κυματοσυναρτήσεων και θα αποτελούσαν την φυσική επιλογή για εξισώσεις βάσης στους *ab initio* υπολογισμούς, αν δεν ίσχυε το γεγονός ότι ο υπολογισμός κάποιων ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων κατά την χρήση εξισώσεων Slater απαιτεί μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους. Τα ολοκληρώματα αυτά περιλαμβάνουν τέσσερις εξισώσεις, με τέσσερα (το πολύ) κέντρα (τα οποία συνήθως είναι ατομικοί πυρήνες) και είναι ιδιαίτερα δύσκολο να λυθούν με εξισώσεις Slater, κάτι που δεν ισχύει για τις εξισώσεις βάσης τύπου Gaussian.

Η κατάσταση περιπλέκεται περισσότερο, καθώς μια εξίσωση Gaussian αποτελεί φτωχή προσέγγιση σε σχέση με την σχεδόν ιδεατή περιγραφή μιας ατομικής κυματοσυναρτήσης από την εξίσωση Slater. Η λύση στο πρόβλημα αυτό έγκειται στην χρήση πολλαπλών εξισώσεων Gaussian για την προσέγγιση μιας εξίσωσης Slater. Έτσι η εξίσωση STO-3G (*Slater Type Orbital* βασισμένο σε τρεις εξισώσεις Gaussian) είναι η πιο μικρή εξίσωση βάσης που χρησιμοποιείται σε *ab initio* υπολογισμούς, καθότι χρήση τριών Gaussian ως εξισώσεων βάσης έχει καλύτερη αναλογία ταχύτητας προς ακρίβεια σε σχέση με δύο ή τεσσάρων. Συνεπώς με χρήση συμπυκνωμένων εξισώσεων Gaussian (*contracted Gaussian*) κάθε ολοκλήρωμα δύο ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε άθροισμα δύο ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων.

Πιο αναλυτικά, η εξίσωση βάσης STO-3G είναι μια συμπυκνωμένη εξίσωση Gaussian που αποτελείται από τρεις πρωτογενείς εξισώσεις Gaussian (*primitive*

Gaussians) η κάθε μια εκ των οποίων έχει ένα συντελεστή συμπίκνωσης (*contraction coefficient*), ενώ τυπικά μια εξίσωση βάσης *ab initio* αποτελείται από ένα σετ πρωτογενών Gaussian συνδυασμένων με ένα σετ συντελεστών συμπίκνωσης.

Η διαφορά στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων Gaussian είναι τόσο μεγάλη (σε σχέση με τα ολοκληρώματα Slater) ώστε η χρήση των συμπτυκνωμένων Gaussian αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα του υπολογισμού, παρά τον μεγάλο αριθμό των ολοκληρωμάτων.

Δεν είναι τυχαίο που το όνομα των ευρέως διαδεδομένων προγραμμάτων Gaussian προέρχεται από αυτές τις εξισώσεις.^{104,105}

Ο γρήγορος υπολογισμός των ολοκληρωμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων, καθώς ο αριθμός τους αυξάνει πολύ γρήγορα με το μέγεθος του μορίου και του σετ βάσεων. Σε ένα τυπικό *ab initio* υπολογισμό γίνεται χρήση τουλάχιστον ενός σετ βάσεων για κάθε πυρηνικό και κάθε *valence-shell* τροχιακό. Η συνήθης φόρμουλα για τον υπολογισμό του μέγιστου αριθμού των μοναδικών ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων για ένα σετ *m* πραγματικών εξισώσεων βάσης προκύπτει από το γεγονός ότι υπάρχει τέσσερις εξισώσεις βάσης σε κάθε ολοκλήρωμα, έτσι ο μέγιστος αριθμός είναι

(2.10)

$$N_{\max} = m^4/8$$

Παρόλα αυτά η ταχεία αύξηση του αριθμού των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων προμηνύει προβλήματα για τους *ab initio* υπολογισμούς. Για παράδειγμα, στο μόριο της ασπιρίνης ($C_9H_8O_4$, 13 βαρυσά άτομα) απαιτούνται 133 εξισώσεις βάσης, και άρα βάσει της εξίσωσης **(2.10)**, 39 εκατομμύρια ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων. Είναι σαφές ότι ένας μέτριος υπολογισμός *ab initio* θα απαιτεί δεκάδες εκατομμύρια ολοκληρώματα.

2.2.2 Κατασκευή Σειτ Βάσεων

Δεν υπάρχει ένας μόνο τρόπος για την κατασκευή ενός σετ βάσεων. Μια μέθοδος είναι η βελτιστοποίηση εξισώσεων Slater για άτομα ή μικρά μόρια, δηλαδή η εύρεση τιμών που δίνουν τις ελάχιστες ενέργειες για αυτά και μετά, μέσω ελαχίστων τετραγώνων, η προσαρμογή συμπυκνωμένων εξισώσεων Gaussian στις βελτιστοποιημένες εξισώσεις Slater.¹⁰²

Όποια διαδικασία και να ακολουθηθεί, τα σετ βάσεων *ab initio* κατασκευάζονται από κάποια διαδικασία μαθηματικής ελαχιστοποίησης και όχι από προσαρμογή τους ούτως ώστε να αναπαράγουν πειραματικές ατομικές ή μοριακές ιδιότητες: δεν είναι ημιεμπειρικά.

6-31G

Ας ξεκινήσουμε από το τι ονομάζουμε ως το «απλό» σετ βάσεων 6-31G. Εδώ κάθε τροχιακό σθένους (*valence orbital*) διαιρείται σε δύο τμήματα, το εσωτερικό και το εξωτερικό κέλυφος. Η εξίσωση βάσης για το εσωτερικό κέλυφος αντιπροσωπεύεται από τρεις εξισώσεις Gaussian, ενώ για το εξωτερικό κέλυφος από μια (εξ ου και το «31»). Τα πυρηνικά τροχιακά (*core orbitals*) αντιπροσωπεύονται από μια εξίσωση βάσης, η οποία απαρτίζεται από έξι εξισώσεις Gaussian (εξ ου και το «6»). Οι όροι εσωτερικό και εξωτερικό κέλυφος προκύπτουν από το γεγονός ότι η εξίσωση Gaussian του εξωτερικού κελύφους έχει μικρότερο α απ' ό,τι οι Gaussian του εσωτερικού κελύφους και άρα η κλίση της μειώνεται πιο αργά, δηλαδή διαχέεται περισσότερο και φτάνει πιο μακριά, στις εξωτερικές περιοχές του μορίου. Η διαίρεση του τροχιακού σθένους πραγματοποιείται ούτως ώστε ο αλγόριθμος SCF να γίνει πιο ευέλικτος κατά την προσαρμογή των συνεισφορών των εξισώσεων βάσης στα μοριακά τροχιακά, και κατά αυτόν τον τρόπο να επιτευχθεί μια πιο ρεαλιστική προσομοίωση της ηλεκτρονιακής κατανομής.

Εξισώσεις Πόλωσης

Όταν ένα σετ βάσεων δίνει φτωχές γεωμετρίες, μια λύση είναι η συμπλήρωσή του με εξισώσεις πόλωσης (*polarization functions*), που συμβολίζονται με *d*. Ο όρος προέρχεται από το γεγονός ότι οι εξισώσεις *d* επιτρέπουν στην ηλεκτρονιακή κατανομή να είναι πολωμένη (να εκτοπίζεται κατά μήκους μιας συγκεκριμένης κατεύθυνσης). Μια εξίσωση βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση (την πόλωση) μιας άλλης εξίσωσης προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας, το εκάστοτε πρόγραμμα προσαρμόζει τις σχετικές συνεισφορές των δύο εξισώσεων για να αλλάξει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, όπου είναι αυτό απαραίτητο, για την εύρεση της ελάχιστης ενέργειας. Συχνά γίνεται χρήση εξισώσεων *p* για την πόλωση των εξισώσεων *s* στα άτομα υδρογόνου, αλλά η βασική χρήση εξισώσεων πόλωσης γίνεται με χρήση των *d* σε «βαριά» άτομα (οποιαδήποτε άτομα πέραν του H και του He).

Οι εξισώσεις πόλωσης επιτρέπουν στην διαδικασία SCF να καθιερώσει μια πιο ανισοτροπική ηλεκτρονιακή κατανομή (όπου είναι αυτό απαραίτητο) από ό,τι θα ήταν προηγουμένως δυνατό, κατά τον ίδιο τρόπο όπως η χρήση εξισώσεων βάσης *split valence* επιτρέπει μεγαλύτερη ευελιξία κατά την προσαρμογή των εξωτερικών και

εσωτερικών περιοχών της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στα περισσότερα προγράμματα το σετ βάσεων 6-31G, αυξημένο όπου είναι απαραίτητο με εξισώσεις d, συμβολίζεται με 6-31G(*), όπου ο αστερίσκος υποδηλώνει τις εξισώσεις πόλωσης (σε αυτή την περίπτωση την d) και οι παρενθέσεις δείχνουν ότι αυτές οι επιπλέον εξισώσεις εμφανίζονται μόνο πέραν της πρώτης γραμμής (μετά το He).

Έτσι τα H και He έχουν ένα 1s τροχιακό που αντιπροσωπεύεται από μια εσωτερική 1s' και μια εξωτερική 1s'' εξίσωση βάσης, άρα δύο εξισώσεις βάσης. Ο άνθρακας έχει μια 1s εξίσωση από έξι εξισώσεις Gaussian, μια εσωτερική 2s, 2p_x, 2p_y και 2p_z (2s', 2p_x', 2p_y', 2p_z') εξίσωση, από τρεις εξισώσεις Gaussian, και μια εξωτερική 2s, 2p_x, 2p_y και 2p_z (2s'', 2p_x'', 2p_y'', 2p_z'') εξίσωση, από μια εξίσωση Gaussian, και έξι 3d εξισώσεις, που μας κάνουν σύνολο 15 εξισώσεις βάσης.

Ένας 6-31G* υπολογισμός στο CH₂ χρησιμοποιεί 15+2+2=19 εξισώσεις βάσης, και παράγει 19 MO. Αν πρόκειται για *closed-shell* μόρια στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, τα 8 ηλεκτρόνια θα καταλαμβάνουν τέσσερα από τα MO και άρα θα μένουν 15 MO. Αυτά ονομάζονται κενά ή *virtual* μοριακά τροχιακά και είναι σημαντικά για διαφόρων τύπων υπολογισμούς.

Προς το παρόν η 6-31G* είναι η πιο δημοφιλής βάση. Δίνει καλές γεωμετρίες και συχνά καλές σχετικές ενέργειες. Εξάλλου για υπολογισμούς πέραν του επιπέδου Hatree-Fock, που δίνουν πολύ καλύτερες γεωμετρίες και ακόμα καλύτερες σχετικές ενέργειες, απαιτείται σετ βάσεων του μεγέθους 6-31G* τουλάχιστον.

Η 6-31G* προσθέτει εξισώσεις πόλωσης στα «βαρύτερα» άτομα (πέρα από το ήλιο). Μερικές φορές είναι επιθυμητό να έχουμε εξισώσεις πολικότητας και στα υδρογόνα, έτσι μια βάση 6-31G* με τρεις εξισώσεις 2p σε κάθε άτομο H και He (επιπρόσθετα των εξισώσεων 1s' και 1s'') ονομάζεται 6-31G** (ή 6-31(d,p)). Οι δύο αυτές βάσεις είναι παρόμοιες με μόνη εξαίρεση ότι στην 6-31G** κάθε H και He έχουν 5, αντί για 2, εξισώσεις. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα στην περίπτωση που τα υδρογόνα του μορίου εμπλέκονται σε κάποια δραστηριότητα όπως δημιουργία δεσμού ή γέφυρας.

Εξισώσεις Διάχυσης

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο κέντρο καθώς και τα ηλεκτρόνια που εμπλέκονται στην δημιουργία δεσμών είναι ισχυρά δεσμευμένα στο μοριακό πυρηνικό πλέγμα. Τα μονήρη καθώς και τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ένα (μέχρι πρότεινως) *virtual* τροχιακό, είναι συγκριτικά πιο χαλαρά και βρίσκονται, κατά μέσο όρο, σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα από τα ηλεκτρόνια των δεσμών ή τα κεντρικά. Αυτά τα εκτεταμένα ηλεκτρονιακά νέφη βρίσκονται σε μόρια με ετεροάτομα, σε ανιόντα και σε ηλεκτρονιακά διεγερμένα μόρια. Για την σωστή εξομοίωση της συμπεριφοράς αυτών των ειδών χρησιμοποιούνται εξισώσεις διάχυσης (*diffuse functions*). Αυτές αποτελούν εξισώσεις Gaussian με μικρές τιμές a, συνεπώς η $\exp(-ar^2)$ θα πέφτει πολύ αργά με την αύξηση της απόστασης r από τον πυρήνα, και άρα με σωστή διαχείριση των μεταβλητών των εξισώσεων διάχυσης τη διαδικασία SCF θα παράγει αξιοσημείωτη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις από τον πυρήνα. Τυπικά ένα σετ βάσεων με εξισώσεις διάχυσης περιέχει μια μόνο τέτοια εξίσωση, η οποία αποτελείται από μια εξίσωση Gaussian, για κάθε ατομικό τροχιακό σθένους των «βαρέων ατόμων». Η 6-31+G* βάση για τον άνθρακα είναι

1s
 1s' 2p' 2p' 2p'
 2s'' 2p'' 2p'' 2p''
 3d 3d 3d 3d 3d 3d
 2s+ 2p+ 2p+ 2p+
 Σύνολο 19 εξισώσεις βάσης.

Μερικές φορές εξισώσεις διάχυσης προστίθενται στα H και He πέραν των άλλων ατόμων, αυτό συμβολίζεται με ++. Η 6-31++G βάση για το υδρογόνο και το ήλιο είναι

1s
 1s'
 1s+
 Σύνολο 3 εξισώσεις βάσης.

Ένας 6-31++G* υπολογισμός για το CH₂ θα χρησιμοποιούσε 19+3+3=25 εξισώσεις βάσης, ενώ ένας 6-31++G** υπολογισμός 19+6+6=31 εξισώσεις βάσης.

Υπάρχει διαφωνία ως προς την σωστή χρήση των εξισώσεων διάχυσης. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε μελέτες ανιόντων και διεγερμένων καταστάσεων, αλλά όχι σε μόρια με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (μόρια με ετεροάτομα, όπως αιθέρες και αμίνες). Παρόλα αυτά υπάρχουν και προτάσεις για την σωστή χρήση τους σε ετεροάτομα, με βάση την 6-31+G*.

Μεγάλα Σετ Βάσεων

Τα 6-31G* και 6-31G** είναι μετρίου μεγέθους σετ βάσεων. Τα 6-31G* και 6-31G** με εξισώσεις διάχυσης (6-31+G*, 6-31++G*, 6-31+G** και 6-31++G**) θεωρούνται σχετικά μεγάλου μεγέθους. Ένα σετ βάσεων μεγάλου μεγέθους μπορεί να έχει διχοτομημένο ή και τριχοτομημένο κέλυφος σθένους (*valence shell*) με εξισώσεις d, p, f ή ακόμα και g τουλάχιστον στα βαρύτερα άτομα. Ένα παράδειγμα μεγάλου (αλλά όχι πολύ μεγάλου) σετ βάσεων είναι το 6-311G** (δηλαδή 6-311(d,p)). Αυτό είναι ένα σετ με κάθε τροχιακό σθένους χωρισμένο σε τρία κελύφη, αποτελούμενα από τρεις, μια και μια εξισώσεις Gaussian, ενώ τα κεντρικά τροχιακά αντιπροσωπεύονται από μια εξίσωση βάσης από έξι εξισώσεις Gaussian. Κάθε βαρύ άτομο έχουν επιπλέον πέντε (όχι έξι) εξισώσεις 3d και κάθε άτομο υδρογόνου και ηλίου έχει τρεις εξισώσεις 2p. Έτσι, ο άνθρακας για την βάση 6-311G** είναι

1s
 2s' 2p' 2p' 2p'
 2s'' 2p'' 2p'' 2p''
 2s''' 2p''' 2p''' 2p'''
 3d 3d 3d 3d 3d
 Σύνολο 18 εξισώσεις βάσης

Και για το υδρογόνο θα είναι

1s'

1s''
1s'''
2p 2p 2p
Σύνολο 6 εξισώσεις βάσης

Τα αδιαμφισβήτητα μεγάλα σετ βάσεων θα έχουν τριχοτομημένο κέλυφος σθένους με εξισώσεις d και f στα βαρυνά άτομα και εξισώσεις p στο H. Η πιο μικρή από αυτές τις βάσεις είναι η 6-311G(df,p) με πέντε 3d και επτά 4f σε κάθε βαρύ άτομο, και τρία 2p σε κάθε H και He. Για το άτομο του άνθρακα

1s
2s' 2p' 2p' 2p'
2s'' 2p'' 2p'' 2p''
2s''' 2p''' 2p''' 2p'''
3d 3d 3d 3d 3d
4f 4f 4f 4f 4f 4f 4f
Σύνολο 25 εξισώσεις βάσης

Ενώ για το υδρογόνο

1s'
1s''
1s'''
2p 2p 2p
Σύνολο 6 εξισώσεις βάσης

Μια πιο εντυπωσιακή από τις μεγάλες βάσεις είναι η 6-311G(3df,3pd), η οποία έχει τρία σετ των πέντε d εξισώσεων κάθε βαρύ άτομο, όπως και ένα σετ των επτά f εξισώσεων. Για κάθε H και He έχει τρία σετ των τριών p εξισώσεων και ένα σετ των πέντε d εξισώσεων. Έτσι, για τον άνθρακα

1s
2s' 2p' 2p' 2p'
2s'' 2p'' 2p'' 2p''
2s''' 2p''' 2p''' 2p'''
3d 3d 3d 3d 3d
3d 3d 3d 3d 3d
3d 3d 3d 3d 3d
4f 4f 4f 4f 4f 4f 4f
Σύνολο 35 εξισώσεις βάσης

Ενώ για το υδρογόνο

1s'
1s''
1s'''
2p 2p 2p
2p 2p 2p
2p 2p 2p
3d 3d 3d 3d 3d

Σύνολο 17 εξισώσεις βάσης

Υπόψιν ότι όλα αυτά τα μεγάλα σετ βάσεων είναι δυνατόν να γίνουν ακόμα μεγαλύτερα με προσθήκη εξισώσεων διάχυσης στα βαρυά άτομα (+) ή στα βαρυά άτομα και στο υδρογόνο/ήλιο (++).

