# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



# ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

ΦΡΥΣΑΛΗ ΜΑΡΙΑ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

**НРАКЛЕЮ 2015** 

## «Θεωρητική μελέτη προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε νανοπορώδη υλικά»

## Συγγραφέας: Φρυσάλη Μαρία

Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

- Φρουδάκης Γεώργιος, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (επιβλέπων).
- Φαράντος Σταύρος, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
- 3. Αθανάσιος Στούμπος ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
- Τρικαλίτης Παντελής, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
- Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 6. Στεργιώτης Θεόδωρος ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
- 7. Χαραλαμποπούλου Γεωργία ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ηράκλειο, 2015

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Γεώργιο Φρουδάκη για την επιστημονική και οικονομική του υποστήριξη καθώς και για την εμπιστοσύνη του για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, Καθηγητή κ. Σταύρο Φαράντο και κ. Αθανάσιο Στούμπο για την συνεργασία και τις συμβουλές τους, όπως και την επταμελή εξεταστική επιτροπή που δέχτηκε να συμμετάσχει στην κρίση της διατριβής αυτής και ιδιαίτερα τον κ. Παντελή Τρικαλίτη που εκτός από μέλος της επταμελής επιτροπής παρείχε χρήσιμες γνώσεις και συμβουλές. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη του εργαστηρίου Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Πιο συγκεκριμένα, τον Δρ. Τυλιανάκη Μανώλη και Δρ. Κλώντζα Μανώλη οι οποίοι με βοήθησαν σε οποιαδήποτε επιστημονική δυσκολία αντιμετώπιζα καθώς και τους υποψήφιους διδάκτορες Ταμιωλάκη Γεώργιο, Στεργιανάκο Ταξιάρχη και Κοτζαμπασάκη Μαριάννα για την συνεργασία τους και το εξαιρετικό κλίμα που δημιουργήσαμε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον εξωτερικό συνεργάτη του εργαστηρίου κ. Σταματιάδη Σταμάτιο για την πολύτιμη τεχνική υποστήριξη που παρείχε. Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένεια μου, για την αγάπη, την καθοδήγηση, την υποστήριξη και την πίστη τους σε μένα.

«Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου».



Ευρωπαϊκή Ένωση Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο





Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

#### ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

## Προσωπικά Στοιχεία

Ονοματεπώνυμο:	Φρυσάλη Μαρία
Ημερομηνία Γέννησης:	1/10/1983
Διεύθυνση :	Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
	Τ.Κ 71003, Βούτες, Ηράκλειο Κρήτης
Τόπος γεννήσεως :	Ηράκλειο Κρήτης
Τηλέφωνο:	0030 2810545007
Email:	frysaly@yahoo.gr

#### Σπουδές

• Μάιος 2011-Ιούνιος 2015

Διδακτορική διατριβή στον Τομέα Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

• Σεπτέμβριος 2005-Μάιος 2008

Μεταπτυχιακή εργασία στον Τομέα Βιοχημείας Τμήμα Χημείας-Βιολογίας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Βαθμός: 9

• Σεπτέμβριος 2001-Ιούνιος

Προπτυχιακές σπουδές στο Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Βαθμός: 7.6

Ιούνιος 2001

Αποφοίτηση από 8<sup>0</sup> Ενιαίου Λυκείου Ηρακλείου

Βαθμός Απολυτηρίου: 17,8

## Υποτροφίες

•Υποτροφία Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών για άριστες ακαδημαϊκές επιδόσεις ακαδημαϊκό έτος 2001-2002.

•Υποτροφία Ι.Κ.Υ για τη διάκριση στις σπουδές ακαδημαϊκό έτος 2000-2001.

•Υποτροφία Δήμου Ηρακλείου για την εισαγωγή στο τμήμα Χημείας με τον

υψηλότερο βαθμό εισαγωγής.

## Ερευνητική Δραστηριότητα

•Πτυχιακή Εργασία σε ερευνητικό εργαστήριο του ινστιτούτου τεχνολογίας και

έρευνας Ι.Τ.Ε Ηράκλειο Κρήτης

(Ιούλιος 2004-Μάρτιος 2005, Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νο Τοκατλίδη

Πρακτική άσκηση σε ερευνητικό εργαστήριο Βιοχημείας του Τμήματος
Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

(Μάρτιος 2006-Ιούνιος 2006, Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Τσιώτη)

•Πρακτική άσκηση σε ερευνητικό εργαστήριο Ανοσολογίας του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης

(Ιούνιος 2006-Άυγουστος 2006, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Αθανασάκη)

•Μεταπτυχιακή Διατριβή σε ερευνητικό εργαστήριο Βιοχημείας του Τμήματος

Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

(Αύγουστος 2006 –Σεπτέμβρης 2007, Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Τσιώτη)

Ερευνητική εργασία (στα πλαίσια του Master) σε ερευνητικό εργαστήριο
Φαρμακευτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Goethe, Φρανκφούρτη
(Σεπτέμβρης 2007-Απρίλιος 2008, Επιβλέπων καθηγητής κ. Michael Karras)

Διδακτορική Διατριβή σε ερευνητικό εργαστήριο Υπολογιστικής Χημείας του
Πανεπιστημίου Κρήτης (Μάιος 2011-Ιούνιος 2015, Επιβλέπων καθηγητής κ.
Γ. Φρουδάκης)

#### Συνέδρια

•Συμμετοχή και παρακολούθηση συνεδρίου Πρωτεϊνικής Βιοτεχνολογίας, συμμετοχή με poster και ομιλία με θέμα «Απομόνωση & αλληλούχιση υδρόφοβων πεπτιδίων διαμεμβρανικών πρωτεϊνών» (Μάιος 2007)

•Συμμετοχή με poster στο Διεθνές Συνέδριο MOF2012 με θέμα «Theoretical Study of CO2 absorption in functionalised MOFs»(16-19/09/2012)

• Συμμετοχή στο Workshop: «Metal nanoparticles for advanced Materials», Πανεπιστήμιο Κρήτης (01-03/10/2012)

Συμμετοχή με παρουσίαση στην διημερίδα Ηράκλειτος ΙΙ με θέμα
«Θεωρητική μελέτη προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε νανοπορώδη υλικά» (04-05/12/2012)

• Συμμετοχή με παρουσίαση στο 6<sup>0</sup> ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ με θέμα: «THEORETICAL STUDY OF CO2 ADSORPTION IN FUNCTIONALIZED MOFS», ΤΕΙ Καβάλας (9-10/09/2013)

• Συμμετοχή με poster στο WE-Heraeus Physics School (16-27/06/ 2014)

• Συμμετοχή με poster στο:  $30^{\circ}$  Πανελλήνιο Συνέδριο «Solid State Physics and Materials Science», ITE Ηράκλειο (21-24/09/2015)

## Ξένες Γλώσσες

•Αγγλικά :

Άριστη Γνώση: Certificate of English Language Proficiency

(Michigan State University -May 2011)

•Γερμανικά :

Kαλή Γνώση: Zertifikat Deutch als Fremdsprache (Geothe-Insitut-22/1/00)

Zertifikat Grundstufe Deutch (Palso-Prufungen-Dezember 1999)

### Εμπειρία σε Ηλεκτρονικούς Υπολογιστές και Λογισμικά Πακέτα

Καλή γνώση του λειτουργικού συστήματος Windows XP Keycert Basics

Πολύ καλή γνώση των λογισμικών Word, Excel, Power Point, Origin.

Γνώση των υπολογιστικών προγραμμάτων: Gaussian 03, Turbomole , Material Studio

### Πρόσθετες Δραστηριότητες

Μέλος του συλλόγου Ελλήνων Χημικών

Εθελόντρια Σαμαρείτισσα Ελληνικού Ερυθρού Σταυρού

## **CURRICULUM VITAE**

#### Personal Information

Surname	Frysali
Name	Maria
Date of Birth	01/10/1983
Place of Birth	Heraklio
Nationality	Greek
Address	Dept. of Chemistry, University of Crete, PO BOX 2208, 71003 Voutes, Heraklio Crete
PHONE	0030 2810545007
E-mail	frysaly@chemistry.uoc.gr

#### Education

• May 2011- June 2015

PhD studies in Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklio Crete.

