ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣ

Χαράλαμπος Λίβας

Υπεύθυνος Καθηγητής: Φρουδάκης Ε. Γεώργιος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

UNIVERSITY OF CRETE DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAM IN PHYSICAL CHEMISTRY

LABORATORY OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY



Master Thesis

MULTISCALE THEORETICAL STUDY OF CARBON MONOXIDE ADSORPTION IN METAL ORGANIC FRAMEWORKS

CHARALAMPOS LIVAS

Master Thesis Supervisor: FROUDAKIS E. GEORGIOS

HERAKLION 2022

Εξεταστική Επιτροπή

Φρουδάκης Γεώργιος (Επιβλέπων) Πρόεδρος τμήματος Χημείας

Τρικαλίτης Παντελής

Καθηγητής τμήματος Χημείας

Ρεμεδιάκης Ιωάννης

Αναπληρωτής καθηγητής τμήματος Επιστήμης Υλικών

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές κύριο Μ. Τυλλιανάκη και κύριο Γ. Φανουργάκη, που όλο το διάστημα σε όποια δυσκολία έβρισκα ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν και να με συμβουλεύσουν.

Δεν μπορώ να παραλείψω βέβαια τον μεταδιδακτορικό κ. Τ. Στεργιανάκο για τις αμέτρητες απορίες που μου έλυσε αλλά και τους συμφοιτητές μου και φίλους Δ. Ράπτη, Γ. Σταύρογλου και Μ. Βλάχο για την άψογη συνεργασία μας εντός και εκτός εργαστηρίου.

Τέλος θέλω να εκφράσω την αγάπη μου στους φίλους που μέσα στο χρόνια έγιναν οικογένεια και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς και τα αδέρφια μου που με στήριξαν και με στηρίζουν σε όλες μου τις προσπάθειες.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ



ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Ονοματεπώνυμο	Χαράλαμπος Λίβας
Ημ. Γέννησης	10/06/1998
Τόπος Γέννησης	Ηράκλειο, Ελλάδα
Εθνικότητα	Έλληνας
Διεύθυνση	Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71003, Ελλάδα
Τηλέφωνο	0030 6982412509
e-mail	livas.charalampos@gmail.com

<u>ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ</u>

10/2020 – 03/2022	Master of Science (Msc) στην Φυσικοχημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα
09/2016 – 07/2020	Bachelor of Science (Bsc) Πτυχίο Φυσικής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα (Βαθμός: 8.22/10)
06/2016	Απόφοιτος Γενικού Λυκείου, 2ο Γενικό Λύκειο Ηρακλείου (Βαθμός: 17.3/20)

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2021-2022	Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι, Βοηθός Εργαστηρίου, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης			
2020-2021	Οι Υπολογιστές στη Χημεία, Βοηθός, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης			
09/2020 - 03/2021	Πρακτική, R&D, Toyota Motor Europe, Βρυξέλλες			

ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Υπολογιστική Χημεία	Gaussian, Turbomole, Orca, Raspa, Avogadro, Molden, Gopenmol, Materials Studio, Chemcraft, GaussView				
Λειτουργικά Συστήματα	Microsoft Windows (Vista, 7, 8, 10) Linux (Debian)				
Προγράμματα	Word, Excel, PowerPoint, Originpro				

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικό Πτυχίο Proficiency-University of Michigan
- (CERF Level: C2)

- Γερμανικό Πτυχίο Lower-Κρατικό πιστοποιητικό
- (CERF Level: B2)

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

Υποτροφία για εξαιρετική επίδοση στις πανελλήνιες εξετάσεις από το
Κληροδότημα Χρυσάνθου και Αναστασίας Καρύδη

- Πρώτο βραβείο στο Climathon Ηρακλείου το 2018 για την ιδέα της "Green Team UoC"
- Βραβείο από τον Δήμο Ηρακλείου για την εθελοντική προσφορά της "Green Team UoC"

CURICULUM VITAE



PERSONAL INFORMATION

Full Name	Charalampos Livas
Date of Birth	10/06/1998
Place of Birth	Heraklion, Greece
Nationality	Greek
Address	Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 71003, Greece
Telephone	0030 6982412509
E-Mail	livas.charalampos@Gmail.Com

EDUCATION

10/2020 – 03/2022	Master of Science (Msc) Candidate in Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece
09/2016 – 07/2020	Bachelor of Science (Bsc) Degree in Physics, Department of Physics, University of Crete, Greece (Grade: 8.22/10)

06/2016 High School Graduate, 2nd General High School of Heraklion, Greece (Grade: 17.3/20)

WORKING EXPERIENCE

2021-2022	Physical Chemistry I, Laboratory Assistant, Department of Chemistry, University of Crete				
2020-2021	Computers in Chemistry, Teaching Assistant, Department of Chemistry, University of Crete				
09/2020 - 03/2021	Intern, R&D, Toyota Motor Europe, Brussels				

COMPUTATIONAL SKILLS

Computational Chemistry	Gaussian, Turbomole, Orca, Raspa, Avogadro, Molden, Gopenmol, Materials Studio, Chemcraft, GaussView
Operating Systems	Microsoft Windows (Vista, 7, 8, 10) Linux (Debian)
Other Software	Word, Excel, PowerPoint, Originpro

FOREIGN LANGUAGES

• Certificate of Proficiency in English-University of Michigan

(CERF Level: C2)

• Diploma in German Language Greek state certificate

(CERF Level: B2)

HONOURS AND AWARDS

• Scholarship for excellence in entrance exams from "Chrisanthou and Anastasias Karidi bequest"

• First prize in Climathon Heraklion 2018 for the idea of "Green Team UOC"

• Honored from the Municipality of Heraklion for the volunteering work of "Green Team UOC"

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Την τελευταία δεκαετία το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής βρίσκεται στην κορυφή των θεμάτων που προκαλούν την ανθρωπότητα. Η απομάκρυνση τοξικών και ρυπογόνων αερίων από την ατμόσφαιρα παίζει βασικό ρόλο στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής.[1] Επόμενο είναι λοιπόν το γεγονός ότι και η χημική βιομηχανία έχει δείξει ενδιαφέρον για αυτό το πρόβλημα.[2] Στην παρούσα εργασία, μελετήσαμε την ισχύ αλληλεπίδρασης του μονοξειδίου του άνθρακα, CO, με ένα σύνολο 42, στρατηγικά επιλεγμένων, λειτουργικών ομάδων. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενσωματωθούν σε Metal Organic Frameworks και να αυξήσουν την προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα στο MOF. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η MP2 και με την βάση 6-311++G**. Στην αρχή, ξεκινήσαμε από πολλές διαφορετικές αρχικές διαμορφώσεις του αερίου στις λειτουργικές ομάδες, διακρίνοντας τελικά τις πιο ευνοϊκές ενεργειακά. Μεταξύ των σαράντα τριών λειτουργικών ομάδων, η υψηλότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης (-19,4 kJ/mol) με το CO βρέθηκε για το -OSO₃H, η οποία είναι σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ενέργεια δέσμευσης για τον απλό βενζολικό δακτύλιο (-5,4 kJ/mol) Όλα τα αποτελέσματα διορθώθηκαν ως προς το basis set superposition error (BSSE) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο counterpoise. Επιπλέον, δημιουργήθηκαν χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού και γραφήματα πυκνότητας ανακατανομής ηλεκτρονίων, για την βαθύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο μονομερών. Για τις 3 καλύτερες λειτουργικές ομάδες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo ώστε να συγκριθεί η ικανότητά τους να συλλαμβάνουν CO, σε θερμοκρασία 298Κ και για ένα ευρύ φάσμα πιέσεων, σε σχέση με το απλό MOF.

Λέξεις κλειδιά: Grand Canonical Monte Carlo, Ab-initio, Metal Organic Framework, Carbon Monoxide

12

ABSTRACT

The last decade the climate change problem is at the top of the issues that challenge humanity. The removal of toxic and pollutant gases from the atmosphere plays a key role in tackling climate change.[1] Of course the chemical industry has also showed interest towards this problem.[2] In the present work, we studied the interaction strength of CO with a set of 42, strategically selected, functional groups. These functional groups can be incorporated in MOF linkers and increase the adsorption of Carbon monoxide in the MOF. The level of theory we used was MP2 and the basis set was 6-311++G**. At the beginning, we started from various different initial configurations of the gase over the functional groups, finally distinguishing the most favorable, energetically wise. Among the forty-three functional groups, the highest interaction energy with CO was found for -OSO3H (-19,4 kJ/mol), which is almost 4 times larger than the corresponding binding energy for benzene (-5,4 kJ/mol). All results were corrected for basis set superposition error (BSSE) using the counterpoise method. In addition electrostatic potential maps and electron redistribution density plots, were generated to understand the nature of the interaction between the two monomers. The best functional groups were tested for their ability to capture CO at 298K for a wide pressure range by performing GCMC simulations.

Keywords: Grand Canonical Monte Carlo, Ab-initio, Metal Organic Framework, Carbon Monoxide

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1	Κλιματική Αλλαγή	16		
1.2	Ατμοσφαιρική Ρύπανση…			17
1.3	Η Παγκόσμια	Εμβέλεια	της	Ατμοσφαιρικής
	Ρύπανσης	18		
1.4	Μονοξείδιο του Άνθρακα κ	αι Μονοξείδιου του Α	Αζώτου	19
	1.4.1. Μονοξείδιο του Άνθ	ρακα		19
1.5	Διαχωρισμός αερίων			21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Metal Organic Frameworks

2.1	Εισαγωγή		23
2.2	Χαρακτηριστικά και Εφαρμ	ογές	24
	2.2.1 State	of	the
	art		31
2.3	Σκοπός		33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Υπολογιστικές Μέθοδοι

3.1	Πολλαπλής Κλίμακας Μοντελοποίηση υλικών	35
3.2	Μέθοδοι Κβαντικής Χημείας	38
	3.2.1 Ab-initio	
	Μέθοδοι	39
	<i>3.2.1.1</i> Προσέγγιση Born-Oppenheimer και η έννοια της	επιφάνειας της
	Δυναμικής Ενεργειακής	
	3.2.1.2 Θεωρία	Hartree-
	Fock42	
	3.2.1.3 Ηλεκτρονιακή Συσχέτιση και post-Hartree-Fock μέ	θοδοι49

		3.2.1.4 Σ	ύνολα	Βάσεων	(Basis	set)	και	Διόρθωση	επικάλυψης
		σ	υναρτή	σεων					βάσεων
		(1	BSSE).					.52	
	3.2.2	Θεωρία	TOU	Συναρτησ	σιακού	της	Ηλει	κτρονιακής	Πυκνότητας
		(DFT)	58						
3.3	.3 Κλασσική προσέγγιση						64		
	3.3.1 Ενέργεια Δυναμικού Πεδίου					64			
	3.3.2 Δυναμικά Πεδία			β		31	Ab-Initio		
	παραμέτρους69								
	3.3.3	Προσομο	οιώσεις		Grand		Ca	anonical	Monte
		Carlo			71				

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Αποτελέσματα

4.1	Επιλο	γή	Λειτουργικών	Ομάδω	v –	Κβαντομηχανικά
	Αποτε	ελέσματα.	76			
4.2	Προσομοιώσεις					Monte
Carlo89						
	<i>4.2.1</i> Προσαρμογή		ιογή	παραμέτρων	TOU	διατομικού
		δυναμικο	Ú	89		
	4.2.2	Επιλογή		και	προετοιμα	σία του
		MOF			93	
	4.2.3	Αποτελέα	σματα			Monte
		Carlo			94	
4.3	Σύνοψη1					

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Βιβλιογραφία

1 Εισαγωγή

1.1 <u>Κλιματική Αλλαγή</u>

Ο πλανήτης Γη βρίσκεται σε κίνδυνο. Η ανθρωπογενής δραστηριότητα έχει επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο οικοσύστημά μας, οι οποίες το καθιστούν επικίνδυνο για την επιβίωση μας. Ήδη τα τελευταία χρόνια παρατηρούμε τα πρώτα σημάδια. Από το λιώσιμο των πάγων, την απώλεια τεράστιων εκτάσεων γης εξαιτίας καταστροφικών πυρκαγιών μέχρι την συνεχόμενη καταγραφή των πιο θερμών μηνών στην ιστορία. Το αποτέλεσμα θα είναι η δημιουργία αφιλόξενων συνθηκών για την ανθρώπινη ζωή. Δεν μπορούμε όμως να ορίσουμε την παρούσα κατάσταση ως "καταστροφή του περιβάλλοντος", διότι το ίδιο θα συνεχίσει να υφίσταται, έχοντας βεβαίως μεταβληθεί ριζικά. Για τον λόγο αυτόν, η κατάσταση ορθότερα χαρακτηρίζεται ως "κλιματική αλλαγή". Ακρογωνιαίος λίθος της αποτελεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου, του οποίου άμεση συνέπεια αποτελεί η "παγκόσμια θέρμανση" (global warming). Αυτό οφείλεται στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με αέρια τα οποία συντελούν στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη.

Τα περιβαλλοντολογικά ζητήματα έχουν απασχολήσει κατά κόρον, όχι μόνο την κοινή γνώμη, αλλά κυβερνήσεις και διεθνείς οργανισμούς. Ανάμεσα σε αυτούς,

δεσπόζουσα θέση καταλαμβάνει η Διακυβερνητική Διάσκεψη του OHE για το Κλίμα (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC), η οποία ιδρύθηκε με σκοπό να ορίζει με αντικειμενικότητα το υπόβαθρο πάνω στο οποίο συντονισμένα η ανθρωπότητα θα αντιμετωπίσει το ζήτημα των κλιματικών αλλαγών. Δεν διεξάγει ή χρηματοδοτεί ερευνητικά προγράμματα, αλλά γνωστοποιεί και ενημερώνει για τις πρόσφατες επιστημονικές, τεχνικές και κοινωνικοοικονομικές βιβλιογραφικές εξελίξεις. Οι αναφορές που εκδίδει ανά τακτά χρονικά διαστήματα είναι ουδέτερες από κυβερνητικές και ιδιωτικές σκοπιμότητες. Η επιτροπή το 2007 μοιράστηκε με τον Al Gore το βραβείο Νόμπελ Ειρήνης "για την προσπάθειά τους να αντληθεί γνώση σχετικά με τις κλιματικές αλλαγές που προκλήθηκαν από τον ανθρώπινο παράγοντα και για το ότι έβαλαν τα θεμέλια για τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών".

1.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Ο καθαρός, ξηρός αέρας αποτελείται κυρίως από άζωτο και οξυγόνο-78 τοις εκατό και 21 τοις εκατό αντίστοιχα, κατ' όγκο. Το υπόλοιπο 1 τοις εκατό είναι ένα μείγμα άλλων αερίων, κυρίως αργού (0,9 τοις εκατό), μαζί με ίχνη (πολύ μικρές) ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, υδρογόνου, ηλίου και άλλα. Οι υδρατμοί είναι επίσης ένα κανονικό συστατικό της ατμόσφαιρας, αν και αρκετά μεταβλητό, που συνήθως κυμαίνεται από 0,01 έως 4 τοις εκατό κατ' όγκο. Υπάρχουν έξι κύριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι που έχουν χαρακτηριστεί από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (ΕΡΑ) ως ρύποι «κριτήρια»—κριτήρια που σημαίνουν ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των ρύπων στην ατμόσφαιρα είναι χρήσιμες ως δείκτες της συνολικής ποιότητας του αέρα. Τα αέρια αυτά, που αποτελούν πρωταρχικό μέλημα στις αστικές περιοχές, περιλαμβάνουν το διοξείδιο του θείου (SO₂), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Αυτά εκπέμπονται απευθείας στον αέρα από ορυκτά καύσιμα όπως το μαζούτ, η βενζίνη και το φυσικό αέριο που καίγονται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, αυτοκίνητα και άλλες πηγές καύσης. Το όζον (Ο₃) (βασικό συστατικό της αιθαλομίχλης) είναι επίσης ένας αέριος ρύπος. Σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα μέσω πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ του διοξειδίου του αζώτου και διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων (π.χ. ατμούς βενζίνης).

Η τοπική ποιότητα του αέρα συνήθως ποικίλλει με την πάροδο του χρόνου λόγω της επίδρασης των καιρικών συνθηκών. Για παράδειγμα, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι αραιώνονται και διασκορπίζονται σε οριζόντια κατεύθυνση από τους επικρατούντες ανέμους και διασκορπίζονται σε κάθετη κατεύθυνση από την ατμοσφαιρική αστάθεια. Οι ασταθείς ατμοσφαιρικές συνθήκες συμβαίνουν όταν οι μάζες του αέρα κινούνται φυσικά σε κάθετη κατεύθυνση, αναμειγνύοντας και διασκορπίζοντας τους ρύπους. Όταν υπάρχει μικρή ή καθόλου κάθετη κίνηση του αέρα (σταθερές συνθήκες), οι ρύποι μπορεί να συσσωρευτούν κοντά στο έδαφος και να προκαλέσουν προσωρινά αλλά οξέα επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στα μέσα του 20ου αιώνα, οι κυβερνητικές προσπάθειες για τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αυξήθηκαν σημαντικά μετά από πολλές μεγάλες ανατροπές, όπως η Μεγάλη αιθαλομίχλη του Λονδίνου, ένα εβδομαδιαίο επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο Λονδίνο το 1952 που κατηγορήθηκε άμεσα για περισσότερους από 4.000 θανάτους.[3]

1.3 Η παγκόσμια εμβέλεια της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Επειδή ορισμένοι ατμοσφαιρικοί ρύποι παραμένουν στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από τους ανέμους, η ατμοσφαιρική ρύπανση υπερβαίνει τα τοπικά, περιφερειακά και ηπειρωτικά όρια και μπορεί επίσης να έχει επίδραση στο παγκόσμιο κλίμα, τον καιρό αλλά και την οικονομία.

Για παράδειγμα, η όξινη βροχή έχει κερδίσει την παγκόσμια προσοχή από τη δεκαετία του 1970 ως περιφερειακό και ακόμη και ηπειρωτικό πρόβλημα. Η όξινη βροχή συμβαίνει όταν το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου από την καύση ορυκτών καυσίμων συνδυάζονται με υδρατμούς στην ατμόσφαιρα, σχηματίζοντας ομίχλες θειικού οξέος και νιτρικού οξέος. Η προκύπτουσα όξινη βροχόπτωση είναι επιζήμια για το νερό, τα δάση και τους πόρους του εδάφους. Έχει προκαλέσει την εξαφάνιση ψαριών από πολλές λίμνες σε βουνά της Βόρειας Αμερικής, τον εκτεταμένο θάνατο των δασών στα βουνά της Ευρώπης και τη ζημιά στην ανάπτυξη των δέντρων στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά. Η όξινη βροχή μπορεί επίσης να διαβρώσει οικοδομικά υλικά και να είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Όσων αφορά την οικονομία, δημιουργεί μεγάλα κόστη σε ένα κράτος. Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει κοινωνικό κόστος και απειλεί την οικονομική ανάπτυξη. Έχει επιπτώσεις στους ανθρώπους σε ηλικία εργασίας, γεγονός που επιβαρύνει οικοδομικά και το κράτος, αν για παράδειγμα πρέπει να δοθούν

18

ημέρες άδειας από την εργασία. Εκτιμάται ότι το 2012 στη Μεγάλη Βρετανία, η κακή ποιότητα του αέρα είχε συνολικό κόστος έως και 2,7 δισεκατομμύρια λίρες στερλίνες, λόγω της επίπτωσής στην παραγωγικότητα.[14]

Αυτά τα προβλήματα δεν εμπεριέχονται από πολιτικά όρια. Οι εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων στα μεσαία τμήματα των Ηνωμένων Πολιτειών και του Καναδά κατακρημνίζονται ως όξινη βροχή στις ανατολικές περιοχές αυτών των χωρών και η όξινη βροχή στη Νορβηγία προέρχεται σε μεγάλο βαθμό από βιομηχανικές περιοχές στη Μεγάλη Βρετανία και την ηπειρωτική Ευρώπη. Η διεθνής έκταση του προβλήματος οδήγησε στην υπογραφή διεθνών συμφωνιών για τον περιορισμό των εκπομπών των επικίνδυνων αυτών ρύπων.

1.4 Μονοξείδιο του Άνθρακα

Από τα παραπάνω αντιλαμβάνεται κανείς ότι το η ατμοσφαιρική ρύπανση παίζει καταλυτικό ρόλο στην επιδείνωση του προβλήματος που ονομάζετε κλιματική αλλαγή, η οποία με τη σειρά της, όπως προαναφέρθηκε, απειλή την επιβίωση του ανθρώπου στον πλανήτη γη. Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με ένα αέριο που συμβάλλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και παρακάτω θα αναφερθούμε λεπτομερώς στα χαρακτηριστικά του, από ποιες πηγές προέρχεται αλλά και τις επιπτώσεις αυτού.