Αυτά τα σετ βάσεων βρίσκουν εφαρμογή σε υπολογισμούς επιπέδου πέραν του Hartree-Fock, όπου η χρήση βάσεων κάτω της 6-31G* φαίνεται ανούσια.

2.3 Ηλεκτρονιακός Συσχετισμός

Ο ηλεκτρονιακός συσχετισμός (*electron correlation*) είναι το φαινόμενο της σύνδεσης («συσχέτισης») της κίνησης ζευγών ηλεκτρονίων στα άτομα ή στα μόρια. Αυτές οι συσχετισμένες κινήσεις υπολογίζονται καλύτερα από τις post-Hartree-Fock μεθόδους (ή αλλιώς *correlated calculation methods*). Στην HF, η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου υπολογίζεται με κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε ένα ηλεκτροστατικό πεδίο λόγω των υπολοίπων ηλεκτρονίων, και συνεπώς η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να έχει ένα σετ χωρικών συντεταγμένων σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι ανεξάρτητη από τις συντεταγμένες των υπολοίπων ηλεκτρονίων την ίδια χρονική στιγμή. Στην πραγματικότητα, όμως, κάθε ηλεκτρόνιο σε κάθε δεδομένη στιγμή κινείται υπό την επίδραση της άπωσης, όχι ενός μέσου ηλεκτρονιακού νέφους, αλλά του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Αυτό έχει ως συνέπεια ότι η κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε ένα πραγματικό άτομο ή μόριο είναι πιο πολύπλοκη από αυτή σε ένα πεδίο.¹⁰⁶

Η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου στην πραγματικότητα είναι μικρότερη από αυτή που προβλέπει ο υπολογισμός Hartree-Fock. Δηλαδή η μέθοδος Hartree-Fock υπερεκτιμά την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και έτσι δίνει μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρονιακής ενέργειας από ό,τι είναι οι σωστές, οι οποίες είναι μικρότερες (πιο αρνητικές). Το ίδιο συμβαίνει ακόμα και με χρήση μεγάλων σετ βάσεων, επειδή δεν γίνεται χρήση του ηλεκτρονιακού συσχετισμού. Συγκεκριμένα οι Hartree-Fock δεν λαμβάνουν υπόψιν εκτενώς τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό, αλλά δεν τον απορρίπτουν και πλήρως: δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τιμή σπιν δεν μπορούν να βρίσκονται στον ίδιο χώρο την ίδια στιγμή. Αυτό εκδηλώνεται από τον σχηματισμό της κυματοσυνάρτησης ως ορίζουσας. Καθώς οι χωρικές και οι σπιν συντεταγμένες δύο τέτοιων ηλεκτρονίων θα ήταν ίδιες, η ορίζουσα Slater που αντιπροσωπεύει την ολική μοριακή κυματοσυνάρτηση θα εξαφανιζόταν, αφού αν δύο σειρές ή δύο στήλες μιας ορίζουσας είναι ίδιες τότε η ορίζουσα ισούται με μηδέν. Αυτό είναι απλά απόρροια της αντισυμμετρίας της κυματοσυνάρτησης: ανταλλαγή δύο σειρών ή δύο στηλών μιας ορίζουσας της αλλάζει το πρόσημο. Αν δύο σειρές/στήλες είναι ίδιες, τότε $D_1=D_2$ (η ορίζουσα πριν και η ορίζουσα μετά την ανταλλαγή) και $D_1=-D_2$, άρα $D_1=D_2=0$. Αν εξαφανιζόταν η κυματοσυνάρτηση, θα εξαφανιζόταν και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η οποία υπολογίζεται από την κυματοσυνάρτηση. Αυτό φαίνεται φυσικώς αδύνατο. Εξ ου και η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε μια μικρή περιοχή, γύρω από ένα σημείο και ορισμένη από τρεις χωρικές συντεταγμένες, υπολογίζεται από την κυματοσυνάρτηση. Εφόσον η πιθανότητα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή δύο ηλεκτρόνια με ίδιο σπιν να βρίσκονται στο ίδιο σημείο στον χώρο είναι μηδέν, και αφού η κυματοσυνάρτηση είναι συνεχής, η πιθανότητα να βρεθούν σε μια δεδομένη απόσταση θα πρέπει να μειώνεται ομαλά με την απόσταση αυτή. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και αν τα ηλεκτρόνια δεν είχαν φορτίο, δηλαδή δεν υφίστανται ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ τους, γύρω από κάθε ηλεκτρόνιο θα υπήρχε μια περιοχή με αυξημένη (όσο πιο κοντά στο ηλεκτρόνιο τόσο περισσότερο) «άπωση» προς τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια με το ίδιο σπιν. Αυτή η κβαντομηχανικά κατασκευασμένη ζώνη, ονομάζεται τρύπα Fermi (*Fermi hole*) και βρίσκεται γενική εφαρμογή στα φερμόνια. Πέραν της κβαντομηχανικής τρύπας Fermi, κάθε ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια περιοχή εχθρική προς τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια

ανεξαρτήτως σπιν, λόγω της κλασικής ηλεκτροστατικής άπωσης (Coulomb) μεταξύ σημειακών φορτίων (στην προκειμένη περίπτωση ηλεκτρονίων). Για ηλεκτρόνια αντίθετου σπιν, για τα οποία δεν ισχύει η επίδραση της τρύπας Fermi, αυτή η ζώνη ονομάζεται τρύπα Coulomb. Προφανώς, ηλεκτρόνια ιδίου σπιν απωθούνται μεταξύ τους και ηλεκτροστατικά. Αφού η μέθοδος HF δεν αντιμετωπίζει τα ηλεκτρόνια ως διακριτά σημειακά φορτία, σε μεγάλο βαθμό αγνοεί την ύπαρξη της τρύπας Coulomb, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να έρχονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτή είναι η κύρια αιτία της υπερεκτίμησης της άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου της μεθόδου HF. Οι post-HF μέθοδοι επιτρέπουν σε ηλεκτρόνια, ακόμα και αντίθετου σπιν, να αποφεύγουν το ένα το άλλο καλύτερα απ' ό,τι στην προσέγγιση HF.

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια (αλλά και η συνολική ενέργεια) που προκύπτει από τους υπολογισμούς Hartree-Fock είναι πολύ υψηλή (εξάλλου η θεωρία μεταβολών μας επιβεβαιώνει ότι η ενέργεια Hartree-Fock δεν θα είναι ποτέ υπερβολικά χαμηλή). Αυτό οφείλεται εν μέρει στην υπερεκτίμηση της ηλεκτρονιακής άπωσης και εν μέρει στο γεγονός ότι σε κάθε πραγματικό υπολογισμό το σετ βάσεων δεν είναι τέλειο. Για σωστά σχεδιασμένα σετ βάσεων, καθώς το μέγεθος του σετ βάσεων μεγαλώνει η ενέργεια Hartree-Fock μειώνεται (γίνεται πιο αρνητική). Το ενεργειακό όριο που θα προέκυπτε από ένα απείρως μεγάλο σετ βάσεων ονομάζεται όριο Hartree-Fock (*Hartree-Fock limit*).

Τα λάθη στην ενέργεια, ή σε οποιαδήποτε άλλο μοριακό χαρακτηριστικό, που οφείλονται στο «ελλιπές» σετ βάσεων, λέγεται ότι προκύπτουν από την **truncation** του σετ βάσεων. Η **truncation** του σετ βάσεων δεν προκαλεί σοβαρά λάθη και όπου είναι απαραίτητο το πρόβλημα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με χρήση του κατάλληλου σετ βάσεων (αν βέβαια το μέγεθος του μορίου το επιτρέπει).

Ένα μέτρο του κατά πόσον ένας ab initio υπολογισμός δεν χειρίζεται τέλεια τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό είναι η ενέργεια συσχετισμού (*correlation energy*). Η ενέργεια συσχετισμού ορίζεται ¹⁰⁷

ως εξής: «η ενέργεια συσχετισμού για μια δεδομένη κατάσταση σε σχέση με μια ορισμένη Χαμιλτονιανή είναι η διαφορά ανάμεσα στην ακριβή ιδιοτιμή της Χαμιλτονιανής και την αναμενόμενη τιμή της προσέγγισης Hartree-Fock στην υπό εξέταση κατάσταση». Αυτό συνήθως είναι η ενέργεια από μια μη-σχετικιστική αλλά κατά τα άλλα τέλεια κβαντομηχανική διαδικασία, μείον την ενέργεια που υπολογίζεται από την μέθοδο HF με την ίδια ήδη μη-σχετικιστική Χαμιλτονιανή και ένα τεράστιο («άπειρο») σετ βάσεων:

(2.11)

$$E_{\text{correl}} = E(\text{exact}) - E(\text{HF limit})$$

Με την ίδια Χαμιλτονιανή και για τους δύο όρους.

Βάσει αυτού του ορισμού η ενέργεια συσχετισμού είναι αρνητική, αφού η $E(\text{exact})$ (πρόκειται για μη-σχετικιστική ενέργεια) είναι πιο αρνητική απ' ό,τι η $E(\text{HF limit})$. Αυτές οι Χαμιλτονιανές δεν περιλαμβάνουν σχετικιστικά φαινόμενα, τα οποία είναι σημαντικά σε βαριά άτομα. Ουσιαστικά η ενέργεια συσχετισμού πρόκειται για την ενέργεια την οποία η διαδικασία Hartree-Fock αδυνατεί να υπολογίσει. Αν τα

σχετικιστικά φαινόμενα (και άλλα, συνήθως μικρά, φαινόμενα όπως το *spin-orbit coupling*) θεωρηθούν αμελητέα, τότε η *Ecorr* είναι η διαφορά ανάμεσα στην πειραματική τιμή (της ενέργειας που απαιτείται για τον διάσπαση ενός μορίου ή ατόμου σε απείρως διαχωρισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια) και της ενέργειας του ορίου Hartree-Fock.

Μερικές φορές γίνεται διάκριση μεταξύ των δυναμικών (*dynamic*) και των μη-δυναμικών (*non-dynamic*) ή στατικών (*static*) ενεργειών συσχετισμού. Η δυναμική ενέργεια συσχετισμού είναι η ενέργεια που δεν υπολογίζει η μέθοδος Hartree-Fock γιατί δεν κρατάει τα ηλεκτρόνια αρκούτως απομακρυσμένα. Αυτό είναι και το σύνθημα της «ενέργειας συσχετισμού». Η στατική ενέργεια συσχετισμού είναι η ενέργεια που μια μέθοδος (Hartree-Fock ή άλλη) μπορεί να μην υπολογίζει γιατί χρησιμοποιεί μια μόνο ορίζουσα, ή επειδή ξεκινάει από μια μόνο ορίζουσα.

Για παράδειγμα, το πρόβλημα αυτό προκύπτει στα **singlet diradicals** όπου μια κλειστού-κελύφους περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής είναι ποιοτικά λάθος. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν (συνήθως δύο) υψηλής ενέργειας τροχιακά (συνοριακά τροχιακά ή *frontier orbitals*) ίσης ή περίπου ίσης ενέργειας και η Hartree-Fock μέθοδος δεν μπορεί να διαλέξει ποιο από αυτά θα πρέπει να δεχτεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων και ποιο θα πρέπει να μείνει άδειο – δηλαδή ποιο θα πρέπει να είναι το HOMO και ποιο το LUMO. Ένα **singlet diradical** στην πραγματικότητα έχει δύο μισογεμάτα τροχιακά. Το πρόβλημα λύνεται, μερικώς, εκφράζοντας την κυματοσυνάρτηση με χρήση περισσότερων της μιας ορίζουσας. Η δυναμική ενέργεια συσχετισμού μπορεί να υπολογιστεί (ο όρος είναι *recovered*) με την μέθοδο Møller–Plesset ή με μεθόδους *Configuration Interaction* πολλών οριζουσών, ενώ η στατική ενέργεια συσχετισμού μπορεί να υπολογιστεί βασίζοντας την κυματοσυνάρτηση σε περισσότερες της μιας ορίζουσας.

Παρότι οι υπολογισμοί Hartree-Fock είναι ικανοποιητικοί για πολλές εφαρμογές, υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητη μια καλύτερη διαχείριση του ηλεκτρονιακού συσχετισμού. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τον υπολογισμό σχετικών ενεργειών, αλλά οι γεωμετρίες όπως και άλλες ιδιότητες βελτιώνονται με υπολογισμούς post Hartree-Fock. Για παράδειγμα η αντιπροσώπευση της κυματοσυνάρτησης από μια ή παραπάνω ορίζουσες, δεν επιτρέπει την σωστή ομολυτική διάσπαση προς δύο ρίζες: το αντιδρόν (π.χ. το H₂) είναι **closed shell** και συνήθως αντιπροσωπεύεται πολύ καλά από μια ορίζουσα από ζεύγη ηλεκτρονίων στα κατειλημμένα MO, όμως τα προϊόντα είναι δύο ρίζες, η κάθε μια εκ των οποίων διαθέτει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο.

Υπάρχουν τρεις προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση του ηλεκτρονιακού συσχετισμού: πρώτον η αποκλειστική χρήση των διηλεκτρονιακών αποστάσεων ως μεταβλητών στην εξίσωση Schrödinger, δεύτερον η αντιμετώπιση του πραγματικού μορίου ως διαταραγμένο (*perturbed*) Hartree-Fock σύστημα, και τρίτον η συμπερίληψη στην κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονιακών διαρρυθμίσεων πέραν της θεμελιώδους. Η αποκλειστική χρήση διηλεκτρονιακών αποστάσεων είναι μαθηματικά δισεπίλυτη και προς το παρόν περιορίζεται σε μικρού μεγέθους άτομα και μόρια.¹⁰²

Οι άλλες δύο μέθοδοι είναι γενικές και ιδιαίτερες σημαντικές: η προσέγγιση διαταραχής χρησιμοποιείται στις διάσημες μεθόδους Møller–Plesset, και η χρήση υψηλότερων ηλεκτρονιακών διαρρυθμίσεων στην κυματοσυνάρτηση αποτελεί τον

σκελετό της **configuration interaction**, η οποία χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές σε πολλές μεθόδους ab initio όταν πρόκειται για ηλεκτρονιακό συσχετισμό.

2.4 Møller–Plesset

2.4.1 Γενικά

Ο τρόπος που η Møller–Plesset (MP) χειρίζεται τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό* βασίζεται Θεωρία Διαταραχών (*perturbation theory*), η οποία πρόκειται για μια πολύ γενική προσέγγιση που χρησιμοποιείται στην Φυσική για την αντιμετώπιση πολύπλοκων συστημάτων*. Αυτή η συγκεκριμένη προσέγγιση περιγράφηκε από τους Møller και Plesset* και αναπτύχθηκε σε μοριακή υπολογιστική μέθοδο από τους Binkley και Pople*. Η βασική ιδέα πίσω από την θεωρία διαταραχών είναι ότι άμα γνωρίζουμε το πώς να χειριστούμε ένα απλό (συχνά ιδεατό) σύστημα, τότε μια πιο πολύπλοκη (και συνήθως πιο ρεαλιστική) εκδοχή αυτού του συστήματος μπορεί να αντιμετωπιστεί μαθηματικά ως μια αλλαγμένη (διαταραγμένη) εκδοχή του απλού συστήματος. Η απόρροια της μεθόδου Møller–Plesset είναι αρκετά πολύπλοκη*. Η ιεραρχία των ενεργειακών επιπέδων MP ξεκινά από τα MP0, MP1 (παρότι δεν πραγματοποιούνται αυτές οι μέθοδοι), MP2, κ.ο.κ., ..., και η κάθε μια υπολογίζει πιο εκτενώς την διηλεκτρονιακή άπωση.¹⁰²

Μια «MP0» θα χρησιμοποιούσε την ηλεκτρονιακή ενέργεια από την απλή πρόσθεση των μονοηλεκτρονιακών Hartree-Fock ενεργειών. Αυτές αγνοούν την διηλεκτρονιακή άπωση με μόνη εξαίρεση ότι δεν επιτρέπουν περισσότερα των δύο ηλεκτρονίων στο ίδιο χωρικό MO. Μια «MP1» αντιστοιχεί σε μια MP0 διορθωμένη με τα ολοκληρώματα Coulomb και αντικατάστασης J και K (βλ. Εξίσωση 5), δηλαδή η MP1 είναι ουσιαστικά μια ενέργεια Hatree-Fock, και άρα δεν αντιμετωπίζει την διηλεκτρονιακή άπωση ιδιαίτερα καλά.

Μπορούμε να πούμε ότι

(2.12)

$$E_{\text{MP1}} = E_{\text{HF}}^{\text{total}} = E_{\text{MP0}} + E^{(1)}$$

όπου E_{MP0} είναι το σύνολο των μονοηλεκτρονιακών ενεργειών και των διαπυρηνικών απώσεων και $E^{(1)}$ είναι οι διορθώσεις J, K, και άρα ο δεύτερος όρος είναι ένα είδος διόρθωση διαταραχής στο σύνολο των μονοηλεκτρονιακών ενεργειών.

Η MP2 είναι το πρώτο επίπεδο Møller–Plesset που πηγαίνει πέρα από την HF, δηλαδή είναι το πρώτο «πραγματικό» Møller–Plesset επίπεδο. Έτσι η MP2 ενέργεια είναι η ενέργεια HF μαζί με έναν διορθωτικό όρο (μια προσαρμογή διαταραχής) που αντιπροσωπεύει μια ελάττωση στην ενέργεια η οποία προέρχεται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια αποφεύγουν το ένα το άλλο καλύτερα απ' ό,τι στην HF:

(2.13)

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}}^{\text{total}} + E^{(2)}$$

Ο όρος HF περιλαμβάνει διαπυρηνικές απώσεις, ενώ η διόρθωση διαταραχής $E^{(2)}$ είναι ένας καθαρά ηλεκτρονιακός όρος και για ένα κλειστό σύστημα δύο ηλεκτρονίων και δύο MO είναι ¹⁰⁸

(2.14)

$$E^{(2)} = \frac{\left[\int \int \psi_1(1)\psi_1(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_2(1)\psi_2(2) dv_1 dv_2 \right]^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

Το $E^{(2)}$ είναι ένα άθροισμα όρων, ο καθένας εκ των οποίων μοντελοποιεί την προώθηση ζευγών ηλεκτρονίων. Οι διπλές διεγέρσεις (*double excitations*) από κατειλημμένα σε κενά MO (εικονικά MO) απαιτείται από το θεώρημα Brillouin, το οποίο λέει ότι μια κυματοσυνάρτηση που βασίζεται στην HF ορίζουσα D συν μια ορίζουσα που αντιστοιχεί στην διέγερση ενός μόνο ηλεκτρονίου από την D, δεν μπορεί να βελτιώσει την ενέργεια.