• September 2005-May 2008

Master studies in Biochemistry, Department of Biology & Department of Chemistry, University of Crete, Heraklio Crete. grade: 9

• September 2001-June 2005

Graduate from, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklio Crete graduate grade: 7.6

• June 2001

Graduate from general High School of Heraklio Crete, diploma grade: 17 8/11.

#### Scholarships

• National Scholarship Foundation Scholarship for excellent academic performance (Academic year 2001-2002)

• IKY Scholarship for excellent academic performance (Academic year 2000 - 2001)

• Scholarship of Heraklion Municipality for admission to the Chemistry Department of University of Crete

## **Research Activity**

• Laboratory of the Institute of Technology and Research FORTH Heraklion (July 2004-March 2005) with Supervisor Professor. Kon .Tokatlidis

• Laboratory of Biochemistry, Department of Chemistry-University of Crete (March 2006-June 2006 with Supervisor Professor G.Tsioti)

• Immunology research, laboratory of the Department of Biology-University of Crete

(June 2006-August 2006 with Supervisor Professor Athanassaki)

• Master, laboratory of Biochemistry, Department of Chemistry University of Crete (August 2006 - September 2007 with Supervisor Professor G.Tsioti)

• Research work, (for Master) of the Department of Pharmaceutical Chemistry, Goethe University of Frankfurt. (September 2007-April 2008 with Supervisor Professor Michael Karras)

• PhD, laboratory of Computational Chemistry, University of Crete (May 2011-June 2015 Supervisor Professor G.Froudakis)

### **Participation in Conferences**

Participation with poster:International Conference of MOF2012 ,Edinburg

(16-19/09/2012)

• Participation in Workshop: Metal nanoparticles for advanced Materials, University of Crete (01-03/10/2012)

• Participation with Presentation: Herakleitus II Conference, Heraklion (04-05/12/2012)

• Participation with Presentation: 6<sup>0</sup> Panhellenic Symbosium of Solid State, Technological Institute of kavala (9-10/09/2013)

• Participation with poster: WE-Heraeus Physics School, Bremen

(16-27/06/2014)

• Participation with Poster: 30<sup>0</sup> Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science with international participation,Forth Heraklio (21-24/09/2015)

#### **Foreign Languages**

English	Certificate of English Language Proficiency
	(Michigan State University-May 2011)
German	Zertifikat Deutch als Fremdsprache
	(Geothe-Insitut-22/1/00)
	Zertifikat Grundstufe Deutch
	(Palso-Prufungen-Dezember 1999)

### **Computer Experience**

Good Knowledge of Windows XP(Word, Excel, Power Point)

Computational chemistry packages: Gaussian 03, Turbomole, Material Studio program packages

### General

- Member of Association of Greek Chemists
- Volunteer of Greek Red Cross

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα σημαντικότερα αέρια του πλανήτη κεντρίζουν επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς αποτελεί που то περιβαλλοντολογικό και οικονομικό πρόβλημα ύψιστης σημασίας. Θεωρείται το βασικότερο από τα αέρια του θερμοκηπίου ενώ κρίνεται αναγκαία η απομάκρυνση του από το φυσικό αέριο. Κάποια από τα υλικά που έχουν προταθεί για την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα είναι τα πορώδη σκελετικά υλικά τύπου Metal-Organic Frameworks (MOFs), τύπου Zeolite Imidazolate frameworks (ZIFs) και τύπου Covalent-Organic Frameworks (COFs). Τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής διαχωρισμό αερίων καθώς διαθέτουν κοινότητας για προσρόφηση και εξαιρετικές φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, αρχικά μελετήθηκε η φύση της αλληλεπίδρασης του CO<sub>2</sub> με ένα σύνολο σαράντα πέντε στρατηγικά επιλεγμένων ομάδων, οι οποίες ενσωματώθηκαν σε βενζολικούς δακτυλίους. Ο βενζολικός δακτύλιος αποτελεί την πιο διαδεδομένη οργανική γέφυρα στα υλικά που προαναφέρθηκαν. Η αυξημένη αλληλεπίδραση αερίου με την οργανική γέφυρα του υλικού, μπορεί να βελτιώσει σε μεγάλο ποσοστό τόσο την προσροφητική ικανότητα του υλικού όσο και την εκλεκτικότητα του στο αέριο που θέλουμε να προσροφήσει.

Με τη πραγματοποίηση υπολογισμών από πρώτες αρχές και με τη συμπλήρωση των υπολογισμών αυτών με προσομοιώσεις GCMC μελετήσαμε αποθηκευτικές ικανότητες του διοξειδίου του άνθρακα TIC Jμ тα τροποποιημένα με τις ομάδες -OLi και -OSO<sub>3</sub>H και -CNH<sub>2</sub>NOH υλικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τροποποιήσεις αυτές προσφέρουν αυξημένες ενέργειες αλληλεπίδρασης του CO<sub>2</sub> με το υλικό, όπου η αύξηση αυτή απεικονίζεται και από την πρόβλεψη των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης σε θερμοκρασία δωματίου. Αντίστοιχη βελτίωση παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα των υλικών ως προς CO2 σε μίγματα CO2/N2 και  $CO_2/CH_4$ 

-X-

#### ABSTRACT

Carbon dioxide is one of the most important gases that attracts scientific interest as main environmental and economic problem. It is considered as the most important greenhouse gas and the removal of the atmosphere deemed necessary. Some of the materials which are candidates for carbon dioxide's adsorption, are the porous skeletal materials MOFs (Metal-Organic Frameworks), ZIFs (Zeolite Imidazolate frameworks) and COFs (Covalent-Organic Frameworks). These materials have attracted the interest of the scientific community for adsorption and gas separation as they have excellent chemical and structural properties.

The aim of this work, was the study of the nature of the interaction of  $CO_2$  with a total of forty-five strategically selected groups, which were incorporated in benzene rings. The benzene ring is the most common organic bridge to the materials mentioned above. Increased the gas interaction with the organic bridge of the material, we can improve the adsorption capacity of the material and the selectivity of the gas that we interested in adsorb. By making calculations from first principles and by complementing them with GCMC (Grand Canonical Monde Carlo) calculations, we studied the storage capacities of carbon dioxide with three kinds of modified porous materials MOFs, ZIFs and COFs. The three kinds of materials were modified with lithium phenolate group (-OLi), phenyl hydrogen sulfate group (-OSO<sub>3</sub>H) and benzamide oxime group (-CNH<sub>2</sub>NOH).

The results showed that these modifications, increase the interaction of  $CO_2$  with the material. The increase is illustrated by the prediction of adsorption isotherm curves at room temperature. Similar improvement is observed in the selectivity of the materials in terms of  $CO_2$  mixtures of  $CO_2/N_2$  and  $CO_2/CH_4$ .

#### ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τη ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την εκβιομηχάνιση όλο και περισσότερων χωρών, οι απαιτήσεις ενέργειας συνεχώς αυξάνονται. Η ενέργεια αυτή παράγεται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων. Αποτέλεσμα της καύσης αυτής είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων CO2 το οποίο θεωρείται από τα κυριότερα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ευθύνεται για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη (λιώσιμο των πάγων, αύξηση της στάθμης της θάλασσας κ.α.) καθώς και για τις έντονες κλιματικές αλλαγές που παρατηρούνται τα τελευταία χρόνια. Οπότε κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων δέσμευσης και αποθήκευσης CO2 πριν αυτό ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με μελέτες, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> θα μπορούσαν να μειωθούν κατά 80-90% σε μια σύγχρονη μονάδα παραγωγής ενέργειας που είναι εξοπλισμένη με κατάλληλα συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα. Για τον διαχωρισμό ή δέσμευση CO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες, μία εκ των οποίων είναι η προσρόφηση. Κάποια από τα πιο συνηθισμένα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητές για διαχωρισμό/αποθήκευση CO2 είναι τα μέταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic-Frameworks-MOFs). Τα MOFs γνωστά και ως διευθετημένα πολυμερή παρουσιάζουν σχετικά μεγάλο ελεύθερο όγκο πόρων, μεγάλη ειδική επιφάνεια και δυνατότητα τροποποίησης τους ως προς το μεταλλικό τους τμήμα, την οργανική τους γέφυρα και την μεταξύ τους τοπολογία σύνδεσης, προκειμένου να προσδοθούν σε αυτά οι επιθυμητές ιδιότητες. Στα πλαίσια της προσπάθειας που καταβάλλεται για την εξεύρεση νέων υλικών τύπου MOF, για εφαρμογή τους στην αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα, έχουν εντοπιστεί κάποια γενικά χαρακτηριστικά τα οποία φαίνεται να βελτιώνουν την ικανότητα προσρόφησης των υλικών στην προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι το κατάλληλο μέγεθος πόρων, η ύπαρξη μη συναρμοσμένων μεταλλικών κέντρων και η ύπαρξη θέσεων δέσμευσης υψηλής αλληλεπίδρασης. Γενικά σύμφωνα με τις έως τώρα μελέτες, η