1.4.1 Μονοξείδιο του Άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα ή CO, είναι ένα αέριο που σχηματίζεται από την ατελή καύση καυσίμων όπως το προπάνιο, το φυσικό αέριο, η βενζίνη, το πετρέλαιο, ο άνθρακας ή το ξύλο. Είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο, επομένως δεν μπορεί να ανιχνευθεί χωρίς εξειδικευμένο εξοπλισμό.[4] Είναι ο πιο άφθονος από τους ρύπους κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελούν τα συστήματα θέρμανσης κατοικιών και ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες εκπέμπουν επίσης σημαντικές ποσότητες αυτού του αερίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα όσων αφορά το πρώτο σκέλος είναι

οι κλίβανοι, οι θερμοσίφωνες αερίου, οι ξυλόσομπες και άλλες συσκευές που καίνε καύσιμα. Εάν αυτές οι συσκευές δεν χρησιμοποιούνται σωστά ή παρουσιάζουν δυσλειτουργία, είναι πιθανό να απελευθερώσουν μονοξείδιο του άνθρακα. Όσων βιομηχανία σημαντικές ποσότητες μονοξειδίου αφορά тпу του άνθρακα απελευθερώνονται στην κατασκευή μετάλλων, στην εξόρυξη μεταλλεύματος και άνθρακα, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στην παραγωγή τροφίμων, στην παραγωγή χημικών, στη διύλιση πετρελαίου και στην κατασκευή σκυροδέματος. Οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής εκπέμπουν σχετικά λίγο μονοξείδιο του άνθρακα επειδή είναι προσεκτικά σχεδιασμένοι και λειτουργούν ώστε να μεγιστοποιούν την απόδοση καύσης. Την μερίδα του λέοντος όσων αφορά τις εκπομπές του συγκεκριμένου αερίου τις έχουν τα οχήματα και γενικότερα ο τομέας της μεταφοράς ανθρώπων και αγαθών. Ενδεικτικά παραθέτουμε τα στοιχεία για την εκπομπή του μονοξειδίου του άνθρακα στον Καναδά για το 2015. Η μισή και παραπάνω ποσότητα CO στην ατμόσφαιρα εκκλήθηκε από τον προαναφερθέντα τομέα. Το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί επίσης να εισέλθει στην ατμόσφαιρα από φυσικές διεργασίες. Το CO απελευθερώνεται από εκρήξεις ηφαιστείων, δασικές πυρκαγιές και από αέρια ελών και θαλάσσια φύκια.[5]



Εικόνα 1: Πηγές εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα στον Καναδά για το 2015 Πηγή δεδομένων: Environment Canada (2016), Air Pollutant Emission Inventory [Online]. Διαθέσιμο: http://ec.gc.ca/inrp-npri/donnees-data/ap/index.cfm?lang=En https://energyeducation.ca/encyclopedia/Carbon_monoxide#cite_note-RE1-2

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι εξαιρετικά επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία εάν εισπνευστεί. Μειώνει την ικανότητα του σώματος να μεταφέρει οξυγόνο στο αίμα. Ανάλογα με τα επίπεδα έκθεσης, οι επιπτώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα στην υγεία μπορεί να διαφέρουν. Σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης, το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει πονοκεφάλους, κόπωση, δύσπνοια ή εξασθενημένες κινητικές λειτουργίες (που θα μπορούσε να οδηγήσει σε δυσκολία στο περπάτημα).[4] Σε υψηλά επίπεδα ή μεγάλο χρόνο έκθεσης, το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει ζάλη, πόνο στο στήθος, θολή όραση και δυσκολία στη σκέψη.[4] Τέλος, σε πολύ υψηλά επίπεδα η έκθεση στο μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να οδηγήσει σε σπασμούς, κώμα ή ακόμα και θάνατο.[4]

Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, το διοξείδιο του άνθρακα όταν εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα επηρεάζει την ποσότητα των αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία συνδέονται με την κλιματική αλλαγή και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι, μαζί με τις αλδεΰδες, μέρος της σειράς κύκλων χημικών αντιδράσεων που σχηματίζουν φωτοχημική αιθαλομίχλη. Αντιδρά με τη ρίζα υδροξυλίου (•OH) για να παράγει ένα ενδιάμεσο ρίζας •HOCO, το οποίο μεταφέρει ταχέως τη ρίζα του υδρογόνου στο O₂ για να σχηματίσει την υπεροξυ ρίζα (HO₂•) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).[6] Η υπεροξυ ρίζα αντιδρά στη συνέχεια με το οξείδιο του αζώτου (NO) για να σχηματίσει διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και ρίζα υδροξυλίου. Το NO₂ δίνει O(³P) μέσω φωτόλυσης, σχηματίζοντας έτσι O₃ μετά από αντίδραση με O₂. Δεδομένου ότι η ρίζα υδροξυλίου σχηματίζεται κατά τον σχηματισμό του NO₂, η αλληλουχία των χημικών αντιδράσεων που ξεκινά με το μονοξείδιο του άνθρακα και οδηγεί στο σχηματισμό όζοντος είναι: CO + 2O₂ + hν \rightarrow CO₂ + O₃

Αν και η δημιουργία NO₂ είναι το κρίσιμο βήμα που οδηγεί σε σχηματισμό όζοντος χαμηλού επιπέδου, αυξάνει επίσης αυτό το όζον με έναν άλλο, κάπως αμοιβαία αποκλειστικό τρόπο, μειώνοντας την ποσότητα του NO που είναι διαθέσιμη για να αντιδράσει με το όζον.[7]

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

1.5 Διαδικασίες διαχωρισμού

Οι διαδικασίες διαχωρισμού συνεισφέρουν στο 40-70% του κεφαλαίου και του λειτουργικού κόστους στη βιομηχανία και αντιπροσωπεύουν περίπου το 10-15% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας.[93] Σχεδόν όλα τα προϊόντα απαιτούν κάποια μορφή διαχωρισμού κατά την κατασκευή. Κάποια παραδείγματα περιλαμβάνουν κρυστάλλωση στη φαρμακευτική βιομηχανία για διαχωρισμό και καθαρισμό δραστικών φαρμακευτικών συστατικών, ξήρανση με ψεκασμό στη βιομηχανία τροφίμων και χημική βιομηχανία ώστε να διαχωριστούν τα στερεά από τα υγρά ή απόσταξη στον πετροχημικό τομέα. Δεδομένης της κλίμακας αυτών των διαδικασιών διαχωρισμού, ακόμη και μια μικρή τεχνολογική βελτίωση μπορεί να έχει μεγάλο αντίκτυπο από την άποψη του κόστους και της βιωσιμότητας. Από αυτή την άποψη, η εύρεση «μη παραδοσιακών» τεχνικών διαχωρισμού μαζί με την ανάπτυξη νέων υλικών μπορούν να προσφέρουν εναλλακτικές λύσεις στις υπάρχουσες βιομηχανικές διαδικασίες διαχωρισμού.

Ένας συγκεκριμένος τομέας που θα μπορούσε να ωφεληθεί από μια τέτοια ανάπτυξη είναι ο καθαρισμός του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ειδικά όσον αφορά την παραγωγή synthesis gas (syngas). Το syngas είναι η κύρια πηγή CO και H₂ στη βιομηχανία και λαμβάνεται μέσω μερικής οξείδωσης ή αναμόρφωσης με ατμό ανθρακούχων υλικών - βιομάζας ή ορυκτών καυσίμων. Η παραγωγή και διαχωρισμός του syngas, δηλαδή διαχωρισμός CO/H₂ μαζί με αφαίρεση ακαθαρσιών, απαιτείται για τη λήψη CO για βιομηχανική χρήση.[94,95] Η τακτική που ακολουθείται στις μέρες μας για τον καθαρισμό του CO περιλαμβάνει έναν συνδυασμό κρυογονικής απόσταξης, αφαίρεσης όξινου αερίου και αφυδάτωσης.



Εικόνα 2: Σχηματική διαδικασία παραγωγής syngas και στάδια καθαρισμού CO. Ο χρωματικός κώδικας κάνει διάκριση μεταξύ των χημικών ουσιών που πρέπει να ανακτηθούν και να χρησιμοποιηθούν (σε πράσινο) και των ακαθαρσιών (κόκκινο).

Η χρήση του CO ως αντιδραστηρίου, σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, απαιτεί συνήθως καθαρότητα 99 mol%.[96-98] Η επίτευξη τόσο υψηλής καθαρότητας δημιουργεί σημαντικό κόστος και επιπλέον απαιτεί πρόσθετα βήματα διαχωρισμού ή πλήρως αναθεωρημένη διαδικασία καθαρισμού. Σε αυτό το πλαίσιο, επιπλέον κρυογονική απόσταξη, απορρόφηση με χρήση διαλυτών σχεδιαστών ή προσρόφηση με χρήση πορωδών υλικών (όπως ζεόλιθοι, ενεργοί άνθρακες ή μεταλλικά-οργανικά πλαίσια) είναι μεταξύ των λύσεων που διερευνήθηκαν. Η χρήση των MOF για την προσρόφηση CO παραθέτεται περιληπτικά στο επόμενο κεφάλαιο.[99–104]

2 Metal Organic Frameworks

2.1 Εισαγωγή

Τον προηγούμενο αιώνα, η τεχνολογία των κεραμικών και πολυμερικών υλικών αναπτύχθηκε ραγδαία. Η απαιτήσεις όμως της σημερινής κοινωνίας είναι ιδιαιτέρως αυξημένες (και εξεζητημένες πολλές φορές) με αποτέλεσμα τα ήδη υπάρχοντα υλικά να μην καλύπτουν τις απαιτούμενες ανάγκες. Τα τελευταία χρόνια είμαστε σε θέση να σχεδιάζουμε νέα λειτουργικά υλικά με καλύτερες και εξειδικευμένες ιδιότητες. Σε αυτό βοήθησε η ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας, η οποία μας επέτρεψε να χειριζόμαστε υλικά, επιφάνειες και μακρομόρια στην κλίμακα του νανόμετρου (1nm = 10⁻⁹m). Οι λόγοι που οδήγησαν στην τεράστια ανάπτυξη του κλάδου είναι συνυφασμένοι με την δόμηση και τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε τεράστια ανάπτυξη στον τομέα των υλικών και κατ' επέκταση, ένας νέος κλάδος δημιουργήθηκε: ο κλάδος των νανοϋλικών.

Ως νανοϋλικά ορίζονται τα υλικά αυτά των οποίων οι διαστάσεις τους εκτίνονται από 1 έως 100nm. Σε αυτήν την ενδιάμεση κλίμακα, εμφανίζονται φαινόμενα τα οποία παρατηρούνται σε μικρότερες (μοριακό επίπεδο) ή μεγαλύτερες κλίμακες (μικρόμετρου - μm). Επίσης, μεγάλης σημασίας αποτελεί η παρέμβαση κβαντικών φαινομένων, έτσι ώστε να λαμβάνουμε υλικά με συναρπαστικές ιδιότητες. Μεταξύ αυτών, βρίσκονται ιδιότητες που σχετίζονται με υλικά που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση πληροφοριών, στην βιολογία, στην μοριακή μικροσκοπία κατηγορία και οι δυναμικές εφαρμογές και λύσεις που μπορεί αυτή να μας προσφέρει.

Η σημαντικότερη ιδιότητα που οφείλουμε να κατανοήσουμε για να μπορέσουμε να σχεδιάσουμε νέα νανοϋλικα με επιθυμητές ιδιότητες, είναι η αυτό-διάταξη (self-assembly). Ελέγχοντας την διάταξη που αποκτούν τα υλικά στον χώρο επιτυγχάνουμε να γνωρίζουμε τις διαστάσεις της δομής, από το είδος των οποίων εξαρτάται η λειτουργικότητα τους. Έτσι, μπορούμε να χωρίσουμε τα νανοϋλικά σε μονοδιάστατα, δυσδιάστατα και τρισδιάστατα.

Μονοδιάστατα υλικά καλούνται τα υλικά των οποίων η δομή εκτείνεται σε μια διάσταση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ανόργανα νανοκαλώδια (nanowires) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes – CNTs). Τα

24

μονοδιάστατα αυτά υλικά (nanotubes, nanowires, nanorods, nanofibers, μελετηθεί nanowhiskers, nanobelts, nanohorns) έχουν εκτενώς για τηv αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων και για οπτική διέγερση. Πέραν όμως αυτών, παρουσιάζουν εξωτικές ιδιότητες, όπως διαχωρισμό του σπιν και του φορτίου ενός ηλεκτρονίου![18]

Η συστηματική ανάπτυξη υλικών σε δύο διαστάσεις, σε αντιστοιχία δηλαδή με τα προαναφερθέντα μονοδιάστατα υλικά, είναι πολύ πιο δύσκολη. Στα δυσδιάστατα υλικά ανήκουν κυρίως νανοσωματίδια (nanoparticles) διαφόρων ημιαγωγών μετάλλων (superconductors) σε συνδυασμό με γραφιτικές επιφάνειες, πολυμερή ή μικρά μόρια.

Τέλος, η δομή των τρισδιάστατων νανοϋλικών εκτίνεται προς τις τρεις διαστάσεις. Ο σχεδιασμός και η σύνθεση τρισδιάστατων υπερμοριακών διαρθρώσεων με νανοπόρους και δομές ανοιχτών καναλιών έχει τραβήξει την προσοχή λόγω των υποσχόμενων εφαρμογών ως μοριακών κόσκινων, αισθητήρων, μεγεθοεκλεκτικών διαχωριστών και καταλυτών. Τα υλικά αυτά καλούνται επίσης και μεσοπορώδη (mesoporous) λόγω του ότι η διάμετρος των πόρων εκτείνεται μεταξύ 2nm και 50nm. Σε περίπτωση που η διάμετρος των πόρων τους είναι μικρότερη των 2nm, τότε χαρακτηρίζονται ως μικροπορώδη (microporous). Μια άλλη σημαντική οικογένεια τρισδιάστατων νανοϋλικών αποτελούν τα μεσοδομημένα υλικά (mesostructures nanomaterials). Η δομή τους εξαρτάται άμεσα από το επίστρωμα (template) πάνω στο οποίο σχηματίζονται. Μεγάλη ποικιλία μεσοδομημένων και μεσοπορώδων νανοϋλικών έχει παρασκευαστεί αλλάζοντας απλώς το επίστρωμα ή της συνθήκες της αντίδρασης. Τα μεσοπορώδη υλικά συγκεκριμένα προσφέρονται για εκτενή τροποποίηση του δομικού τους σκελετού κατά τέτοιον τρόπο ώστε να αποκτούν περισσότερο λειτουργικές ιδιότητες, ανάλογα πάντα με τις ανάγκες μας. Έχουν προταθεί ως ξενιστές για πληθώρα μορίων, όπως οργανομεταλλικά σύμπλοκα και χρωστικές.

2.2 Χαρακτηριστικά και Εφαρμογές

Σημαντική οικογένεια τρισδιάστατων υλικών που θα μας απασχόλησε στην παρούσα έρευνα είναι τα υβριδικά μέταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks – MOFs). Τα Metal Organic Frameworks που ανακαλύφθηκαν από τον Ο. Yaghi το 1995 [15] είναι μια κατηγορία κρυσταλλικών υλικών που ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία πολυμερών συντονισμού και έχουν προσελκύσει ουσιαστική προσοχή την τελευταία δεκαετία λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Είναι πορώδη υλικά που ξεχωρίζουν για το εξαιρετικά υψηλό πορώδες τους (έως 90% ελεύθερος όγκος), τις εκτεταμένες εσωτερικές επιφάνειες (πάνω από 6000 m²/gr), το τροποποιήσιμο μέγεθος πόρων και τη χημική τους σύνθεση. Το πορώδες τους επιτρέπει τη διάχυση μορίων στη δομή του όγκου, με το σχήμα και το μέγεθος των πόρων να διέπουν την επιλεκτικότητα του σχήματος και μεγέθους των μορίων που πρόκειται να ενσωματωθούν.



Εικόνα 3: MOF σε μορφή σκόνης [RMIT UNIVERSITY] https://www.rmit.edu.au/news/all-news/2019/feb/smart-filters-gas-masks

Ο σκελετό τους αποτελείται από μέταλλα μετάπτωσης ή οξείδια αυτών (primary building unit (PBU)) ή μεταλλικές συστάδες (secondary building units (SBUs)) που γεφυρώνονται από οργανικούς συνδέτες, όπως καρβοξυλικά. Η γεωμετρία τους καθορίζεται από τον αριθμό συντονισμού, τη γεωμετρία συντονισμού των μεταλλικών ιόντων και τη φύση των λειτουργικών ομάδων. Οι γεωμετρίες του SBU μπορεί να ποικίλλουν, με διαφορετικό αριθμό σημείων επέκτασης, όπως οκτάεδρο (έξι σημεία), τριγωνικό πρίσμα (έξι σημεία), τετράγωνο-"προπελοειδή δομή" (τέσσερα σημεία) και τρίγωνο (τρία σημεία). Η συνένωση μεταλλικών, ανόργανων τμημάτων με οργανικά μόρια κατά τέτοιον τρόπο ώστε να δημιουργείται ένα τρισδιάστατο πλέγμα οδήγησε στην σύνθεση νέων πορωδών. Η τελική τοπολογία του πλαισίου του MOF



Εικόνα 4: Απλοποιημένο σχήμα δομής MOF



Εικόνα 5: Η δομή του MOF-5 ή IRMOF-1, το πιο καλά μελετημένο και αντιπροσωπευτικό παράδειγμα MOF. Αποτελείται από κατιόντα ψευδαργύρου (το ανόργανο μέρος) και δικαρβοξυλικό 1,4-βενζόλιο (BDC, το οργανικό μέρος). Bell, David. (2018).

Τα MOF μπορούν να χαρακτηριστούν ως «προσαρμόσιμα υλικά», καθώς μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να έχουν τις επιθυμητές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η σύνθεση, η δομή και ο πόρος των MOF μπορούν να ποικίλουν, παρέχοντάς τους ευέλικτες επιδόσεις σε διάφορα ερευνητικά πεδία. Το μέγεθος των πόρων και η διάταξη της χωρικής κοιλότητας μπορεί να ρυθμιστεί. Αυτό γίνεται με τη συνετή επιλογή μεταλλικών κέντρων και οργανικών συνδετών αλλά και με την προσαρμογή των συνθηκών σύνθεσης τους. Το μεγάλο πορώδες επιτρέπει την

The Promise of Metal–Organic Frameworks for Use in Liquid Chromatography. Lc Gc North America. 36.

αξιοποίηση τους στην προσρόφηση και το διαχωρισμό αερίων μορίων, την κατάλυση, τη μικροηλεκτρονική, την οπτική, τις εφαρμογές ανίχνευσης, τη χορήγηση φαρμάκων και άλλα.[17]



(A)



Εικόνα 6: Δομικά στοιχεία MOF. Αντιπροσωπευτική λίστα (Α) μεταλλικών συστάδων (το πολύεδρο δείχνει τον μεταλλικό συντονισμό) και (Β) οργανικών συνδετήρων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διαφόρων τύπων MOF



Εικόνα 7: Ενδεικτικά παραδείγματα συνδυασμών οργανικών συνδετών και μεταλλικών συστάδων που έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικές δομές MOF.

Η σύνθεση των MOF περιλαμβάνει συνθήκες και μεθόδους αντίδρασης όπως διαλυτοθερμικές, ιοντοθερμικές, διάχυσης, μεθόδους μικροκυμάτων, υποβοηθούμενες από υπερήχους και άλλες.[19] Κατά την ανακάλυψή τους, η μέθοδος για τη σύνθεση των MOFs είναι η διαλυτοθερμική. Τυπικά, οι ενώσεις μετάλλων και οι οργανικοί συνδέτες διαλύονται σε κάποιον διαλύτη και τοποθετούνται σε κλειστό δοχείο αντίδρασης για το σχηματισμό και την αυτοσυναρμολόγηση κρυστάλλων MOF. Οι πιο συνηθισμένοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το N,N διαιθυλοφορμαμίδιο (DMF), το N,N διαιθυλο φορμαμίδιο (DEF), η μεθανόλη, η αιθανόλη και το ακετονιτρίλιο. Η θερμοκρασία σύνθεσης είναι γενικά κάτω από 220°C και ο χρόνος κρυστάλλωσης ποικίλλει από αρκετές ώρες έως αρκετές δεκάδες ημέρες.



Εικόνα 8: Χρονοδιάγραμμα των πιο κοινών προσεγγίσεων σύνθεσης για MOF.[20]

Τα Metal-Organic Frameworks είναι επί του παρόντος ένας εξαιρετικά δραστήριος τομέας έρευνας που υπόσχεται μεγάλες υποσχέσεις για προηγμένες τεχνολογικές εφαρμογές, ειδικά στην προσρόφηση/αποθήκευση και το διαχωρισμό αερίων. Μέσω της μεγάλης ποικιλίας οργανικών μορίων και μετάλλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, τα τελευταία 20 χρόνια το πεδίο έχει πολλαπλασιάσει έναν τεράστιο αριθμό δημοσιεύσεων με περισσότερες από 20.000 δομές MOF που έχουν δημοσιευτεί.



Εικόνα 9: Διάγραμμα που απεικονίζει τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν τα MOF για την περίοδο 1994-2017 [Πηγή: Web of Science]

2.2.1 State of the art

Παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μια περίληψη του προβλήματος του διαχωρισμού του CO. Ενώ οι επί του παρόντος διεργασίες έχουν επικεντρωθεί στην κρυογονική απόσταξη, η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας μιας τέτοιας προσέγγισης έχει οδηγήσει τους ερευνητές να επικεντρωθούν στις τεχνολογίες προσρόφησης και στην ανάπτυξη αποδοτικών προσροφητικών CO.

Τα MOF που περιέχουν ακόρεστα μέταλλα, τα οποία είναι ικανά να κάνουν δεσμό με τα μόρια αερίου, έχουν χαρακτηριστεί ως μία από τις πιο υποσχόμενες κατηγορίες προσροφητικών για την προσρόφηση και το διαχωρισμό του CO. Γενικά, υπάρχει πολύ μεγάλη επίδραση στην απορρόφηση ή την επιλεκτικότητα του CO με την εισαγωγή ακόρεστων μετάλλων.

Αυτή η κατηγορία MOF περιλαμβάνει μεταξύ άλλων: MOF-74, HKUST-1, MIL-101, MIL-100 και DUT-82 που είναι και τα πιο μελετημένα. Το MOF-74 αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 2005,[21] (αναφέρεται και ως CPO-27) είναι μια δομή που αποτελείται από τον οργανικό συνδέτη 2,5-διοξειδο-1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό (dobdc), ο οποίος συνδέεται με κατιόντα δισθενών μετάλλων (Mg2+, Ni2+, Zn2+, Fe2+, Co2+, Cu2+) για να σχηματιστεί ένα MOF που περιέχει μονοδιάστατους εξαγωνικούς πόρους. Το συγκεκριμένο MOF διαθέτει ακόρεστες ή «ανοιχτές» μεταλλικές θέσεις, οι οποίες μπορούν κατά προτίμηση να συνδεθούν με μόρια CO μέσω π και σ δεσμών.

Ο Bloch και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μια μελέτη με μια σειρά έξι MOF-74–M (M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni και Zn) και συνδύασαν πειραματικά αποτελέσματα με θεωρητικούς υπολογισμούς Density Functional Theory (DFT). Διερεύνησαν τις διαφορές στην απορροφητικότητα και τους τρόπους σύνδεσης του CO με τα διάφορα μεταλλικά κέντρα.[22] Η σειρά όσον αφορά την πρόσληψη CO ακολούθησε τη σειρά: Zn < Mn < Mg < Ni < Co < Fe. Οι προσροφήσεις που μετρήθηκαν ήταν 6,04, 5,95 και 5,79 mmol*g⁻¹ (στους 298 K και 1,2 bar) για το Ni, Co και Fe του MOF74 αντίστοιχα.[22] Αυτές είναι οι υψηλότερες προσλήψεις CO που έχουν μετρηθεί μέχρι στιγμής σε MOF σε σχεδόν ατμοσφαιρική πίεση.

Εκτός από το MOF-74, έχουν διεξαχθεί πειραματικές και θεωρητικές μελέτες προσρόφησης CO στο HKUST-1 (Cu₃(btc)₂ όπου btc = 1,3,5βενζολοτρικαρβοξυλικό).[23-25] Έχει αναφερθεί ικανότητα προσρόφησης 0,77

32

mmol*g⁻¹ και 1,45 mmol*g⁻¹ CO για το HKUST-1 σε 1 bar και 298 K.[23,26] και 9,8 mmol*g⁻¹ στα 70 bar και 295 K.[23] To group του Walton πραγματοποίησε δύο διαφορετικές προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo. Στην πρώτη μελέτη, υπολογίστηκαν ισόθερμες προσρόφησης υψηλής πίεσης για CO καθώς και για N₂, CH₄ και H₂. Οι ισόθερμες (έως 45 bar, 298 K) δείχνουν προσλήψεις CO έως και 10 mmol*g⁻¹.[23,25,27] Με βάση αυτές τις μελέτες GCMC, έχει υπολογιστεί επιλεκτικότητα έως 3–4,5 (στα 45 bar) για CO/CH₄ και CO/N₂. . Η υπολογιζόμενη εκλεκτικότητα CO/H2 ήταν περίπου 500 για αναλογία 95:5 CO:H₂ στα 40 bar, ενώ σε όλες τις περιοχές πίεσης έως 40 bar η εκλεκτικότητα CO/H₂ παρέμεινε περίπου στο 25 για αναλογίες CO:H₂ 5:95.