Η E_{MP2} περιλαμβάνει την διαπυρηνική απώση, αφού την περιλαμβάνει ο όρος $E_{totalHF}$, και είναι η ενέργεια MP2 που εμφανίζεται στο τέλος των υπολογισμών. Η παραπάνω εξίσωση, που εφαρμόζεται σε ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων/ δύο εξισώσεων βάσης, δείχνει ότι η απόλυτη τιμή (η διόρθωση είναι αρνητική αφού το ε_1 είναι μικρότερο του ε_2 , το κατειλημμένο MO έχει χαμηλότερη ενέργεια απ' ό,τι το εικονικό) της διόρθωσης συσχετισμού αυξάνει, δηλαδή η ενέργεια μειώνεται, με το μέγεθος του ολοκληρώματος (το οποίο είναι θετικό). Αυτό το ολοκλήρωμα αντιπροσωπεύει την μείωση της ενέργειας που προέρχεται από την μετάβαση ενός ζεύγους ηλεκτρονίων του κατειλημμένου MO (ψ_1) στο εικονικό MO (ψ_2):

Το $\psi_1(1)$ αντιπροσωπεύει το ηλεκτρόνιο 1 στο ψ_1 και το $\psi_1(2)$ αντιπροσωπεύει το ηλεκτρόνιο 2 στην ψ_1 .

Το $\psi_2(1)$ αντιπροσωπεύει το ηλεκτρόνιο 1 στην ψ_2 και το $\psi_2(2)$ αντιπροσωπεύει το ηλεκτρόνιο 2 στην ψ_2 .

Το παρανομαστής, $1/r_{12}$, δείχνει την αλληλεπίδραση coulomb: η ενέργεια της απώσης coulomb μεταξύ ελαχίστων στοιχείων όγκου $\psi_1(1)\psi_1(2)dv_1$ και $\psi_2(1)\psi_2(2)dv_2$ που χωρίζονται από μια απόσταση r_{12} είναι $(\psi_1(1)\psi_1(2)dv_1)(\psi_2(1)\psi_2(2)dv_2)/r_{12}$, και το ολοκλήρωμα είναι απλά το άθροισμα πάνω από όλα αυτά τα στοιχεία. Η μείωση στην ενέργεια είναι αναμενόμενη φυσικά: επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να είμαι μερικώς στο μέχρι πρότινος κενό εικονικό MO αντί να τα περιορίσουμε αυστηρά στο μέχρι πρότινος κατειλημμένο MO, τους επιτρέπει να αποφεύγουν το ένα το άλλο πολύ καλύτερα από ότι στην HF, η οποία στηρίζεται σε μια ορίζουσα Slater που αποτελείται μόνο από κατειλημμένα MO.

Η ουσία της μεθόδου Møller–Plesset (MP2, MP3, κτλ) είναι ότι ο διορθωτικός όρος χειρίζεται τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό προωθώντας ηλεκτρόνια από κατειλημμένα σε κενά (εικονικά) MO, δίνοντας περισσότερο χώρο στα ηλεκτρόνια να κινηθούν και άρα διευκολύνοντας τα να αποφεύγουν το ένα το άλλο. Η μειωμένη διηλεκτρονιακή απώση οδηγεί σε χαμηλότερη ηλεκτρονιακή ενέργεια. Η συνεισφορά της αλληλεπίδρασης « ψ_1/ψ_2 » στο $E^{(2)}$ μειώνεται καθώς η διαφορά

κατειλημμένου/εικονικού MO ϵ_1 - ϵ_2 αυξάνεται αφού είναι στον παρανομαστή. Αυτό είναι διαισθητικά λογικό: όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ανάμεσα στα κατειλημμένα και τα υψηλότερης ενέργειας εικονικά MO, τόσο πιο δύσκολη θα είναι η προώθηση των ηλεκτρονίων από το ένα στο άλλο, και άρα τόσο λιγότερο θα μπορεί να συνεισφέρει αυτή η προώθηση στην ηλεκτρονιακή σταθεροποίηση. Έτσι στην εξίσωση για το $E^{(2)}$, ο αριθμητής αντιπροσωπεύει την προώθηση των ηλεκτρονίων και ο παρανομαστής αντιπροσωπεύει το πόσο δύσκολα επιτυγχάνεται αυτή.

Όπως είδαμε οι υπολογισμοί MP2 χρησιμοποιούν Hartree-Fock MO (τις μεταβλητές c και τις ενέργειες ϵ). Στην καλύτερη των περιπτώσεων η HF δίνει κατειλημμένα MO από ένα σετ βάσεων και μια ολική κυματοσυνάρτηση Ψ μιας ορίζουσας, αλλά δεν βελτιστοποιεί τα εικονικά τροχιακά (εξάλλου στην διαδικασία HF ξεκινάμε με μια ορίζουσα η οποία αποτελείται μόνο από κατειλημμένα MO). Για μια ικανοποιητική περιγραφή των εικονικών τροχιακών και για ένα ικανοποιητικό αριθμό τροχιακών ούτως ώστε να γίνει η προώθηση των ηλεκτρονίων, χρειάζεται σωστή επιλογή σετ βάσεων. Το πιο μικρό σετ βάσεων που γίνεται αποδεκτό για υπολογισμούς συσχετισμών είναι το 6-31G*, και είναι αυτό που είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο στους υπολογισμούς MP2. Το 6-311G** σετ βάσεων επίσης χρησιμοποιείται σε MP2 και MP4 υπολογισμούς. Προφανώς υπάρχει η δυνατότητα και στις δύο βάσεις να προστεθούν εξισώσεις διάχυσης, όπως είναι δυνατόν στην 6-31G* να προστεθούν και εξισώσεις πόλωσης H (6-31G**). Η πολυπλοκότητα των υπολογισμών MP2 αυξάνει γρήγορα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων και των τροχιακών, αφού περιλαμβάνονται ένα σύνολο όρων, ο καθένας εκ των οποίων αντιπροσωπεύει την προώθηση ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από ένα κατειλημμένο σε ένα εικονικό τροχιακό. Κατ' επέκταση ένας υπολογισμός MP2 στο CH₂ με βάση την 6-31G* περιλαμβάνει 8 ηλεκτρόνια και 19 MO (τέσσερα κατειλημμένα και 15 εικονικά MO).

2.4.2 Πέρα από την MP4

Στους υπολογισμούς MP2 καταστάσεις διπλής διέγερσης (ή αλλιώς διαμορφώσεις διπλής διέγερσης) αλληλεπιδρούν με την θεμελιώδη κατάσταση (το ολοκλήρωμα στην εξίσωση του $E^{(2)}$ περιλαμβάνει την ψ_1 με τα ηλεκτρόνια 1 και 2, και την ψ_2 με τα ηλεκτρόνια 1 και 2). Στους υπολογισμούς MP3 οι καταστάσεις διπλής διέγερσης αλληλεπιδρούν η μια με την άλλη (υπάρχουν ολοκληρώματα που περιλαμβάνουν δύο εικονικά τροχιακά). Στους υπολογισμούς MP4 περιλαμβάνονται καταστάσεις μονών, διπλών, τριπλών και τετραπλών διεγέρσεων. Έχουν αναπτυχθεί και εκφράσεις από MP5 και πάνω, αλλά οι MP2 και MP4 παραμένουν τα πιο δημοφιλή επίπεδα Møller–Plesset.

Οι υπολογισμοί MP2, καθότι είναι πολύ πιο αργοί από τους HF, μπορούν να επισπευτούν ορίζοντας MP2(fc), δηλαδή MP2 frozen-core, σε αντίθεση με την MP2(full). Ο όρος *frozen-core* σημαίνει ότι τα κεντρικά (όχι όσα είναι σθένους) ηλεκτρόνια είναι «παγωμένα», δηλαδή δεν προωθούνται σε εικονικά τροχιακά, σε αντίθεση με την πλήρη MP2 η οποία λαμβάνει υπόψιν όλα τα ηλεκτρόνια κατά τον υπολογισμό των συνεισφορών των διεγερμένων καταστάσεων στην ελάττωση της ενέργειας. Υπάρχουν αρκετές φορές που οι υπολογισμοί MP4 πραγματοποιούνται παραλείποντας τους τριπλά διεγερμένους όρους (MP4SDQ), παρόλα αυτά η πιο ακριβής (και ταυτόχρονα η πιο χρονοβόρα) χρήση είναι η MP4SDTQ (μονή, διπλή, τριπλή, τετραπλή).

Με χρήση μεθόδων συσχετισμού οι ιδιότητες που υπολογίζονται, όπως γεωμετρικές και σχετικές ενέργειες, τείνουν να είναι καλύτερες (να είναι πιο κοντά στην πραγματική τιμή). Η μέθοδος HF τείνει να υπερεκτιμά τα όρια, κάνοντας ασταθή μόρια να δείχνουν πιο σταθερά απ' ό,τι είναι. Ακριβείς μέθοδοι MP2 που επιταχύνουν την διαδικασία με πολύ μικρές απώλειες στην ακρίβεια είναι οι: LMP2, δηλαδή η *localized* MP2 και η RIMP2, γνωστή και ως *resolution of identity* MP2. Η LMP2 ξεκινά με μια ορίζουσα Slater η οποία έχει αλλαχθεί ούτως ώστε τα MO να είναι τοπικά, ούτως ώστε να ανταποκρίνονται στις κοινές αντιλήψεις των δεσμών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων, και επιτρέπει διεγέρσεις μονάχα σε εικονικά τροχιακά που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους. Η RI-MP2 προσεγγίζει τα ολοκληρώματα τεσσάρων κέντρων με άλλα τριών κέντρων.

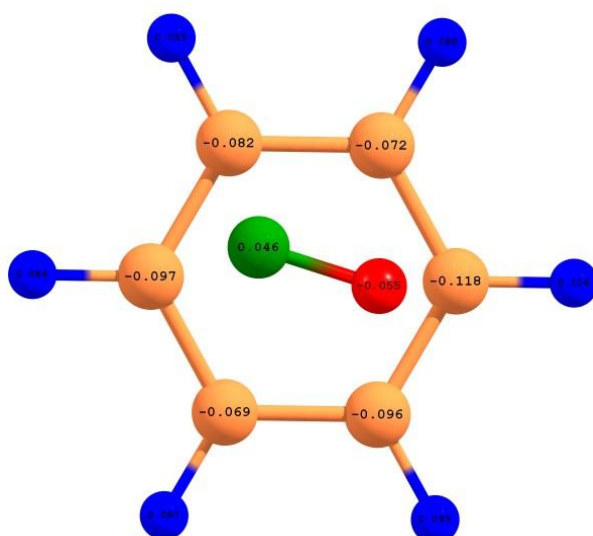
3.1 Αλληλεπιδράσεις NO_x , SO_x και άλλων Βιομηχανικών Αερίων με Υποκατεστημένα Μεταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά

3.1.1 Υπολογιστικές Μέθοδοι

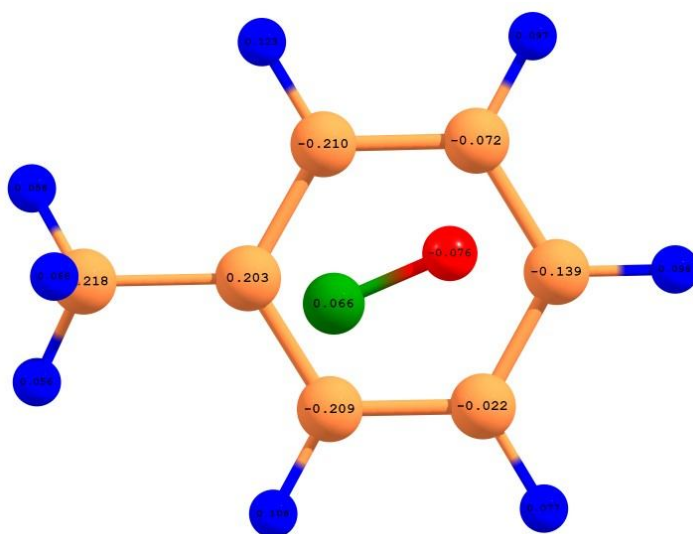
Το υπολογιστικό κομμάτι της εργασίας αποτελείται από βελτιστοποιήσεις γεωμετριών, υπολογισμούς ενεργειών αλληλεπίδρασης και αναλύσεις των ατομικών φορτίων. Σε όλες τις βελτιστοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ένας αριθμός από διαφορετικές αρχικές γεωμετρίες καθότι σε πολλές περιπτώσεις συμβαίνει τα αλληλεπιδρώντα μόρια να έχουν διάφορα τοπικά ελάχιστα. Στις βελτιστοποιήσεις και τους υπολογισμούς ενεργειών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι MP2 και MP4. Η επιλογή των συγκεκριμένων post-Hartree-Fock Møller-Plesset μεθόδων διαταραχών βασίστηκε στην ικανότητά τους να περιλαμβάνουν συστηματικά αλληλεπιδράσεις διασποράς (*dispersion*) χωρίς ιδιαίτερα υψηλό υπολογιστικό κόστος. Εξάλλου είναι γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις διασποράς σχεδόν επικρατούν σε όλες τις περιπτώσεις εμφάνισης ασθενούς φυσιορόφησης. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης υπολογισμοί DFT, που λόγω της ανικανότητάς τους να περιγράψουν συστηματικά τις αλληλεπιδράσεις διασποράς, τα αποτελέσματά τους θεωρήθηκαν αναξιόπιστα και συνεπώς δεν θα παρουσιαστούν. Μάλιστα, οι τιμές ενεργειών και οι βέλτιστες δομές που προέκυψαν από τους DFT υπολογισμούς διέφεραν κατά πολύ από τα αποτελέσματα των υπολογισμών Møller-Plesset. Ως σετ βάσεων επιλέχθηκαν τα 6-31G**, 6-31++G** και 6-311++G**, ούτως ώστε να γίνει διερεύνηση των αποτελεσμάτων της προσθήκης εξισώσεων διάχυσης και διαχωρισμού του σθένους στις υπολογισθείσες ενέργειες αλληλεπίδρασης, και άρα να προσεγγισθεί το όριο του σετ βάσεων (*basis set limit*). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν ως η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του αλληλεπιδρώντος διμερούς και του αθροίσματος ενεργειών των ξεχωριστών μονομερών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται δεν πραγματοποιήθηκαν διορθώσεις για *basis-set superposition error* (BSSE)¹¹⁰ λόγω των δυσεπίλυτων δυσκολιών που προκύπτουν κατά τους counterpoise correction υπολογισμούς όταν τα μόρια υπό μελέτη είναι ρίζες (όπως συμβαίνει στην περίπτωση των NO και NO_2). Αντ' αυτού, η προσέγγιση του ορίου σετ βάσεων που πραγματοποιείται με χρήση μεγάλων σετ βάσεων μειώνει δραστικά το BSSE στο ελάχιστο. Τέλος να αναφερθεί ότι οι υπολογισμοί των ατομικών φορτίων πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο Chelpg στις MP2-βελτιστοποιημένες δομές. Στην μέθοδο αυτή τα φορτία υπολογίζονται ούτως ώστε να προσομοιώνουν το ηλεκτροστατικό δυναμικό του χημικού συστήματος.¹¹¹ Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται με επιτυχία στην περιγραφή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

3.1.2 Αλληλεπιδράσεις NO και NO₂ με Βενζόλιο, Τολουόλιο, Φαινόλη και Ανιλίνη

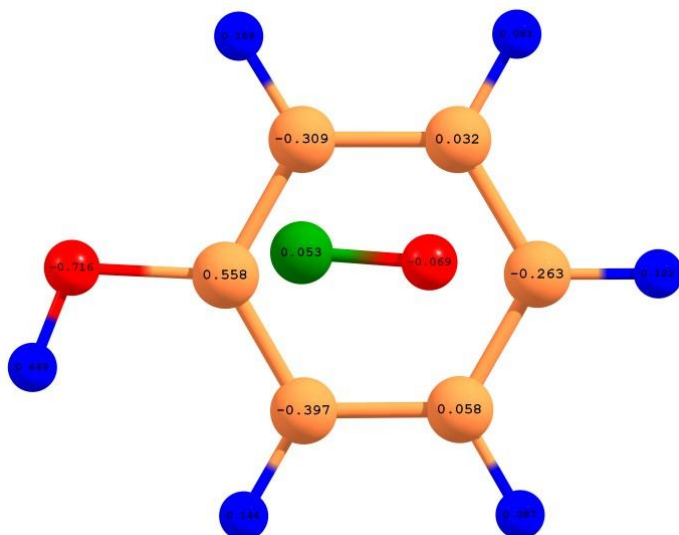
Στο πρώτο τμήμα της εν λόγω εργασίας πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της αλληλεπίδρασης των μορίων NO και NO₂ με τα αρωματικά μόρια Βενζόλιο (C₆H₆), Τολουόλιο (C₆H₅-CH₃), Φαινόλη (C₆H₅-OH) και Ανιλίνη (C₆H5-NH₂). Αυτά τα μόρια λειτούργησαν σαν απλοποιημένο μοντέλο των γεφυρών (linkers) των MOF με σκοπό να εξεταστεί το πώς η παρουσία των μεθυλ-, υδροξυλ- και αμινο-υποκαταστατών επηρεάζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του αρωματικού δακτυλίου με τα αέρια NO_x. Οι σχετικές μελέτες για την αποθήκευση NO_x είτε επικεντρώθηκαν σε άλλα αποθηκευτικά υλικά,¹¹² είτε για την περίπτωση των MOF επικεντρώθηκαν στην αλληλεπίδραση των αερίων με τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα.¹¹³ Πέραν τούτου, οι οργανικές γέφυρες των MOF παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως επειδή έχουν την ικανότητα να υποστούν ιδιαίτερη τροποποίηση.¹¹⁴