-XII-

προσροφητική ικανότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub> σε υψηλές πιέσεις, εξαρτάται κυρίως από τον όγκο του πόρου και την ειδική επιφάνεια του MOF. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του όγκου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας ενισχύει τη προσροφητική ικανότητα του υλικού. Σε χαμηλές πιέσεις η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στην οργανική γέφυρα του MOF, βελτιώνει την αλληλεπίδραση του υλικού με το CO<sub>2</sub>, έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων υλικών με ικανότητα υψηλής προσροφητικής ικανότητας και μεγάλης εκλεκτικότητας.

#### ΜΕΘΟΔΟΙ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η στρατηγική αυτή εφαρμόστηκε κατά την συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή. Αρχικά χρησιμοποιώντας μεθόδους από πρώτες αρχές μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> με σαράντα πέντε διαφορετικούς υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους. Ο βενζολικός δακτύλιος επιλέχθηκε γιατί αποτελεί οργανική γέφυρα των περισσοτέρων MOF. Για τους έντεκα υποκαταστάτες με την καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης, οι τιμές ενέργειας υπολογίστηκαν μεταξύ 8.6-3.7kcal/mol. Για τις επόμενες έντεκα ομάδες οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν μεταξύ 3.6-3kcal/mol. Για το τρίτο σύνολο υποκαταστατών οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν μεταξύ 2.9-2.6 kcal/mol ενώ για το τελευταίο σύνολο υποκαταστατών οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν μεταξύ 2.5-2.0 kcal/mol. Στο τελευταίο αυτό σύνολο υποκαταταστατών συμπεριλαμβάνεται και ο μη-υποκατεστημένος βενζολικός δακτύλιος με ενέργεια αλληλεπίδρασης 2.3 kcal/mol. Η καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίστηκε για το φαινοξείδιο του λιθίου με τιμή 8.6 kcal/mol.Η ενέργεια αυτή είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την ενέργεια του μη υποκατεστημένου βενζολίου. Στη συνέχεια ακολουθεί το όξινο θειικό φαινύλιο και η οξίμη του βενζαλμιδίου με ενέργειες 4.7 και 4.4 kcal/mol αντίστοιχα. Για να λάβουμε μια πρώτη εικόνα για τις πιθανές περιοχές αλληλεπίδρασης των ομάδων αυτών με το CO<sub>2</sub> σχεδιάσαμε τους ηλεκτροστατικού δυναμικού μονομερών (δηλαδή χάρτες των υποκατεστημένου βενζολίου). Οι χάρτες αυτοί αποτελούν αναπαράσταση του ηλεκτροστατικού δυναμικού πάνω στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μορίου και μπορούν να παρατηρηθούν οι περιοχές που έχουν έντονη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και ασθενή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Συνεχίζοντας στους

-XIII-

υπολογισμούς εύρεσης της βελτιστοποιημένης δομής υποκατεστημένου βενζολίου διοξείδιο TOU άνθρακα, 3ų επαληθεύονται 01 χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού, καθώς παρατηρείται οι περιοχές με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα να αλληλεπιδρούν με περιοχές μικρής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και αντίστροφα. Οι καλύτερες ενέργειες αλληλεπίδρασης λήφθησαν όταν ο άνθρακας του CO2 αλληλεπιδρά με καρβονυλικά οξυγόνα των ομάδων υποκαταστατών ενώ ταυτόχρονα η αλληλεπίδραση ενισχύεται με την εμφάνιση ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη και οξυγόνου CO<sub>2</sub>. Στην συνέχεια μελετήσαμε την ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των βελτιστοποιημένων δομών. Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας προκύπτει από την διαφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διμερούς (υποκατεστημένου βενζολίου και διοξειδίου του άνθρακα) από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των μονομερών δηλαδή του υποκατεστημένου βενζολίου και του διοξειδίου. Με την αναπαράσταση της ανακατανομής μπορούμε να εντοπίσουμε τις περιοχές που χάνουν και κερδίζουν αντίστοιχα ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Από την αναπαράσταση αυτή έγινε αντιληπτό ότι το μέγεθος της αύξησης ή της μείωσης αντίστοιχα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας αντικατοπτρίζει και την ισχύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης του υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου με το CO<sub>2</sub>. Προκειμένου να εφαρμοστεί η στρατηγική μας, επιλέχθηκε να τροποποιηθεί το IRMOF-8. Η οργανική δομική μονάδα του MOF αυτού είναι το ναφθαλένιο ενώ η μεταλλική πλειάδα έχει μοριακό τύπο Zn<sub>4</sub>O<sup>+6</sup>. Κατά την διάταξη αυτή ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Κατά αντιστοιχία κάθε άτομο ψευδαργύρου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με το κεντρικό άτομο οξυγόνου και άλλα τρία οξυγόνα που προέρχονται από τις καρβονυλικές ομάδες που διαθέτουν οι οργανικές γέφυρες. Το IRMOF-8 επιλέχτηκε λόγω του ότι περιλαμβάνει ως οργανική γέφυρα ναφθαλένιο (περιλαμβάνει δηλαδή βενζολικούς δακτυλίους που μπορούν να τροποποιηθούν) και μπορεί επίσης χωρικά να δεχθεί μεγαλύτερου μεγέθους υποκαταστάτες. Παρόλα αυτά η ίδια στρατηγική μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα MOF. Το IRMOF-8 λήφθηκε από κρυσταλλογραφικά δεδομένα και το ναφθαλένιο που περιλαμβάνει τροποποιήθηκε με τους τρεις καλύτερους υποκαταστάτες που προήλθαν από τους υπολογισμούς από πρώτες αρχές δηλαδή το φαινοξείδιο του λιθίου, το