Ενώ η χρήση ακόρεστων μετάλλων για την επιλεκτική προσρόφηση μορίων CO ήταν η πιο δημοφιλής οδός διαχωρισμού CO με χρήση MOFs μέχρι σήμερα, έχει επίσης αναφερθεί ένας αριθμός μελετών για τις οποίες ο στόχος ήταν να εισαχθούν πρόσθετες θέσεις προσρόφησης μέσω εμποτισμού μετάλλων[28,29] και/ ή εισαγωγή λειτουργικής ομάδας στον οργανικό συνδέτη.[30-32]

Για παράδειγμα, τα MIL-100–Fe και MIL-101–Cr έχουν υποβληθεί σε τροποποιήσεις μετά τη σύνθεση χρησιμοποιώντας εμποτισμό για την εισαγωγή θέσεων Cu⁺.[28,29] Είναι πολύ σημαντικό να βρεθεί σωστή ποσότητα εμποτισμού ώστε να μεγιστοποιηθεί η ικανότητα προσρόφησης CO και να ελαχιστοποιηθεί ταυτόχρονα η επίδραση της μείωσης της ειδικής επιφάνειας και του διαθέσιμου χώρου των πόρων ως αποτέλεσμα της τροποποίησης. Στην περίπτωση του εμποτισμένου με Cu, MIL-101–Cr, η πρόσληψη CO διπλασιάστηκε μό από 1,03 mmol*g⁻¹ σε 2,26 mmol*g⁻¹ στους 298 K και 1 bar. Στην περίπτωση του MIL-100–Fe, η πρόσληψη CO αυξήθηκε από 0,38 σε 2,78 mmol*g⁻¹ (298 K, 1 bar).

Μια άλλη προσέγγιση για τη βελτίωση του απορρόφησης αερίου CO είναι μέσω της τροποποίησης του οργανικού συνδέτη.[31,32] Αυτή η οδός έχει διερευνηθεί λιγότερο και έχει λιγότερο ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Αυτό πιθανώς σχετίζεται με την ασθενή διπολική ροπή που οδηγεί σε μικρότερης έντασης αλληλεπιδράσεις με τη λειτουργική ομάδα του οργανικού συνδέτη. Για παράδειγμα, στο MIL-125 (Ti₈O₈(OH)₄(bdc)₆ όπου bdc = βενζόλιο 1,4-δικαρβοξυλικό) εισήχθησαν λειτουργικές ομάδες αμίνης και διεξήχθησαν μελέτες για την αξιολόγηση της δυνατότητας αυτού του MOF να καθαρίζει το αέριο syngas.[31] Οι συγγραφείς δεν ανέφεραν την πρόσληψη CO του

καθαρού MIL-125, αλλά το τροποποιημένο με αμίνες MIL-125 κατέγραψε πρόσληψη 0,22 mmol*g⁻¹ CO στους 303 K και 1 bar. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι αυτό το υλικό δείχνει πολλά υποσχόμενο για τον καθαρισμό του αερίου syngas, ειδικά στην απομάκρυνση του CO₂ και την παραγωγή καθαρού H₂.

Διαφορετικές λειτουργικές ομάδες (π.χ. αμινο, βρώμιο, χλωρό, νίτρο, μεθύλιο, αλλυλοξυ και βενζυλοξυ) εισήχθησαν ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας λειτουργικό τερεφθαλικό οξύ σε έναν αριθμό πολυπαραγοντικών MOF-5.[32] Για το υλικό με την καλύτερη απόδοση (MTV-MOF-5-EHI) που έχει λειτουργικές ομάδες αποτελούμενες από νίτρο, αλλυλοξυ και βενζυλοξυ ομάδες, η χωρητικότητα αυξήθηκε από 0,17 (MOF-5) σε 0,21 mmol*g⁻¹ (298 K, 1 bar). Τέλος, το τροποποιημένο με λειτουργικές ομάδες MIL-101-Cr διερευνήθηκε σε μια υπολογιστική μελέτη.[30] Η μελέτη δεν ανέφερε καμία μέτρηση προσρόφησης CO, καθώς επικεντρώθηκε στον μηχανισμό προσρόφησης CO.

Οι παραπάνω μελέτες αλλά και πολλές άλλες που διερεύνησαν την προσρόφηση CO σε MOFs έχουν δώσει μια καλή γνώση για τη χρήση αυτών των υλικών σε εφαρμογές καθαρισμού CO. Για να αναπτυχθεί περαιτέρω ο συγκεκριμένος ερευνητικός τομέας, όπως καταλήγει και το review paper του Arwyn Evans[33], υπάρχει ανάγκη να κατανοηθεί και να ποσοτικοποιηθεί η πραγματική αξία των MOF για τον καθαρισμό του CO σε ένα βιομηχανικό πλαίσιο. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, αναφέρει χαρακτηριστικά, ότι αξίζει να υπάρξει παραπάνω υπολογιστική έρευνα καθώς υπάρχουν λίγες μελέτες που ενσωματώνουν τόσο την πειραματική όσο και την υπολογιστική εργασία. Αυτό θα επιτρέψει την γρήγορη εξέταση δυνητικά υποσχόμενων δομών.

2.3 <u>Σκοπός</u>

Το κύριο αντικείμενο αυτής της μελέτης είναι να εντοπίσει λειτουργικές ομάδες που ενισχύουν τις ικανότητες αποθήκευσης μονοξειδίου του άνθρακα και μονοξειδίου του αζώτου των MOF και να παρέχει καθοδήγηση για μελλοντική ανάπτυξη τέτοιων υλικών. Για το σκοπό αυτό, συνδυάστηκαν προσομοιώσεις κβαντικής χημείας και κλασικής μηχανικής, καταδεικνύοντας έτσι τη σημασία της μοντελοποίησης πολλαπλής κλίμακας στις μελέτες των προσροφητικών ιδιοτήτων των MOFs. Αρχικά μελετήθηκε με κβαντομηχανικές μεθόδους η αλληλεπίδραση των αερίων με μια

σειρά στρατηγικά τροποποιημένων βενζολικών δακτυλίων με λειτουργικές ομάδες, με στόχο τον εντοπισμό μιας πολλά υποσχόμενης λειτουργικής ομάδας που δεσμεύει ισχυρά τα μόρια των δύο αερίων αλλά και τη δημιουργία μιας πολύτιμης βάσης δεδομένων για περαιτέρω θεωρητικές και πειραματικές μελέτες. Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα, δημιουργήθηκαν χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού και ηλεκτρονίων των ανακατανομής πυκνότητας τροποποιημένων βενζολικών δακτυλίων, προκειμένου να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με τη φύση της αλληλεπίδρασης των αερίων με τους δακτυλίους. Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, πραγματοποιώντας μελέτες GCMC μπορέσαμε να αξιολογήσουμε εάν οι ισχυρότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης που παρέχονται από την εισαγωγή μιας λειτουργικής ομάδας στη δομή του MOF θα οδηγούσαν σε ενισχυμένη πρόσληψη αερίου σε διαφορετικές θερμοδυναμικές συνθήκες

3 Υπολογιστικές Μέθοδοι

3.1 Πολλαπλής Κλίμακας Μοντελοποίηση Υλικών

Μερικά από τα πιο συναρπαστικά και ενδιαφέροντα προβλήματα σε όλα τα επιστημονικά πεδία περιλαμβάνουν πολλαπλές χωρικές ή χρονικές κλίμακες. Τέτοια είναι η μοντελοποίηση πολλαπλών κλιμάκων ρευστών, στερεών, πολυμερών, πρωτεϊνών, καθώς και διάφορα φυσικά και χημικά φαινόμενα όπως η προσρόφηση, οι χημικές αντιδράσεις και η διάχυση.

Η πολλαπλής κλίμακας μοντελοποίηση υλικών γενικά μπορεί να οριστεί ως μια προσέγγιση που συνδυάζει υπάρχουσες καθώς και αναδυόμενες μεθόδους από διάφορους επιστημονικούς κλάδους για να γεφυρώσει το ευρύ φάσμα των κλιμάκων χρόνου και μήκους που είναι εγγενείς σε έναν αριθμό φαινομένων και διαδικασιών στην επιστήμη των υλικών.

Τα υλικά αποτελούνται από άτομα και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους σε μικροσκοπικό επίπεδο καθορίζουν τη συμπεριφορά του υλικού σε μακροσκοπική κλίμακα. Η ανάπτυξη της προαναφερθείσας μοντελοποίησης συνδέεται έντονα με τα μοναδικά πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης. Η τελευταία μπορεί να βοηθήσει προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων υλικών, να μειώσει το κόστος προϊόντων μέσω καινοτομιών στον σχεδιασμό υλικών, να μειώσει τον αριθμό των δαπανηρών πειραμάτων και να αυξήσει την ποιότητα και την απόδοση του προϊόντος.

Στο πλαίσιο των προσομοιώσεων υλικών, μπορεί κανείς να διακρίνει τέσσερα χαρακτηριστικά επίπεδα όσων αφορά το μήκος:

• η ατομική κλίμακα (~10⁻⁹ m ή μερικά νανόμετρα),

• η μικροσκοπική κλίμακα (~10⁻⁶ m ή λίγα μικρόμετρα),

• η μεσοσκοπική κλίμακα (~10⁻⁴ m ή εκατοντάδες μικρόμετρα) και

• η μακροσκοπική κλίμακα (~10⁻² m ή εκατοστά και πέρα).
Τα φαινόμενα σε κάθε επίπεδο έχουν συνήθως μια αντίστοιχη χρονική κλίμακα. Σύμφωνα με τις τέσσερις κλίμακες μήκους που αναφέρθηκαν παραπάνω, η χρονική κλίμακα κυμαίνεται κατά προσέγγιση από femtoseconds έως picoseconds, σε νανοδευτερόλεπτα, σε χιλιοστά του δευτερολέπτου και παραπέρα.[29]



Εικόνα 10: Μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης σε πολλαπλές κλίμακες μήκους και χρόνου. Οι προσομοιώσεις πολλαπλής κλίμακας χρησιμοποιούν πληροφορίες που λαμβάνονται από προσομοιώσεις σε χαμηλότερες κλίμακες χαρακτηριστικού μήκους και χρόνου ως είσοδο για τις ανώτερες προσομοιώσεις κλίμακας

Σε κάθε μήκος και χρονο, έχουν αναπτυχθεί αποτελεσματικές υπολογιστικές μέθοδοι με την πάροδο των ετών για τον χειρισμό των σχετικών φαινομένων. Η μοριακή μοντελοποίηση πολλαπλής κλίμακας αποτελείται από δύο βασικές κατηγορίες υπολογιστικών μεθόδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη υλικών: κβαντομηχανικοί υπολογισμοί και προσομοιώσεις βασισμένες στην κλασική φυσική.



Εικόνα 11: Τα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας και το αντίστοιχο μέγεθος των υπό μελέτη συστημάτων.

Οι μέθοδοι κβαντικής χημείας (QM) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των ηλεκτρονίων σε ατομική κλίμακα και μπορούν να παρέχουν δομικές, ηλεκτρονικές και δυναμικές ιδιότητες του συστήματος με υψηλή ακρίβεια. Χωρίς να χρησιμοποιούν άλλες παραμέτρους για το σύστημα εκτός από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger από πρώτες αρχές, δεν μπορούν να επεξεργαστούν περισσότερα από μερικές δεκάδες άτομα καθώς το υπολογιστικό κόστος αυξάνεται απότομα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του συστήματος. Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι που στηρίζονται στην θεωρία του Συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory or DFT), μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε συστήματα που περιέχουν αρκετές εκατοντάδες άτομα.

Οι κλασικές προσομοιώσεις περιλαμβάνουν διάφορους τύπους μεθόδων, όπως Monte Carlo (MC), Molecular Dynamics (MD) και Molecular Mechanics (MM). Έχοντας το πλεονέκτημα της επεξεργασίας μεγαλύτερων συστημάτων, παρέχουν πληροφορίες για ατομικές διεργασίες μεγαλύτερων συστημάτων, που φτάνουν έως και εκατομμύρια άτομα και χρονικές κλίμακες έως και ένα μικροδευτερόλεπτο. Λαμβάνουν υπόψη τις θερμοδυναμικές συνθήκες του υπό μελέτη συστήματος. Ωστόσο, το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι τα αποτελέσματα και η ακρίβειά τους εξαρτώνται από τις παραμέτρους. Για τις ιδιότητες υλικού σε μικροσκοπική κλίμακα, οι προσομοιώσεις MD/MC εκτελούνται συνήθως χρησιμοποιώντας κλασικά διατομικά δυναμικά, τα οποία συχνά προκύπτουν από υψηλής ακρίβειας υπολογισμούς QM ή DFT.

Συνολικά, στο πλαίσιο της έννοιας της προσέγγισης πολλαπλής κλίμακας, προσπαθούμε να προβλέψουμε την απόδοση και τη συμπεριφορά των υλικών σε όλο το σχετικό μήκος και χρόνο και προσπαθούμε να επιτύχουμε μια ισορροπία μεταξύ ακρίβειας, αποτελεσματικότητας και ρεαλιστικής περιγραφής. Σε αυτή την έρευνα, ακολουθήσαμε μια προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω, ξεκινώντας με υπολογισμούς από πρώτες αρχές για να μελετήσουμε την ισχύ και τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων των δύο αερίων με τον τροποποιημένο βενζολικό δακτύλιο που θα παίξει τον ρόλο του οργανικού συνδέτη στο MOF. Η επιτυχία του υπολογιστικού μας μοντέλου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το βήμα της ακριβούς περιγραφής των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων των αερίων και των ατόμων MOF. Στην προσέγγισή μας, χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματα που προέρχονται από την αρχή για να προσαρμόσουμε τις παραμέτρους ενός ήδη υπάρχοντος διατομικού δυναμικού σε αυτά τα αποτελέσματα. Έχοντας μια ακριβή περιγραφή της διαμοριακής αλληλεπίδρασης, μπορούμε να εκτελέσουμε προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo. Από αυτές τις προσομοιώσεις μετράμε την προσρόφηση του συστήματός μας καθώς εξάγουμε τις ισόθερμες προσρόφησης. Επίσης οι υπολογισμοί GCMC μας δίνουν απευθείας τον αριθμό των μορίων υδρογόνου μέσα στο MOF για διαφορετικές θερμοδυναμικές συνθήκες.

3.2 Μέθοδοι Κβαντικής Χημείας

Η Κβαντική Χημεία είναι η εφαρμογή κβαντομηχανικών αξιωμάτων στη μελέτη μοριακών συστημάτων. Πολλές από τις ιδιότητες των ατόμων, των μορίων και των στερεών μπορούν να υπολογιστούν με τον προσδιορισμό των ιδιοσυναρτήσεων της πολυσωματιδιακής Χαμιλτονιανής. Ενώ η εξίσωση Schrödinger του ατόμου του υδρογόνου μπορεί να λυθεί ακριβώς, για συστήματα που έχουν περισσότερα από λίγα ηλεκτρόνια η ακριβής λύση είναι αδύνατη.

39

Δεδομένου ότι οι μοριακές ενέργειες δεσμών ποικίλλουν από λίγα έως εκατοντάδες kcal/mol ανάλογα με τη φύση της αλληλεπίδρασης, η τρομακτική πρόκληση είναι να αναπτυχθούν θεωρητικές και υπολογιστικές προσεγγίσεις που να είναι ικανές να περιγράφουν με ακρίβεια τον μοριακό δεσμό σε αυτό το ευρύ φάσμα τιμών. Έχουν δημιουργηθεί αρκετές μέθοδοι για την εύρεση ακριβών προσεγγίσεων. Υπάρχουν δύο ευρείες κατηγορίες μεθόδων, αυτές που βασίζονται στην κυματική συνάρτηση και αυτές που βασίζονται στην πυκνότητα (Density Functional Theory), καθεμία υποδιαιρούμενη σε διαφορετικές προσεγγίσεις. Στις μεθόδους που βασίζονται στην κυματοσυνάρτηση, η συνάρτηση γράφεται ρητά, ενώ στις βασισμένες στην πυκνότητα, η ενέργεια γράφεται με όρους πυκνότητας ηλεκτρονίων.

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες και οι προσεγγίσεις των μεθόδων ab-initio και DFT, σε μια προσπάθεια να κατανοήσει ο αναγνώστης τους υπολογισμούς της κβαντικής χημείας που διεξάγονται σε αυτή τη μελέτη.

3.2.1 <u>Ab-initio Μέθοδοι</u>

Προκειμένου να παρουσιάσουμε τα αξιώματα των προσεγγίσεων ab initio, ξεκινάμε διατυπώνοντας το ηλεκτρονιακό πρόβλημα. Με αφετηρία την ανεξάρτητη από το χρόνο εξίσωση Schrödinger, εισάγουμε την προσέγγιση Born-Oppenheimer καθώς και τις βασικές ιδέες της μεθόδου Hartree-Fock. Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς της θεωρίας Hartree Fock, εστιάζουμε σε πιο εξελιγμένες μεθόδους που ενσωματώνουν την επίδραση της συσχέτισης ηλεκτρονίων και είναι σε θέση να δώσουν ποσοτικά ακριβείς προβλέψεις.

3.2.1.1 <u>Προσέγγιση Born-Oppenheimer και η έννοια της επιφάνειας της Δυναμικής</u> <u>Ενεργειακής</u>

Ονομάστηκε από τους Max Born και J. Robert Oppenheimer το 1927 [42], η προσέγγιση Born Oppenheimer (BO) βρίσκεται στον πυρήνα της κβαντικής χημείας και της μοριακής φυσικής. Η προσέγγιση βασίζεται στο γεγονός ότι εφόσον οι μάζες των πυρήνων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις μάζες των ηλεκτρονίων (η μάζα ηρεμίας του ελαφρύτερου πυρήνα, του πρωτονίου, είναι 1836 φορές βαρύτερη από τη μάζα ηρεμίας ενός ηλεκτρονίου), τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσαρμοστούν

σχεδόν ακαριαία σε τυχόν αλλαγές στις θέσεις των πυρήνων. Ως εκ τούτου, σε μια καλή προσέγγιση, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο κινούνται στο πεδίο σταθερών πυρήνων και η κίνηση των ηλεκτρονίων μπορεί επομένως να αποσυνδεθεί από την κίνηση των πυρήνων.

Η προσέγγιση BO είναι εγγενής στην έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (PES). Λαμβάνοντας υπόψη μια συγκεκριμένη πυρηνική διαμόρφωση για το υπό μελέτη μοριακό σύστημα, η εξίσωση Schrödinger λύνεται για τα ηλεκτρόνια στο στατικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από τους σταθερούς πυρήνες. Στη συνέχεια, επιλέγοντας διαφορετική πυρηνική γεωμετρία και επαναλαμβάνοντας τους υπολογισμούς, προκύπτει διαφορετική λύση στο ηλεκτρονιακό πρόβλημα. Αυτές οι λύσεις αποτελούν το PES, του οποίου το συνολικό ελάχιστο αντιστοιχεί στην πιο σταθερή πυρηνική διαμόρφωση.

Πολλά είδη μακροσκοπικών εννοιών στη Χημεία, όπως η ενέργεια, η αντιδραστικότητα, η ισορροπία, κ.λπ., εντοπίζονται στην έννοια του PES. Η διάσταση ενός PES ισούται με τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, δηλαδή 3N-6 (ή 3N-5 για γραμμικά μόρια).



Εικόνα 12: Μια δισδιάστατη φέτα ενός μορίου με τρεις βαθμούς ελευθερίας. η γωνία του δεσμού διατηρείται σταθερή και ορίζει τη φέτα [43]

Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι να βρούμε κατά προσέγγιση λύσεις της μη σχετικιστικής χρονικά ανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$. Σε ατομικές μονάδες, ο Χαμιλτονιανός τελεστής για ένα σύστημα Ν ηλεκτρονίων και Μ πυρήνων που περιγράφονται από διανύσματα θέσης r_i και R_A αντίστοιχα, είναι:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}}$$
(3.1)

όπου r_{iA} είναι η απόσταση μεταξύ του ίνηλεκτρονίου και του πυρήνα Α, r_{ij} η απόσταση μεταξύ του i και του j ηλεκτρονίου και R_{AB} η απόσταση μεταξύ του Α και του Β πυρήνα. M_A και Z_A είναι η μάζα και ο ατομικός αριθμός του πυρήνα A, αντίστοιχα.

Σε πιο απλή μορφή η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

όπου:

$$\begin{split} \hat{T}_{e} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} \\ \hat{T}_{N} &= -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2} \\ \hat{V}_{eN} &= -\sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A} Z_{B}}{R_{AB}} \end{split}$$

Οι δύο πρώτοι όροι αντιπροσωπεύουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, αντίστοιχα. Ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει την έλξη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων. Ο τέταρτος και ο πέμπτος όρος αντιπροσωπεύουν την απώθηση μεταξύ ηλεκτρονίων και μεταξύ πυρήνων, αντίστοιχα.

Υπό την προσέγγιση BO, η κινητική ενέργεια των πυρήνων, \hat{T}_N , μπορεί να αγνοηθεί και η απώθηση μεταξύ των πυρήνων, \hat{V}_{NN} , μπορεί να θεωρηθεί σταθερή. Οι υπόλοιποι όροι του αποτελούν την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή, $\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}$ (3.2) δηλ. η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων στο πεδίο

των σημειακών φορτίων *M*. Ο όρος \hat{V}_{eN} είναι μεγάλος και δεν μπορεί να παραμεληθεί. Ωστόσο, μπορούμε να κάνουμε την εξάρτηση από την R παραμετρική, έτσι ώστε η συνολική κυματοσυνάρτηση να δίνεται από την έκφραση $|\Psi_{total}\rangle = |\Psi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\})\rangle |\Psi_{nucl}(\{R_A\})\rangle$ (3.3) όπου Ψ_{elec} εξαρτάται ρητά από τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες $\{r_i\}$ και παραμετρικά από τις πυρηνικές συντεταγμένες $\{R_A\}$. Η επίλυση της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger $\hat{H}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = E_{elec}|\Psi_{elec}\rangle$ (3.4), μας δίνει την ηλεκτρονιακή ενέργεια E_{elec} που περιλαμβάνει την σταθερή πυρηνική απωστική ενέργεια $\sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$. Μεταβάλλοντας αυτές τις θέσεις R σε μικρά βήματα και λύνοντας επανειλημμένα την ηλεκτρονική εξίσωση Schrödinger, λαμβάνεται το E_{elec} ως συνάρτηση του R. Αυτή είναι η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES). Οι εξισώσεις από την (3.2) έως την (3.4) αποτελούν το ηλεκτρονιακό πρόβλημα.