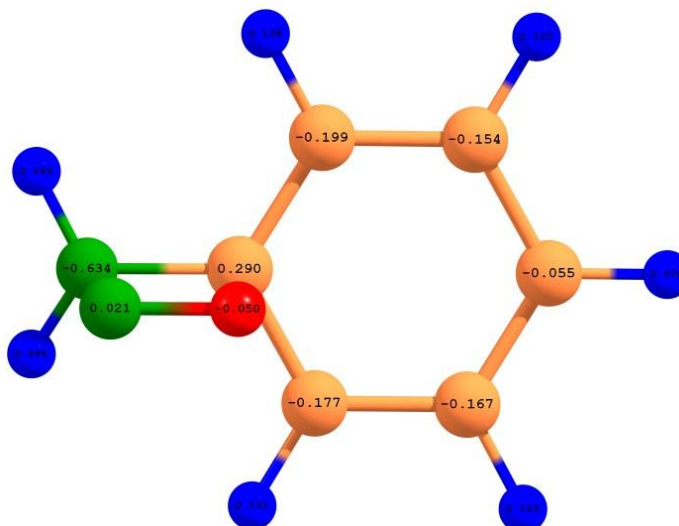
(α) Βενζόλιο + NO



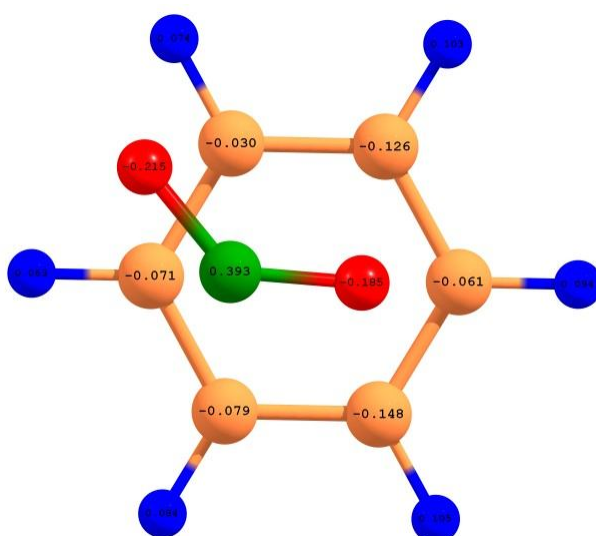
(β) Τολουόλιο + NO



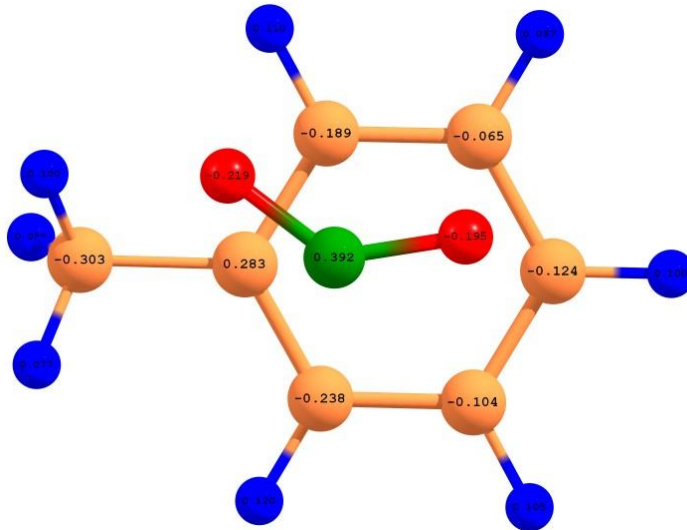
(γ) Φαινόλη+ NO



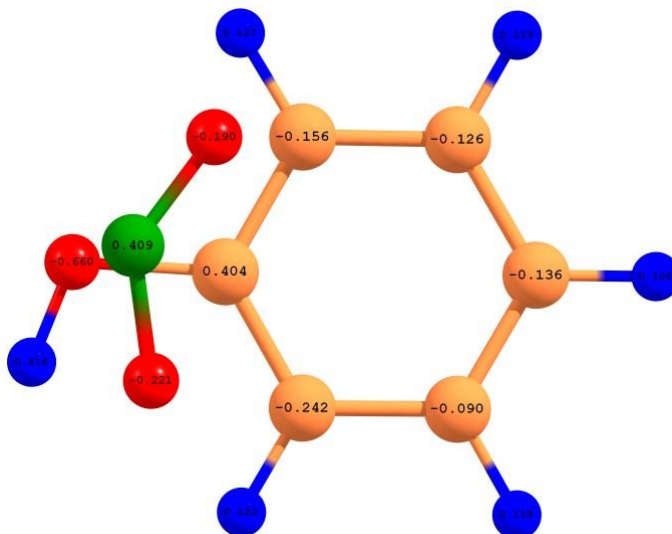
(δ) Ανιλίνη + NO



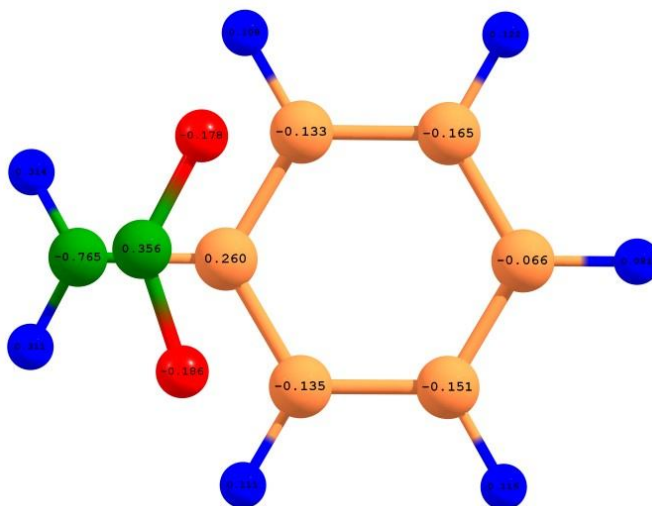
(ε) Βενζόλιο + NO₂



(στ) Τολουόλιο + NO₂



(ζ) Φαινόλη + NO₂



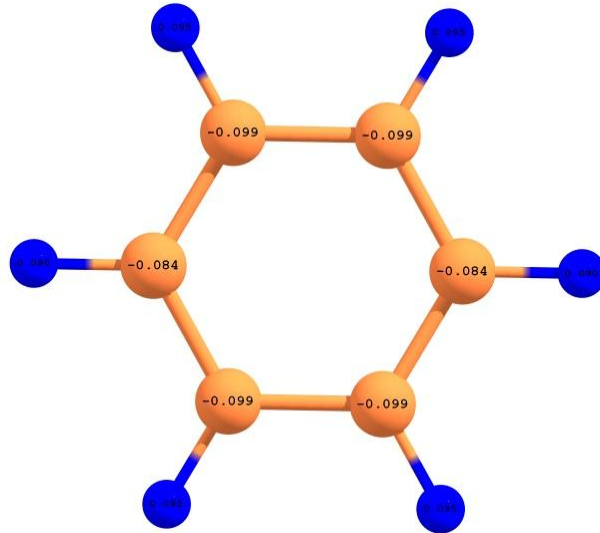
(η) Ανιλίνη + NO₂

Εικόνα 7. Οι βελτιστοποιημένες δομές MP2/6-31++G** των αλληλεπιδράσεων NO_x και Βενζολίου, Τολουόλιου, Φαινόλης και Ανιλίνης. Στην εικόνα φαίνονται τα ατομικά φορτία τα οποία έχουν υπολογισθεί με την μέθοδο *Chelpg*.

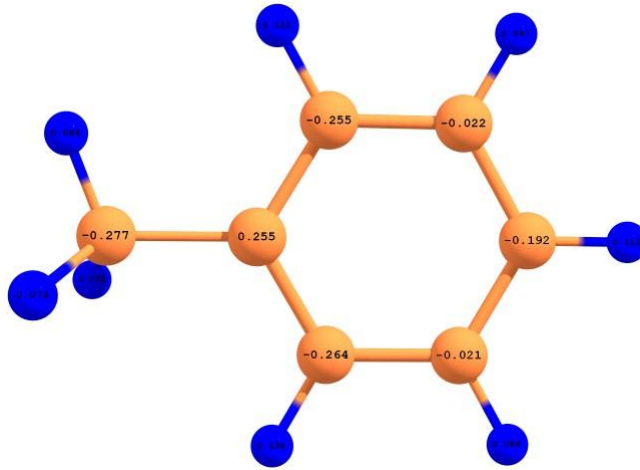
Η Εικόνα 7 δείχνει τις MP2-βελτιστοποιημένες δομές των αλληλεπιδρώντων μορίων με τα NO και NO₂ καθώς και τα φορτία από τους υπολογισμούς *Chelpg*. Για

μια ποιοτική εξήγηση των παραπάνω δομών είναι απαραίτητη η σύγκρισή με τα υπολογισθέντα φορτία της Εικόνας **8** για τα αντίστοιχα μόρια Βενζόλιο, Τολουόλιο, Φαινόλη, Ανιλίνη, NO και NO₂. Η αλληλεπίδραση του NO με το Βενζόλιο είναι τυπική για αλληλεπιδράσεις διασποράς. Το μόριο NO βρίσκεται σε απόσταση ~ 3 Å από το επίπεδο του δακτυλίου. Όταν συγκριθούν τα φορτία του NO στο αλληλεπιδρόν ζεύγος (Εικόνα **7α**) με τα φορτία του μη-αλληλεπιδρόντος NO (Εικόνα **8ε**), γίνεται προφανής η ύπαρξη μιας περαιτέρω πολωσιμότητας της ηλεκτρονιακής κατανομής του NO προς την πλευρά του O, όπως επίσης και μια μικρού μεγέθους μεταφορά φορτίου από τον δακτύλιο στο άτομο O. Οι αλληλεπιδράσεις του NO με τα Τολουόλιο και Φαινόλη έχουν παρόμοια φύση με αυτή του Βενζολίου, γεγονός που φαίνεται από τις παρόμοιες δομές 7(α-γ), ενώ κυριαρχούνται από δυνάμεις διασποράς. Παρόλα αυτά, το μόριο NO υφίσταται περαιτέρω πόλωση το οποίο πιθανώς να οφείλεται στην ηλεκτροδοτική επίδραση του υποκαταστάτη του δακτυλίου.¹¹⁵ Η προσρόφηση του NO στο μόριο της Ανιλίνης έχει ως αποτέλεσμα μια διαφορετική δομή (Εικόνα **7γ**). Η γεωμετρία που υιοθετείται οφείλεται στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου μεταξύ του πολικού μορίου NO (Εικόνα **8ε**) και του πολωμένου δεσμού C-N της Ανιλίνης (Εικόνα **8δ**). Η δομή **7δ** δείχνει ότι το μόριο NO τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε το διάνυσμα διπολικής ροπής να είναι παράλληλο προς τον δεσμό C-N, με αντίστροφη κατεύθυνση πολικότητας, γεγονός που οδηγεί σε ηλεκτροστατική έλξη διπόλου-διπόλου. Παρά το ότι τόσο το Τολουόλιο όσο και η Φαινόλη έχουν πολικό δεσμό με τον άνθρακα (Εικόνες **8β** και **8γ**), η μικρότερου μεγέθους αλληλεπίδραση διασποράς και η άπωση ανταλλαγής (*exchange repulsion*) (με την προεξέχουσα ομάδα -CH₃) δεν προτιμούν μια παρόμοια γεωμετρία στην περίπτωση της προσρόφησης NO.

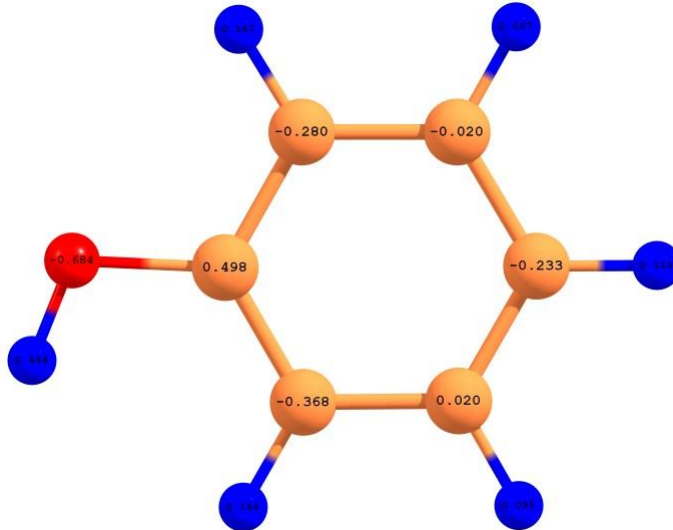
Η αλληλεπίδραση του NO₂ με τα αρωματικά μόρια διαφέρει σε κάποια σημεία. Η αλληλεπίδραση με το Βενζόλιο και το Τολουόλιο οδηγεί σε παρόμοιες δομές (Εικόνες **7ε** και **7στ**). Για την μεγιστοποίηση της αλληλεπίδρασης με τον δακτύλιο, λαμβάνει χώρα πόλωση στο μόριο NO₂ έτσι ώστε το ένα εκ των δύο ατόμων O να φέρει ένα επιπρόσθετο αρνητικό φορτίο. Συγκεκριμένα στην εικόνα **7στ** φαίνεται ότι αυτή η αρνητική άκρη O έχει κατεύθυνση προς ένα εκ των ατόμων H της μεθυλικής ομάδας η οποία βρίσκεται 2.89 Å μακριά. Το συγκεκριμένο άτομο H αποκτά περισσότερο επαγόμενο θετικό φορτίο σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα H. Συνεπώς, ένα ηλεκτροστατικό συστατικό στην αλληλεπίδραση αυξάνει την δέσμευση. Για την Φαινόλη και την Ανιλίνη (Εικόνες **7ζ** και **7η**) η θέση του μορίου καθορίζεται από την αλληλεπίδραση τύπου διπόλου-διπόλου με τους δεσμούς C-O και C-N. Καθώς το NO₂ είναι πιο ισχυρό δίπολο απ' ό,τι το NO (Εικόνες **8ε** και **8στ**), το NO₂ υιοθετεί αυτή την δομή όταν αλληλεπιδρά είτε με την Φαινόλη είτε με την Ανιλίνη, ενώ το NO υιοθετεί αυτή την δομή μόνο στην περίπτωση της Ανιλίνης (Εικόνα **7δ**).



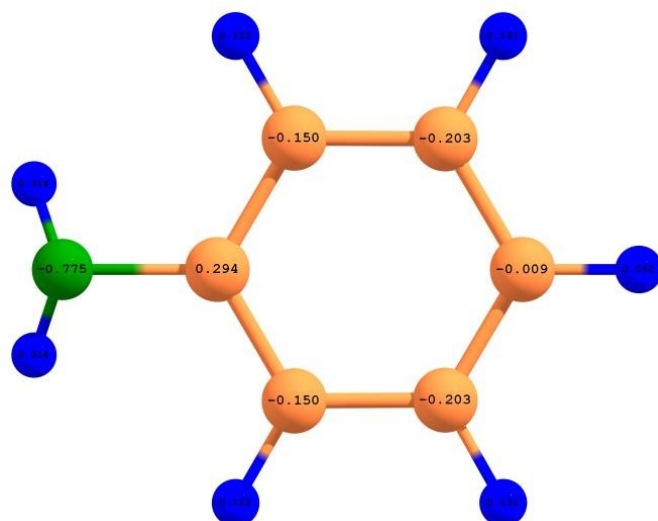
(α) Βενζόλιο



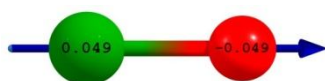
(β) Τολουόλιο



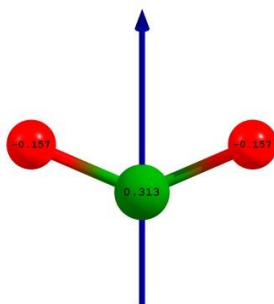
(γ) Φαινόλη



(δ) Ανιλίνη



(ε) NO



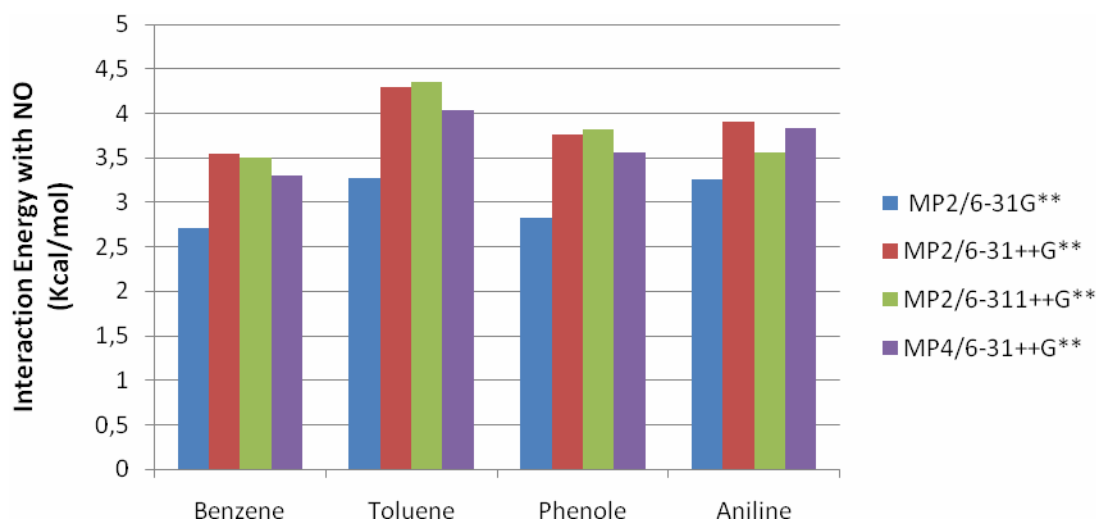
(στ) NO₂

Εικόνα 8. Οι βελτιστοποιημένες δομές MP2/6-31++G** των μορίων Βενζολίου, Τολουολίου, Φαινόλης, Ανιλίνης, NO και NO₂. Στην εικόνα φαίνονται τα ατομικά φορτία τα οποία έχουν υπολογισθεί με την μέθοδο *Chelpg*.