όξινο θειικό φαινύλιο και την οξίμη του βενζαλμιδίου. Για να μελετηθεί η προσρόφηση CO<sub>2</sub> στο υλικό χρησιμοποιήθηκαν GCMC (Grand Canonical Monde Carlo) υπολογισμοί. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψαν οι κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar. Από τις ισόθερμες αυτές προσρόφησης, παρατηρείται οκταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία φαινοξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, επταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξίμης του βενζαλμιδίου και πενταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία όξινου θειικού. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι σε χαμηλές πιέσεις χαρακτηριστικό ρόλο στην προσρόφηση έχουν οι αλληλεπιδράσεις. Αντίστοιχη βελτίωση παρουσία ομάδων υποκαταστατών παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα του CO2 σε μίγμα CH4 /CO2 αναλογίας 90/10 καθώς και σε μίγμα N2 /CO2 αναλογίας 85/15. Τέλος παρατηρώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους της δομής του υλικού χωρίς και με την παρουσία των υποκαταστατών καταλήγουμε ότι με την προσθήκη των τριών καλύτερων ομάδων στο IRMOF-8 μειώνεται ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος του υλικού καθώς οι ομάδες καταλαμβάνουν όγκο, ενώ αυξάνεται η προσβάσιμη επιφάνεια του υλικού ανά κυβικό εκατοστό υλικού. Αντίστοιχη στρατηγική εξετάστηκε και σε υλικά τύπου ZIF. Τα υλικά τύπου ZIF αποτελούνται από κάποιο μέταλλο (ψευδάργυρο, κοβάλτιο) το οποίο ενώνεται με ιμιδαζολικά μόρια ή παράγωγα αυτών. Το μέταλλο σχηματίζει τετράεδρο με τα άζωτα των ιμιδαζολικών μορίων, ενώ η γωνία ψευδαργύρου ιμιδαζολίου ψευδαργύρου είναι περίπου 145° όσο και η γωνία πυριτίου οξυγόνου πυριτίου στους ζεολίθους. Το ZIF στο οποίο εφαρμόστηκε η στρατηγική μας ήταν το ZIF-70. Το ZIF-70 διαθέτει από τα μεγαλύτερα μεγέθη πόρων της οικογένειας των ZIF οπότε μπορεί να τροποποιηθεί με μεγαλύτερου μεγέθους υποκαταστάτες. Το ZIF-70 αποτελείται από ψευδάργυρο, ιμιδαζολικά και νιτροϊμιδαζολικά μόρια και διαθέτει τρία είδη πόρων (μικρό, μεσαίο, μεγάλο). Με την τροποποίηση του υλικού με τους υποκαταστάτες μικραίνουν και τα τρία είδη πόρων, με την μεγαλύτερη μείωση να την δέχεται ο πόρος με το μεγαλύτερο μέγεθος. Για να μελετήσουμε τις αλληλεπιδράσεις του υλικού με το CO<sub>2</sub> απομονώσαμε δύο ειδών τμήματα του υλικού. Το πρώτο τμήμα αποτελείται συνολικά από δύο άτομα ψευδαργύρου που συνδέονται με δύο νιτροϊμιδαζόλια και ένα ιμιδαζόλιο ο καθένας, ενώ μεταξύ τους συνδέονται με

-XV-

ιμιδαζόλιο. Το δεύτερο τμήμα αποτελείται συνολικά από δύο άτομα ψευδαργύρου που συνδέονται με δύο ιμιδαζολικούς δακτυλίους και ένα νιτροϊμιδαζολικό δακτύλιο ο καθένας, ενώ μεταξύ τους συνδέονται με νιτροϊμιδαζόλιο. Η τροποποίηση των παραπάνω τμημάτων του υλικού με χαρακτηριστικές ομάδες έγινε σε υδρογόνα του ιμιδαζολικού δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα για το πρώτο τμήμα πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις σε τρία συνολικά υδρογόνα ενώ για το δεύτερο τμήμα πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις σε τέσσερα συνολικά υδρογόνα. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης που λήφθησαν από τις συγκεκριμένες υποκαταστάσεις είναι μεταξύ 6.5-7kcal. Η ύπαρξη υποκαταστατών στο συγκεκριμένο υλικό δεν φαίνεται να βελτιώνει την αλληλεπίδραση του υλικού με το CO2. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι εξ' αρχής οι θέσεις αλληλεπίδρασης των μη τροποποιημένων τμημάτων με το CO<sub>2</sub> ήταν ευνοϊκές οπότε η ύπαρξη ομάδων υποκαταστατών δεν ωφέλησαν ιδιαίτερα την αλληλεπίδραση. Σε αντίθεση με το προηγούμενο αποτέλεσμα κατά την μελέτη αλληλεπίδρασης ολόκληρου του υλικού με το CO2 παρατηρείται μεγάλη αύξηση της προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα από τις κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar, παρατηρείται επταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία φαινοξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, εξαπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξίμης του βενζαλμιδίου και σχεδόν πενταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία όξινου θειικού. Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του υλικού παρατηρήσαμε ότι σε αντίθεση με το IRMOF-8 με την προσθήκη υποκαταστατών μειώνεται η προσβάσιμη επιφάνεια ανά κυβικό εκατοστό. Η παρατήρηση αυτή δικαιολογεί και τον γρήγορο κορεσμό που παρατηρείται στις πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου. Τελευταίου τύπου υλικό στο οποίο εφαρμόστηκε η στρατηγική μας ήταν τα υλικά τύπου COF. Τα υλικά τύπου COF είναι πορώδη οργανικά πλέγματα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και διαθέτουν μεγάλα εμβαδά ειδικής επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα το υλικό που εξετάστηκε πιο εκτεταμένα και για το οποίο λήφθησαν πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου ήταν το COF-102-4. Βασικές δομικές μονάδες του υλικού αυτού είναι ένα κεντρικό άτομο άνθρακα το οποίο συνδέεται με τέσσερα ναφθαλένια, καθένα από τα οποία συνδέονται με ένα άτομο βόριο ενός βορανικού

δακτυλίου. Το τμήμα που απομονώθηκε από το υλικό αυτό για να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί από πρώτες αρχές ήταν ο βορανικός δακτύλιος συνδεδεμένος μέσω των ατόμων βορίου του με τρία ναφθαλένια. Η τροποποίηση στο τμήμα αυτό έγινε σε υδρογόνο του ναφθαλενίου οπότε στο τμήμα που απομονώθηκε υπήρχαν συνολικά τρεις υποκαταστάτες. Η τροποποίηση έγινε με τους τρεις καλύτερους υποκαταστάτες που είχαν βρεθεί από τους αρχικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές δηλαδή το φαινοξείδιο του λιθίου, το όξινο θειικό φαινύλιο και την οξίμη του βενζαλμιδίου. Από την μελέτη της αλληλεπίδρασης CO<sub>2</sub> με το τμήμα αυτό του COF προέκυψαν ενέργειες από 4.6kcal/mol για το μη τροποποιημένο τμήμα, έως 14.3kcal/mol για το τροποποιημένο με οξείδιο του λιθίου τμήμα. Από την τροποποίηση με όξινο θειικό και οξίμη προέκυψαν ενέργειες 5.3kcal/mol και 5.9kcal/mol αντίστοιχα. Για να μελετηθεί η προσρόφηση CO2 στο σύνολο του υλικού χρησιμοποιήθηκαν GCMC (Grand Canonical Monde Carlo) υπολογισμοί. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψαν οι κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar. Από τις ισόθερμες αυτές προσρόφησης, παρατηρείται ότι ενδεκαπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία οξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, δεκαπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία οξίμης και επταπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία όξινου θειικού. Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους της δομής του υλικού χωρίς και με την παρουσία των υποκαταστατών παρατηρήσαμε ότι με την προσθήκη των ομάδων, αυξάνεται η προσβάσιμη επιφάνεια υλικού ανά κυβικό εκατοστό υλικού.

#### *ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ*

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω καταλήγουμε ότι με την προσθήκη ομάδων υποκαταστατών αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα και στους τρεις τύπους υλικών. Η μεγαλύτερη αύξηση προσρόφησης καταγράφεται στα υλικά τύπου COF, ακολουθούν τα υλικά τύπου MOF και τέλος τα υλικά τύπου ZIF.Παρά την μεγάλη αύξηση της προσρόφησης στα COF, μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε πιέσεις έως 3bar εξακολουθούν να έχουν τα υλικά τύπου ZIF. Τα υλικά αυτά λόγω του ότι διαθέτουν στενότερους πόρους έναντι των προηγούμενων περισσότερες από μία χαρακτηριστικές ομάδες μπορούν να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα με τα μόρια CO<sub>2</sub> που εισέρχονται στο υλικό οπότε και να προσδώσουν στο υλικό αυτό και καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι των άλλων δύο. Καθώς η προσροφητική αυτή ικανότητα είναι αρκετά καλή και πριν την προσθήκη ομάδων υποκαταστατών, η προσθήκη ομάδων δεν βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα σε τόσο μεγάλο ποσοστό όσο στους άλλους δύο τύπους υλικών (COF, MOF).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