Μόλις λυθεί το ηλεκτρονιακό πρόβλημα, το πρόβλημα για την κίνηση των πυρήνων μπορεί να αντιμετωπιστεί εάν θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες κινούνται στο μέσο πεδίο που δημιουργείται από τα ηλεκτρόνια. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ πιο γρήγορα από τους πυρήνες, είναι μια λογική προσέγγιση να αντικατασταθούν οι ηλεκτρονιακές συντεταγμένες από τις μέσες τιμές τους. Επομένως η πυρηνική Χαμιλτονιανή είναι:

$$\begin{split} \hat{H} &= -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \end{split}$$

Οι πυρήνες κινούνται σε μια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που προκύπτει με την επίλυση του ηλεκτρονικού προβλήματος. Λύνοντας την πυρηνική εξίσωση Schrödinger, $\hat{H}_{nucl}|\Psi_{nucl}\rangle = E|\Psi_{nucl}\rangle$ παίρνουμε την συνολική ενέργεια του που περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή, δονητική, περιστροφική και μεταφορική ενέργεια.

3.2.1.2 Θεωρία Hartree-Fock

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger που προκύπτει από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger μετά την προσέγγιση Born-Oppenheimer εξακολουθεί να είναι μη επιλύσιμη λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων. Η ουσία της προσέγγισης Hartree-Fock είναι να αντικαταστήσει το περίπλοκο πρόβλημα πολλών ηλεκτρονίων από ένα πρόβλημα ενός ηλεκτρονίου στο οποίο η απώθηση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου αντιμετωπίζεται με μέσο τρόπο.

Το ηλεκτρονιακό πρόβλημα για το απλούστερο άτομο, το υδρογόνο, που έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να λυθεί ακριβώς. Επομένως, είναι λογικό να ξεκινήσουμε υποθέτοντας ότι τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (δηλαδή ότι $\hat{V}_{ee} = 0$). Λαμβάνοντας αυτή την υπόθεση, η Χαμιλτονιανή θα μπορούσε να διαχωριστεί και η συνολική ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τις κινήσεις των Ν μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων θα ήταν της μορφής

$$\Psi_{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

το οποίο είναι γνωστό ως Hartree Product. Ωστόσο, αυτή η μορφή αποτυγχάνει να ικανοποιήσει την αρχή της αντισυμμετρίας, η οποία λέει ότι μια κυματοσυνάρτηση που περιγράφει φερμιόνια θα πρέπει να είναι αντισυμμετρική σε σχέση με την εναλλαγή του σπιν ή των συντεταγμένων. Η παραπάνω εξίσωση περιλαμβάνει μόνο χωρικές συντεταγμένες. Για να έχουμε μια ολοκληρωμένη περιγραφή του ηλεκτρονίου, πρέπει να λάβουμε υπόψη όχι μόνο τις τρεις χωρικές συντεταγμένες r, αλλά και μια συντεταγμένη για το σπιν. Ονομάζουμε μια γενική συντεταγμένη σπιν ω, και το πλήρες σύνολο συντεταγμένων $\mathbf{x} = {\mathbf{r}, ω}$. Αλλάζουμε τον συμβολισμό για τα τροχιακά από $\varphi(\mathbf{r})$, σε $\chi(\mathbf{x})$ -τροχιακό σπιν, όπου το τροχιακό σπιν είναι απλώς το γινόμενο ενός χωρικού τροχιακού και είτε το α(ω) είτε το β(ω) για spin up και spin down αντίστοιχα. Με το πλήρες σύνολο των συντεταγμένων, η εξίσωση Hartree Product γίνεται

$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) ... \chi_N(\mathbf{x}_N)$

Για δύο ηλεκτρόνια, η αρχή της αντισυμμετρίας μπορεί να ικανοποιηθεί από μια κυματοσυνάρτηση της μορφής

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)]$$

μπορούμε εύκολα να δούμε ότι αν κάποιος προσπαθήσει να βάλει δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο τροχιακό ταυτόχρονα, δηλαδή αν $\chi \mathbf{1} = \chi \mathbf{2}$, τότε $\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}) = 0$ που δεν είναι τίποτα άλλο από την απαγορευτική αρχή του Pauli, η οποία είναι συνέπεια της αρχής της αντισυμμετρίας. Γενικεύοντας σε Ν ηλεκτρόνια, η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση γράφεται ως ορίζουσα τροχιακών σπιν που ονομάζεται ορίζουσα Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

όπου μπορεί κανείς να δει ότι όλα τα ηλεκτρόνια είναι ταυτόσημα και ότι κάθε ηλεκτρόνιο συνδέεται με κάθε τροχιακό. Η εναλλαγή των συντεταγμένων δύο ηλεκτρονίων αντιστοιχεί στην εναλλαγή δύο σειρών της ορίζουσας Slater, η οποία αλλάζει το πρόσημο της ορίζουσας. Έτσι, οι ορίζοντες Slater πληρούν την απαίτηση της αρχής της αντισυμμετρίας. Όταν δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακόσπιν (δηλαδή δύο στήλες είναι ίσες), η ορίζουσα είναι μηδέν. Μια πιο συμπαγής μορφή για την ορίζουσα είναι η εξής

$$\Psi = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle = |ij\dots k\rangle$$

Γνωρίζοντας την μορφή της κυματοσυνάρτησης προχωράμε στην Χαμιλτονιανή. Ορίζουμε έναν τελεστή ενός ηλεκτρονίου *h*(*i*) ως

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

και τον τελεστή δύο ηλεκτρονίων v(i,j) ως

$$v(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

και μπορούμε να γράψουμε την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή στην απλούστερη μορφή της

$$\widehat{H_{el}} = \sum_{i} h(i) + \sum_{i < j} v(i, j) + \widehat{V}_{NN}$$

Η ηλεκτρονική ενέργεια, υποθέτοντας ότι η κυματοσυνάρτηση είναι κανονικοποιημένη θα δοθεί από το $E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$.

Για συμμετρικές εκφράσεις ενέργειας, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το θεώρημα της μεταβλητότητας, το οποίο δηλώνει ότι η ενέργεια που βρίσκουμε είναι πάντα πάνω από την αληθινή ενέργεια. Ως εκ τούτου, μπορεί κανείς να αποκτήσει καλύτερη προσέγγιση για τις κυματοσυναρτήσεις μεταβάλλοντας τις παραμέτρους τους έως ότου ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια και τα σωστά μοριακά τροχιακά είναι αυτά που ελαχιστοποιούν την ηλεκτρονιακή ενέργεια *E*_{el}. Τα μοριακά τροχιακά μπορούν να εκφραστούν ως ένας γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών (LCAO). Μπορεί να αποδειχτεί ότι η ενέργεια Hartree-Fock *E*_{el} μπορεί να ξαναγραφεί με όρους ολοκληρωμάτων των τελεστών ενός και δύο ηλεκτρονίων ως

$$E_{HF} = \sum_{i} \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \{\langle ii|jj\rangle - \langle ij|ji\rangle\}$$

Όπου

$$\langle i|h|j\rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1)$$
$$\langle ij|kl\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2)$$

Υπάρχουν αποτελεσματικοί αλγόριθμοι για τον υπολογισμό τέτοιων ολοκληρωμάτων ενός και δύο ηλεκτρονίων, με τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων να είναι υπολογιστικά απαιτητικά. Προκειμένου να ελαχιστοποιήσουμε την έκφραση ενέργειας Hartree-Fock σε σχέση με αλλαγές στα τροχιακά ($\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta \chi_i$) χρησιμοποιούμε τη μέθοδο του Lagrange των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών και τελικά φτάνουμε στις εξισώσεις Hartree-Fock που ορίζουν τα τροχιακά

$$h(\mathbf{x}_{1})\chi_{i}(\mathbf{x}_{1}) + \sum_{i \neq j} \left[\int d\mathbf{x}_{2} |\chi_{j}(\mathbf{x}_{2})|^{2} r_{12}^{-1} \right] \chi_{i}(\mathbf{x}_{1}) \\ - \sum_{j \neq i} \left[\int d\mathbf{x}_{2} \chi_{j}^{*}(\mathbf{x}_{2}) \chi_{i}(\mathbf{x}_{2}) r_{12}^{-1} \right] \chi_{j}(\mathbf{x}_{1}) = \epsilon_{i} \chi_{i}(\mathbf{x}_{1})$$

Όπου ϵ_i είναι η ιδιοτιμή της ενέργειας του τροχιακού χ_i

Ο πρώτος όρος ονομάζεται όρος Coulomb και εκφράζει την αλληλεπίδραση Coulomb ενός ηλεκτρονίου σε τροχιακό χ_i με τη μέση κατανομή φορτίου των άλλων ηλεκτρονίων. Ορίζουμε έναν τελεστή Coulomb

$$J_j(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 r_{12}^{-1}$$

που δίνει το μέσο τοπικό δυναμικό στο σημείο x₁ λόγω της κατανομής φορτίου από το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό χ_j.

Ο δεύτερος όρος μοιάζει με τον όρο Coulomb εκτός από το ότι ανταλλάσσει (exchanges) τροχιακά χ_i και χ_j . Προκύπτει από την απαίτηση αντισυμμετρίας της κυματοσυνάρτησης και δεν έχει κλασικό ανάλογο. Μπορούμε να ορίσουμε έναν τελεστή ανταλλαγής (exchange operator) ως

$$K_j(\mathbf{x}_1) \,\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \,\chi_i(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \right] \chi_j(\mathbf{x}_1)$$

Όσον αφορά αυτούς τους τελεστές Coulomb και ανταλλαγής, οι εξισώσεις Hartree-Fock γίνονται:

$$[h(\mathbf{x}_{1}) + \sum_{j \neq i} J_{j}(\mathbf{x}_{1}) - \sum_{j \neq i} K_{j}(\mathbf{x}_{1})] \chi_{i}(\mathbf{x}_{1}) = \epsilon_{i} \chi_{i}(\mathbf{x}_{1})$$

όπου είναι σαφές ότι οι εξισώσεις Hartree-Fock είναι εξισώσεις ιδιοτιμής. Αν συνειδητοποιήσουμε ότι [J_j (x₁)– K_j (x₁)] χ_i (x₁) = 0 τότε μπορούμε να εισαγάγουμε τον τελεστή Fock

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_j [J_j(\mathbf{x}_1) - K_j(\mathbf{x}_1)]$$

όπου μπορούμε να ορίσουμε το $u^{HF}(x_1) = \sum_J [J_J(x_1) - K_J(x_1)]$ ως το δυναμικό Hartree-Fock που είναι στην πραγματικότητα το μέσο δυναμικό που αντιμετωπίζει το i ηλεκτρόνιο λόγω της παρουσίας των άλλων ηλεκτρονίων. Οι εξισώσεις Hartree-Fock γίνονται έτσι:

$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1)$

Το δυναμικό Hartree-Fock $u^{HF}(x_1)$, ή ισοδύναμα το «πεδίο» που νιώθει το i ηλεκτρόνιο, εξαρτάται από τα τροχιακά των άλλων ηλεκτρονίων (δηλαδή ο τελεστής fock εξαρτάται από τις ιδιοσυναρτήσεις του). Ως εκ τούτου, η εξίσωση HF είναι μη γραμμική και πρέπει να λυθεί με την διαδικασία που ονομάζεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF). Η βασική ιδέα της μεθόδου SCF είναι η εξής. Κάνοντας μια αρχική εικασία στα τροχιακά, μπορεί κανείς να υπολογίσει το μέσο πεδίο u^{HF} που νιώθει κάθε ηλεκτρόνιο και στη συνέχεια να λύσει την εξίσωση ιδιοτιμής για ένα νέο σύνολο τροχιακών. Χρησιμοποιώντας αυτά τα νέα τροχιακά, μπορεί κανείς να αποκτήσει νέα πεδία και να επαναλάβει τη διαδικασία έως ότου επιτευχθεί αυτοσυνέπεια (δηλαδή έως ότου τα πεδία δεν αλλάζουν πλέον και τα τροχιακά που χρησιμοποιόνται για την κατασκευή του τελεστή Fock είναι τα ίδια με τις ιδιοσυναρτήσεις του).



Εικόνα 13: Σχεδιάγραμμα ροής ενός απλουστευμένου αλγόριθμου που επεξηγεί την Hartree – Fock μέθοδο

Η ποιότητα της αρχικής πρόβλεψης επηρεάζει τον αριθμό των επαναλήψεων που απαιτούνται για την επίτευξη σύγκλισης. Ο απλούστερος τρόπος για να δημιουργηθεί ένα σύνολο αρχικών τροχιακών είναι η διαγωνιοποίηση του πίνακα Fock που αποτελείται μόνο από συνεισφορές ενός ηλεκτρονίου, δηλαδή αμελώντας εντελώς την απώθηση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Αυτή είναι γενικά μια κακή αρχική πρόβλεψη. Πιο περίπλοκες διαδικασίες περιλαμβάνουν τη λήψη του αρχικού συνόλου των συντελεστών των μοριακών τροχιακών από έναν ημιεμπειρικό υπολογισμό όπως η Extended Hückel Theory (EHT).[44] Η μέθοδος EHT έχει το πλεονέκτημα ότι παραμετροποιείται εύκολα για όλα τα στοιχεία.

3.2.1.3 Ηλεκτρονιακή Συσχέτιση και post-Hartree-Fock μέθοδοι

Από τους πιο σημαντικούς περιορισμούς στους ΗF υπολογισμούς είναι ότι δεν περιλαμβάνουν την ηλεκτρονιακή συσχέτιση, δηλαδή λαμβάνουν μια μέση αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων και όχι την κάθε αλληλεπίδραση ηλεκτρονίουηλεκτρονίου ρητά. Η προσέγγιση του μέσου πεδίου οδηγεί σε ένα φυσικό παράδοξο αφού η πιθανότητα να βρούμε ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται μόνο από την ακτίνα που βρίσκεται από τον πυρήνα και όχι από την απόσταση από τα γειτονικά του ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στην παρακάτω **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**



Εικόνα 14: Δύο ηλεκτρόνια διευθετημένα γύρο από έναν πυρήνα που έχουν την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με την θεωρία HF

Αναπτύχθηκαν διάφοροι τύποι υπολογισμών όπου η αφετηρία τους είναι ένας υπολογισμός HF και στην συνέχεια διορθώνουν την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Κάποιες από αυτές τις μεθόδους που συμπεριλαμβάνουν την ηλεκτρονιακή συσχέτιση είναι η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MPn), η μέθοδος γενικευμένης θεωρίας δεσμού σθένους (generalized valence bond, GVB), η πολλαπλών διαμορφώσεων αυτοσυνεπούς πεδίου (multi-configuration self-consistent field, MC-SCF), η αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (configuration interaction, CI) και η θεωρία συζευγμένων συμπλεγμάτων (coupled cluster, CC).

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

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

Όσων αφορά την θεωρία διαταραχών Møller-Plesset, που χρησιμοποιήσαμε για την μελέτη της αλληλεπίδρασης του αερίου CO με τους βενζολικούς δακτυλίους, η συνολική Χαμιλτονιανή του συστήματος χωρίζεται σε δύο μέρη. Ένα τμήμα μηδενικής τάξης, *H*₀, το οποίο έχει γνωστές ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές, και ένα μικρό μέρος διαταραχής, *V*.

$$H = H_0 + \lambda V$$

Η ακριβής ενέργεια εκφράζεται ως ένα άπειρο άθροισμα συνεισφορών αυξανόμενης πολυπλοκότητας

$$E = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots$$

και η ακριβής κυματοσυνάρτηση ως

$$|\Psi_i\rangle = \left|\Psi_i^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\Psi_i^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left|\Psi_i^{(2)}\right\rangle + \cdots$$

Αντικαθιστώντας αυτές τις επεκτάσεις στην εξίσωση Schrödinger, συλλέγοντας όρους σύμφωνα με τις δυνάμεις του λ , πολλαπλασιάζοντας τις εξισώσεις που προκύπτουν με $\Psi_i^{(0)}$ και ολοκληρώνοτας σε όλο το διάστημα, δίνονται οι ακόλουθες εκφράσεις για τις ενέργειες νιοστής τάξης (MPn)

$$E_i^{(0)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| H \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle$$
$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_i^{(0)} \right\rangle$$
$$E_i^{(2)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_i^{(1)} \right\rangle$$
$$E_i^{(3)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_i^{(2)} \right\rangle$$

Στην θεωρία MP επιλέγουμε την Hartree-Fock Χαμιλτονιανή ως Χαμιλτονιανή μηδενικής τάξης

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + u^{HF}(i)]$$

και

$$V = \sum_{i} \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} + V^{HF} = \sum_{i} \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} - \sum_{i} u^{HF}(i)$$

Η ενέργεια Hartree-Fock είναι το άθροισμα των ενεργειών μηδενικής και πρώτης τάξης

$$E_{0} = E_{0}^{(0)} + E_{0}^{(1)} = \sum_{a} \varepsilon_{a} - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle$$

Έτσι, η πρώτη διόρθωση της ενέργειας Hartree-Fock αντιστοιχεί στη δεύτερη τάξη της θεωρίας διαταραχών, δηλαδή το MP2.

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\left| \langle \Psi_0 \right| \sum_i \sum_{j > i} r_{ij}^{-1} \left| \Psi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab| | rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

Οι εκφράσεις με όρους υψηλότερης τάξης ακολουθούν παρόμοια συλλογιστική, αν και απαιτούν μεγαλύτερη αλγεβρική και υπολογιστική πολυπλοκότητα. Λόγω του σχετικά μέτριου υπολογιστικού της κόστους, η δεύτερης τάξης θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MP2) είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους στην κβαντική χημεία για τη μελέτη μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

3.2.1.4 Σύνολα Βάσεων (Basis set) και Διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσεων (BSSE)

Ένα σύνολο βάσης είναι ένα σύνολο μαθηματικών συναρτήσεων από τις οποίες κατασκευάζεται η κυματοσυνάρτηση. Η επέκταση μιας άγνωστης συνάρτησης, όπως ένα μοριακό τροχιακό, σε ένα σύνολο γνωστών συναρτήσεων δεν είναι μια προσέγγιση εάν το σύνολο βάσης είναι πλήρες, δηλαδή χρησιμοποιείται ένας άπειρος αριθμός συναρτήσεων. Ωστόσο, στους πραγματικούς υπολογισμούς, η επέκταση σε ένα άπειρο σύνολο συναρτήσεων είναι μια αδύνατη εργασία. Έτσι, κάποιος πρέπει να προσδιορίσει μαθηματικές συναρτήσεις που επιτρέπουν στις κυματοσυναρτήσεις να προσδιορίσει μαθηματικές συναρτήσεις που επιτρέπουν στις κυματοσυναρτήσεις να προσεγγίσουν το πλήρες όριο του βασικού συνόλου με όσο το δυνατόν πιο αποτελεσματικό τρόπο. Κατ' αρχήν, όσο μικρότερο είναι το σύνολο της βάσης, τόσο πιο φτωχή είναι η αναπαράσταση. Ο τύπος των συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται επηρεάζει επίσης την ακρίβεια. Όσο καλύτερα λιγότερες συναρτήσεις βάσης είναι απαραίτητες για την επίτευξη καλού επιπέδου ακρίβειας.

Υπάρχουν δύο τύποι συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται συνήθως στους υπολογισμούς ηλεκτρονικών δομών. Τροχιακά τύπου Slater (STO) και Gaussian Type Orbitals (GTO). Τα τροχιακά τύπου Slater έχουν την μορφή

$$\varphi_{n,l,m}^{STO}(\zeta,\mathbf{r}) = \varphi_{n,l,m}^{STO}(\zeta,r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta,\varphi)$$

Όπου N είναι μια σταθερά κανονικοποίησης και το Y_l^m είναι σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις. Η εκθετική εξάρτηση από την απόσταση μεταξύ του πυρήνα και του ηλεκτρονίου ($e^{-\zeta r}$), αντανακλά τα ακριβή τροχιακά για το άτομο του υδρογόνου.

Τα Gaussian τύπου τροχιακά μπορούν να γραφτούν με πολικές συντεταγμένες ως:

$$\varphi_{n,l,m}^{GTO}(\alpha,\mathbf{r}) = \varphi_{n,l,m}^{GTO}(\alpha,r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_l^m(\theta,\varphi)$$

ή με καρτεσιανιστικές συντεταγμένες ως

$$\varphi_{i\,i\,k}^{GTO}(\alpha, x, y, z) = N x^{i} y^{j} z^{k} e^{-\alpha(x^{2} + y^{2} + z^{2})}$$

όπου α είναι ένας εκθέτης που ελέγχει το πλάτος του GTO, και τα *i*, *j*, *k*, είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί που υπαγορεύουν τη φύση του τροχιακού με καρτεσιανή έννοια.



Εικόνα 15: Τροχιακά τύπου Slater και Gaussian [45]

Tα GTO με i = j = k = 0 έχουν σφαιρική συμμετρία και ονομάζονται GTO τύπου s, με i = j = k = 1 είναι GTO τύπου p, με i = j = k, κ.λπ.

Όσον αφορά την υπολογιστική απόδοση, οι GTO υπερτερούν των STO λόγω της ευκολίας με την οποία μπορούν να υπολογιστούν τα απαιτούμενα ολοκληρώματα. Ωστόσο, η εκθετική εξάρτηση r² καθιστά τα GTO κατώτερα από τα STO με δύο τρόπους. Τα GTO αποτυγχάνουν να αναπαραστήσουν τη σωστή συμπεριφορά κοντά στον πυρήνα και επίσης τείνουν στο μηδέν πολύ γρήγορα με την αύξηση της απόστασης. Προκειμένου να συνδυαστεί το καλύτερο χαρακτηριστικό των GTO (δηλαδή η υπολογιστική απόδοση) με αυτό των STO (σωστό ακτινικό σχήμα), χρησιμοποιείται ένας γραμμικός συνδυασμός GTO για την προσέγγιση των STO. Ο γραμμικός συνδυασμός των Gaussians από τις οποίες σχηματίζεται είναι οι "primitive" Gaussians.



Εικόνα 16: Προσέγγιση ενός STO με έναν γραμμικό συνδυασμό GTOs [46]

Τα σύνολα βάσεων STO-nG, όπου n είναι ο αριθμός των πρωτόγονων Gaussians είναι γνωστά ως σύνολα βάσεων "single-ζ" και αποτελούν το πιο κοινό, "ελάχιστο" σύνολο βάσεων. Δεδομένου του αριθμού των συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται ανά τροχιακό, τα βασικά σύνολα μπορούν να ταξινομηθούν σε Single Zeta, Double Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) και Quintuple Zeta (5Z) που αντιστοιχούν σε σύνολα βάσεων με ένα, δύο, τρεις, τέσσερις, πέντε συναρτήσεις για κάθε τροχιακό αντίστοιχα.