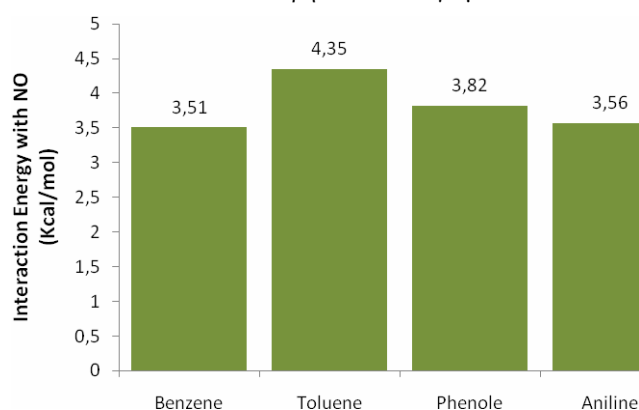
Οι υπολογισθείσες ενέργειες αλληλεπίδρασης των αρωματικών μορίων με το NO φαίνονται στην εικόνα 9. Σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από 4 διαφορετικούς υπολογισμούς, οι οποίοι πραγματοποιήθηκαν με θεωρητικούς υπολογισμούς επιπέδου MP2/6-31G**, MP2/6-31++G**, MP2/6-311++G** και MP4/6-31++G**. Να αναφερθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις συμπεριλήφθηκαν εξισώσεις πολωσιμότητας αφού η παρουσία τους είναι σχεδόν πάντα απαραίτητη για ποιοτικά αποτελέσματα, ενώ εκ των αποτελεσμάτων φάνηκε αναγκαία η συμπερίληψη εξισώσεων διάχυσης ούτως ώστε να επιτευχθεί το όριο του σετ βάσεων. Από την άλλη, τα αποτελέσματα περαιτέρω διαχωρισμού του σθένους (σύγκριση 2^{ης} και 3^{ης} στήλης) και της αύξησης της μεθόδου διαταραχής Møller-Plesset στον τέταρτο βαθμό (σύγκριση 2^{ης} και 4^{ης} στήλης) είναι πολύ μικρά. Βάσει των όσων ειπώθηκαν παραπάνω, τα αποτελέσματα MP2/6-311++G** μπορούν να θεωρηθούν επαρκώς ακριβή σε σχέση τόσο με την ποιότητα του σετ βάσεων όσο και με την ποιότητα της διόρθωσης του ηλεκτρονιακού συσχετισμού. Τα αποτελέσματα MP2/6-31++G** είναι επαρκώς ακριβή για τις τάσεις που εξετάζονται σε αυτή την μελέτη και βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της MP2/6-311++G**. Τέλος τα αποτελέσματα είναι MP2/6-31G** είναι ανεπαρκή ποσοτικά.

Τα αποτελέσματα MP2/6-311++G** παρατίθενται ξεχωριστά στην εικόνα 10 ούτως ώστε να τονιστεί η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών υποκαταστατών. Φαίνεται ότι οι υποκαταστάτες έχουν μικρή επίδραση στην αύξηση του μεγέθους αλληλεπίδρασης με το NO. Το μεγαλύτερο αποτέλεσμα προξενείται από την

μεθυλική ομάδα του Τολουολίου, η οποία αυξάνει την δέσμευση του NO κατά 0.84 Kcal/mol. Αυτή η αύξηση είναι σε συμφωνία με την επιπρόσθετη πολωσιμότητα του μορίου NO (Εικόνα 7β) που προέρχεται από την μεθυλική ομάδα. Οι υπόλοιποι υποκαταστάτες έχουν πολύ μικρή επίδραση.

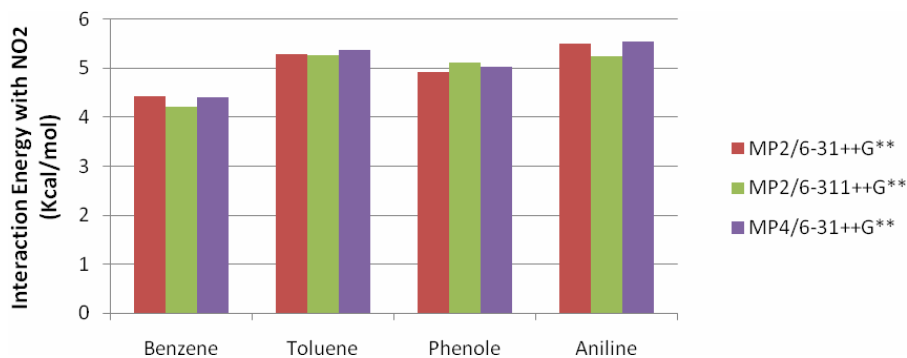


Εικόνα 9. Ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ NO και Βενζολίου, Τολουολίου, Φαινόλης και Ανιλίνης για διάφορα επίπεδα θεωρητικών υπολογισμών.

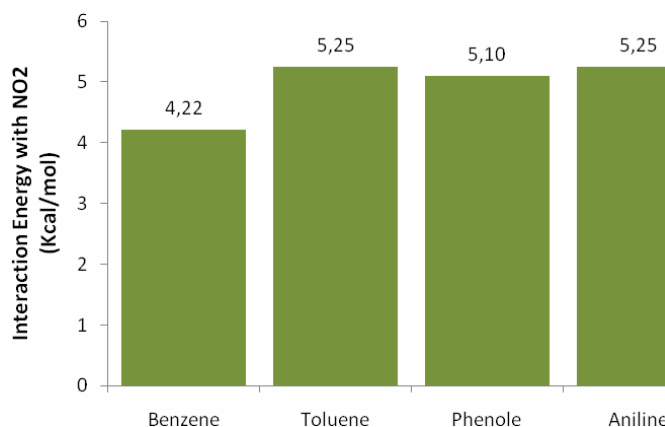


Εικόνα 10. Ενέργειες αλληλεπίδρασης MP2/6-311++G** μεταξύ NO και Βενζολίου, Τολουολίου, Φαινόλης και Ανιλίνης αντίστοιχα.

Οι υπολογισθείσες ενέργειες αλληλεπίδρασης των αρωματικών μορίων με το NO₂ φαίνονται στην εικόνα 11. Βάσει των όσων ειπώθηκαν παραπάνω το σετ βάσεων 6-31G** είναι ανεπαρκές και γι' αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε. Σε αυτή την περίπτωση η συμφωνία μεταξύ των τριών μεθόδων είναι ακόμα καλύτερη απ' ό,τι στην περίπτωση του NO, το οποίο αποδεικνύει ότι οι υπολογισμοί είναι επαρκώς ακριβείς. Στην εικόνα 12 φαίνονται υπολογισθείσες ενέργειες αλληλεπίδρασης του NO₂ με τα 4 αρωματικά μόρια βάσει των αποτελεσμάτων των υπολογισμών MP2/6-311++G**. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ενσωμάτωση οποιουδήποτε εκ των υποκαταστατών -CH₃, -OH και -NH₂ στην δομή, αυξάνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του μορίου με το NO₂ κατά 1Kcal/mol σε σχέση με τον βενζολικό δακτύλιο, το οποίο αποτελεί μια αύξηση της τάξεως του 25% στην ισχύ της αλληλεπίδρασης. Αυτή η αύξηση οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που φαίνονται στις εικόνες 7στ, 7ζ και 7η.



Εικόνα 11. Ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ NO₂ και Βενζολίου, Τολουολίου, Φαινόλης και Ανιλίνης για θεωρητικούς υπολογισμούς διαφόρων επιπέδων.



Εικόνα 12. Ενέργειες αλληλεπίδρασης MP2/6-311++G** μεταξύ NO₂ και Βενζολίου, Τολουολίου, Φαινόλης και Ανιλίνης.

Από πρακτική σκοπιά, παρότι η αύξηση των ενεργειών αλληλεπίδρασης με τα αέρια NO_x, η οποία προέρχεται από υποκατάσταση του αρωματικού δακτύλιου είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερη ή ίση με 1Kcal/mol. Τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμα στις εξής περιπτώσεις:

- Συγκεκριμένα για το NO₂ η ενσωμάτωση στην δομή ενός εκ των υποκαταστατών -CH₃, -OH ή -NH₂ αυξάνει την ισχύ της αλληλεπίδρασης κατά 25% σε σχέση με τον μη-υποκατεστημένο δακτύλιο. Συνεπώς, η εισαγωγή αυτών των λειτουργικών ομάδων θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη σε εφαρμογές προσροφητικής αποθήκευσης NO₂ στα MOF. Περαιτέρω ενσωμάτωση υποκαταστατών στον ίδιο αρωματικό δακτύλιο θα αύξανε την αλληλεπίδραση.¹¹⁶
- Οι λειτουργικές ομάδες -NH₂ και -OH έχουν πολύ μεγαλύτερη επίδραση στην προσρόφηση του NO₂ παρά στην προσρόφηση του NO. Οι εικόνες 10 και 12 δείχνουν ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης Βενζολίου-NO είναι 3.5 Kcal/mol ενώ η αντίστοιχη ενέργεια για το ζεύγος Βενζόλιο-NO₂ είναι 4.2 Kcal/mol. Η ενεργειακή διαφορά (0.7 Kcal/mol) δεν επιτρέπει τον επιλεκτικό διαχωρισμό μιγμάτων NO/NO₂. Όταν γίνεται χρήση Ανιλίνης, η ενέργεια αλληλεπίδρασης Ανιλίνης-NO είναι στα 3.6 Kcal/mol, ενώ η αντίστοιχη για το NO₂ είναι στα 5.3 Kcal/mol. Η διαφορά στις ενέργειες αλληλεπίδρασης αγγίζει τα 1.7 Kcal/mol και άρα θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη στον

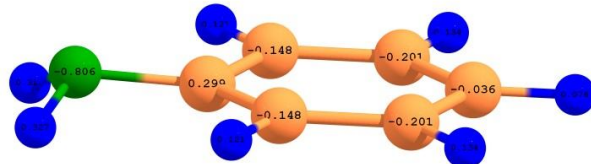
αποτελεσματικό διαχωρισμό μειγμάτων NO/NO₂, μέσω επιλεκτικής προσρόφησης σε μια δομή MOF η οποία θα περιέχει ομάδες -NH₂.

3.1.3 Αλληλεπιδράσεις H₂, CH₄, N₂, CO₂, NO, NO₂, SO₂ και SO₃ με την Ανιλίνη

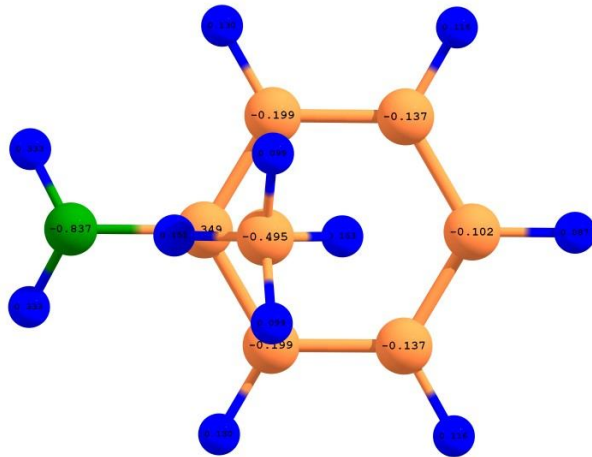
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης της αλληλεπίδρασης των NO και NO₂ με τον μονοϋποκατεστημένο βενζολικό δακτύλιο υποδηλώνουν ότι η ύπαρξη υποκαταστάτη αυξάνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα πολικά μόρια. Αυτό το αποτέλεσμα μας ώθησε στην συστηματική διερεύνηση της αλληλεπίδρασης ενός αμινο-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου (Ανιλίνη) με ένα πλήθος αερίων, τόσο πολικών όσο και μη πολικών, τα οποία παρουσιάζουν ερευνητικό ενδιαφέρον.¹¹⁷ Η Ανιλίνη λειτούργησε σαν μοντέλο για τις NH₂-υποκατεστημένες γέφυρες (linkers) των MOF.¹¹⁸ Η επιλογή της αμινομάδας ως υποκαταστάτη, δικαιολογείται τόσο από το ότι επιδρά αυξάνοντας την αλληλεπίδραση με το αέριο NO₂, όσο και από την ύπαρξη πειραματικών στρατηγικών για την πραγματοποίηση υποκατάστασης στα MOF με NH₂.¹¹⁹

Η μελέτη αυτή είχε ως απώτερο στόχο τις εφαρμογές διαχωρισμού αερίων.¹²⁰ Συγκεκριμένα, ο σκοπός ήταν ο υπολογισμός των σχετικών ενεργειών αλληλεπίδρασης της ανιλίνης με μια ποικιλία αερίων. Μεγάλες διαφορές στις ενέργειες αλληλεπίδρασης θα σήμαινε την πιθανότητα διαχωρισμού μέσω προσρόφησης εντός του πλαισίου των NH₂-υποκατεστημένων MOF. Η σειρά των μορίων περιλαμβάνει πολλά αέρια τα οποία εμφανίζονται σε διάφορες κοινές μεθόδους διαχωρισμού στην βιομηχανία και βάσει αυτού έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον και της επιστημονικής κοινότητας που ασχολείται τόσο με τα MOF¹²¹ όσο και με άλλα υλικά¹²²

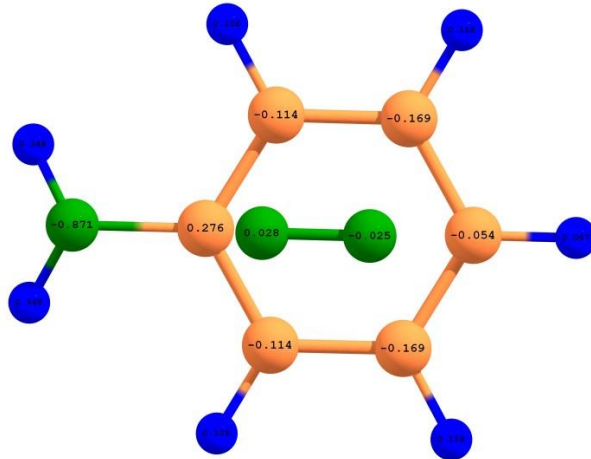
Η εύρεση των γεωμετριών και η ανάλυση των φορτίων πραγματοποιήθηκαν με θεωρητικές μεθόδους επιπέδου MP2 / 6-31++G**, το οποίο θεωρήθηκε ότι είναι επαρκώς ακριβείς βάσει των αποτελεσμάτων της προηγούμενης ενότητας.



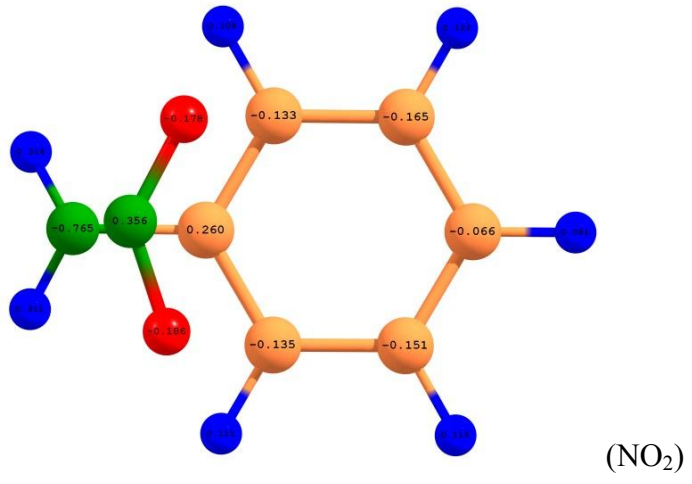
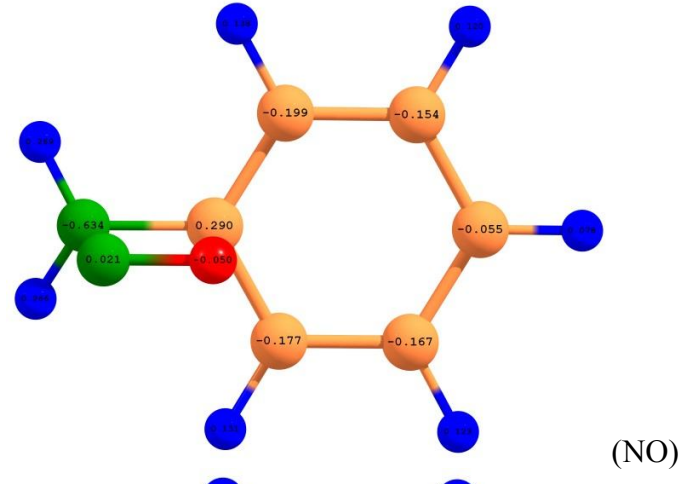
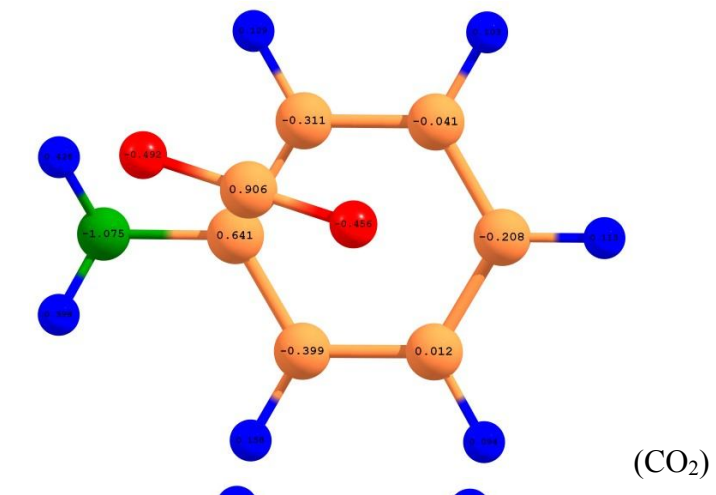
(H₂)