# <u>1º ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

1.1 Διοξείδιο του άνθρακα	1
1.1.1 Δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα	2
1.1.1.1 Διαχωρισμός-Δέσμευση αέριων ρύπων	4
1.1.2 Διανομή διοξειδίου του άνθρακα	7
1.1.3 Αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα	8
1.2 Πορώδη σκελετικά υλικά για την δέσμευση CO <sub>2</sub>	10
1.2.1 Πορώδη σκελετικά υλικά τύπου MOF	10
1.2.1.1 Πορώδη μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά τύπου IRMOF	13
1.2.2 Πορώδη σκελετικά υλικά τύπου COF	16
1.2.3 Μέταλλο-οργανικά υλικά τύπου ΖΙΕ	18
1.3 Ιδιότητες CO <sub>2</sub>	20
1.4 Ρόφηση αερίων σε πορώδη	22
1.4.1 Δυνάμεις προσρόφησης	23
1.4.2 Τύποι Ισόθερμων ρόφησης	25
1.5 Στρατηγικές βελτίωσης των υλικών προσρόφησης CO2	27

# 2º ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ

2.0 Υπολογιστική Χημεία	32
2.1 Εξίσωση SCHRÖDINGER	33
2.2 Θεωρία Hartree-Fock	35
2.3 Μέθοδοι Συσχέτισης Ηλεκτρονίων	41
2.3.1 Configuration Interaction	41
2.3.2 Møller–Plesset	42
2.3.3 Couple-Cluster	44

τας <b>47</b>	2.4 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητα
ac <b>47</b>	2.4.1 Προσεγγίσεις Thomas-Fermi και Thomas Fermi-Dirac
49	2.4.2 Θεωρία Kohn
53	2.4.3 DFT-D
55	2.5 Συναρτήσεις βάσης Slater και Gaussian
57	2.5.1 Είδη συναρτήσεων βάσης
58	2.5.2 Διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσης
59	2.5.3 Extrapolation schemes
61	2.6 Μέθοδοι μείωσης του υπολογιστικού χρόνου
61	2.6.1 Προσέγγιση Συσσωματωμάτων
61	2.6.2 Προσέγγιση RI
62	2.7 Μέθοδος Μοριακών προσομοιώσεων GCMC
65	2.7.1 Δυναμικά αλληλεπίδρασης

# 3<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ MOFs

3.1 Αποθήκευση CO <sub>2</sub> σε υλικά τύπου IRMOF	.67
3.2 Έλεγχος Σύγκλισης ΜΡ2	.69
3.3 Υπολογισμοί από ΄΄Πρώτες Αρχές΄΄	.71
3.4 Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού	.82
3.5 Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας	.86
3.6 Κβαντικοί υπολογισμοί υποκατεστημένων βενζολίων με CH4 και N2	.90
3.7 Υπολογισμοί Grand Canonical Monte Carlo στο IRMOF-8	.91
3.7.1 Υπολογισμοί Grand Canonical Monte Carlo για $CO_2$	.95
3.7.2 Υπολογισμοί Grand Canonical Monte Carlo για $CH_4, N_2$	.98

# 4<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ZIFs

4.1 Αποθήκευση CO <sub>2</sub> σε υλικά τύπου ZIF	
4.2 Υπολογισμοί Ab-Initio σε υλικά τύπου ΖΙΕ	103
4.3 Υπολογισμοί GCMC σε υλικά τύπου ΖΙΕ	108

# 5<sup>0</sup> KEΦAΛAIO COFs

5.1 Αποθήκευση CO <sub>2</sub> σε υλικά τύπου COF	112
5.2 Υπολογισμοί Ab-Initio/GCMC σε υλικά τύπου COF	113
5.3 Υπολογισμοί Ab-Initio στα COF102-2,COF102-3,COF102-5	118
5.4 Υπολογισμοί Ab-Initio σε τροποποιημένα COF102-2, COF102-4	121
COF102-3, COF102-5 με περισσότερους από ένα υποκαταστάτες	

# 6<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΓΚΡΙΣΗ MOFs-COFs-ZIFs ΣΥΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας MOF-COF-ZIF	127
6.2 Συμπεράσματα-Σχολιασμός	131
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	135
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	137
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ	139
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε	141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ	144
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ	145
Βιβλιογραφία	146

#### <u>1º ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα σε νέα νανοδομημένα υλικά, η βελτίωση των προσροφητικών ικανοτήτων υφιστάμενων υλικών και ο σχεδιασμός νέων υλικών με αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε διοξείδιο του άνθρακα. Κατά την διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ασχοληθήκαμε με υλικά IRMOF, COF και ZIF. Η κύρια κατεύθυνση της μελέτης αυτών των υλικών ήταν η εκτίμηση των αποθηκευτικών ικανοτήτων τους στην αρχική τους δομή και στη συνέχεια η τροποποίηση αυτών των δομών για τη βελτίωση των αποθηκευτικών τους ικανοτήτων. Αρχικά πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς από πρώτες αρχές για την εκτίμηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων και της μοριακής γεωμετρίας που σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με τις δομές που μελετήσαμε ενώ στην συνέχεια για τα υλικά με τις καλύτερες ενέργειες αλληλεπίδρασης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις GCMC έτσι ώστε να προβλεφθούν οι ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και να επιβεβαιωθούν αποθηκευτικές OI βελτιωμένες ικανότητες των τροποποιημένων υλικών.

#### 1.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Με τη ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την εκβιομηχάνιση όλο και περισσότερων χωρών, οι απαιτήσεις ενέργειας συνεχώς αυξάνονται. Σήμερα πάνω από το 85% της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης στηρίζεται στην καύση ορυκτών καυσίμων <sup>1</sup>. Συνεπώς τα ορυκτά καύσιμα διαδραματίζουν και θα συνεχίσουν να διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και της βιομηχανικής παραγωγής. Η καύση όμως αυτών των ορυκτών καυσίμων απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται το ισοζύγιο του άνθρακα του πλανήτη μας, το οποίο ήταν σταθερό για πάνω από εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια. Ο φυσικός ρόλος του CO<sub>2</sub> είναι να δεσμεύει μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας και η υπόλοιπη να επανεκπέμπεται

πίσω στο διάστημα με την μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, συγκρατείται μεγαλύτερο ποσοστό ακτινοβολίας, έχοντας ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Παρά το γεγονός ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> είναι σχετικά μικρές σε σύγκριση με τις φυσικές ροές άνθρακα, (ροές λόγω φωτοσύνθεσης, ηφαιστειακές δραστηριότητες) η αυξημένη απελευθέρωση είχε προφανείς επιδράσεις στο κλίμα του πλανήτη σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα 1<sup>,2</sup>. Έτσι, το CO<sub>2</sub> έχει συχνά αναφερθεί ως η κύρια πηγή ανθρωπογενών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) και θεωρείται η σημαντικότερη αιτία της κλιματικής αλλαγής.

#### 1.1.1 ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τελικός στόχος μιας πράσινης κοινωνίας είναι να σταματήσουμε να εξαρτόμαστε από τα ορυκτά καύσιμα και να εξαρτόμαστε από ενεργειακές πηγές φιλικές ως προς το περιβάλλον, όπως τα καύσιμα υδρογόνου ή η ηλιακή ενέργεια. Μέχρι την επίτευξη του τελικού αυτού στόχου είναι επιτακτική η ανάγκη να μειωθούν οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub><sup>3</sup>. Η εκτίμηση της Διακυβερνητικής Διάσκεψης για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) έχει δείξει ότι οι εκπομπές CO2 θα μπορούσαν να μειωθούν κατά 80-90% σε μια σύγχρονη μονάδα παραγωγής ενέργειας που είναι εξοπλισμένη με κατάλληλα συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (CCS)<sup>4</sup>. Η CCS είναι μια διαδικασία τριών βημάτων η οποία περιλαμβάνει την δέσμευση CO<sub>2</sub>, μια διαδικασία που συμπεριλαμβάνει τον διαχωρισμό του CO2 από άλλα αέρια των εκπομπών, πριν την απελευθέρωση του στην ατμόσφαιρα, την μεταφορά σε έναν προσωρινό χώρο αποθήκευσης και την μεταφορά CO2 σε ένα χώρο μόνιμης αποθήκευσης του. Τα δύο τρίτα του συνολικού κόστους της δέσμευσης στις διαδικασίες CCS, περιλαμβάνουν το διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα άλλα αέρια των εκπομπών. Έτσι, η ανακάλυψη νέων υλικών χαμηλού κόστους και υψηλής ικανότητας διαχωρισμού αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ερευνητικές προκλήσεις της εποχής μας. Οι επιλογές συστημάτων δέσμευσης CO<sub>2</sub>, μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες α)συστήματα δέσμευσης πριν την καύση ορυκτών καυσίμων (precombustion) β) συστήματα δέσμευσης για καύση με καθαρό οξυγόνο (oxyfuel combustion) και γ) συστήματα δέσμευσης μετά την καύση ορυκτών καυσίμων (post-combustion capture).