Μια άλλη ταξινόμηση βασίζεται στο γεγονός ότι ο χημικός δεσμός συμβαίνει μεταξύ τροχιακών σθένους. Τα τροχιακά σθένους μπορεί να ποικίλλουν ευρέως ως συνάρτηση του χημικού δεσμού, ενώ τα τροχιακά του πυρήνα επηρεάζονται ασθενώς. Τα σύνολα βάσης "Split-valence" είναι σύνολα βάσεων στα οποία υπάρχουν πολλαπλές συναρτήσεις βάσης για κάθε ατομικό τροχιακό σθένους και ονομάζονται σύνολα βάσης διπλού σθένους, τριπλού, τετραπλού ζήτα κ.λπ. Μεταξύ των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων συνόλων βάσης διαχωρισμού σθένους είναι αυτά των Pople et al. Τέτοια σετ είναι τα 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G και 6-311G. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν επίσης τα σύνολα βάσεων που αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συναδέλφους του, με τη διαφορά ότι αυτά τα σύνολα βελτιστοποιήθηκαν όχι μόνο για υπολογισμούς ΗF, αλλά και για υπολογισμούς συμπεριλαμβανομένης της συσχέτισης ηλεκτρονίων. Παραδείγματα περιλαμβάνουν cc-pVDZ, cc-pVTZ, κ.λπ. όπου το ακρωνύμιο σημαίνει "correlation-consistent polarized Valence (Double/Triple/etc.) Zeta". Τα μοριακά τροχιακά απαιτούν

55

συναρτήσεων πόλωσης που αντιστοιχούν σε κβαντικούς αριθμούς υψηλότερης γωνιακής στροφορμής. Για κυματοσυναρτήσεις ανεξάρτητων σωματιδίων, όπου δεν λαμβάνεται υπόψη η συσχέτιση ηλεκτρονίων, το πρώτο σύνολο συναρτήσεων πόλωσης περιγράφει επαρκώς τα περισσότερα από τα σημαντικά φαινόμενα πόλωσης φορτίου. Προσθέτοντας ένα ενιαίο σύνολο συναρτήσεων πόλωσης (δηλαδή συναρτήσεις p στα υδρογόνα και d-συναρτήσεις σε βαριά άτομα) στη βάση DZ, σχηματίζεται μια βάση τύπου Double Zeta plus Polarization (DZP). Εάν χρησιμοποιούνται μέθοδοι που συμπεριλαμβάνουν την συσχέτιση ηλεκτρονίων, οι συναρτήσεις υψηλότερης γωνιακής στροφορμής είναι απαραίτητες. Εάν προστεθούν δύο σύνολα συναρτήσεων πόλωσης σε μια βάση ΤΖ, προκύπτει μια βάση τύπου Triple Zeta plus Double Polarization (TZ2P ή TZPP).

Τα υψηλότερης ενέργειας ΜΟ των ανιόντων, οι διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις και τα χαλαρά υπερμοριακά σύμπλοκα, τείνουν να είναι πολύ πιο διάχυτα στο χώρο από άλλα ΜΟ. Προκειμένου να παρέχεται η απαραίτητη ευελιξία ώστε να επιτρέπεται σε ένα ασθενώς δεσμευμένο ηλεκτρόνιο να εντοπίζεται μακριά από την εναπομένουσα πυκνότητα, τα σύνολα βάσεων «επαυξάνονται» με συναρτήσεις διάχυτης. Στην οικογένεια συνόλου βάσεων Pople [47], η παρουσία συναρτήσεων διάχυσης υποδεικνύεται με ένα «+» στο όνομα του συνόλου βάσης (π.χ. 6-31+G(d)). Στην οικογένεια Dunning των cc-pVnZ [48], οι συναρτήσεις διάχυσης υποδεικνύονται με το πρόθεμα «aug» (π.χ. aug-cc pVTZ).

Μια αποδοτική οικογένεια βάσεων για υπολογισμούς γενικής χρήσης είναι τα σύνολα της Karlsruhe [49] που σχεδιάστηκαν από τον Ahlrichs και τους συναδέλφους ως προεπιλεγμένα σύνολα βάσεων δεύτερης γενιάς (ή «def2») για το πρόγραμμα Turbomole [50] (π.χ. def2 - Το TZVPP είναι μια βάση Triple Zeta με δύο σετ συναρτήσεων πόλωσης)

56



Εικόνα 17: Σύγκλιση στην ακριβή λύση για μεθόδους που περιλαμβάνουν συσχέτιση ηλεκτρονίων

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

διαφορά ενέργειας του σύνθετου συστήματος από τα απομονωμένα μονομερή του θα είναι υπερεκτιμημένη :

$$\Delta E_{bind} = E_{AB} - E_A - E_B$$

όπου Ε_{ΑΒ} η ενέργεια του διμερούς συστήματος και Ε_Α, Ε_Β οι ενέργειες των απομονωμένων μονομερών αντίστοιχα.

Η προφανής λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από το BSSE είναι να χρησιμοποιηθούν ολοκληρωμένες βάσεις συναρτήσεων με άπειρο αριθμό συναρτήσεων, η οποία λύση είναι τεχνικώς αδύνατον. Δύο μέθοδοι έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση του σφάλματος που προκύπτει λόγω του BSSE, ή πρώτη προσέγγιση είναι η chemical Hamiltonian approach (CHA)[51-53], αυτή η προσέγγιση αποτρέπει εξαρχής την ανάμιξη των συναρτήσεων βάσης μεταξύ των μονομερών αντικαθιστώντας τους συμβατικούς χαμιλτονιανούς συντελεστές με όρους που περιέχουν προβολές. Η δεύτερη μέθοδος που είναι και η πιο δημοφιλής είναι η counterpoise correction (CP)[54], που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi[55], σύμφωνα με τη μέθοδο CP η διορθωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

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

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

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

Την σχέση αυτή μπορούμε να την ξαναγράψουμε σε πιο βολική μορφή ως:

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

ή αλλιώς

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

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

3.2.2 <u>Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT)</u>

Από την προηγούμενη ανάλυση έγινε σαφές ότι η επίλυση της εξίσωσης πολλών σωματιδίων για την κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης είναι ένα τρομακτικό έργο ακόμη και για το μικρότερο σύστημα. Το πρόβλημα με αυτές τις μεθόδους είναι η τεράστια υπολογιστική ισχύ που απαιτείται, η οποία καθιστά ουσιαστικά αδύνατη την αποτελεσματική εφαρμογή τους σε μεγαλύτερα, πιο πολύπλοκα συστήματα. Μια εναλλακτική διαδρομή είναι να μετατοπιστεί η εστίαση από την κυματοσυνάρτηση Ψ, σε ένα θεμελιώδες παρατηρήσιμο μέγεθος, την ηλεκτρονιακή πυκνότητα *n*.

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

Οι σημερινές DFT μέθοδοι για μοριακά συστήματα είναι βασισμένοι στην προσέγγιση Khon-Sham, που στηρίχθηκαν πάνω σε δύο θεωρήματα που δημοσιεύτηκαν από τους Hohenberg και Kohn το 1964. Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn λέει πως όλες οι ιδιότητες ενός μορίου στην βασική του ηλεκτρονιακή κατάσταση, όπως η ενέργεια, μπορούν να προσδιοριστούν από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n_0(x, y, z)$ της βασικής κατάστασης του συστήματος, δηλαδή η ενέργεια E_0 είναι συναρτησιακό της πυκνότητας $n_0(x, y, z)$ αλλά δεν μας λέει πώς να το βρούμε, το οποίο είναι και το κύριο πρόβλημα όλων των DFT μεθόδων. Δεδομένου ότι η πυκνότητα εξαρτάται μόνο από τρεις χωρικές συντεταγμένες, το πρόβλημα πολλών σωμάτων των N ηλεκτρονίων με 3N χωρικές συντεταγμένες μπορεί να

μειωθεί σε τρεις χωρικές συντεταγμένες, μέσω της χρήσης συναρτήσεων της πυκνότητας ηλεκτρονίων. Το δεύτερο θεώρημα Η–Κ δηλώνει ότι αν πάρουμε μια δοκιμαστική συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας θα μας δώσει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση (συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητα της πραγματικής βασικής κατάστασης) από την πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια από αυτές τις δοκιμαστικές συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κινούνται κάτω από το δυναμικό των ατομικών πυρήνων. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται 'εξωτερικό δυναμικό' και ορίζεται ως v(r), και η ηλεκτρονιακή ενέργεια ως $E_v = E_v[n_0]$. Το δεύτερο θεώρημα

$$E_u[n_t] \ge E_0[n_0]$$

όπου n_t η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και $E_0[n_0]$ η πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης από την αντίστοιχη πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω συνθήκες, $\int n_t (r) dr = N$, όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων του μορίου και $n_t(r) \ge 0$ για όλα τα r.

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

- Η μοριακή ενέργεια εκφράζεται από ένα άθροισμα όρων, ο οποίος μόνο ένας από αυτούς τους όρους περιλαμβάνει το άγνωστο συναρτησιακό, ο όρος αυτός συμβάλει σχετικά μικρό μέρος στο σύνολο του αθροίσματος, με αποτέλεσμα ακόμα και σχετικά μεγάλα λάθη αυτού του όρου να οδηγεί σε μικρές αποκλείσεις στην τελική ενέργεια.
- 2) Η χρήση μιας αρχικής υπόθεσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στις KS εξισώσεις για τον υπολογισμό μιας αρχικής προσέγγισης των KS τροχιακών, αυτά τα αρχικά τροχιακά βελτιώνονται με έναν ανάλογο τρόπο με την HF SCF μέθοδο για να παραχθούν τα τελικά τροχιακά που στην συνέχεια χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και στην συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ενέργειας.

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

$$E_{elec}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{eN}[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$$

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

$$V_{eN}[n(\mathbf{r})] = \sum_{A=1}^{M} \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

 Το Vee μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη: J[n(r)] και Q[n(r)] όπου J είναι η κλασική ενέργεια απώθησης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου που μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

και *Q* είναι η κβαντική ενέργεια αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου που δεν έχει κλασικό ανάλογο και δεν μπορεί να είναι υπολογίζεται αναλυτικά.

Τ είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που δεν μπορεί να γραφτεί άμεσα
 ως προς την πυκνότητα ηλεκτρονίων αφού περιέχει έναν παράγωγο όρο

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}$$

Προκειμένου να λυθεί αυτό το πρόβλημα, αντί για το πλήρες σύστημα πολλών σωματιδίων, θεωρείται ένα βοηθητικό σύστημα τροχιακών ενός σωματιδίου, δηλαδή τα τροχιακά Kohn Sham, που έχουν την ίδια πυκνότητα θεμελιώδους κατάστασης με το πραγματικό σύστημα.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Η κινητική ενέργεια μπορεί στη συνέχεια να γραφτεί ως το άθροισμα των κινητικών ενεργειών των τροχιακών Kohn-Sham. Η κινητική ενέργεια T μπορεί επομένως να εκφραστεί ως η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου (T_s) συν μια διόρθωση ΔT , δηλ., $T = Ts + \Delta T$, όπου

$$T_{s}[\{\varphi_{i}(\mathbf{r})\}] = -\frac{1}{2} \int \varphi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \nabla^{2} \varphi_{i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου T_s δεν είναι ίση με την πραγματική κινητική ενέργεια πολλών σωματιδίων T, η διαφορά ΔT μεταξύ αυτών των δύο όρων συνδυάζεται με το Q, για να οριστεί η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης $Exc[n(\mathbf{r})]$

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_s[\{\varphi_i(\mathbf{r})\}] + Q[n(\mathbf{r})]$$

Ο μόνος άγνωστος όρος είναι τώρα η συνάρτηση ανταλλαγής-συσχέτισης που αποτελεί και στόχο των DFT μεθόδων. Να αναπτύξουν δηλαδή συναρτήσεις για τα *T*[*n*(**r**)] και *Q*[*n*(**r**)].

Η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης συχνά αναπαρίσταται ως άθροισμα μιας συνάρτησης ανταλλαγής $E_x[n(\mathbf{r})]$ και μιας συνάρτησης συσχέτισης $E_c[n(\mathbf{r})]$ και ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ακριβούς συνολικής ενέργειας ενός συστήματος και της κλασικής Ενέργεια Hartree. Η ενέργεια ανταλλαγής είναι η απώθηση Pauli. Η συσχέτιση είναι αποτέλεσμα της συλλογικής συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων τη μείωση της κουλομπικής αλληλεπίδρασης. Σε αντίθεση με τον όρο ανταλλαγής, οι συσχετίσεις γίνονται πιο έντονες για τα αντίθετα σπιν, καθώς τα ηλεκτρόνια είναι πιο πιθανό να καταλάβουν κοντινές τοποθεσίες. Τόσο η ανταλλαγή όσο και η συσχέτιση τείνουν να κρατούν τα ηλεκτρόνια μακριά.

Τα τελευταία 30 χρόνια, έχουν αναπτυχθεί πολλά μη εμπειρικά και ημι-εμπειρικά συναρτησιακά πυκνότητας. Μια σημαντική δυσκολία στην ανάπτυξή τους είναι ότι τα συναρτησιακά πυκνότητας δεν μπορούν να βελτιωθούν συστηματικά, δηλαδή δεν υπάρχει εγγύηση ότι οι λεπτότερες λειτουργικές μορφές αποδίδουν πιο ακριβή αποτελέσματα σε όλους τους τύπους αλληλεπιδράσεων. Μια πιθανή ιεραρχία DFT αντιπροσωπεύεται από τη «Σκάλα του Ιακώβ» του John Perdew.



Eικόνα 18: Jacob's Ladder [56]

Η κλίμακα αποτελείται από πέντε βαθμίδες που αντιστοιχούν σε όλο και πιο εξελιγμένα μοντέλα για την άγνωστη συνάρτηση συσχέτισης ανταλλαγής και έχει τα θεμέλιά της στον «Κόσμο του Hartree», όπου η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης είναι μηδέν και η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων παρέχεται αποκλειστικά από το *J*[*n*(**r**)]. Η άνοδος της σκάλας εισάγει πρόσθετα συστατικά στο συναρτησιακό, με αποκορύφωμα τον «Ουρανό» της χημικής ακρίβειας.

Η απλούστερη προσέγγιση είναι η Local Spin-Density Approximation (LSDA) με συναρτησιακά που εξαρτώνται μόνο από την πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων μπορεί τοπικά να θεωρηθεί ως ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων. Αυτή είναι μια σοβαρή προσέγγιση για τα άτομα και τα μόρια, καθώς η πυκνότητα των ηλεκτρονίων τους αλλάζει δραστικά με την απόσταση. Η συνάρτηση ανταλλαγής LSDA έχει την μορφή

$$E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$$

ενώ δεν υπάρχει ακριβής αναλυτική μορφή για τη συνάρτηση συσχέτισης LSDA. Μπορεί όμως να δοθεί με παραμετροποίηση σε ακριβή δεδομένα του Quantum Monte Carlo. Μερικά δημοφιλεί συναρτησιακά ανταλλαγής LSDA είναι τα VWN5 [57], PZ81 [58] και PW92 [59].

Προκειμένου να βελτιωθούν τα σφάλματα που εισάγει η προσέγγιση LSDA, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ανομοιογένειες στην πυκνότητα. Οι συναρτήσεις Generalized Gradient approximation (GGA) λαμβάνουν υπόψιν αυτό το φαινόμενο ανάλογα με την κλίση πυκνότητας, ∇*n*. Δημοφιλή συναρτησιακά ανταλλαγής GGA είναι τα B88 [60], PW91 [61] και PBE [62]. Δημοφιλή συναρτησιακά συσχέτισης GGA είναι τα τα P86 [63], LYP [64], PW91 [61] και PBE [62]. Όλα τα παραπάνω μπορούν να συνδυαστούν και να ορίσουν συναρτήσεις ανταλλαγής συσχέτισης GGA, με το πιο δημοφιλές να είναι η συνάρτηση ανταλλαγής συσχέτισης PBE. Εκτός από το συνδυασμό ξεχωριστών συναρτήσεων ανταλλαγής και συσχέτισης, είναι δυνατό να παραμετροποιηθούν ημι-εμπειρικά συναρτήσεις ανταλλαγής-συσχέτισης GGA

Ανεβαίνοντας ένα βήμα στη σκάλα του Jacob, μπορεί κανείς να βελτιώσει περαιτέρω την ακρίβεια εισάγοντας μια εξάρτηση από τη Λαπλασιανή της πυκνότητας, $\nabla^2 n$, ή την πυκνότητα της κινητικής ενέργειας. Και τα δύο περιέχουν πληροφορίες δεύτερης τάξης και σχετίζονται μεταξύ τους. Οι συναρτήσεις που εξαρτώνται από οποιαδήποτε από αυτές, είναι γνωστές ως μεταγενικευμένες προσεγγίσεις κλίσης (meta-GGA ή mGGA). Οι δημοφιλείς μη εμπειρικές συναρτήσεις ανταλλαγής-συσχέτισης μετα-GGA περιλαμβάνουν τα PKZB [65], TPSS [66], MS0 [67]. Η ημι-εμπειρική μετα-GGA περιλαμβάνει λειτουργικές λειτουργίες όπως το M06-L [68].

Ωστόσο, υπάρχουν τρεις επιπλέον περιορισμοί στα προαναφερθέντα συναρτησιακά, η αυτοαλληλεπίδραση, η δύναμη διασποράς και η ισχυρή συσχέτιση. Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αυτο-αλληλεπίδραση, το συναρτησιακό τοπικής ανταλλαγής μπορεί να αντικατασταθεί από τη συνάρτηση ακριβούς ανταλλαγής (Hartree-Fock), ενώ χρησιμοποιείται μια συνάρτηση τοπικής συσχέτισης που δίνει ακριβώς μηδενική ενέργεια συσχέτισης για οποιοδήποτε σύστημα ενός ηλεκτρονίου (όπως το LYP). Η ιδέα είναι μια επιτυχημένη λύση που καθορίζει το επόμενο σκαλί της Σκάλας του Jacob. Ονομάζονται Hybrid GGA συναρτησιακά. Τα περισσότερα υβριδικά συναρτησιακά GGA έχουν μια ακριβή παράμετρο ανταλλαγής μεταξύ 20%-25%. Το πιο δημοφιλές μη εμπειρικό υβριδικό GGA συναρτησιακό είναι το PBE0 [69] (με 25% ακριβή ανταλλαγή), ενώ το πιο δημοφιλές ημι-εμπειρικό παγκόσμιο υβριδικό GGA είναι το B3LYP [70] (με 20% ακριβή ανταλλαγή). Το λειτουργικό B3LYP έχει τη μορφή

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + \alpha_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + \alpha_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + \alpha_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

όπου $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, and $\alpha_c = 0.81$ είναι 3 εμπειρικές παράμετροι.

Μια αδυναμία των τοπικών και υβριδικών συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης είναι η αδυναμία τους να εξηγήσουν σωστά τις αλληλεπιδράσεις διασποράς. Για τη βελτίωση της περιγραφής των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ο Grimme και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν τη μέθοδο DFT-D [59-62] που είναι ένα εμπειρικό δυναμικό ατόμου-ατόμου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διόρθωση πάνω από τις προαναφερθείσες συναρτήσεις. Μέχρι στιγμής, έχουν αναπτυχθεί τρεις γενιές η DFT-D. D1 [59], D2 [60] και D3 [61]. Η διόρθωση D3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με την αρχική συνάρτηση απόσβεσης, D3(0), είτε με την Becke-Johnson, D3(BJ) [62]. Γενικά, οι διορθώσεις διασποράς θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με συναρτησιακά που τείνουν να υπονομεύουν τόσο τις ισχυρές όσο και τις ασθενείς μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

3.3 Κλασσική προσέγγιση

Οι κλασικές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των δομικών ιδιοτήτων, της διάχυσης και της προσρόφησης πορωδών υλικών. Οι μέθοδοι Μοριακής Μηχανικής ή Δυναμικού Πεδίου (Force Field, FF) χρησιμοποιούν κλασικά μοντέλα για να προβλέψουν την ενέργεια ενός μορίου ως συνάρτηση της διαμόρφωσής του. Ενώ στις μεθόδους Κβαντικής Χημείας μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις είναι ο υπολογισμός της ηλεκτρονιακής ενέργειας για μια συγκεκριμένη πυρηνική διαμόρφωση και να υπολογιστεί μια ενεργειακή επιφάνεια, στις Force Field μεθόδους, αυτό το βήμα παρακάμπτεται γράφοντας την ηλεκτρονιακή ενέργεια ως παραμετρική συνάρτηση των πυρηνικών συντεταγμένων και την προσαρμογή των παραμέτρων σε πειραματικά ή υψηλότερου επιπέδου υπολογιστικά δεδομένα. Τα «δομικά στοιχεία» στις μεθόδους FF είναι τα άτομα. Τα ηλεκτρόνια δεν θεωρούνται μεμονωμένα σωματίδια. Οι πληροφορίες για τους δεσμούς παρέχονται ρητά, αντί να είναι το αποτέλεσμα της επίλυσης της ηλεκτρονικής εξίσωσης Schrödinger.

Σε αυτό το κεφάλαιο ξεκινάμε παρουσιάζονται εν συντομία τι είναι το Δυναμικό Πεδίο, ποιες είναι οι κύριες αλληλεπιδράσεις και όροι που ισχύουν σε ένα τυπικό Δυναμικό Πεδίο και ποιες είναι οι προκλήσεις μιας ακριβούς περιγραφής των διατομικών δυνάμεων. Το Monte Carlo (MC) και το Molecular Dynamics (MD) είναι προσομοιώσεις που βασίζονται σε Δυναμικό Πεδίο. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε το Monte Carlo στο Grand Canonical Ensemble (GCMC) αφού την εφαρμόσαμε για την πρόβλεψη μακροσκοπικών ιδιοτήτων (όπως ισόθερμες προσρόφησης, ισοστερικές

65

θερμότητες, κ.λπ.) μορίων μονοξειδίου του αζώτου και άνθρακα σε πορώδεις δομές MOF.

3.3.1 Ενέργεια Δυναμικού Πεδίου

Η δυναμική ενέργεια οποιουδήποτε συστήματος μπορεί να γραφεί ως άθροισμα διαφορετικών δυναμικών με απλή ερμηνεία (παραμορφώσεις δεσμών, ηλεκτροστατική, δυνάμεις διασποράς κ.λπ.). Μια αυθαίρετη γεωμετρία ενός μορίου εκφράζεται ως υπέρθεση των αλληλεπιδράσεων σθένους (ή δεσμού) (*E*val) που εξαρτώνται από τους δεσμούς της δομής και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων (*E*nb) που εξαρτώνται μόνο από τα άτομα [71];

$$E = E_{val} + E_{nb}$$

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι το άθροισμα των εκτάσεων δεσμών και των κάμψεων γωνιών και δίεδρων που σχετίζονται με άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι το άθροισμα αλληλεπιδράσεων van der Waals, ηλεκτροστατικών και αλληλεπιδράσεις λόγω σύζευξης δύο δεσμικών αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 19: Απεικόνιση των όρων της θεμελιώδους ενέργειας ενός δυναμικού. Το μοντέλο της μοριακής μηχανικής θεωρεί τα άτομα ως σφαίρες και τους δεσμούς ως ελατήρια.