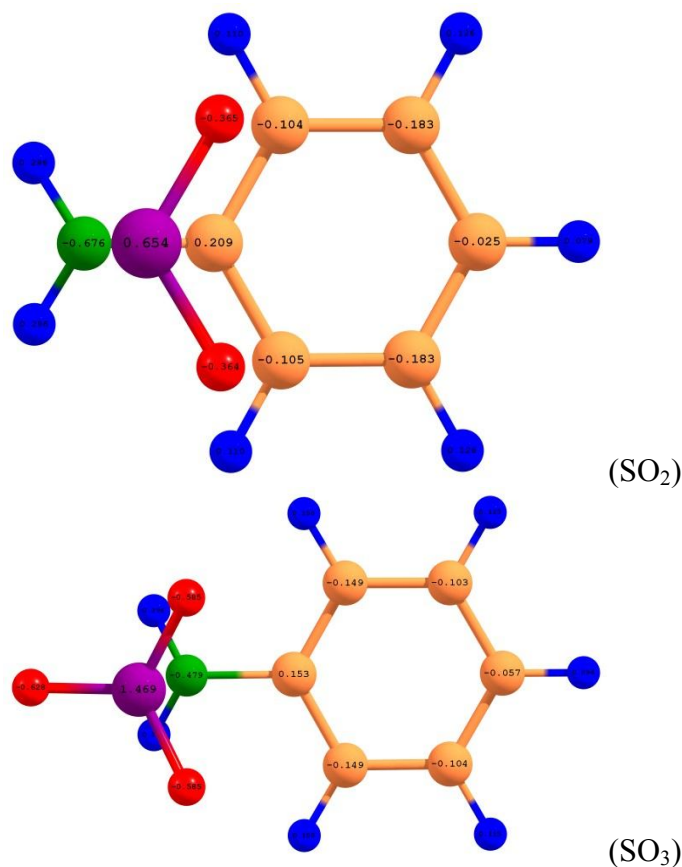


(CH₄)



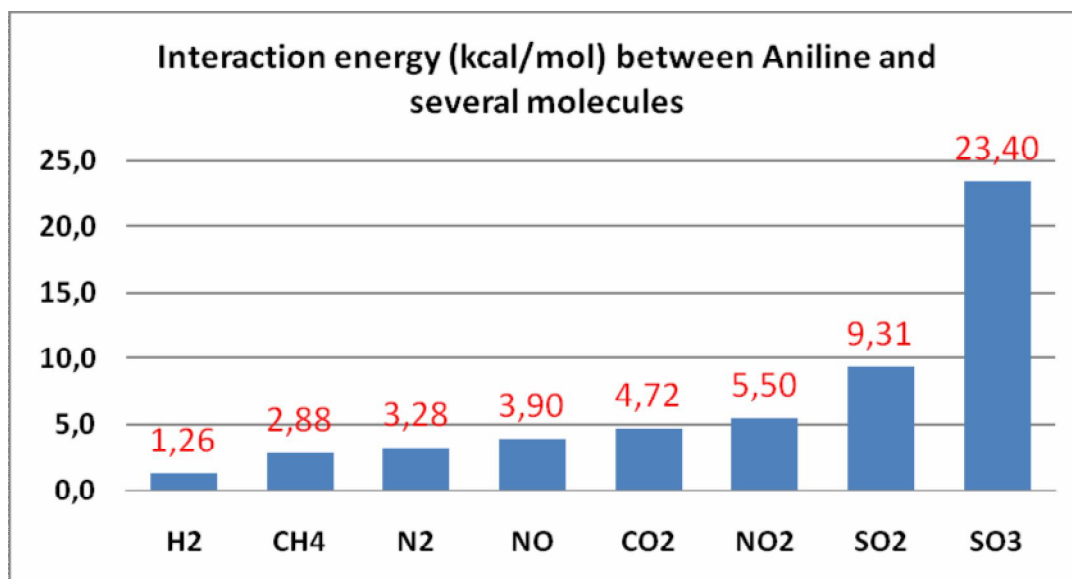
(N₂)





Εικόνα 13. Οι βελτιστοποιημένες δομές MP2/6-31++G** διαφόρων αερίων (H_2 , CH_4 , N_2 , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3) ενώ αλληλεπιδρούν με την Ανιλίνη. Στην εικόνα φαίνονται τα ατομικά φορτία τα οποία έχουν υπολογισθεί με την μέθοδο *Chelpg*.

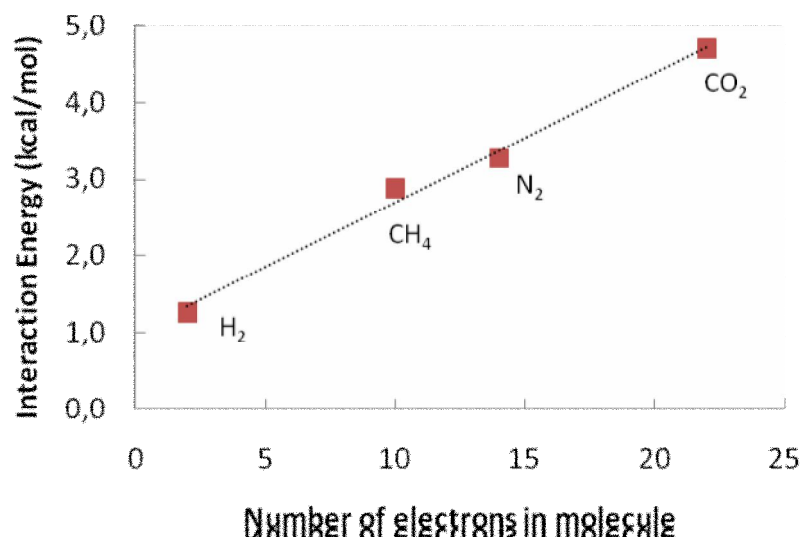
Η εικόνα **13** παρουσιάζει τις δομές ελαχίστων ενεργειών των H_2 , CH_4 , N_2 , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 και SO_3 ενώ αλληλεπιδρούν με την Ανιλίνη. Στην εικόνα επίσης φαίνονται τα ατομικά φορτία όπως προκύπτουν από την μέθοδο *Chelpg* στις MP2- βελτιστοποιημένες δομές. Η θέση προτίμησης των H_2 , CH_4 , N_2 είναι πάνω από τον δακτύλιο, προς το μέρος του υποκατεστημένου τμήματός του. Το CO_2 προτιμά την θέση πάνω από τον δεσμό C-C ούτως ώστε ένα άτομο O να αλληλεπιδρά με ένα άτομο H της αμινομάδας. Τα NO , NO_2 και SO_2 έχουν κατεύθυνση με τα διπολικά τους διανύσματα παράλληλα στον δεσμό C-N της Ανιλίνης. Το SO_3 είναι έτσι διευθετημένο ούτως ώστε να σχηματίζεται ένα ασθενής δεσμός S-N. Οι ποιοτικές πτυχές αυτών των αλληλεπιδράσεων θα συζητηθούν παρακάτω. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ της Ανιλίνης και των διαφόρων μορίων φαίνονται στην εικόνα **14** με την μορφή ραβδογράμματος.



Εικόνα 14. Το ραβδόγραμμα απεικονίζει τις ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ της Ανιλίνης και των H₂, CH₄, N₂, CO₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃ που υπολογίστηκαν με θεωρητικούς υπολογισμούς επιπέδου MP2 / 6-31++G**.

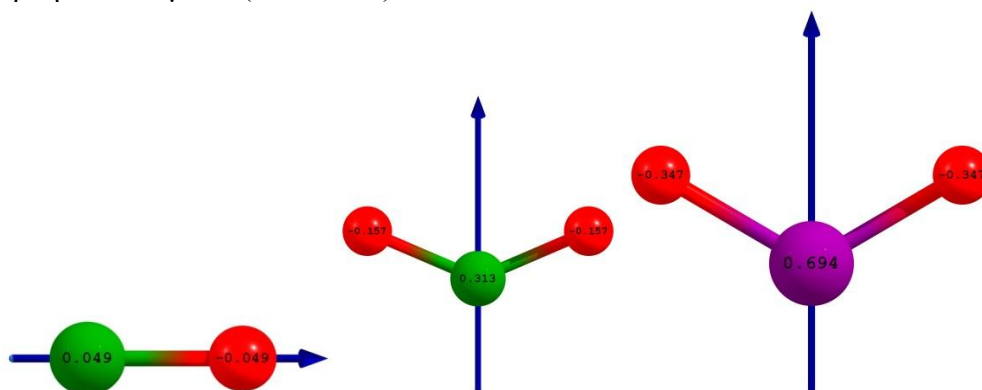
Οι ιδιότητες των δομών ελάχιστης ενέργειας και οι σχετικές εντάσεις των αλληλεπιδράσεων εύκολα εξηγούνται ποιοτικά. Τα H₂, CH₄, N₂ και CO₂ δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή, συνεπώς είναι αναμενόμενο ότι η συνεισφορά της ενέργειας διασποράς στην αλληλεπίδραση αυτών των μορίων με την Ανιλίνη θα είναι σημαντική και πολύ πιθανόν να αποτελεί και τον αποφασιστικό παράγοντα. Μάλιστα, για τις περιπτώσεις των H₂, CH₄ και N₂ η ανάλυση φορτίων δεν έδειξε αξιοσημείωτη πόλωση, ενώ η θέση των μορίων είναι η αναμενόμενη βάσει της μεγιστοποίησης των αλληλεπιδράσεων διασποράς με τον αρωματικό δακτύλιο της Ανιλίνης. Στην περίπτωση του πιο πολικού μορίου, του CO₂, υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά η οποία προέρχεται από την επαγόμενη πόλωση κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ του ατόμου H της αμινομάδας (NH₂) και ενός O του μορίου CO₂. Η ανάλυση φορτίων υποδηλώνει ότι επάγεται θετικό φορτίο στο άτομο H και αρνητικό φορτίο στο ένα άκρο του μορίου CO₂.

Για αυτές τις αλληλεπιδράσεις όπου η συνεισφορά διασποράς υπερτερεί, είναι γνωστό ότι η ένταση τους αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής μάζας των αλληλεπιδρόντων μορίων. Τα μεγάλα άτομα και μόρια έχουν την τάση να έχουν μεγαλύτερη πολωσιμότητα ώστε να είναι πιο εύκολη η επαγωγή διπολικής ροπής, ενώ ο μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων αυξάνει την αλληλεπίδραση διασποράς μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών. Μια ένδειξη του σχετικού εύρους των δυνάμεων διασποράς αποτελεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Στην εικόνα **15** φαίνεται ο υπολογισμός MP2/6-31++G** σε μορφή σχεδιαγράμματος της ενέργειας αλληλεπίδρασης των μη-πολωμένων μορίων με την Ανιλίνη, προς τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων των μορίων. Το αποτέλεσμα δείχνει ένα σχεδόν γραμμικό συσχετισμό ο οποίος αποδεικνύει το αναμενόμενο αποτέλεσμα που έχει το μοριακό μέγεθος στην ενέργεια αλληλεπίδρασης των μορίων με την ανιλίνη.

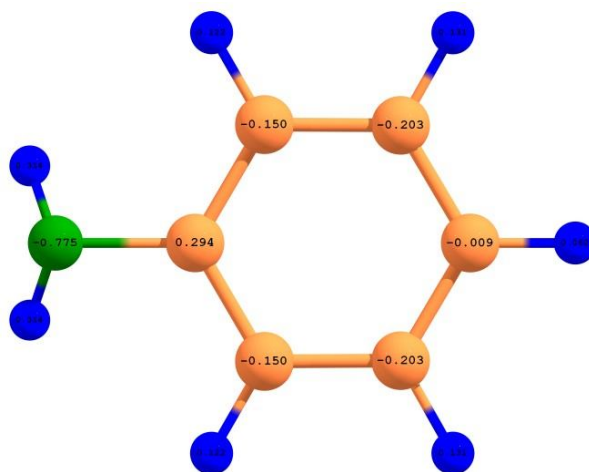


Εικόνα 15. Υπολογισμός MP2 της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ της ανιλίνης και των H₂, CH₄, N₂ και CO₂, προς τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων στα μόρια αυτά.

Η δομή ελαχίστης ενέργειας και η ένταση της αλληλεπίδρασης των πολικών μορίων NO, NO₂ και SO₂ παρουσιάζουν αρκετές διαφορές από τα μη-πολικά μόρια. Η εικόνα 16 δείχνει τα υπολογισθέντα φορτία και τις κατευθύνσεις των διανυσμάτων των διπολικών ροπών αυτών των μορίων. Και για τα τρία πολικά μόρια, NO, NO₂ και SO₂, η προτιμητέα διεύθυνση η οποία μεγιστοποιεί την έλξη μεταξύ των αντιδρώντων μορίων, είναι με το διάνυσμα της διπολικής ροπής παράλληλο στον δεσμό C-N της Ανιλίνης (Εικόνα 13). Αυτός ο τρόπος αλληλεπίδρασης είναι αναμενόμενος. Η ανάλυση των φορτίων δείχνει ότι ο δεσμός C-N είναι πολωμένος με το θετικό φορτίο στο άτομο C και το αρνητικό φορτίο να βρίσκεται στο ηλεκτραρνητικό άτομο N (Εικόνα 17).

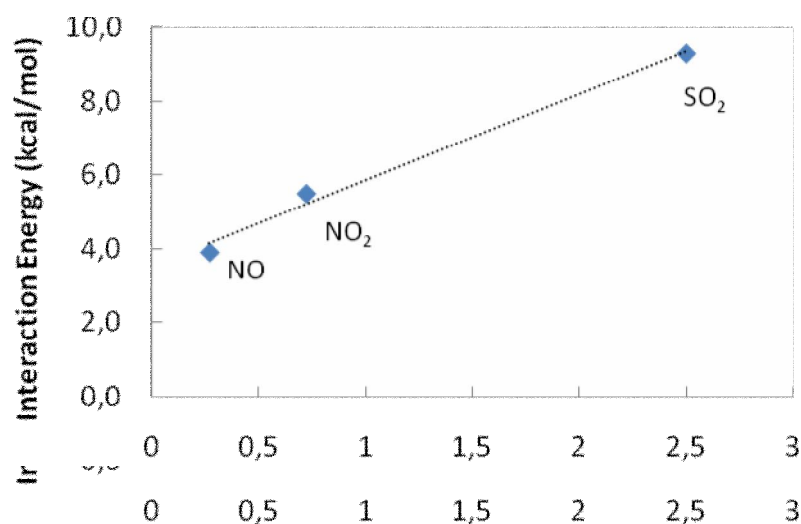


Εικόνα 16. Υπολογισμός φορτίων με την μέθοδο *Chelpg* και διανύσματα διπολικών ροπών για τα μόρια NO, NO₂ και SO₂.



Εικόνα 17. Φορτία υπολογισμένα με την μέθοδο *Chelpg* για το μόριο της Ανιλίνης.

Είναι εμφανής μια αλληλεπίδραση τύπου διπόλου-διπόλου όταν τα μόρια NO, NO₂ και SO₂ βρίσκονται παράλληλα και με τα διανύσματα των διπολικών τους ροπών αντίστροφα ως προς τον δεσμό C-N. Τα φορτία στην εικόνα **13** δείχνουν καθαρά την ηλεκτροστατική φύση διπόλου-διπόλου της αλληλεπίδρασης. Η σχετική ένταση της αλληλεπίδρασης είναι αναμενόμενο να συσχετίζεται με έναν δείκτη της πολικότητας του μορίου, όπως η διπολική ροπή. Αυτό φαίνεται στην εικόνα **18**, η οποία αποτελεί ένα σχεδιάγραμμα του υπολογισμού MP2/6-31++G** της ενέργειας αλληλεπίδρασης των πολικών μορίων με την Ανιλίνη, προς την διπολική ροπή του εκάστοτε μορίου, η οποία υπολογίστηκε με την ίδια μέθοδο. Το αποτέλεσμα υποδεικνύει ένα σχετικά γραμμικό συσχετισμό, γεγονός που αποδεικνύει τις αναμενόμενες σχετικές εντάσεις, παρόλα αυτά είναι σημαντικό να παρατηρηθεί ότι αυτό δεν αποτελεί απόδειξη για την ύπαρξη μιας αυστηρά γραμμικής σχέσης.



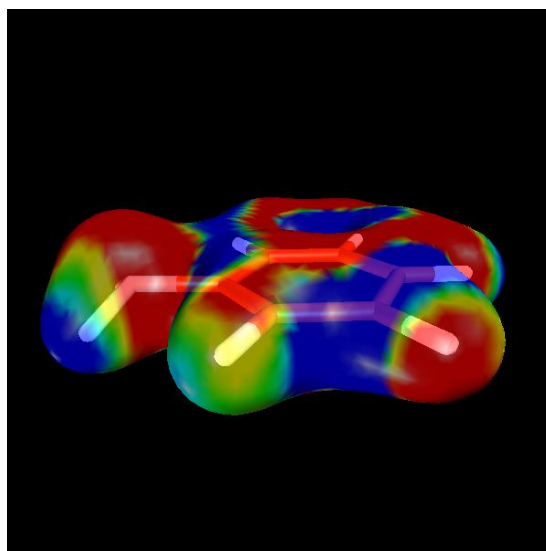
Εικόνα 18. Ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογισμού MP2 μεταξύ ανιλίνης και NO, NO₂, SO₂, προς την υπολογισθείσα διπολική ροπή των τριών αυτών μορίων.