Κατά την καύση με καθαρό οξυγόνο (oxy-fuel combustion καθαρότητα 95%) τα παραγόμενα προϊόντα καυσαέρια αποτελούνται κυρίως από CO<sub>2</sub> και ατμό. Για αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης και το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου υπάρχει μερική επανακυκλοφορία των καυσαερίων σε αυτόν. Η δέσμευση του CO<sub>2</sub> γίνεται με συμπύκνωση του ατμού. Το πλεονέκτημα αυτού του τρόπου δέσμευσης είναι ότι το αέριο προϊόν είναι σχεδόν καθαρό CO<sub>2</sub>, το οποίο μπορεί να αποθηκευτεί κατευθείαν ενώ υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου αυτής σε υπάρχουσες βιομηχανικές μονάδες με εγκατάσταση μιας μονάδας διαχωρισμού αέρα προκειμένου να ικανοποιηθεί η απαίτηση για καθαρό οξυγόνο. Βασικό μειονέκτημα είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας αυτής.

Η δέσμευση CO<sub>2</sub> μετά την καύση ορυκτών καυσίμων (post-combustion capture) απαιτεί την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια, που αποτελούνται κυρίως από N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, πριν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική καθώς δεν απαιτούνται ριζικές αλλαγές στα υπάρχοντα εργοστάσια. Τα καυσαέρια διέρχονται από την μονάδα δέσμευσης κατόπιν από τις μονάδες αποθείωσης και κατακράτησης τέφρας. Μετά τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια είναι απαραίτητη η

αναγέννηση του μέσου δέσμευσης μέσω θερμότητας τόσο για την ανάκτηση και στη συνέχεια την αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, όσο και για την επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος απορρόφησης.

Η δέσμευση πριν την καύση (pre-combustion combustion) περιλαμβάνει την αντίδραση του καυσίμου με οξυγόνο ή αέρα για την παραγωγή H<sub>2</sub>. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το παραγόμενο αέριο μίγμα αποτελείται κυρίως από CO και H<sub>2</sub> (syngas). Το CO που σχηματίζεται αντιδρά περαιτέρω με ατμό σε καταλυτικό αντιδραστήρα, δίνοντας περισσότερο CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> μπορεί να επιτευχθεί με περαιτέρω διεργασίες. Η Pre-combustion capture έχει το πλεονέκτημα μικρότερων ενεργειακών απαιτήσεων, αλλά η θερμοκρασία και η απόδοση είναι ένα μεγάλο πρόβλημα.

#### 1.1.1.1 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ –ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

Για τον διαχωρισμό ή δέσμευση αερίων ρύπων χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες όπως απορρόφηση, προσρόφηση, κρυογονική απόσταξη κ.α. Ο όρος προσρόφηση (adsorption) χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Kayser το 1881 για να περιγράψει την συμπύκνωση αερίων σε ελεύθερες επιφάνειες, σε αντίθεση με την απορρόφηση (absorption) όπου λαμβάνει χώρα διείσδυση των μορίων του αερίου στο πλέγμα του στερεού. Σήμερα, ο όρος προσρόφηση έχει διεθνώς ορισθεί ως αύξηση (θετική προσρόφηση ή απλώς προσρόφηση) ή ελάττωση (αρνητική προσρόφηση ή εκρόφηση) της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων συστατικών σε διεπιφανειακή στοιβάδα.

Τα πιο συνηθισμένα υλικά τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητές για διαχωρισμό /αποθήκευση CO<sub>2</sub> είναι οι ζεόλιθοι, υλικά βασισμένα στον άνθρακα (ενεργοποιημένοι άνθρακες) και διευθετημένα πολυμερή ή MOFs.

Οι ζεόλιθοι είναι οικογένεια ανόργανων, κρυσταλλικών υλικών με πόρους μοριακών διαστάσεων οι οποίοι απαντώνται είτε στη φύση (φυσικοί), είτε ως προϊόν εργαστηριακής σύνθεσης (συνθετικοί). Αποτελούνται από αργυλοπυριτικές δομικές μονάδες, τετράεδρα AlO<sub>4</sub> ή SiO<sub>4</sub> οι οποίες δημιουργούν ένα καλά ορισμένο πλέγμα ενός, δύο ή τριών διαστάσεων (1D,

-- 4 --

2D, 3D framework) με ενωμένα συστήματα καναλιών, διάκενων και μικρό και μέσο μέγεθος πόρων. Το μέγεθος των πόρων των ζεόλιθων είναι συνήθως μικρότερο των <2nm, αποτρέποντας την είσοδο σε μόρια με μεγαλύτερο μέγεθος στα κανάλια της πορώδους δομής τους. Για το λόγο αυτό οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί και ως μοριακά κόσκινα (molecular sieves). Στην περίπτωση του CO2 έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να αποθηκεύσουν ικανοποιητική ποσότητα αερίου με ενέργεια προσρόφησης της τάξεως των 27kJ/mol (ζεόλιθος silicalite). Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για τους πυριτικούς ζεόλιθους BEA και FAU(φαγιασίτης) <sup>5</sup>. Ο BEA προσροφά περισσότερο CO<sub>2</sub> από το silicalite αλλά έχει μικρότερη ενέργεια προσρόφησης λόγω του πιο ανοιχτού συστήματος πόρων που διαθέτει. Το ίδιο παρατηρείται και στον φαγιασίτη. Συμπερασματικά, ένα ανοιχτό σύστημα πόρων οδηγεί σε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ενώ ένα πιο κλειστό σύστημα (μικρό άνοιγμα πόρων εμφανίζει μεγαλύτερη ενέργεια προσρόφησης. Ένα άλλο πεδίο έρευνας εστιάζει στην ανταλλαγή κατιόντων του πλέγματος των ζεόλιθων, με κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών προκειμένου να ενισχυθεί η προσρόφηση του CO<sub>2</sub>. Αν και η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> μπορεί να βελτιωθεί με αυτές τις προσεγγίσεις, υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα. Η ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> και η επιλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> /N2 είναι σχετικά χαμηλή <sup>6</sup>. Επιπλέον, η προσροφητική ικανότητα του CO2 μειώνεται σε μεγάλο βαθμό με την παρουσία υγρασίας στο αέριο λόγω του ιδιαίτερα υδρόφιλου χαρακτήρα τους, έτσι απαιτείται συνήθως υψηλή θερμοκρασία αναγέννησης (συχνά πάνω από 300°C).

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες παρασκευάζονται με ελεγχόμενη πυρόλυση οργανικών υλικών όπως κάρβουνο, πετρέλαιο και οργανική ύλη. Διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια και μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγάλη ποικιλία δομών με διαφορετικό μέγεθος πόρου, όγκου, σκληρότητας υλικού και χημεία επιφάνειας (π.χ. βαθμός πολικότητας). Το μέσο μέγεθος πόρου μπορεί να είναι της τάξης της μοριακής διαμέτρου του αερίου (3-5 Å). Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για προσρόφηση CO<sub>2</sub> λόγω του χαμηλού τους κόστους, της υψηλής θερμικής σταθερότητας και της χαμηλής ευαισθησίας στην υγρασία. Προκειμένου να βελτιωθεί η ικανότητα προσρόφησης και η εκλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> έχει προταθεί i) βελτίωση της επιφάνειας και της πορώδους δομής του ανθρακούχου προσροφητικού είτε χρησιμοποιώντας διευθετημένους μεσοπορώδεις άνθρακες<sup>7</sup>, μονού τοιχώματος CNT<sup>8</sup>, πολλαπλών τοιχωμάτων CNT<sup>9,10</sup>, γραφένιο<sup>11</sup> (ii) καθώς και αύξηση της αλκαλικότητας με χημική τροποποίηση της επιφάνειας του υλικού.