Επομένως, η κλασική μοριακή ενέργεια (*U*) μπορεί να περιγραφεί ως ανάπτυγμα Taylor σε δεσμούς, κάμψεις, στρέψεις κ.λπ.

$$\begin{split} U &= \sum_{bonds} u_b(r) + \sum_{bends} u_{\theta}(\theta) + \sum_{torsions} u_{\varphi}(\varphi) + \sum_{non-bonding} u_{nb}(r) \\ &+ \sum_{out-of-plane\ bends} u_{\chi}(\chi) + \sum_{bond-bond} u_{bb}(r,r') \\ &+ \sum_{bond-bend} u_{b\theta}(r,\theta) + \sum_{bend-bend} u_{\theta\theta'}(\theta,\theta') \\ &+ \sum_{bond-torsion} u_{b,\varphi}(r,\varphi,r') + \sum_{bend-torsion} u_{b,\varphi}(r,\varphi,\theta') + \cdots \end{split}$$

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

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

Το δυναμικό Lennard-Jones (12-6) [72] χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή αλληλεπιδράσεων vdW λόγω της υπολογιστικής του απλότητας.

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

όπου τα ε και σ είναι οι παράμετροι αποτελεσματικής αλληλεπίδρασης και μεγέθους ενός σωματιδίου. Ο όρος r^{-12} είναι η απώθηση Pauli που κυριαρχεί σε μικρές αποστάσεις, ενώ ο όρος r^{-6} περιγράφει την έλξη διασποράς σε μεγάλες αποστάσεις.



Distance between atoms, r

Εικόνα 20: Δυναμικό Lennard-Jones

Οι δυνάμεις Van der Waals ενεργούν μεταξύ οποιουδήποτε ζεύγους ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, αλλά παρεμβαίνουν επίσης μεταξύ μακρινών ατόμων που ανήκουν στο ίδιο μόριο. Κατ' αρχήν, ένα σύνολο παραμέτρων (σ_{ij} και ε_{ij}) θα πρέπει να οριστεί για κάθε ζεύγος ατόμων, αλλά τα περισσότερα Δυναμικά Πεδία καθορίζουν τα σ και ε ανά τύπο ατόμου και χρησιμοποιούν ένα σύνολο κανόνων ανάμειξης (π.χ. Lorentz-Berthelot [73]) για να υπολογίσουν την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σωματιδίων. Για παράδειγμα, οι κανόνες μίξης Lorentz-Berthelot για τα UFF και DREIDING δίνουν $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ij} + \sigma_{ij}}{2}$ και $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}}$.



Εικόνα 21: Κανόνας συνδυασμού Lorentz-Berthelot για το δυναμικό Lennard-Jones.

Αν και η πυκνότητα ηλεκτρονίων των μορίων μπορεί να ληφθεί με υψηλή ακρίβεια από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, το πρόβλημα της απλοποίησης αυτής της πυκνότητας σε μια διαχειρίσιμη περιγραφή που θα χρησιμοποιηθεί σε μια προσομοίωση μοριακής μηχανικής δεν είναι απλό. Τις περισσότερες φορές αναθέτουμε φορτία σε κάθε άτομο και η ηλεκτροστατική ενέργεια στη συνέχεια υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$u_{ij}(r) = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$$

όπου ε₀ είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και *q_i* το μερικό φορτίο του ατόμου *i*. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος απόκτησης αξιόπιστων φορτίων γίνεται με την εκτέλεση ενός ab-initio υπολογισμού και στην εξαγωγή τους από το κβαντομηχανικό δυναμικό. Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό τους (π.χ. CHELPG[79]) και δεν παράγουν πάντα την ίδια κατανομή φορτίων.

Όνομα	Χρήση	Όρος ενέργειας
Harmonic	Bond stretch	$k(l - l_0)^2$
Harmonic	Angle bend	$k(\theta - \theta_0)^2$
Cosine	Torsion	$k[1 + \cos(n\theta)]$
Leonard-Jones 6-12	van der Waals	$4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12}-\left(\frac{B}{r}\right)^{6}$
Leonard-Jones 10-12	van der Waals	$4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$
Coulomb	Electrostatic	$\frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0\rho}$
Taylor	Stretch-bend	$k(\theta-\theta_0)\big[(l_1-l_2)\big(l_2-l_{2_0}\big)\big]$
Morse	Bond stretch	$D_e \left[1-e^{-a(l-l_0)} ight]^2$
l – μήκος δεσμού		
<i>θ –</i> γωνία δεσμού		
k, a, A, B – σταθερές για μια	συγκεκριμένη υβριδι	κή κατάσταση ενός στοιχείου
n – ένας ακέραιος αριθμός		
r – μη δεσμική απόσταση		
q – φορτίο		
\hat{D}_{ρ} – ενέργεια διάσπαση		

Ιίνακας 1: Συχνά χρησιμ	οποιούμενοι όροι για	περιγραφή δυναμικών
--------------------------------	----------------------	---------------------

Μερικά παραδείγματα δημοφιλών γενικών πεδίων δυνάμεων περιλαμβάνουν το AMBER [75], COMPASS [76], DREIDING [71], UFF [74], CHARMM [77], GROMOS [78], κ.λπ. Κάθε Δυναμικό Πεδίο έχει τα δυνατά και αδύνατα σημεία του που σχετίζονται με τα δεδομένα και την διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραμετροποίησή του, επομένως η τελική επιλογή εξαρτάται από το συγκεκριμένο πρόβλημα που εξετάζεται.

Μια πλήρης περιγραφή της προσρόφησης μορίων σε πορώδη υλικά θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προσροφούμενου-προσροφητικού προσροφούμενου-προσροφούμενου, καθώς και τις ενδομοριακές και αλληλεπιδράσεις για το προσροφούμενο και το προσροφητικό. Για αλληλεπιδράσεις προσροφούμενου-προσροφούμενου, διατίθενται καλά καθορισμένα FF για διάφορα μόρια. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις για το προσροφητικό (δηλαδή το πλαίσιο) μπορούν να παραληφθούν εάν το προσροφητικό πλαίσιο μπορεί εύλογα να προσεγγιστεί ως άκαμπτο. Εάν το μέγεθος των προσροφημένων ουσιών (δηλ. φιλοξενούμενων μορίων) δεν είναι συγκρίσιμο με τα μεγέθη των πόρων του πλαισίου, τότε η ευελιξία του πλέγματος του πλαισίου δεν επηρεάζει ισχυρά την προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων και 01 ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις των του προσροφητικού δεν απαιτούνται. Το πιο δύσκολο μέρος του καθορισμού ενός κατάλληλου Δυναμικού Πεδίου για ένα σύνολο μορίων που απορροφώνται σε νανοπορώδη υλικά είναι ŋ ακριβής περιγραφή των αλληλεπιδράσεων προσροφούμενου-προσροφητικού. Στην περίπτωσή μας, η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων CO και NO με τα άτομα του MOF.

3.3.2 Δυναμικά Πεδία με Ab-Initio παραμέτρους

Ενώ τα γενικά και πειραματικά προερχόμενα Δυναμικά Πεδία λειτουργούν καλά για πολλά απλά συστήματα, συχνά αποτυγχάνουν να περιγράψουν αλληλεπιδράσεις σε πιο πολύπλοκα πορώδη υλικά. Δεδομένου ότι οι από πρώτες αρχές κβαντομηχανικές μέθοδοι είναι ικανές να προβλέψουν με ακρίβεια τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, η δημιουργία Δυναμικών Πεδίων από κβαντομηχανικά δεδομένα χωρίς πειραματική διαδικασία είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση. Ένα τέτοιο Δυναμικό Πεδίο αποτελείται από μια κατάλληλη μορφή διατομικού δυναμικού με ένα σύνολο παραμέτρων που μπορούν να αναπαράγουν ένα σύνολο δεδομένων από κβαντομηχανικούς

υπολογισμούς. Γενικά, η δημιουργία ενός τέτοιου αξιόπιστου Δυναμικού Πεδίου για ένα νέο σύστημα απαιτεί τα ακόλουθα:

 Ένα κατάλληλο προσροφητικό μοντέλο που περιέχει όλα τα βασικά χαρακτηριστικά του πορώδους πλαισίου. Για τα υλικά MOF που αποτελούνται από μεταλλικές γωνίες και οργανικούς συνδέτες, κατασκευάζονται μοντέλα συστάδων για να αναπαριστούν διαφορετικά κομμάτια του πλαισίου.

2. Μια αξιόπιστη κβαντομηχανική μέθοδος που μπορεί να χαρακτηρίσει με ακρίβεια τις αλληλεπιδράσεις προσροφούμενου-προσροφητή. Η ακρίβεια του Δυναμικού μας Πεδίου εξαρτάται από την ακρίβεια της κβαντομηχανικής μεθόδου. Η κβαντομηχανική μέθοδος θα πρέπει να περιγράφει σωστά τις ενέργειες διασποράς, καθώς είναι κρίσιμες στην περιγραφή της προσρόφησης σε πορώδη υλικά. Η MP2 που περιλαμβάνει την συσχέτιση ηλεκτρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα για τον υπολογισμό των ενεργειών αλληλεπίδρασης προσροφούμενου-προσροφητικού.

3. Ένας επαρκής αριθμός διαμορφώσεων προσροφούμενου-προσροφητικού για να αντιπροσωπεύει όλες τις σημαντικές θέσεις προσρόφησης. Ιδανικά, κάποιος θα πρέπει να επιλέξει και να εκτελέσει κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε διαμορφώσης που αντιπροσωπεύουν όλους τους σημαντικούς βαθμούς ελευθερίας στο συνολικό PES. Μία ή περισσότερες δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες αλληλεπιδράσεων αποκτώνται, αφήνοντας тα προσροφημένα μόρια να ακολουθήσουν ένα ή περισσότερα συγκεκριμένα μονοπάτια προς τις θέσεις προσρόφησης. Τυπικά, η διαμοριακή απόσταση μεταξύ του προσροφούμενου και του προσροφητικού ρυθμίζεται ώστε να είναι πιο κοντά ή μεγαλύτερη από την κατάσταση ελαχιστοποιημένης ενέργειας.

4. Μια μορφή δυναμικού με φυσικό νόημα που ταιριάζει καλά στα κβαντομηχανικά δεδομένα. Οι μη δεσμικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αποτελούνται από van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ειδικά για την περίπτωση μορίων με μόνιμες διπολικές ή τετραπολικές ροπές, η ακρίβεια των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων είναι καθοριστική. Η πιο κοινή μέθοδος για την αντιμετώπιση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων προσροφούμενου και προσροφητικού είναι τα μοντέλα σημειακών φορτίων. Πρώτα εκχωρούνται μερικά ζεύγη μεταξύ αυτών των σημειακών φορτίων. Για τα προσροφούμενα μόρια, είναι

71

διαθέσιμα καλά καθορισμένα μοντέλα όπου τα ατομικά φορτία εκχωρούνται για την αναπαραγωγή πειραματικών τετραπολικών ροπών (π.χ. το μοντέλο DL για το H2). Για τα προσροφητικά μόρια, τα ατομικά φορτία προσδιορίζονται από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Μία κοινή μέθοδος είναι η CHELPG.[79] Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων vdW το δυναμικό Lennard-Jones (12-6) [72] χρησιμοποιείται συνήθως λόγω της υπολογιστικής του απλότητας.

5. Ένας αξιόπιστος αλγόριθμος παραμετροποίησης. Μόλις γίνει γνωστή η μορφή της συνάρτησης του Δυναμικού Πεδίου και χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του αντίστοιχου PES, πρέπει να προσδιοριστούν οι παράμετροι που περιγράφουν καλύτερα τα αποκτηθέντα κβαντομηχανικά δεδομένα. Αυτό επιτυγχάνεται γενικά με τη βελτιστοποίηση μιας συνάρτησης που μετρά τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών του δυναμικού και των αντίστοιχων κβαντομηχανικών.



Εικόνα 22: Παράδειγμα προσαρμογής ενός δυναμικού σε ab-initio κβαντομηχανικά δεδομένα. Ξεκινώντας με τη μορφή δυναμικού UFF, μεταβάλουμε τις παραμέτρους για την αναπαραγωγή των κβαντομηχανικών δεδομένων, με αποτέλεσμα μια καλή συμφωνία (συμπαγής γραμμή)

3.3.3 Προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo

Για να μελετηθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες σε μοριακό επίπεδο, χρειάζεται να συλλέξουμε πληροφορίες σχετικά με τις θέσεις των ατόμων, που υπολογίζονται κατά μέσο όρο, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η μέθοδος Monte Carlo (MC) [80] είναι μια ευρεία κατηγορία υπολογιστικών αλγορίθμων που βασίζονται σε επαναλαμβανόμενη
τυχαία δειγματοληψία για τη λήψη αριθμητικών αποτελεσμάτων και είναι χρήσιμη για την προσομοίωση συστημάτων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας. Η κύρια μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων για την μελέτη προσρόφησης αερίων που χρησιμοποιείτε ευρέως είναι η Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)[81], που αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo.

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιούν ένα στατιστικό σύνολο κατά το οποίο το χημικό δυναμικό μ, ο όγκος του συστήματος V και η θερμοκρασία T παραμένουν σταθερά (στατιστικό σύνολο (μ,V,T)), επιτρέποντας το συνολικό αριθμό των σωματιδίων N να μεταβάλλεται. Η δυνατότητα του αριθμού N να μεταβάλλεται κάνει χρήσιμη τη μέθοδο στον προσδιορισμό των προσροφητικών ικανοτήτων ενός συγκεκριμένου αερίου σε ένα συγκεκριμένο μέσο, αρκεί να γνωρίζουμε το χημικό δυναμικό για την επιθυμητή θερμοκρασία T και την επιθυμητή πίεση P. Το χημικό δυναμικό μπορεί να προσδιοριστεί είτε απευθείας από την αντίστοιχη καταστατική εξίσωση ή από τη μέθοδο Widom[82]. Για την ακρίβεια, με τους τρόπους αυτούς προσδιορίζεται το επιπρόσθετο χημικό δυναμικό (excess chemical potential) μ_{ex}, το οποίο είναι η διαφορά του πραγματικού χημικού δυναμικού που αντιστοιχεί σε ένα πραγματικό αέριο, μ_{real}, και αυτού που αντιστοιχεί σε ένα ιδανικό αέριο, μ_{ideal}, τα οποία συνδέονται με την εξίσωση:

$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ex}$

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

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

δυναμική ενέργεια μικρότερη από αυτή που είχε το σύστημα πριν την εισαγωγή, τότε η εισαγωγή του νέου σωματιδίου γίνεται αποδεκτή. Εάν η δυναμική ενέργεια δεν είναι μικρότερη, τότε υπολογίζεται η πιθανότητα να δεχτούμε αυτή την εισαγωγή από την εξίσωση:

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

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

$$Z = \Lambda^{-1} exp\left(\frac{\mu}{k_bT}\right)$$

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

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

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

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

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

και κατά την περιστροφή των σωματιδίων, όπου και πάλι η μέγιστη τιμή περιστροφής ρυθμίζεται με αντίστοιχο τρόπο. Μετά από κάθε μετατόπιση ή περιστροφή ενός σωματιδίου, υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια που προκύπτει από αυτή την μεταβολή στο σύστημα και η πιθανότητα αποδοχής αυτής της μεταβολής υπολογίζεται από την εξίσωση:

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

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

Προκειμένου να εκτελεστεί μια προσομοίωση GCMC, θα πρέπει να οριστεί ένα ενεργειακό μοντέλο για όλες τις πιθανές διατομικές αλληλεπιδράσεις. Н προσομοίωση ξεκινά από μια αρχική διαμόρφωση του συστήματος. Η κρυσταλλική MOF μπορεί μη τροποποιημένου να ληφθεί από δομή του αρχεία κρυσταλλογραφικών πληροφοριών που είναι διαθέσιμα από βάσεις δεδομένων, ενώ οι θέσεις των ατόμων των λειτουργικών ομάδων μπορούν να καθοριστούν από DFT ή ab-initio μελέτη. Κάθε προσομοίωση χωρίζεται σε δύο φάσεις. Μια φάση εξισορρόπησης (όπου το σύστημα εξελίσσεται από την αρχική διαμόρφωση για να επιτύχει σταθερές δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες) και μια φάση παραγωγής (όπου υπολογίζονται όλες οι επιθυμητές ιδιότητες).



Εικόνα 23: Φάσεις εξισορρόπησης και παραγωγής σε μια προσομοίωση MC[83]

Η διάρκεια της προσομοίωσης μετράται σε «βήματα MC» ή «κύκλους MC». Ένα βήμα MC είναι στην πραγματικότητα μια κίνηση MC, είτε αποδεκτή είτε απορρίψιμη. Δεδομένου ότι κάποιος χρειάζεται περισσότερο δείγμα ώστε να δει εάν υπάρχουν περισσότερα μόρια στο σύστημα, ένας κύκλος MC λαμβάνει υπόψη τον αριθμό των σωματιδίων. Σε κάθε κύκλο, επιχειρείται κατά μέσο όρο μία κίνηση MC ανά σωματίδιο. Για να αποφευχθεί η κακή δειγματοληψία σε χαμηλές πυκνότητες, ο αριθμός βημάτων ανά κύκλο έχει οριστεί να έχει ένα κατώτερο όριο 20. Έτσι, ένας κύκλος ορίζεται ως $N_{cycles} = max(20, N)N_{steps}$

Για να μπορέσει κάποιος να αναπαραστήσει και να υπολογίσει ιδιότητες ενός άπειρου περιοδικού συστήματος, πρέπει να χρησιμοποιήσει περιοδικές οριακές συνθήκες (PBC). Το πλαίσιο προσομοίωσης περιβάλλεται από έναν άπειρο αριθμό αντιγράφων του εαυτού του και μόνο τα άτομα N μέσα στο κύριο κελί λαμβάνονται υπόψη ρητά. Όταν ένα μόριο στο κύριο πλαίσιο κινείται, η περιοδική εικόνα του σε καθένα από τα γύρω κουτιά κινείται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Εάν ένα μόριο φύγει από το κεντρικό πλαίσιο, μία από τις εικόνες του θα εισέλθει στο πλαίσιο από την αντίθετη όψη. Τέλος στις περιοδικές οριακές συνθήκες υιοθετείται η σύμβαση ελάχιστης εικόνας κατά την οποία κάθε μεμονωμένο σωματίδιο στην προσομοίωση αλληλεπιδρά με την πλησιέστερη εικόνα των υπόλοιπων σωματιδίων στο σύστημα. Για να μην «βλέπουν» τα σωματίδια τη δική τους εικόνα, το μικρότερο πλάτος του επιλεγμένου μοναδιαίου κελιού θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το διπλάσιο της σφαιρικής αποκοπής. Αυτή η απαίτηση καθορίζει την ελάχιστη ποσότητα κυψελών κρυσταλλογραφικής μονάδας που θα χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση.



Εικόνα 24: Δισδιάστατη αναπαράσταση περιοδικών συνοριακών συνθηκών (αριστερά). Το κεντρικό κελί (γεμάτο με κίτρινο χρώμα) αντιπροσωπεύει το πλαίσιο προσομοίωσης. Οι γεμάτοι κύκλοι αντιπροσωπεύουν σωματίδια στο πλαίσιο προσομοίωσης και οι ανοιχτοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν την περιοδική τους εικόνα σε άλλα κελιά. Οι έντονες και διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την κίνηση δύο σωματιδίων κοντά στο όριο. Καθώς ένα σωματίδιο

φεύγει από το πλαίσιο προσομοίωσης, η εικόνα του εισέρχεται στο πλαίσιο από το αντίθετο άκρο [84]. Παράδειγμα της σύμβασης ελάχιστης εικόνας. η αλληλεπίδραση θα υπολογιστεί μεταξύ του α και της εικόνας β' (δεξιά) [85].

4 Αποτελέσματα

4.1 <u>Διαλογή των Λειτουργικών Ομάδων – Κβαντομηχανικά</u> <u>Αποτελέσματα</u>

Μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την αύξηση των ικανοτήτων προσρόφησης των MOF είναι η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στους οργανικούς συνδέτες τους ώστε να δημιουργηθούν ισχυρότερες θέσεις αλληλεπίδρασης. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν 45 ξεχωριστές λειτουργικές ομάδες και υποβλήθηκαν σε διαλογή για τη δεσμευτική τους δύναμη προς τα υπό μελέτη αέρια. Η επιλογή αυτών βασίστηκε σε παλαιότερες μελέτες του εργαστηρίου στις οποίες παρατηρήθηκε αύξηση της αλληλεπίδρασης του τροποποιημένου οργανικού συνδέτη με άλλα αέρια.

Το βενζόλιο έχει έξι π ηλεκτρόνια αποεντοπισμένα σε έξι τροχιακά p πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Οι ηλεκτροφιλικοί υποκαταστάτες μπορούν να ασκήσουν συντονισμό και επαγωγικά αποτελέσματα. Τα φαινόμενα συντονισμού συμβαίνουν μέσω του συστήματος pi και μπορεί είτε να δίνουν ηλεκτρόνια (π.χ. - OCH3) όπου τα ηλεκτρόνια pi ωθούνται προς τον δακτύλιο, είτε να αποσύρουν ηλεκτρόνια (π.χ. -CH=O) όπου τα ηλεκτρόνια pi απομακρύνονται από τον δακτύλιο. Επαγωγικά φαινόμενα συμβαίνουν μέσω του συστήματος σίγμα λόγω της ηλεκτραρνητικότητας. Και σε αυτό το φαινόμενο μπορεί οι λειτουργικές ομάδες να είναι είτε δότες ηλεκτρονίων όπου τα ηλεκτρόνια σίγμα ωθούνται προς τον δακτύλιο είτε να αποσύρουν ηλεκτρόνια.



Εικόνα 25: Παραδείγματα λειτουργικών ομάδων που είναι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων(αριστερά). Σύγκριση της επιφάνειας ηλεκτροστατικού δυναμικού του βενζολίου, μίας λειτουργικής ομάδας που δίνει ηλεκτρόνια (-NHCOCH3) και μίας λειτουργικής ομάδας που αποσύρει ηλεκτρόνια (-CN) (δεξιά).

Για να μελετήσουμε την ισχύ της αλληλεπίδρασης των επιλεγμένων μονομερών, πρέπει πρώτα να βρούμε την πιο σταθερή τους διαμόρφωση. Δεν μπορεί κανείς εύκολα να μαντέψει το σχήμα όλων των πιθανών διαμορφώσεων, ειδικά για μεγαλύτερα και πιο πολύπλοκα μόρια. Επομένως αφού φτιάξαμε στο Avogadro [89] τον κάθε τροποποιημένο βενζολικό δακτύλιο, βελτιστοποιήσαμε την δομή του με την μέθοδο MP2/6-311++G** για το CO. Οι πιο ευνοϊκές ενεργειακά διαμορφώσεις για κάθε μονομερές φαίνονται στην Εικόνα 27.