Τέλος η αλληλεπίδραση μεταξύ Ανιλίνης και SO_3 είναι τελείως διαφορετικής φύσεως. Η υψηλή ισχύς του δεσμού (23.4 Kcal/mol) υποδεικνύει αλληλεπιδράσεις τροχιακών όπως επίσης και χημικό δεσμό. Αυτό υποστηρίζεται τόσο από την ανάλυση φορτίων η οποία δείχνει μια μεταφορά φορτίου 0.33 ηλεκτρονίων από την Ανιλίνη στην ομάδα SO_3 , όσο και από την απόσταση των ατόμων N και S (2.08 \AA), η οποία αντιστοιχεί σε έναν ασθενή χημικό δεσμό. Μάλιστα, η δομή θυμίζει την αντίστοιχη του *Zwitterion* στον κρύσταλλο του Σουλφαμικού Οξέως (NH_3SO_3). Σε αυτή την δομή πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα N της ομάδας $-\text{NH}_3$ προς τα άτομα O της ομάδας SO_3 , η οποία είναι υπεύθυνη και για τον δεσμό. Η μερική μεταφορά ηλεκτρονίων είναι επίσης προφανής στον δεσμό του SO_3 στην ανιλίνη. Από πρακτική σκοπιά, είναι προφανές από το σχετικό μέγεθος των αλληλεπιδράσεων ότι η αμινομάδα που βρίσκεται στον αρωματικό δακτύλιο εντός ενός MOF μπορεί να ενισχύσει την ικανότητα του MOF να διαχωρίζει μια ποικιλία αερίων μειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, από την εικόνα **8** γίνεται προφανές ότι ο αρωματικός δακτύλιος αλληλεπιδρά πιο ισχυρά με τα αέρια SO_x , απ' ό,τι με τα H_2 , CH_4 και N_2 . Το ίδιο ισχύει και για τα NO_x , αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η εικόνα **8** λειτουργεί ως οδηγός για την χρησιμότητα του αμινο-υποκατεστημένου δακτυλίου στο εκτεταμένο φάσμα εφαρμογών διαχωρισμού των MOF. Προφανώς η διάχυση των αερίων αυτών στους πόρους κάποιου MOF επηρεάζεται εξίσου από τις λεπτομέρειες της δομής των πόρων, τα μεγέθη τους και το σύνολο των αλληλεπιδράσεων των διαχεόμενων μορίων με τα τοιχώματα των πόρων. Παρόλα αυτά, το πιο προφανές συμπέρασμα από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει στην εικόνα **14**. Συγκεκριμένα ο αμινο-υποκατεστημένος δακτύλιος παρουσιάζει υψηλές πιθανότητες για εφαρμογές DeSO_x , κάτι που απαιτεί περαιτέρω έρευνα.

Ποιοτικά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων

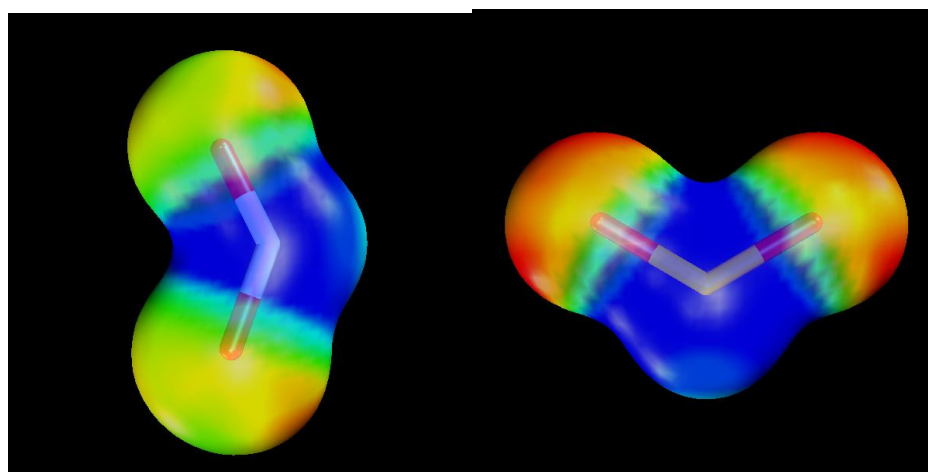
Περαιτέρω πληροφορίες για τις ποιοτικές όψεις των αλληλεπιδράσεων της Ανιλίνης με τα NO_2 , CO_2 , SO_2 και SO_3 πάρθηκαν κατασκευάζοντας αντιπροσωπευτικές επιφάνειες ηλεκτροστατικών δυναμικών (Electrostatic Potential Surfaces) με σκοπό την επεξήγηση των ηλεκτροστατικών συνεισφορών των δομών ελάχιστης ενέργειας. Σε κάθε περίπτωση, το ηλεκτροστατικό δυναμικό, όπως υπολογίστηκε από τις πολλαπλές μοριακές πολικές ροπές, χαρτογραφήθηκε πάνω στην μοριακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα και τα αποτελέσματα απεικονίστηκαν ως έγχρωμοι χάρτες. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο MP2/6-31++G^{**} . Ο χάρτης που προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία είναι έτσι χρωματισμένος ούτως ώστε οι περιοχές που είναι πλούσιες με ηλεκτρόνια να φαίνονται με κόκκινο χρώμα, ενώ οι ηλεκτρονιακά φτωχές περιοχές να φαίνονται με μπλε χρώμα.

Η ηλεκτροστατική δυναμική επιφάνεια που αντιστοιχεί στην Ανιλίνη φαίνεται στην εικόνα **19**. Ο χάρτης δείχνει την φύση του διπόλου του δεσμού C-N. Η ηλεκτρονιακά πλούσια περιοχή βρίσκεται κοντά στο άτομο N ενώ η ηλεκτρονιακά ανεπαρκής περιοχή βρίσκεται κοντά στο άτομο C του δεσμού C-N. Η πλούσια περιοχή γύρω από το άτομο N επεκτείνεται περαιτέρω πάνω από το επίπεδο του μορίου στην αντίθετη κατεύθυνση των δεσμών N-H (τα άτομα H κοιτάνε προς τα κάτω στην εικόνα **19**). Τα άτομα H της ομάδας $-\text{NH}_2$ είναι ηλεκτρονιακά φτωχά.

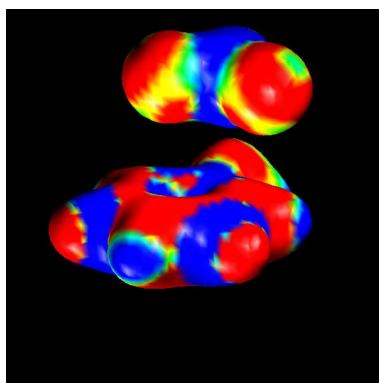


Εικόνα 19. Ηλεκτροστατική δυναμική επιφάνεια της βελτιστοποιημένης δομής της Ανιλίνης.

Η Εικόνα **20** δείχνει τις ηλεκτροστατικές δυναμικές επιφάνειες των NO_2 και SO_2 . Αυτά τα μόρια έχουν μόνιμες διπολικές ροπές. Σε αυτά τα μόρια το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας βρίσκεται γύρω από τα άτομα O. Μελέτη των ηλεκτροστατικών δυναμικών χαρτών της Ανιλίνης και των NO_2 , SO_2 αποκαλύπτει ότι η παρατηρηθείσα μοριακή διεύθυνση η οποία μεγιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου είναι η όντως αναμενόμενη. Τα μόρια NO_2 και SO_2 έχουν διεύθυνση πάνω από τον δεσμό C-N με την ηλεκτρονιακά φτωχή περιοχή γύρω από το κεντρικό N και τα άτομα S να αλληλεπιδρά με την ηλεκτρονιακά πλούσια περιοχή πάνω από το άτομο N της αμινομάδας. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρονιακά πλούσια άτομα O μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την ηλεκτρονιακά φτωχή περιοχή γύρω από το άτομο C του δεσμού C-N. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό που προκύπτει από την βελτιστοποιημένη δομή του SO_2 ενώ αλληλεπιδρά με την Ανιλίνη απεικονίζεται στην Εικόνα **21**, όπου οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι προφανείς.

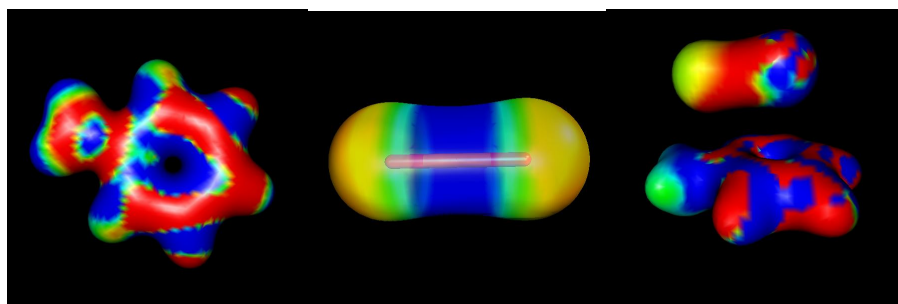


Εικόνα 20. Ηλεκτροστατικές δυναμικές επιφάνειες των NO_2 (αριστερά) και SO_2 (δεξιά)



Εικόνα 21. Ηλεκτροστατική δυναμική επιφάνεια της βελτιστοποιημένης δομής του SO_2 κατά την αλληλεπίδραση με την Ανιλίνη.

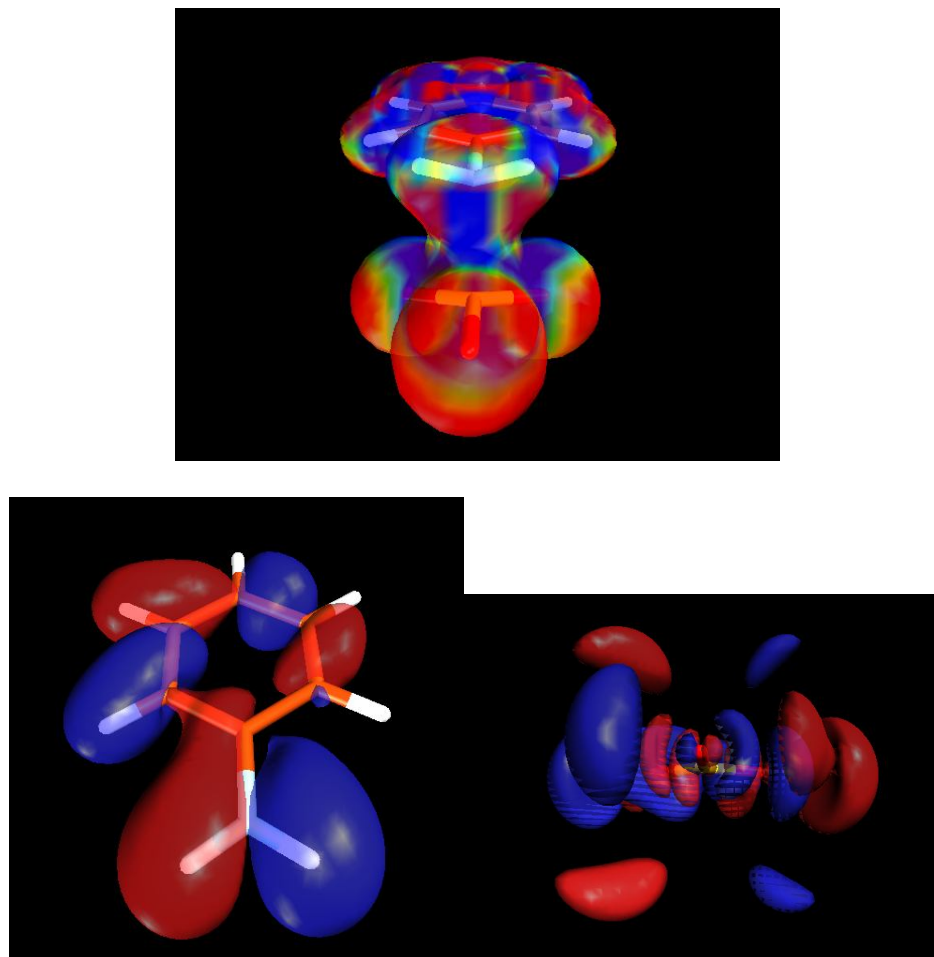
Η βελτιστοποιημένη δομή του CO_2 κατά την αλληλεπίδραση με την Ανιλίνη είναι άλλης φύσεως. Το CO_2 βρίσκεται στην ίδια πλευρά (όσον αφορά το επίπεδο του δακτυλίου) με τους δεσμούς N-H με σκοπό να αξιοποιήσει τους ασθενείς υδρογονικούς δεσμούς με τα άτομα υδρογόνου της αμινομάδας. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε αυτή την πλευρά της ανιλίνης φαίνεται στην εικόνα **22α**. Η εικόνα **22β** δείχνει το ηλεκτροστατικό δυναμικό του CO_2 , όπου τα ηλεκτραρνητικά άτομα O είναι ηλεκτρονιακά πλούσια. Η εικόνα **22γ** δείχνει τον σχετικό χάρτη μετά την αλληλεπίδραση των δύο μορίων. Φαίνεται καθαρά ότι υπάρχει επαγόμενη πολικότητα και στα δύο μόρια. Ένα άτομο O του μορίου CO_2 έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ειδικά στην πλευρά που αλληλεπιδρά με την Ανιλίνη, σε συμφωνία με την ανάλυση φορτίων. Το άλλο άτομο O είναι ηλεκτρονιακά φτωχό και το μεγαλύτερο μέρος της πυκνότητας βρίσκεται κάτω από το άτομο C, με σκοπό την αύξηση των αλληλεπιδράσεων διάχυσης με τον δακτύλιο, καθώς το άτομο C βρίσκεται πάνω από το π-σύστημα. Η ομάδα $-\text{NH}_2$ έχει χάσει ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ενισχύοντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με την μια πλευρά του μορίου CO_2 . Έτσι, επαγόμενη πολικότητα σε αυτή την γεωμετρία αυξάνει την δύναμη τόσο των αλληλεπιδράσεων διάχυσης όσο και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 22. Ηλεκτροστατικές δυναμικές επιφάνειες των μορίων Ανιλίνη (αριστερά) και CO_2 (μέση) όπως και της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους (δεξιά).

Τέλος, η αλληλεπίδραση της Ανιλίνης με το SO_3 έχει ως αποτέλεσμα τον χημικό δεσμό μεταξύ των ατόμων N και S όπως φαίνεται από το μικρό μήκος του δεσμού και την μεταφορά ηλεκτρονίων στην ομάδα SO_3 . Η εικόνα **23α** δείχνει την ηλεκτροστατική δυναμική επιφάνεια των αλληλεπιδρόντων μορίων. Φαίνεται καθαρά ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα συγκεντρώνεται γύρω από την νοητή περιοχή του δεσμού S-N. Η χημική φύση του δεσμού εξηγείται εξετάζοντας τα εξωτερικά τροχιακά των δύο μορίων. Η Εικόνα **23β** απεικονίζει το *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) της Ανιλίνης, το οποίο υπολογίστηκε στο επίπεδο

MP2 / 6-31++G**. Αντίστοιχα η Εικόνα 23γ απεικονίζει το *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) του SO₃. Οι εμπρόσθιοι λοβοί του HOMO της Ανιλίνης που προεκτείνονται πάνω από το επίπεδο του μορίου έχουν την ίδια συμμετρία με τους λοβούς του LUMO του SO₃ που βρίσκονται κάτω (και πάνω) από την επιφάνεια του μορίου στην Εικόνα 23γ. Έτσι είναι δυνατή η ύπαρξη ενισχυτικής συμβολής (*Constructive interference*) μεταξύ αυτών των τροχιακών, καθώς ηλεκτρόνια από το HOMO της Ανιλίνης μπορούν να προωθηθούν στα νέα δεσμικά μοριακά τροχιακά.



Εικόνα 23. Η ηλεκτροστατική δυναμική επιφάνειες της αλληλεπίδρασης των μορίων Ανιλίνη και SO₃ (πάνω) όπως και τα μοριακά τροχιακά στα οποία οφείλεται η δημιουργία του ασθενούς χημικού δεσμού της αλληλεπίδρασης αυτής. Το HOMO της Ανιλίνης (κάτω αριστερά) και το LUMO του SO₃ (κάτω δεξιά).

3.2 Συμπεράσματα

Στο πρώτο τμήμα της παρούσας εργασίας μελετήσαμε την αλληλεπίδραση του NO με τα μόρια Βενζόλιο, Τολουόλιο, Φαινόλη, Ανιλίνη. Αντίστοιχα μελετήσαμε την αλληλεπίδραση του μορίου NO₂ με την ίδια σειρά μορίων. Από τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις παρατηρήσαμε τα εξής:

- Για την περίπτωση του NO υπάρχει αλληλεπίδραση της τάξης των 3.5 Kcal/mol με το Βενζόλιο, ενώ οι αλληλεπιδράσεις του NO με τα μόρια του Τολουολίου, της Φαινόλης και της Ανιλίνης είναι της τάξης των 4.4 Kcal/mol, 3.8 Kcal/mol και 3.6 Kcal/mol αντίστοιχα
- Για την περίπτωση του NO₂ υπάρχει αλληλεπίδραση της τάξης των 4.2 Kcal/mol με το Βενζόλιο, ενώ οι αλληλεπιδράσεις για το NO₂ με τα μόρια του Τολουολίου, της Φαινόλης και της Ανιλίνης είναι της τάξης των 5.2 Kcal/mol, 5.1 Kcal/mol και 5.2 Kcal/mol αντίστοιχα

Από αυτές τις παρατηρήσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

- Η υποκατάσταση του Βενζολικού δακτυλίου με *electron donating* ομάδες είτε αυξάνει την αλληλεπίδραση με τα NO_x είτε δεν επηρεάζει καθόλου. Ιδίως η μεθυλομάδα έδωσε και στις δύο περιπτώσεις τα υψηλότερα αποτελέσματα αλληλεπίδρασης
- Η αμινομάδα αλληλεπιδρά πιο έντονα με το NO₂ από ότι με το NO με μια διαφορά της τάξης των 2 Kcal/mol και άρα θα μπορούσε δυνητικά να βρει χρήση σε εφαρμογές διαχωρισμού αυτών των αερίων μέσω Μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών.

Στο δεύτερο κομμάτι της εργασίας μελετήσαμε την αλληλεπίδραση της Ανιλίνης με τα αέρια H₂, N₂, CH₄, CO₂, SO₂, SO₃. Από όλες τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις παρατηρήσαμε τα εξής:

- Η σειρά αύξησης της ενέργειας αλληλεπίδρασης της Ανιλίνης με όλα τα υπό μελέτη αέρια είναι η εξής: H₂ < CH₄ < N₂ < NO < CO₂ < NO₂ < SO₂ < SO₃
- Τις χαμηλότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης τις δίνουν τα μη-πολικά μόρια και η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι ως επί το πλείστον δυνάμεων διασποράς μεταξύ του δακτυλίου της ανιλίνης και του ηλεκτρονιακού νέφους του εκάστοτε αερίου
- Τις υψηλότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης τις δίνουν τα πολικά μόρια και οφείλονται σε μια συνεισφορά στις δυνάμεις διασποράς από δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ του πολωμένου δεσμού N-C της ανιλίνης και του διπόλου του εκάστοτε αερίου
- Τις υψηλότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης τις δίνουν τα μόρια SO₂ (μόνιμη διπολική ροπή) και SO₃ (μη-πολικό) το οποίο μάλιστα δεν περιορίζεται σε

ασθενείς αλληλεπιδράσεις αλλά δημιουργεί έναν ασθενή χημικό δεσμό με το άζωτο της αμινομάδας.