Οι μεμβράνες διαχωρισμού βασίζονται στις διαφορές φυσικών ή/και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αερίων και του υλικού της μεμβράνης, το οποίο μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να επιτρέψει σε ορισμένα μόρια να περνούν επιλεκτικά από την μεμβράνη με βάση το μέγεθος (κινητική) ή/και την συγγένεια (θερμοδυναμική). Οι μεμβράνες έχουν μεγάλες δυνατότητες σε CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> διαχωρισμό σε συστήματα προ-καύσης και N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> διαχωρισμό σε συστήματα μετά- καύσης. Ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών αποτελεί μια οικονομική τεχνολογία, όταν η παραγωγή αερίων υψηλής καθαρότητας δεν είναι ο βασικός στόχος. Πλεονεκτήματα της είναι η δυνατότητα εγκατάστασης σε υπάρχουσες μονάδες ενώ αντίθετα απαιτείται η εγκατάσταση μεγάλου και ακριβού συστήματος συμπίεσης.

Η κρυογόνος απόσταξη χρησιμοποιεί την αρχή διαχωρισμού με βάση την ψύξη και συμπύκνωση και έχει χρησιμοποιηθεί σε διαχωρισμούς υγρών. Αυτή η τεχνική είναι προς το παρόν καθαρά θεωρητική για το διαχωρισμό CO<sub>2</sub>, καθώς απαιτεί μεγάλο ενεργειακό κόστος. Αυτή η μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική όταν το αέριο μίγμα περιέχει υψηλή συγκέντρωση CO<sub>2</sub> και μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την παραγωγή οξυγόνου στα συστήματα καύσης με καθαρό οξυγόνο (oxy-fuel combustion) για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας O<sub>2</sub> από το διαχωρισμό του αέρα.

Σε οποιαδήποτε διαδικασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>, το προσροφητικό πρέπει να αναγεννηθεί μετά από κάθε κύκλο προσρόφησης. Η αναγέννηση του στερεού προσροφητή επιτυγχάνεται με προσρόφηση με εναλλαγή θερμοκρασίας (TSA), μείωση πίεσης (PSA) ή κενού (VSA). Σε ένα κύκλο TSA το κορεσμένο προσροφητικό θερμαίνεται σε συνθήκες πίεσης περιβάλλοντος ως την βέλτιστη θερμοκρασία εκρόφησης του υλικού. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, τα μόρια του αερίου εκροφούνται από την προσροφητική επιφάνεια, και η αυξημένη πίεση του αερίου εξάγει τα εκροφόμενα αέρια από τη στήλη. Μόλις επιτευχθεί ισορροπία στην μέγιστη θερμοκρασία εκρόφησης και δεν εκλούεται πλέον από τη στήλη προσροφημένο αέριο, καθαρίζεται η στήλη ώστε να απομακρύνει το προσροφημένο αέριο που απέμεινε και ψύχεται ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί στον επόμενο κύκλο προσρόφησης. Στην PSA ή VSA διαδικασία, η πίεση της στήλης μειώνεται μετά την προσρόφηση. Στην PSA, το αέριο εισόδου συμπιέζεται, και ρέει διαμέσου της στήλης μέχρι κορεσμού. Μόλις η βαλβίδα εισαγωγής κλείσει, η πίεση της στήλης μειώνεται προς την πίεση περιβάλλοντος. Η πτώση της πίεσης εκροφά σημαντικές ποσότητες απορροφούντων από την επιφάνεια αερίων, τα οποία εκλούονται από την στήλη.

#### 1.1.2 ΔΙΑΝΟΜΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το CO<sub>2</sub> δεν αποθηκεύεται στην ίδια περιοχή όπου λαμβάνεται. Έτσι, θα πρέπει να μεταφερθεί, ανάλογα με την απόσταση μεταξύ του σημείου δέσμευσης και του σημείου αποθήκευσης. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω αγωγού, πλοίου ή δεξαμενόπλοιου. Για την μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub>, οι αγωγοί θεωρούνται η πιο αποδοτική και αξιόπιστη μέθοδος.<sup>12</sup> Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις η μεταφορά CO<sub>2</sub> με πλοίο είναι οικονομικά ελκυστικότερη, ιδιαίτερα όταν το CO<sub>2</sub> πρόκειται να μετακινηθεί σε μεγάλες αποστάσεις ή πάνω από θάλασσα. Κατά την μέθοδο μεταφοράς καθορισμού του κόστους.<sup>13</sup>

Πριν από τη μεταφορά, το CO<sub>2</sub> υφίσταται καθαρισμό από προσμίξεις όπως νερό, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, μεθάνιο, O<sub>2</sub> και υδρογονάνθρακες και συμπιέζεται ώστε να οδηγηθεί σε υπερκρίσιμη κατάσταση<sup>14</sup> όπου το CO<sub>2</sub> απαντάται στην υγρή μορφή. Το νερό πρέπει να απομακρυνθεί, καθώς αντιδρά με CO<sub>2</sub> και άλλες όξινες ενώσεις και σχηματίζει οξέα, τα οποία είναι διαβρωτικά<sup>15</sup>. Οι λόγοι για τους οποίους η στερεά ή η αέρια κατάσταση δεν είναι κατάλληλη κατά την μεταφορά είναι ότι στην στερεά κατάσταση χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για την μεταφορά ενώ στην αέρια το CO<sub>2</sub> έχει πάρα πολύ χαμηλή πυκνότητα.<sup>16 12</sup>

#### 1.1.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Μετά την δέσμευση και την μεταφορά CO<sub>2</sub> ακολουθούν οι τεχνολογίες αποθήκευσης CO<sub>2</sub>. Απαραίτητες προϋποθέσεις για να επιτευχθούν αυτές οι τεχνολογίες είναι i) να είναι ασφαλείς (ii) να έχουν ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και (iii) να παρέχουν ένα αποδεδειγμένα ασφαλές και σίγουρο περιβάλλον αποθήκευσης <sup>17</sup>. Οι τρόποι αποθήκευσης ομαδοποιούνται σε: αποθήκευση σε ανόργανες ουσίες, αποθήκευση σε υδάτινα οικοσυστήματα (ωκεανό) και γεωλογική αποθήκευση.

Κατά την αποθήκευση σε ανόργανες ουσίες το CO<sub>2</sub> μετατρέπεται σε στερεά ανόργανα ανθρακικά μέσω χημικών αντιδράσεων. Με το τρόπο αυτό πραγματοποιείται μόνιμη και ασφαλή αποθήκευση του CO<sub>2</sub> για μεγάλο χρονικό διάστημα <sup>18</sup>. Παρόλα αυτά δεν είναι ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδος καθώς απαιτεί μεγάλο οικονομικό κόστος.

Οι ωκεανοί απορροφούν αλλά και εκπέμπουν  $CO_2$  μέσω φυσικών διαδικασιών. Τεχνητά, το  $CO_2$  μπορεί να εισαχθεί μέσω μίας συσκευής διάχυσης σε βάθη 1.000 έως 2.000 m. Από τα βάθη αυτά, το εισαγόμενο νέφος σταγονιδίων του  $CO_2$  ανέρχεται προς την επιφάνεια και δύεται στο νερό μέχρι να φτάσει σε βάθος 500m. Εκεί τα σταγονίδια παίρνουν μορφή φυσαλίδων οι οποίες φτάνουν ως την επιφάνεια. Πειράματα σε εργαστήρια έχουν δείξει ότι μία ταινία ένυδρων ουσιών (hydrate film), διαμορφώνεται γύρω από τα σταγονίδια του  $CO_2$  καθιστώντας τα βαρύτερα από το νερό της θάλασσας με αποτέλεσμα να τα ωθεί στον πυθμένα. Έτσι το  $CO_2$  μπορεί να εισαχθεί σε βάθη μεγαλύτερα από 3.000 m, οπότε σε αυτή την περίπτωση το υγρό  $CO_2$  θα γίνει βαρύτερο από το νερό της θάλασσας και θα βυθιστεί στον πυθμένα όπου και θα παραμείνει <sup>19</sup>. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του  $CO_2$  στον ωκεανό μπορεί να προκαλέσει σοβαρές συνέπειες στη θαλάσσια ζωή.