Εικόνα 26: Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες μονομερών για όλα τα υποκατεστημένα βενζόλια που θα μελετηθούν διεξοδικά στη συνέχεια.

Στη συνέχεια, σε μια προσπάθεια να προσδιοριστούν τόσο τα τοπικά ελάχιστα όσο και η ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση κάθε συστήματος, εξετάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν διάφορες αρχικές διαμορφώσεις για το διμερές C₆H₅–X···CO.

Οι γεωμετρίες μαζί με τις ενεργειακές τους τιμές λαμβάνονται από υπολογισμούς που πραγματοποιούνται με το πακέτο λογισμικού ORCA 4.2 [87]. Όλες οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας για το αέριο CO πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο

θεωρίας MP2 με την 6-311++G** βάση. Οι τιμές των ενεργειών δέσμευσης διορθώθηκαν για το Σφάλμα Υπέρθεσης Συνόλου Βάσης (BSSE) με τη μέθοδο counterpoise που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi που αναφέραμε και στο κεφάλαιο 3.



Πίνακας 2: Ενέργειας δέσμευσης για όλες τις λειτουργικές ομάδες με το αέριο CO.



Εικόνα 27: Ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση για τις λειτουργικες ομάδες με την μικρότερη ενέργεια δέσμευσης, έως -5.4 kJ/mol



Εικόνα 28: Ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση για τις λειτουργικές ομάδες με ενέργεια δέσμευσης από -5.4 έως -6.0 kJ/mol.



Εικόνα 29: Ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση για τις λειτουργικές ομάδες με ενέργεια δέσμευσης από -6.0 έως -8.4 kJ/mol.



Εικόνα 30: Ενεργειακά πιο ευνοϊκή διαμόρφωση για τις λειτουργικές ομάδες με την μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης από -8.5 έως -19.5 kJ/mol.

Η μεγαλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης βρέθηκε όταν το CO αλληλεπιδρά με το C₆H₅-OSO₃H, για το οποίο η αλληλεπίδραση υπολογίστηκε ότι είναι -19.5 kJ/mol με αύξηση 259%. Σε αυτή τη βελτιστοποιημένη δομή, το CO βρίσκεται πάνω από τον δακτύλιο του βενζολίου και το άτομο του άνθρακα του αερίου είναι προσανατολισμένο προς το υδρογόνο της λειτουργικής ομάδας. Το σύμπλοκο σταθεροποιείται από αυτή την αλληλεπίδραση. Η απόσταση μεταξύ του άνθρακα και του ατόμου του υδρογόνου είναι 2.071 Å και το μήκος δεσμού του CO είναι 1.138 Å, τα μικρότερα που παρατηρούνται και στις 43 βελτιστοποιημένες δομές.

Όσον αφορά τις επόμενες λειτουργικές ομάδες με τις μεγαλύτερες ενέργειες δέσμευσης (Εικόνα 31) από -8.5 kJ/mol έως -14.3 kJ/mol, δηλαδή αύξηση από 57% έως 164%, μπορούμε να δούμε ξεκάθαρα ότι το μόριο CO σχηματίζει δεσμό με άτομο υδρογόνου από τη λειτουργική ομάδα. Οι αποστάσεις μεταξύ του ατόμου άνθρακα του CO και του ατόμου υδρογόνου του FG είναι από 2.16 Å έως 2.362 Å. Οι μικρότερες που βλέπουμε και στις 43 δομές. Όσον αφορά τις άλλες λειτουργικές ομάδες παρατηρούμε ότι η απόσταση μεταξύ του C και του Η αυξάνεται καθώς μειώνεται η ενέργεια δέσμευσης. Αυτό αφορά τις δομές που υπάρχει η τελευταία απόσταση. Σχεδόν σε όλες τις κορυφαίες 20 λειτουργικές ομάδες μπορούμε να δούμε αυτού του είδους τη σχέση όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 32. Σε αυτήν παρουσιάζεται ένα διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης και της αλλαγής στην απόσταση C-H. Μπορεί να φανεί καθαρά ότι καθώς αυξάνεται η αλληλεπίδραση του CO, παρατηρείται μείωση στην απόσταση που αναφέρθηκε προηγουμένως. Για όλες τις άλλες λειτουργικές ομάδες, που είναι οι λιγότερο ευνοϊκές, βλέπουμε ότι το μόριο CO βρίσκεται πάνω από τον δακτύλιο του βενζολίου ή την λειτουργική ομάδα και δεν σχηματίζει δεσμό με άτομο υδρογόνου. Αντίθετα, βλέπουμε μια αλληλεπίδραση p-p μεταξύ των δύο μονομερών.



Εικόνα 31: Διάγραμμα απόστασης του ατόμου άνθρακα του CO με το υδρογόνο της εκάστοτε λειτουργικής ομάδας ως προς την ενέργεια δέσμευσης για τις 19 καλύτερες λειτουργικές ομάδες

Σε μια προσπάθεια να αποκτηθούν γνώσεις σχετικά με τη φύση της αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με τα λειτουργικά βενζόλια, δημιουργήθηκαν χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού των μονομερών και γραφήματα ανακατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων των συμπλεγμάτων. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργείται από ένα σύστημα πυρήνων και ηλεκτρονίων διατυπώνεται απευθείας από το νόμο του Coulomb και είναι ένα φυσικό παρατηρήσιμο που μπορεί να προσδιοριστεί τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά [88]. Όταν αξιολογείται στην επιφάνεια ενός μορίου, δείχνει πώς το μόριο φαίνεται από ένα μόριο που το πλησιάζει και επομένως είναι ένας χρήσιμος οδηγός για την συμπεριφορά του μορίου. Η επιφάνεια του μορίου μπορεί να θεωρηθεί ως περίγραμμα της πυκνότητας ηλεκτρονίων του ($\rho(\mathbf{r})$), με $\rho(\mathbf{r})$ = 0,001 au (^{ηλεκτρόνια}) να είναι μια καλή επιλογή καθώς βρίσκεται πέρα από τις ακτίνες Van der Waals των ατόμων. Δημιουργήσαμε έγχρωμους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού για όλα τα μονομερή C₆H₅-X, χαρτογραφώντας τα υπολογιζόμενα ηλεκτροστατικά δυναμικά στην ισοεπιφάνεια με πυκνότητα ηλεκτρονίων 0,001 au, χρησιμοποιώντας το gOpenMol [89,90]. Η χρωματική κλίμακα υποδεικνύει περιοχές υψηλού και χαμηλού ηλεκτροστατικού δυναμικού, ανάλογα με την πυκνότητα ηλεκτρονίων αυτών των περιοχών. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε όλες τις απεικονιζόμενες δομές κυμαίνεται από +0,03 έως -0,03 Hartree $\cdot e^{-1}$













Μπορεί να φανεί ότι για τις ασθενέστερες λειτουργικές ομάδες, στο πρώτο κομμάτι της εικόνας 33, η λειτουργική ομάδα αποσύρει ηλεκτρόνια από το νέφος ηλεκτρονίων ρί του δακτυλίου, αφήνοντας ένα πιο ουδέτερο (πράσινο) ηλεκτροστατικό δυναμικό. Για τις ισχυρότερες λειτουργικές ομάδες (κάτω μέρος εικόνας 33), ωστόσο, ορισμένες λειτουργικές ομάδες φαίνεται να αφαιρούν την πυκνότητα ηλεκτρονίων από τον δακτύλιο (π.χ. - OSO₃H), ενώ άλλες δίνουν ηλεκτρόνια που ενισχύουν την πυκνότητα ηλεκτρονίων πάνω από τον δακτύλιο (π.χ. -OCONH₂). Οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού είναι χρήσιμοι για την πρόβλεψη της γεωμετρίας του μοριακού συστήματος και της φύσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο μορίων, ειδικά όταν κυριαρχούν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Παρατηρούμε, στο μονοξειδίου του άνθρακα περιοχές ενισχυμένου ηλεκτροστατικού δυναμικού στα άτομα και ένα πιο ουδέτερο κομμάτι στην μέση του μορίου. Βλέπουμε επίσης ότι στον άνθρακα έχουμε μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων σε σχέση με το οξυγόνο. Αυτό σε συνδυασμό με την χαμηλή πυκνότητα που παρατηρείται στο υδρογόνο των λειτουργικών ομάδων παίζει σημαντικό ρόλο στον προσανατολισμό του CO κοντά σε αυτό όπως προαναφέραμε παραπάνω. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι έχουμε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο μονομερών.

Προκειμένου να παρασχεθεί μια απεικόνιση των αλλαγών στην πυκνότητα ηλεκτρονίων κατά την αλληλεπίδραση με το αέριο, δημιουργήσαμε διαγράμματα διαφοράς πυκνότητας ηλεκτρονίων με τη μέθοδο MP2/6-311++G**. Αυτά υπολογίζονται ως η διαφορά της πυκνότητας ηλεκτρονίων του διμερούς μείον το άθροισμα των απομονωμένων μονομερών εντός της διαμόρφωσης του διμερούς. Οι πυκνότητες σχεδιάστηκαν με τιμή περιγράμματος 0,001 au χρησιμοποιώντας gOpenMol. Με μπλε και πράσινο οι περιοχές που αποκτούν και χάνουν την πυκνότητα ηλεκτρονίων κατά το σχηματισμό του συμπλέγματος, αντίστοιχα.



Εικόνα 34: Διαγράμματα ανακατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων των βελτιστοποιημένων γεωμετριών με την μικρότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης, με ενέργειες δέσμευσης έως -5.4 kJ/mol



Εικόνα 35: Διαγράμματα ανακατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων των βελτιστοποιημένων γεωμετριών με ενέργειες δέσμευσης από -5.4 έως -6.0 kJ/mol.



Εικόνα 36: Διαγράμματα ανακατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων των βελτιστοποιημένων γεωμετριών με ενέργειες δέσμευσης από -6.0 έως -8.4 kJ/mol.



Εικόνα 37: Διαγράμματα ανακατανομής πυκνότητας ηλεκτρονίων των βελτιστοποιημένων γεωμετριών με ενέργειες δέσμευσης από -8.5 έως -19.5 kJ/mol.

4.2 Προσομοιώσεις Monte Carlo

Από την κβαντομηχανική μελέτη των λειτουργικών ομάδων, επιλέχθηκαν 3 από τις υποψήφιες με τις καλύτερες επιδόσεις για περαιτέρω μελέτες GCMC, και συγκεκριμένα οι -OSO₃H, -OPO₃H₂ και -SO₃H. Για να προχωρήσουμε στις προσομοιώσεις GCMC, πρέπει να υπολογίσουμε τις παραμέτρους διατομικού δυναμικού για όλα τα διαφορετικά είδη σωματιδίων που αλληλοεπιδρούν και να επιλέξουμε μια κατάλληλη δομή MOF για να εισαγάγουμε τις λειτουργικές ομάδες. Τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, θα πρέπει να προσδιορίσουμε τα ατομικά φορτία των ατόμων του MOF.

4.2.1 Προσαρμογή παραμέτρων του διατομικού δυναμικού

Προκειμένου να περιγράψουμε με ακρίβεια τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φιλοξενούμενων μορίων του αερίου και των ατόμων MOF, χρησιμοποιήσαμε αποτελέσματα από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και προσαρμόσαμε τις παραμέτρους του δυναμικού UFF σε αυτά τα αποτελέσματα. Στην αρχή βελτιστοποιούμε τον δακτύλιο βενζολίου και εφαρμόζουμε την μέθοδο CHELPG για να λάβουμε τα σημειακά φορτία για τα άτομα του δακτυλίου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήσαμε ένα πρόγραμμα python που δημιουργήθηκε στο πλαίσια του μεταπτυχιακού αλλά και για να βοηθήσει οποιονδήποτε χρειαστεί στο μέλλον να προβεί στην προσαρμογή των παραμέτρων αυτών. Το πρόγραμμα επίσπευσε κατά πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα την συγκεκριμένη διαδικασία καθώς την αυτοματοποίησε σε πολύ μεγάλο βαθμό και οι αρχικές πληροφορίες που χρησιμοποιούνται είναι απλές και είναι οι εξής:

1. Οι γεωμετρίες για κάθε σημείο ab-initio.

2. Τα φορτία για τον δακτύλιο όπως υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την μέθοδο CHELPG.

3. Τα ε και σ για το μόριο αερίου, μαζί με τα σημειακά φορτία. Αυτά τα δεδομένα προέρχονται από τη βιβλιογραφία σύμφωνα με το μοντέλο που χρησιμοποιούμε για προσομοιώσεις GCMC και δεν προορίζονται για προσαρμογή. Αυτές οι τιμές διατηρούνται σταθερές.

4. Οι τιμές ε και σ για τα άτομα του δακτυλίου. Αυτές είναι οι παράμετροι που πρέπει να προσαρμοστούν

Για κάθε μία από τις διαφορετικές γεωμετρίες των σημείων ab-initio, ο κώδικάς μας υπολογίζει τις αποστάσεις μεταξύ κάθε ατόμου του μορίου του αερίου και κάθε ατόμου του δακτυλίου. Για κάθε ζεύγος κάθε απόστασης ο κωδικός μας υπολογίζει τη συνολική ενέργεια (στην περίπτωσή μας αυτό είναι το άθροισμα του δυναμικού Lennard Jones συν τις αλληλεπιδράσεις Coulomb) ως το άθροισμα των ενεργειών για όλα τα ζεύγη για το συγκεκριμένο σημείο. Αυτή είναι η κλασική ενέργεια που υπολογίζεται για το συγκεκριμένο σημείο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα διαφορετικά σημεία και στο τέλος παίρνουμε την καμπύλη για το κλασικό δυναμικό και συγκρίνουμε με αυτή που λαμβάνεται από τους υπολογισμούς QM. Η σύγκριση γίνεται υπολογίζοντας το άθροισμα του Root Mean Square όλων των σημείων. Αθροίζουμε δηλαδή το τετραγωνισμένο κλάσμα της διαφοράς της κλασικής με της κβαντομηχανικής ενέργειας με την κβαντομηχανική ενέργεια για κάθε σημείο. Αν αυτός ο αριθμός πέφτει κάτω από ένα όριο που ορίζουμε ελεύθερα εμείς τότε ο συγκεκριμένος συνδυασμός ε και σ θα αποθηκευτεί μαζί με την καμπύλη του. Στη συνέχεια ο αλγόριθμος θα αλλάξει τις τιμές ε και σ κατά ένα βήμα που έχουμε ορίσει εμείς και θα ξανακάνει την ίδια διαδικασία. Αυτό έχεις ως αποτέλεσμα να δοκιμάζονται όσοι συνδυασμοί ε και σ θέλουμε εμείς και να κρατάμε μόνο αυτούς που έχουν ικανοποιητική συμφωνία με τα κβαντομηχανικά δεδομένα.

Στη συνέχεια, για να μοντελοποιήσουμε με ακρίβεια την αλληλεπίδραση του CO με τα άτομα της λειτουργικής ομάδας, προσαρμόσαμε τις παραμέτρους της μορφής δυναμικού UFF στις τιμές ενέργειας αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν με μεθόδους ab-initio. Για το σκοπό αυτό, οι τροποποιημένοι οργανικοί συνδέτες αναπαραστήθηκαν με τροποποιημένα βενζόλια.

Προκειμένου να ληφθούν τα κβαντομηχανικά σημεία, δηλαδή οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου του αερίου και του C₆H₅-X, πραγματοποιήσαμε μια σάρωση γύρω από την ευνοϊκότερη γεωμετρία, δηλαδή γύρω από το ολικό ελάχιστο της ενέργειας για κάθε λειτουργική ομάδα. Στην σάρωση αυτή τα άτομα δεν ήταν «παγωμένα», δηλαδή δεν άλλαζε το μήκος δεσμών και οι γωνίες μεταξύ. Η σάρωση έγινε με την ίδια μέθοδο που έγιναν και οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας την MP2/6-311++G**. Κατά τη διάρκεια αυτών των υπολογισμών, κρατήσαμε σταθερή τη

θέση του τροποποιημένου βενζολίου στη διαμόρφωση του διμερούς και σαρώσαμε μια επιλεγμένη απόσταση, μετακινώντας το μόριο του αερίου από 7 σε 1,5 Å προς τη θέση της λειτουργικής ομάδας



Εικόνα 38: Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) για την αλληλεπίδραση H2···C₆H₆. Με πράσινο, η σάρωση γύρω από την ολική ελάχιστη διαμόρφωση του διμερούς



Εικόνα 39: Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) για την αλληλεπίδραση H₂···C₆H₅-OSO₃H. Με πράσινο, η σάρωση γύρω από την ολική ελάχιστη διαμόρφωση του διμερούς



Εικόνα 40: Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) για την αλληλεπίδραση H₂···C₆H₅-OPO₃H₂. Με πράσινο, η σάρωση γύρω από την ολική ελάχιστη διαμόρφωση του διμερούς



Εικόνα 41: Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) για την αλληλεπίδραση H₂···C₆H₅-SO₃H. Με πράσινο, η σάρωση γύρω από την ολική ελάχιστη διαμόρφωση του διμερούς

Η τεράστια διαφορά της καμπύλης UFF και της καμπύλης ab-initio σε ορισμένες από τις περιπτώσεις, επαληθεύει τη σημασία της διαδικασίας προσαρμογής των παραμέτρων και καταδεικνύει τον κίνδυνο χρήσης κλασικών δυναμικών χωρίς πρώτα να ελέγξουμε την εγκυρότητά τους στο υπό μελέτη σύστημά μας.

4.2.2 Επιλογή και προετοιμασία ΜΟΕ

Πολυάριθμες δομές MOF είναι κατάλληλες για την τροποποίηση του οργανικού τους συνδέτη αλλά καθώς και δομές άλλων πορωδών υλικών (π.χ. COF, ZIF, κ.λπ.). Εδώ, επιλέξαμε το IRMOF-08 ως απλή περίπτωση με τον οργανικό του συνδέτη να είναι κατάλληλος για χημική τροποποίηση.



Εικόνα 42: Δομές της σειράς IRMOF-n (n=1-8, 10, 12, 14, 16) [89]. Το IR σημαίνει IsoReticular, υπονοώντας ότι αυτές οι δομές μοιράζονται την ίδια μεταλλική γωνία και διαφοροποιούνται στο τμήμα του οργανικού συνδέτη τους.

Για να μελετήσουμε τα τροποποιημένα και το αρχικό MOF για την πρόσληψή τους, πρέπει πρώτα να εκτελέσουμε κβαντομηχανικούς υπολογισμούς για να προσδιορίσουμε τα μερικά φορτία όλων των ατόμων του MOF. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε την προσέγγιση συστάδων. Διαχωρίσαμε τον συνδέτη από το περιβάλλον του και τοποθετήσαμε δίπλα στις υδροξυλομάδες ένα άτομο Li για να προσομοιώσουμε την επίδραση της πυκνότητας φορτίου μεταλλικού κέντρου που λείπει. Στον οργανικό συνδέτη τοποθετήθηκε μία λειτουργική ομάδα, όπως φαίνεται στην εικόνα 44 ακόλουθο. Τα μερικά φορτία για τα άτομα σε κάθε συστάδα υπολογίστηκαν με την μέθοδο CHELPG στο επίπεδο θεωρίας MP2 και βάση 6-311++G**. Τέλος τα φορτία εξισορροπήθηκαν για να δώσουν μια ουδέτερη δομή



MOF.



Εικόνα 43: Οι διαφορετικοί οργανικοί συνδέτες των MOF που εξετάστηκαν. Όλες οι δομές που εμφανίζονται έχουν βελτιστοποιηθεί με τη μέθοδο MP2/6-311++G**



Εικόνα 44: Το μεταλλικό κέντρο του IRMOF08.

4.2.3 Αποτελέσματα Monte Carlo

Προκειμένου να αξιολογηθεί η τάση που προέκυψε από τα κβαντομηχανικά αποτελέσματα, μελετήσαμε την πρόσληψη μονοξειδίου του άνθρακα τόσο της αρχικής δομής του IRMOF-8, όσο και της τροποποιημένης με τους 3 καλύτερους υποψηφίους. Οι θέσεις των ατόμων του IRMOF ελήφθησαν από αρχεία κρυσταλλογραφικών πληροφοριών που είναι διαθέσιμα στη βάση δεδομένων του Cambridge Structural Database (CSD) [91].

Οι αλληλεπιδράσεις του CO με όλα τα άτομα του MOF εκτός από αυτά της λειτουργικής ομάδας υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας παραμέτρους UFF για τα άτομα πλαισίου και εμπειρικές παραμέτρους για το CO. Οι αλληλεπιδράσεις του αερίου με τα άτομα της λειτουργικής ομάδας υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που ελήφθησαν από την προσαρμογή του δυναμικού στα κβαντομηχανικά αποτελέσματα. Εφαρμόστηκαν οι κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot για τον συνδυασμό των παραμέτρων.

Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb λήφθηκαν υπόψη με τον υπολογισμό των μερικών ατομικών φορτίων. Αυτοί οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο θεωρίας MP2/6-311++G** τόσο για το σύμπλεγμα μετάλλων όσο και για τον τροποποιημένο οργανικό συνδέτη, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο CHELPG.

Οι υπολογισμοί GCMC πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο λογισμικού RASPA [92]. Εφαρμόστηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες και στις τρεις διαστάσεις. Όλες οι αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones υπολογίστηκαν μέχρι μια απόσταση αποκοπής 12,8 Å. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε κυψελίδες που ενσωματώνουν αρκετές επαναλαμβανόμενες μονάδες έτσι ώστε όλα τα μήκη ακμών να είναι μεγαλύτερα από 25,6 A, δηλαδή διπλάσια από την ακτίνα αποκοπής LJ. Το πλαίσιο της κυψελίδας θεωρήθηκε άκαμπτο με όλα τα άτομα πλαισίου να παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια των προσομοιώσεων.

Για κάθε σημείο προσομοίωσης, πραγματοποιήθηκαν 50000 κύκλοι για την εξισορρόπηση του συστήματος ακολουθούμενοι από επιπλέον 50000 κύκλους για δειγματοληψία πάνω από τους μέσους όρους του συνόλου.

Κάθε κύκλος αποτελείται από Ν βήματα, όπου Ν ήταν ο αριθμός των μορίων στο σύστημα κατά την τρέχουσα στιγμή. Οι κινήσεις που επιχειρήθηκαν είναι η μετάφραση, η επανεισαγωγή, η δημιουργία και η διαγραφή.

Λήφθηκαν οι ολικές βαρυμετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες πρόσληψης στους 298Κ.

Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις GCMC συνοψίζονται στην εικονα 46 όπου η ογκομετρική (L/L) και η βαρυμετρική (%gr/L) πρόσληψη παρουσιάζονται για T=298K.