Από αυτές τις παρατηρήσεις μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Η σειρά των ενεργειών αλληλεπίδρασης θα μπορούσε να λειτουργήσει ως χάρτης για την χρήση της ανιλίνης ως γέφυρα στα MOF σε εφαρμογές διαχωρισμού ή προσρόφησης αερίων
- Ιδιαίτερα για την περίπτωση των SO_2 και SO_3 οι ενέργειες αλληλεπίδρασης είναι αρκετά υψηλές, της τάξης των 9 Kcal/mol και 23 Kcal/mol αντίστοιχα. Συνεπώς η ανιλίνη θα μπορούσε να χρησιμεύσει στον διαχωρισμό αυτών των αερίων, τόσο μεταξύ τους όσο και από άλλα αέρια

Η παρούσα έρευνα αποτελεί ένα πρώτο βήμα προς την θεωρητική μελέτη των αλληλεπιδράσεων των παραπάνω αερίων (NO_x , SO_x και των υπολοίπων) τόσο με τον αμινο-υποκατεστημένο δακτύλιο όσο και με άλλους υποκαταστάτες στα οργανικά τμήματα των MOF. Υπάρχουν πολλές ιδέες για μελέτες που θα μπορούσαν να προωθήσουν την χρήση των συγκεκριμένων υποκαταστατών αλλά και των MOF γενικότερα. Μερικές από αυτές είναι οι εξής:

- Μελέτη αλληλεπιδράσεων περισσότερων electron-donating υποκαταστατών με την συγκεκριμένη σειρά αερίων
- Μελέτη της αλληλεπίδρασης δι-τρι-τετρα-υποκατεστημένων δακτυλίων με την αμινομάδα και την συγκεκριμένη σειρά αερίων
- Μελέτη της αλληλεπίδρασης των αερίων με μεγαλύτερο κομμάτι της οργανικής γέφυρας των MOF. Όπως για παράδειγμα με την υποκατεστημένη ένωση BDC, είτε αυτό θα γίνει με υποκαταστάτη την αμινομάδα είτε με κάποια άλλη
- Υπολογισμοί Μοριακής Δυναμικής για την μελέτη της αλληλεπίδρασης περισσότερων του ενός μορίου αερίου με την υποκατεστημένη οργανική γέφυρα
- Υπολογισμοί Monte Carlo για την μελέτη της αλληλεπίδρασης των αντίστοιχων MOF (MOF-5 για την περίπτωση του βενζολικού δακτυλίου και IRMOF-3 για την περίπτωση της ανιλίνης) με όγκο των αερίων¹²³

Αυτές είναι απλά κάποιες προτάσεις για την πορεία που θα μπορούσε να ακολουθηθεί για περαιτέρω έρευνα. Η μελέτη αυτών των συστημάτων και οι συνδυασμοί αερίων και υποκαταστατών που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι πάρα πολλοί, όμως μια πρώτη νύξη ως προς την κατεύθυνση αυτών των μελετών καθώς και μια εμβάθυνση ως προς την φύση των αλληλεπιδράσεων αυτών των συστημάτων πραγματοποιήθηκε με την παρούσα εργασία. Ελπίζουμε ότι θα αποτελέσει έναυσμα αλλά και σκαλοπάτι για την περαιτέρω μελέτη τους.

Βιβλιογραφία

- ¹ Nitrogen oxides.US EPA, April 8, **2008**, <http://www.epa.gov/air/nitrogenoxides/>.
- ² NOx Removal. Branch Environmental Corp.
http://web.archive.org/web/20071008211011/http://www.branchenv.com/nox/nox_info.asp
- ³ <http://www.epa.gov/airprog/oar/urbanair/nox/hlth.html>.
- ⁴ D. Fowler, *et al.* *New Phytologist* **1998** 139,11
- ⁵ J.S.Levine, T.R. Augustsson, I.C. Andersont, JM. Hoell Jr., DA. Brewer, *Atmospheric Environment* **1984** 18, 1797
- ⁶ J.N.Galloway, *et al.* *Biogeochemistry* **2004** 70, 153.
- ⁷ E.A. Davidson & W. Kinglerlee (1997). *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48, 37
- ⁸ I.M.Wasser, S. de Vries, P. Moenne-Loccoz, I. Schroder and K.D. Karlin, *Chem. Rev.*,**2002** 102, 1201.
- ⁹ <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00030a007>
- ¹⁰ "[How nitrogen oxides affect the way we live and breathe](#)". Environmental protection agency.
- ¹¹ [Ozone](#), Environmental Protection Agency.
- ¹² [NOAA Study Shows Nitrous Oxide Now Top Ozone-Depleting Emission, NOAA, August 27, 2009](#)
- ¹³ "[Ozone layer](#)". <http://www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/ozonelayer.html>.
- ¹⁴ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2453175/>
- ¹⁵ <http://www.epa.gov/air/particlepollution/index.html>.
- ¹⁶ D. Saunders, *National Gallery Technical Bulletin*, **2000**, 21, 77.
- ¹⁷ P. Brimblecombe, *Atmos. Environ.*, **1990**, 24B, 1.
- ¹⁸ ScienceDaily, May 16, **2008** www.sciencedaily.com/
- ¹⁹ <http://www.bayjournal.com/article.cfm?article=2179&FONT=3>

- ²⁰ Blankenship, Karl **1997-10**. Chesapeake Bay Journal.
- ²¹ (a) Bob Joynt & Stephen Wu, *Combustion Engineering Consultant*; February **2000**
(b) M.Hirano, Y.Kato, O.Ishiguro, A.Mori - *Hitachi Review Vol. 47* **1998**, No. 5
- ²² http://www.hielscher.com/ultrasonics/oil_nox_reduction.htm
- ²³ J.H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley, Chichester, **1986**.
- ²⁴ R.A. Bailey, H.M. Clarke, J.P. Ferris, S. Krause and R.L. Strong, *Chemistry of the Environment*, Academic Press, New York, **1978**.
- ²⁵ R.M.J. Palmer, A.G. Ferrige and S. Moncada, *Nature*, **1987**, 327, 524.
- ²⁶ L.J. Ignarro, G.M. Buga, K.S. Wood, R.E. Byrns and G. Chaudhri, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, 84, 9265.
- ²⁷ M.W. Radomski, R.M.J. Palmer and S. Moncada, *Trends in Pharm. Sci.*, **1991**, 12, 87.
- ²⁸ D.R. Adams, M. Brochwicz-Lewinski and A.R. Butler, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, **1999**, 76, 1.
- ²⁹ W.K. Atherton, C.E. Cooper and R.G. Knowles, Nitric oxide synthases: structure, function and inhibition. *Biochem. J.*, 2001, **357**, 593
- ³⁰ W. Murrell, Nitro-glycerine as a remedy for angina pectoris. *Lancet*, **1879**, 80.
- ³¹ MR Miller and IL Megson, *British Journal of Pharmacology* **2007** 151, 305–321
- ³² M. Feelisch and J.S. Stamler, *Methods in Nitric Oxide Research*, M. Feelisch and J.S. Stamler (eds), Wiley, Chichester, **1996**, 71.
- ³³ M. Maragos, D. Morley, D.A. Wink, T.M. Dunams, J.E. Saavedra, A. Hoffman, A.A. Bove, L. Isaac, J.A. Hrabie and L.K. Keefer, *J. Med. Chem.*, **1991**, 34, 3242.
- ³⁴ R.H. Clark, T.J. Kueser, M.W. Walker, W.M. Southgait, J.L. Huckaby, J.A. Perez, B.J. Roy, M. Kessler and J.P. Kinsella, *New Eng. J. Med.*, **2000**, 342, 469.
- ³⁵ F.Y. Liew and F.E.G. Cox, *Immunol. Today*, **1991**, 12, A17.
- ³⁶ S.L. James, *Microbiol. Rev.*, **1995**, 533.
- ³⁷ G.D. Kennovin, D.G. Hirst, M.R.L. Stratford and F.W. Flitney, *The Biology of Nitric Oxide*, S. Moncada, M. Feelisch, M.R. Busse and E.A. Higgs (eds), Portland Press, London, 259.

- ³⁸ D.C. Jenkins, I.G. Charles, L.L. Thomsen, D.W. Moss, L.S. Holmes, S.A. Baylis, P. Rhodes, K. Westmore, P.C. Emson and S. Moncada, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1995**, 92, 4392.
- ³⁹ K.J. Armour, R.J. van Hof, K.E. Armour, D.M. Reid, L.M. Smith, F.Y. Liew, X. Wei and S.H. Ralston, *J. Bone Mineral Res.*, **1999**, 14, 11 15.
- ⁴⁰ M. Stefanovic-Racic, J. Stadler and C.H. Evans, *Arthritis Rheum.*, **1993**, 36, 1036.
- ⁴¹ J.S. Duffield, L.P. Erwig, X.Q. Wei, F.Y. Liew, A.J. Rees and J.S. Savill, *J. Leukocyte Biol.*, **1999**, 7.
- ⁴² Haifeng Zhu, Bian Ka, Ferid Murad, MD, *World J. Surg.* **2007** 31: 624–631
- ⁴³ R. Weller, *Brit. J. Dermatol.*, **1997**, 137, 655.
- ⁴⁴ D. Bruch-Gerharz, T. Ruzicka and V. Kolb-Bachofen, *Arch. Dermat. Res.*, **1998**, 290, 643.
- ⁴⁵ J. Garthwaite and C.L. Boulton, *Ann. Rev. Physiol.*, **1995**, 57, 683.
- ⁴⁶ D.W. Choi, Nitric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 9741.
- ⁴⁷ J. Rajfer, W.J. Aronson, P.A. Bush, F.J. Dorey and L.J. Ignarro, *New Eng. J. Med.* **1992**, 326, 90.
- ⁴⁸ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703
- ⁴⁹ H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276
- ⁵⁰ O. M. Yaghi, C. E. Davis, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2861.
- ⁵¹ (a) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pe’rez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, M. O’Keefe, *Nature* **2004**, 427, 523. (b) M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 15. Copyright 2004 Elsevier (c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3. Copyright 2004 Elsevier
- ⁵² Omar M. Yaghi, Michael O’Keefe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim *Nature* **2003** 423, 705-714
- ⁵³ S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- ⁵⁴ Hexiang Deng, Christian J. Doonan, Hiroyasu Furukawa, Ricardo B. Ferreira, John Towne, Carolyn B. Knobler, Bo Wang, Omar M. Yaghi, *Science* **2010**, 327, 846-850
- ⁵⁵ S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148 – 1150.

- ⁵⁶ P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* **2006**, 959 – 961.
- ⁵⁷ P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jhung, J. S. Chang, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16846 – 16850.
- ⁵⁸ B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546–1554.
- ⁵⁹ Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee, Z. Xu and E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8204–8215.
- ⁶⁰ K. K. Tanabe, Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8508–8517.
- ⁶¹ Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12368–12369.
- ⁶² P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6774–6780.
- ⁶³ P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 5974–5978.
- ⁶⁴ K. M. L. Taylor, A. Jin and W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 7722–7725.
- ⁶⁵ K. M. L. Taylor, W. J. Rieter and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14358–14359.
- ⁶⁶ K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14261–14263.
- ⁶⁷ O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511.
- ⁶⁸ H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, M. O’Keefe, *Nature* **2004**, 427, 523.
- ⁶⁹ G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040.
- ⁷⁰ T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. FNrey, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373 – 1382.
- ⁷¹ C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. FNrey, *Science* **2007**, 315, 1828 – 1831.
- ⁷² S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. FNrey, *Chem. Commun.* **2006**, 284 – 286.
- ⁷³ K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2420 – 2429.
- ⁷⁴ A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2491 – 2510.

- ⁷⁵ C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue's, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519;
- ⁷⁶ K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 281.
- ⁷⁷ L. Ma, C. Abney and W. Lin *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1248-1256
- ⁷⁸ J.S.Seo, D.Whang, H.Lee, S.I.Jun, J.Oh, Y.J.Jeon and K.Kim *Nature* **2000** 404, 982-986
- ⁷⁹ J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing, *Academic Press*, **1998** London,.
- ⁸⁰ <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>
- ⁸¹ L. Schlapbach, A. Zittel, *Nature* **2001**, 414, 353 – 358.
- ⁸² H.W. Langmi, G. S. McGrady, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251,925 – 935.
- ⁸³ D. J. Collins, H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3154 –3160.
- ⁸⁴ X. Lin, J. H. Jia, P. Hubberstey, M. SchrSder, N. R. Champness, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 438 – 448.
- ⁸⁵ B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, 43, 2209 – 2214
- ⁸⁶ G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 209 – 213.
- ⁸⁷ Y. Li, F. H. Yang, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3405–3411.
- ⁸⁸ X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012 – 1015.
- ⁸⁹ P. K. Thallapally, K. A. Kirby, J. L. Atwood, *New J. Chem.* **2007**, 31, 628 – 630.
- ⁹⁰ T. Djren, L. Sarkisov, O.M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, 20, 2683 – 2689.
- ⁹¹ M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 190 – 193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140 – 143.
- ⁹² M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. OCKeefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469 – 472.
- ⁹³ P. Kowalczyk, H. Tanaka, K. Kaneko, A. P. Terzyk, D. D. Do, *Langmuir* **2005**, 21, 5639 – 5646.
- ⁹⁴ A. R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17988 – 17999.

- ⁹⁵ H. Dathe, A. Jentys, J. A. Lercher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1283 – 1292;
- ⁹⁶ L. K. Keefer, *ChemTech* **1998**, 28, 30 – 35.
- ⁹⁷ N. N. Finer, P. C. Etches, B. Kamstra, A. J. Tierney, A. Peliowski, C. A. Ryan, *J. Pediatr.* **1994**, 124, 302 – 308.
- ⁹⁸ L. K. Keefer, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 357 – 358.
- ⁹⁹ H. P. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Stankiewicz, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5015 – 5024.
- ¹⁰⁰ B. J. Nablo, T. Y. Chen, M. H. Schoenfish, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9712 – 9713.
- ¹⁰¹ P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, S. Fox, B. Xiao, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 502 – 509.
- ¹⁰² I.N. Levine, *Quantum chemistry*, 5th edn. **2000** Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ,
- ¹⁰³ D.P Twe, W. Klopper, T. Helgaker., *J Comp Chem* **2007** 28, 1307
- ¹⁰⁴ J.A.Pople, *Approximate molecular orbital theory*. **1970** McGraw-Hill, New York
- ¹⁰⁵ GAUSSIAN 92, Revision F.4: Frisch MJ, Trucks GW, Head-Gordon M, Gill PMW, Wong MW, Foresman JB, Johnson BG, Schlegel HB, Robb MA, Repogle ES, Gomperts R, Andres JL, Raghavachari K, Binkley JS, Gonzales C, Martin RL, Fox DJ, Defrees DJ, Baker J, Stewart JJP, Pople JA (**1992**) Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA
- ¹⁰⁶ <http://www.gaussian.com>
- ¹⁰⁷ F.L. Pilar, *Elementary quantum chemistry*, **1990**, 2nd edn. McGraw-Hill, New York
- ¹⁰⁸ κατά τον Lowdin
- ¹⁰⁹ A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*. **1989**, McGraw-Hill, New York, όπως και A.R. Leach *Molecular modelling*, **2001** 2nd edn. Prentice Hall, Essex, England,
- ¹¹⁰ Pavel Hobza and Klaus Muller-Dethlefs, *RSC Theor and Comp Chem Series No. 2*, **2010**
- ¹¹¹ C.M.Breneman, K.B. Wiberg, *Journal of Computational Chemistry*, **1990**, 11, 3, 361–373

- ¹¹² (a) W. Leung Yim, X.G.Gong, and Z-Feng Liu *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107 (35), 9363–9369 (b) G.Gao, S.H.Park and H.S.Kang *Chem Ph Vol* **2009** 355, 1, 7, 50-54 (c) G.Gao and H.S. Kang *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4, 10, 1690–1697
- ¹¹³ A.C.McKinlay, B.Xiao, D.S.Wragg, P.S.Wheatley, I.L.Megson and R.E.Morris, *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 10440–10444
- ¹¹⁴ E.Klontzas, A.Mavrandonakis, E.Tylianakis and G.E.Froudakis *Nano Lett.*, **2008**, 8, 6, 1572–1576
- ¹¹⁵ W.J.Hehre, L.Radom, J.A.Pople *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94 (5),
- ¹¹⁶ Z.Wang and S.M.Cohen *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1315-1329
- ¹¹⁷ D.Britt, D.Tranchemontagne and O.M.Yaghi, *PNAS* **2008**, 105, 33
- ¹¹⁸ D.Britt, C.Lee, F.J. Uribe-Romo, H.Furukawa, and O.M. Yaghi *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6387–6389
- ¹¹⁹ (a) B.Arstad, H.Fjellvåg, K.O.Kongshaug, O.Swang and R.Blom, *Adsorption* **2008** 14, 6, 755-762, (b) J.J.Alcañiz, M.Goesten, A.Martinez-Joaristi, E.Stavitski, A.V. Petukhov, J. Gascon and F.Kapteijn *Chem. Commun.*, **2011**, Advance Article
- ¹²⁰ R.T.Yang, *Gas separation by adsorption processes* **1986** Butterworth Publishers, Stoneham, MA
- ¹²¹ (a) Q. Yang and C.Zhong *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (36), pp 17776–17783 (b) J.L.C.Rowsell, A.R.Millward, K.S.Park, and Omar M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (18), pp 5666–5667 (c) W.Zhou, H.Wu, M.R. Hartman, and T. Yildirim *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (44), pp 16131–16137 (d) A.U.Czaja, N. Trukhan and U.Müller *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284-1293
- ¹²² H.Furukawa and O.M.Yaghi *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (25), pp 8875–8883
- ¹²³ W.Mu, D.Liu, Q.Yang, C.Zhong *Micro and Meso Mat* **2010** 130, 76–82