Εικόνα 45: Βαρομετρικές και ογκομετρικές ισόθερμες στους 298Κ για το IRMOF-08-n (n: -OSO₃H, -OPO₃H₂, -SO₃H)

Για T=298 K, μπορεί να φανεί ότι και η ογκομετρική και η βαρομετρική πρόσληψη ενισχύεται από την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση επηρεάζεται, μεταξύ άλλων, από τρεις ανταγωνιστικούς παράγοντες, την ισχύ των θέσεων δέσμευσης, τον όγκο και το βάρος των λειτουργικών ομάδων. Στην περίπτωση της ογκομετρικής πρόσληψης, αν και οι λειτουργικές ομάδες είναι ογκώδης, οι ισχυρότερες θέσεις δέσμευσης που εισάγουν στο πλαίσιο προσφέρουν αύξηση στην προσρόφηση έως και 100 φορές σε χαμηλές πιέσεις. Σε υψηλότερες τιμές, όπου όλο και περισσότερα μόρια εισέρχονται στον πόρο, η αλληλεπίδρασή τους με τις λειτουργικές ομάδες μειώνεται καθώς αυτές επικαλύπτονται από το προηγούμενα μόρια του αερίου. Άρα αρχίζουν και παίζουν σημαντικό ρόλο οι αλληλεπίδράσεις CO-CO. Για αυτό βλέπουμε το ποσοστό της αύξηση να πέφτει και να έχουμε ενίσχυση της τάξης του 40-50%. Όμοια για τη βαρομετρική πρόσληψη, η ισχύς των εισαγόμενων θέσεων δέσμευσης είναι κανή να

αντισταθμίσει το βάρος των λειτουργικών ομάδων. Γενικά, σε συνθήκες περιβάλλοντος (T=298K) η ενίσχυση της δεσμευτικής ενέργειας από την εισαγωγή και των τριών λειτουργικών ομάδων φαίνεται να είναι ικανή να ανταγωνιστεί τη θερμική ενέργεια του CO με το –OSO₃H να είναι η πιο υποσχόμενη λειτουργική ομάδα.

Οι ισοστερικές θερμότητες προσρόφησης για το CO στο αρχικό και στα τροποποιημένα IRMOF-08 ως συναρτήσεις της προσρόφησης αερίου φαίνονται στην εικόνα 47 και μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τις τιμές ενέργειας δέσμευσης που λαμβάνονται από τους εκ των προτέρων υπολογισμούς. Η ισοστερική θερμότητα προσρόφησης χρησιμεύει ως δείκτης της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός προσροφούμενου και ενός στερεού προσροφητικού.



Εικόνα 46: Isosteric heat of adsorption (kJ/mol) για το IRMOF-08-n (n: -OSO₃H, -OPO₃H₂, -SO₃H)

Οι τάσεις δείχνουν ότι σε όλες τις περιπτώσεις τα μόρια του αερίου συνδέονται πιο δυνατά σε χαμηλότερα φορτία και στη συνέχεια αυτή η αλληλεπίδραση μειώνεται. Σε μηδενικές τιμές προσρόφησης, δηλαδή όταν τα πρώτα μόρια αερίου αλληλεπιδρούν με το πλαίσιο, οι ισοστερικές θερμότητες προσρόφησης είναι άμεσα συγκρίσιμες με τα κβαντομηχανικά αποτελέσματα και μπορεί να είναι δείκτης της ποιότητας των υπολογισμών GCMC.

Οι ισοστερικές θερμότητες που παρουσιάζονται στην εικόνα 47 με μια πρώτη ματιά δείχνουν να μην είναι σε καλή συμφωνία με τα κβαντομηχανικά αποτελέσματα. Σε μηδενικές τιμές προσρόφησης, το IRMOF-OSO₃Η και το IRMOF-OPO₃H₂ έχουν παρόμοιες ισοστερικές θερμότητες στα ~36.0 kJ/mol με το IRMOF-SO₃H να έχει χαμηλότερη τιμή στα ~28.5 kJ/mol, ενώ η μη τροποποιημένη δομή IRMOF-08 παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη τιμή, στα 9.4 kJ/mol. Από τους ab-initio υπολογισμούς, οι απόλυτες ενέργειες δέσμευσης των CO···C₆H₆, CO···C₆H₅-OSO₃H, CO···C₆H₅-OPO₃H₂ και CO···C₆H₅-SO₃H είναι 19.5, 14.3, 12.9 και 5.4 kJ/mol αντίστοιχα. Με μία πρώτη ματιά βλέπουμε ότι υπάρχει διπλασιασμός στην ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα πρώτα άτομα του αερίου. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για διάφορους λόγους. Αρχικά όπως προαναφέρθηκε τα ρώτα μόρια αερίου βλέπουν ένα καθαρό πλαίσιο και τις πιο ισχυρές θέσεις δέσμευσης. Αυτές μπορεί να είναι σημεία όπου δύο λειτουργικές ομάδες ασκούν επιρροή σε ένα μόριο. Επομένως για αυτό να έχουμε διπλασιασμό στην ενέργεια στις χαμηλές τιμές προσρόφησης. Επίσης αυτό μπορεί να συμβαίνει αφού η εξαρχής μελέτη με κβαντομηχανικές μεθόδους πραγματοποιήθηκε στο απλοποιημένο μοντέλο του C₆H₅-X, ενώ ο οργανικός συνδέτης του IRMOF-08 είναι δικαρβοξυλικό ναφθαλίνιο. Αν και το σύστημα pi του βενζολίου και της ναφθαλίνης είναι συγκρίσιμο, οι διαφορές είναι λογικές και αναμενόμενες. Επιπλέον, οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί έγιναν σε ένα απομονωμένο μοριακό περιβάλλον και όχι μέσα στους πόρους ενός υλικού.

Στην εικόνα 48 και 49 παρουσιάζουμε στιγμιότυπα για το μητρικό και το τροποποιημένο IRMOF-08 που λαμβάνονται από τις προσομοιώσεις GCMC σε T=298K και χαμηλές έως μέτριες πιέσεις (δηλαδή 0.6, 10). Η ενίσχυση της πρόσληψης υδρογόνου μπορεί να φανεί καθαρά καθώς μπορεί κανείς να συγκρίνει άμεσα τον αριθμό των μορίων αερίου μέσα στον πόρο.



(α)



(β)





Εικόνα 47: Στιγμιότυπα στους 298Κ και 0.6 bar για IRMOF-08-n (n: (α) -OSO₃H, (β) -OPO₃H₂, (γ) -SO₃H (δ) -)



(α)



(β) 104 Εικόνα 49: Στιγμιότυπα στους 298Κ και 10 bar για IRMOF-08-n (n: (α) -OSO₃H, (β) -)

4.3 <u>Σύνοψη</u>

Σε αυτή την εργασία, μελετήσαμε την επίδραση της εισαγωγής λειτουργικών ομάδων στον οργανικό συνδέτη των δομών MOF στην ενίσχυση των ικανοτήτων πρόσληψης μονοξειδίου του άνθρακα, μέσω μοριακών προσομοιώσεων πολλαπλής κλίμακας. Αρχικά, μελετήσαμε με ab-initio μεθόδους την ισχύ της αλληλεπίδρασης προς το CO 43 τροποποιημένων βενζολίων της μορφής C₆H₅-Χ. Από αυτό το σύνολο, 34 έδειξαν υψηλότερες ενέργειες δέσμευσης σε σύγκριση με το βενζόλιο, με 4 από αυτά να παρουσιάζουν ενίσχυση δέσμευσης πάνω από 100%. Το -OSO₃Η ξεχωρίζει με ενίσχυση ~259%. Οι λειτουργικές ομάδες που παρουσιάζουν βελτίωση πάνω από 20% συνιστώνται ως πολλά υποσχόμενες για πιθανή τροποποίηση οργανικών συνδετών υποψηφίων MOF. Προκειμένου να περιγράψουμε με ακρίβεια τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων CO και των ατόμων MOF, χρησιμοποιήσαμε κβαντομηχανικά αποτελέσματα και προσαρμόσαμε τις παραμέτρους του δυναμικού UFF σε αυτά τα αποτελέσματα. Όλες οι περιπτώσεις που μελετήσαμε υποδεικνύουν ότι τα διαθέσιμα δυναμικά αποτυγχάνουν να περιγράψουν με ακρίβεια τα συστήματά μας, υπογραμμίζοντας τη σημασία της διαδικασίας προσαρμογής. Η επίδραση της εισαγωγής λειτουργικής ομάδας στον οργανικό συνδέτη στην πρόσληψη προσρόφησης CO των MOFs μελετήθηκε χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιλέξαμε το IRMOF-08 και το τροποποιήσαμε με τις λειτουργικές ομάδες που έδειξαν την ισχυρότερη δέσμευση με το CO σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας (-OSO₃H, -OPO₃H₂ και -SO₃H). Σημαντική ενίσχυση της ογκομετρικής και βαρομετρικής πρόσληψης στους 298Κ παρατηρήθηκε για όλες τις περιπτώσεις. Ενώ τα δομικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν σαφώς τη συσσώρευση των μορίων CO μέσα σε ένα προσροφητικό, εξίσου σημαντικές είναι οι συγκεκριμένες θέσεις δέσμευσης εντός των πόρων και η σχετική ισχύς δέσμευσης σε αυτές τις θέσεις. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη η προσρόφηση συμφωνεί με την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού και των οργανικών μερών του προσροφητικού. Συνολικά, η εργασία μας έχει δημιουργήσει μια συστηματική και μεταβιβάσιμη βάση δεδομένων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πειραματικές και

περαιτέρω υπολογιστικές μελέτες σχετικά με την ενίσχυση της ικανότητας πρόσληψης CO από πορώδη υλικά γενικότερα (δηλ. MOF, COF, ZIF, κλπ).

5 Βιβλιογραφία

[1] Rezaei, F.; Rownaghi, A. A.; Monjezi, S.; Lively, R. P.; Jones, C. W. SO_x/NO_x Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions. Energy and Fuels 2015, 29 (9), 5467–5486. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01286.

[2] https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1188566

[3] https://www.britannica.com/science/air-pollution/Greenhouse-gases

[4] Health Canada. (July 20, 2015). Carbon Monoxide [Online]. Available: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/air/in/poll/combustion/carbon-eng.php

[5] NPI. (July 20, 2015). Carbon Monoxide [Online]. Available: http://www.npi.gov.au/system/files/resources/02ecfe23-3a97-0a34-b9a4-82b06f7a09fa/files/factsheet-carbonmonoxide.pdf

[6] □ Reeves, Claire E.; Penkett, Stuart A.; Bauguitte, Stephane; Law, Kathy S.; Evans, Mathew J.; Bandy, Brian J.; Monks, Paul S.; Edwards, Gavin D.; Phillips, Gavin; Barjat, Hannah; Kent, Joss; Dewey, Ken; Schmitgen, Sandra; Kley, Dieter (2002). "Potential for photochemical ozone formation in the troposphere over the North Atlantic as derived from aircraft observations during ACSOE". Journal of Geophysical Research. 107 (D23): 4707. Bibcode:2002JGRD..107.4707R. doi:10.1029/2002JD002415.

[7] Ozone and other photochemical oxidants. National Academies. 1977. p. 23. ISBN 978-0-309-02531-7.

[8] Mollenhauer, Klaus; Tschöke, Helmut (2010). Handbook of Diesel Engines. Springer. pp. 445–446. ISBN 978-3540890829.

[9] Omidvarborna; et al. (December 2015). "NOx emissions from low-temperature combustion of biodiesel made of various feedstocks and blends". Fuel Processing Technology. 140: 113–118. doi:10.1016/j.fuproc.2015.08.031.

[10] Annamalai, Kalyan; Puri, Ishwar K. (2007). Combustion Science and Engineering. CRC Press. p. 775. ISBN 978-0-8493-2071-2.

[11] Murray, Lee T. (2016-04-25). "Lightning NO x and Impacts on Air Quality". Current Pollution Reports. 2 (2): 115–133. doi:10.1007/s40726-016-0031-7. ISSN 2198-6592.

[12] U.S. EPA. Integrated Science Assessment (ISA) For Oxides of Nitrogen – Health Criteria (Final Report, 2016). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-15/068, 2016.

[13] Peter., Warneck (2000). Chemistry of the natural atmosphere (2nd ed.). San Diego: Academic Press. ISBN 9780127356327. OCLC 162128886.

[14] https://consult.defra.gov.uk/airquality/air-quality-plan-for-tackling-nitrogendioxide/supporting_documents/Draft%20Revised%20AQ%20Plan.pdf

[15] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework, Nature 378, 703 (1995).

[16] E. Sharmin and F. Zafar, Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs), in Metal-Organic Frameworks (2016)

[17] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Science (80-.). 341, (2013)

[18] Shriever, D. F., Atkins, P. W., Overton, T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T., Armstrong, F. A. *Inorganic Chemistry*, 4th Edition; Oxford, 2006

[19] N. Stock and S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, Chem. Rev. 112, 933 (2012).

[20] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoch, and M. R. Hill, New Synthetic Routes towards MOF Production at Scale, Chem. Soc. Rev. 46, 3453 (2017).

[21] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 1504–1518

[22] E. D. Bloch, M. R. Hudson, J. A. Mason, S. Chavan, V. Crocell`a, J. D. Howe, K. Lee, A. L. Dzubak, W. L. Queen, J. M. Zadrozny, S. J. Geier, L.-C. Lin, L. Gagliardi, B. Smit, J. B. Neaton, S. Bordiga, C. M. Brown and J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 10752–10761

[23] J. R. Karra and K. S. Walton, Langmuir, 2008, 24, 8620-8626

[24] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach and S. Gumma, Microporous Mesoporous Mater., 2012, 152, 246–252

[25] J. R. Karra and K. S. Walton, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 15735–15740.

[26] Q. Min Wang, D. Shen, M. Bulow, M. Ling Lau, S. Deng, "F. R. Fitch, N. O. Lemcoff and J. Semanscin, Microporous Mesoporous Mater., 2002, 55, 217–230.

[27] J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena and H.-C. Zhou, Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 1791–1823.

[28] J. Peng, S. Xian, J. Xiao, Y. Huang, Q. Xia, H. Wang and Z. Li, Chem. Eng. J., 2015, 270, 282–289

[29] Y. Wang, C. Li, F. Meng, S. Lv, J. Guo, X. Liu, C. Wang and Z. Ma, Front. Chem. Sci. Eng., 2014, 8, 340–345.

[30] X.-J. Hou, H. Li and P. He, Comput. Theor. Chem., 2015, 1055, 8–14

[31] M. J. Regufe, J. Tamajon, A. M. Ribeiro, A. Ferreira, U. H. Lee, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, C. Serre, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, Energy Fuels, 2015, 29, 4654–4664.

[32] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, Science, 2010, 327, 846–850

[33] J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 10570

[34] Shultz, A.M.; Farha, O.K.; Hupp, J.T.; Nguyen, S.T. A catalytically active, permanently microporous MOF with metalloporphyrin struts. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4204–4205

[35] Bo, X.; Wheatley, P.S.; Zhao, X.; Fletcher, A.J.; Fox, S.; Rossi, A.G.; Megson, I.L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K.M. High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal–organic framework. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 1203–1209.

[36] 19. Zhang, Y.C.; Zhou, J.P.; Wu, X.M.; Pan, W.H. Synthesis and antitumor activity of nitric oxide releasing derivatives of AT1 antagonist. Chin. Chem. Lett. 2009, 20, 302–305

[37] Li, J.-R.; Kuppler, R.J.; Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1477–1504.

[38] Pinto, R.V.; Wang, S.; Tavares, S.R.; Pires, J.; Antunes, F.; Vimont, A.; Clet, G.; Daturi, M.; Maurin, G.; Serre, C.; et al. Tuning cellular biological functions through the controlled release of NO from a porous Ti-MOF. Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 5135–5143. [CrossRef] [PubMed]

[39] McKinlay, A.C.; Xiao, B.; Wragg, D.S.; Wheatley, P.S.; Megson, I.L.; Morris, R.E. Exceptional behavior over the whole adsorption-storage-delivery cycle for NO in porous metal organic frameworks. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10440–10444. [CrossRef]

[40] Pinto, R.V.; Antunes, F.; Pires, J.; Graça, V.; Brandão, P.; Pinto, M.L. Vitamin B3 metal–organic frameworks as potential delivery vehicles for therapeutic nitric oxide. Acta Biomater. 2017, 51, 66–74

[41] G. Lu and E. Kaxiras, An Overview of Multiscale Simulations of Materials.

[42] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie Der Molekeln, Ann. Phys. 389, 457 (1927).

[43] Lecture Notes, http://pollux.chem.umn.edu/8021/Lectures/Preamble_1.pdf

[44] R. Hoffmann, An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).

[45] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models (2004).
[46] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, Physical Chemistry: A Molecular Approach (1997).

[47] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).

[48] T. H. Dunning, Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen, J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).

[49] F. Weigend and R. Ahlrichs, Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3297 (2005)

[50] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, and J. M. Yu, TURBOMOLE: Modular Program Suite for Ab Initio QuantumChemical and Condensed-Matter Simulations, J. Chem. Phys. 152, 122 184107 (2020).

[51] Mayer, I.; Valiron, P. "Second order Møller–Plesset perturbation theory without basis set superposition error". *J. Chem. Phys.* 1998, *109* (9), 3360–3373.

[52] Kieninger, M.; Suhai, S.; Mayer, I. "The chemical Hamiltonian approach in density functional theory". *Chem. Phys. Let.* 1994, *230* (6), 485-490.

[53] Mayer, I. "The chemical Hamiltonian approach for treating the BSSE problem of intermolecular interactions". *International Journal of Quantum Chemistry* 1999, *70* (1), 41–63.

[54] Frans B. van Duijneveldt; Jeanne G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt; Joop H. van Lenthe. "State of the Art in Counterpoise Theory". *Chem. Rev.* 1994, *94* (7), 1873–1885.

[55] Boys, F. S.; Bernardi, F. "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors". *Molecular Physics* 1970, *19* (4), 553–566.

[56] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview and Extensive Assessment of 200 Density Functionals, Mol. Phys. 115, 2315 (2017).

[57] . H. Vosko and L. Wilk, Influence of an Improved Local-SpinDensity Correlation-Energy Functional on the Cohesive Energy of Alkali Metals, Phys. Rev. B 22, 3812 (1980)

[58] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-Interaction Correction to DensityFunctional Approximations for Many-Electron Systems, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)

[59] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)

[60] A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).

[61] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation, Phys. Rev. B 46,

[62] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[63] J. P. Perdew, Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).

[64] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).

[65] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).

[66] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta--Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, Phys. Rev. Lett. 91, 146401 (2003).

[67] J. Sun, R. Haunschild, B. Xiao, I. W. Bulik, G. E. Scuseria, and J. P. Perdew, Semilocal and Hybrid Meta-Generalized Gradient Approximations Based on the Understanding of the Kinetic-EnergyDensity Dependence, J. Chem. Phys. 138, 44113 (2013).

[68] Y. Zhao and D. G. Truhlar, A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, J. Chem. Phys. 125, 194101 (2006).

[69] C. Adamo and V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, J. Chem. Phys. 110, 6158 (1999).

[70] A. D. Becke, A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density- functional Theories, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).

[71] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations, J. Phys. Chem. 94, 8897 (1990).

[72] J. E. Jones and S. Chapman, On the Determination of Molecular Fields. —II. From the Equation of State of a Gas, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character 106, 463 (1924).

[73] H. A. Lorentz, Ueber Die Anwendung Des Satzes Vom Virial in Der Kinetischen Theorie Der Gase, Ann. Phys. 248, 127 (1881).

[74] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff, UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations, J. Am. Chem. Soc. 114, 10024 (1992).

[75] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules, J. Am. Chem. Soc. 117, 5179 (1995).

[76] H. Sun, COMPASS: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase ApplicationsOverview with Details on Alkane and Benzene Compounds, J. Phys. Chem. B 102, 7338 (1998).

[77] B. R. Brooks, C. L. Brooks III, A. D. Mackerell Jr., L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus, CHARMM: The Biomolecular Simulation Program, J. Comput. Chem. 30, 1545 (2009).

[78] W. R. P. Scott, P. H. Hünenberger, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Torda, T. Huber, P. Krüger, and W. F. van Gunsteren, The GROMOS Biomolecular Simulation Program Package, J. Phys. Chem. A 103, 3596 (1999).

[79] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, Determining Atom-centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis, J. Comput. Chem. 11, 361 (1990).

[80] D. Frenkel, Introduction to Monte Carlo Methods, in Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins (2004).

[81] D. Nicholson and N. G. Parsonage, Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption (London: Academic Press., 1982).

[82] Widom, E. "Some Topics in the Theory of Fluids". J. Chem. Phys 1963, 39 (11), 2808-2812.

[83] Basics of Molecular Modelling,

http://hebergement.upsud.fr/fabiencailliez/Downloads/basics_molecularmodeling_13 14.pdf

[84] R. S. Katiyar and P. K. Jha, Molecular Simulations in Drug Delivery: Opportunities and Challenges, WIREs Comput. Mol. Sci. 8, e1358 (2018).

[85] Lecture Notes

http://www.grssim.de/cms/upload/Carloni/Tutorials/CMB/ComputerSimulationMe thods_2.pdf.

[86] Avogadro: An Open-Source Molecular Builder and Visualization Tool. Version 1.XX.

[87] F. Neese, Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0, WIREs Comput. Mol. Sci. 8, e1327 (2018).

[88] J. S. Murray and P. Politzer, The Electrostatic Potential: An Overview, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 1, 153 (2011).

[89] L. Laaksonen, A Graphics Program for the Analysis and Display of Molecular Dynamics Trajectories, J. Mol. Graph. 10, 33 (1992).

[90] D. L. Bergman, L. Laaksonen, and A. Laaksonen, Visualization of Solvation Structures in Liquid Mixtures, J. Mol. Graph. Model. 15, 301 (1997).

[91] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, Acta Crystallogr. Sect. B 72, 171 (2016).

[92] D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, and R. Q. Snurr, RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials, Mol. Simul. 42, 81 (2016).

[93] Materials for Separation Technologies: Energy and Emission Reduction Opportunities, ORNL and BCA Inc., Washington, USA, 2005

[94] T. Lieuwen, V. Yang and R. Yetter, Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications, CRC Press, 2009. 3 D. J. Wilhelm

[95] D. R. Simbeck, A. D. Karp and R. L. Dickenson, Fuel Process. Technol., 2001, 71, 139–148

[96] www.industry.airliquide.co.uk/carbon-monoxide, accessed January 2018

[97] T. Mosa and G. T. Taylor, US Pat., 8,703,089, 2014

[98] T. Mosa and G. T. Taylor, US Pat., 9,567,226, 2017

[99] J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1477–1504.

[100] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou, Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 3042–3066

[101] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, Chem. Rev., 2012, 112, 724–781.

[102] S. Qiu, M. Xue and G. Zhu, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6116–6140.

[103] B. Li, H. Wang and B. Chen, Chem.-Asian J., 2014, 9, 1474-1498.

[104] A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, " Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1284– 1293