Από το σύνολο των επιλογών, η γεωλογική αποθήκευση θεωρείται η πιο βιώσιμη επιλογή. Οι γεωλογικές επιλογές αποθήκευσης περιλαμβάνουν την αποθήκευση σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου (EOR), την αποθήκευση σε κενούς ταμιευτήρες πετρελαίου/φυσικού αερίου και την αποθήκευση σε αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες μεγάλου βάθους.

-- 8 ---

Η τεχνική της βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery) χρησιμοποιείται σε ταμιευτήρες που έχουν σχεδόν εκκενωθεί ή σε ταμιευτήρες πετρελαίου υψηλού ιξώδους. Αυτή η τεχνική έχει την δυνατότητα όχι μόνο να αυξάνει την ανάκτηση του πετρελαίου αλλά να αποθηκεύει στον ταμιευτήρα και την ποσότητα του CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται.

Οι ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου που ήδη έχουν εκκενωθεί παρουσιάζονται ως η πιο ελπιδοφόρα επιλογή αποθήκευσης στο προσεχές μέλλον. Αυτό γιατί οι ταμιευτήρες αυτοί έχουν αποδείξει την ικανότητα τους να διατηρούν υγρά ή αέρια σε υψηλές πιέσεις για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Εντούτοις, τα περισσότερα από τα φρεάτια θα έπρεπε να ανοιχτούν πάλι με νέες γεωτρήσεις. Επίσης η πραγματική ικανότητα είναι αβέβαιη λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές στον ταμιευτήρα που μπορεί να έχουν εμφανιστεί λόγω εισβολής αλατούχου νερού ή λόγω της γεωδομικής αλλαγής. Τέλος, οι αλατούχοι υδροφόροι ορίζοντες έχουν τη μέγιστη δυνατότητα αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>, αφού οι ταμιευτήρες αυτοί είναι οι πιο διαδεδομένοι και έχουν την μεγαλύτερη χωρητικότητα.



Εικόνα 1.2: Διαχωρισμός, Μεταφορά και Αποθήκευση από τις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις

### 1.2 ΠΟΡΩΔΗ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO2

Η ανάγκη δημιουργίας νέων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα συστήματα δέσμευσης αερίων και να βελτιώσουν την επιλεκτική δέσμευση αερίων, έχει ωθήσει την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη και σχεδιασμό νέων λειτουργικών υλικών με καλύτερες και εξειδικευμένες ιδιότητες. Η ραγδαία ανάπτυξη στον τομέα των υλικών δημιούργησε ένα νέο κλάδο υλικών, τα νανοϋλικά. Γενικά τα πορώδη υλικά ανάλογα το μέγεθος πόρου, μπορούν να ταξινομηθούν σε: μικροπορώδη (μέγεθος πόρων <2 nm), μεσοπορώδη (μέγεθος πόρου μεταξύ 2 και 50 nm), και μακροπορώδη (μέγεθος πόρων> 50 nm). Τα πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων <100 nm είναι αυτά που ονομάζουμε ως νανοπορώδη. Η επανάσταση στα πορώδη πολυμερή πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του 1997-1999 όταν καθορίστηκαν πειραματικά ισόθερμες ρόφησης αερίων σε πορώδη πολυμερή από τις ερευνητικές ομάδες του Kitagawa και Yaghi.<sup>20 21</sup> Κατά την παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν κυρίως υλικά τύπου MOF, COF και ZIF, οπότε κρίνεται σκόπιμη μια πιο αναλυτική παρουσίαση τους.

### 1.2.1 ΠΟΡΩΔΗ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ΜΟΓ

Μία σημαντική οικογένεια τρισδιάστατων υλικών που ανήκει στην κατηγορία των μικροπορωδών ή νανοπορωδών υλικών και απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα είναι τα μέταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic-Frameworks-MOFs). Τα MOFs γνωστά και ως διευθετημένα πολυμερή (coordination polymers) εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπόλοιπων πορωδών υλικών (όπως συνθετικούς ζεόλιθους και ενεργοποιημένους άνθρακες) καθώς παρουσιάζουν σχετικά μεγάλους πόρους, μεγάλη επιφάνεια και ευκολία στον σχεδιασμό. Τα τελευταία χρόνια αυξάνεται ραγδαία ο ρυθμός σχεδιασμού νέων δομών (εικόνα 1.3) τέτοιων υλικών καθώς βρίσκουν εφαρμογή διάφορους σε τομείς, συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης φυσικού αερίου, διαχωρισμούς αερίων, ετερογενή κατάλυση, και την μεταφορά φαρμάκων.<sup>22 23 24</sup>



Ο σκελετός τους αποτελείται από δύο βασικές δομικές μονάδες, την κύρια (primary Building Unit, PBU) και την δευτερεύουσα (Secondary Building Unit, SBU) δομική μονάδα. Η κύρια δομική μονάδα αποτελεί το συνδετικό μέσο μεταξύ των διαδοχικών δευτεροταγών βασικών δομικών μονάδων. Οι κύριες δομικές μονάδες αποτελούνται από οργανικά μόρια ενώ οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης τα οποία μπορεί να είναι μεμονωμένα ή να σχηματίζουν κάποιο συσσωμάτωμα δύο ή περισσότερων ατόμων. Ο συνδυασμός διαφόρων κύριων και δευτερεύων δομικών μονάδων μπορούν να οδηγήσουν σε ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών σκελετικών δομών με ευρύ φάσμα εμβαδού επιφάνειας, μεγέθους πόρων και πορώδους. Βασικό χαρακτηριστικό τόσο της κύριας όσο και της δευτερεύων δομικής μονάδας είναι τόσο ο αριθμός όσο και ο προσανατολισμός των σημείων ένωσης τους (αριθμοί και γεωμετρία συναρμογής).

Η ιδέα της κατασκευής των MOF ξεκίνησε το 1990 με έμπνευση της σύνθεσης τους τα προγενέστερα τρισδιάστατα σκελετικά υλικά (Prussian Blue) που είχαν σαν οργανικούς υποκαταστάτες κυάνια.<sup>25 26</sup> Οι αρχικές προσπάθειες για

σταθεροποίηση πορωδών διευθετημένων πολυμερών απέτυχαν καθώς ο δεσμός μεταξύ κύριας και δευτερεύων δομικής μονάδας είναι πολύ ασθενέστερος από ομοιοπολικό ή ιοντικό δεσμό που υφίστανται στα παραδοσιακά πορώδη υλικά, οπότε κατά την απομάκρυνση του διαλύτη από το εσωτερικό του πόρου ο σκελετός του υλικού καταστρέφονταν ή η χημική του σύσταση είχε μεταβληθεί τόσο ώστε δεν είχε πλέον την δυνατότητα να επαναλάβει τη διαδικασία προσρόφησης. Παρόλα αυτά οι δυσκολίες ξεπεράστηκαν και αρκετά από τα υλικά αυτά είναι εμπορικά διαθέσιμα, ενώ βρίσκονται ακόμη στο επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων που στόχο έχουν να βελτιώσουν ακόμη περισσότερο τις ιδιότητες τους προσαρμόζοντάς τα κατάλληλα, ανάλογα με την εφαρμογή που θέλουν να χρησιμοποιήσουν.

Τα MOFs μπορούν να διαχωριστούν σε άκαμπτα και εύκαμπτα. Τα άκαμπτα έχουν συνήθως σταθερά και ισχυρά πορώδη πλέγματα με μόνιμο πορώδες, παρόμοιο με ζεόλιθους, ενώ τα εύκαμπτα ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, (όπως πίεση, θερμοκρασία και εισαγωγή μορίων) μεταβάλλοντας το πλέγμα τους. Αυτή η εξαιρετική ευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα προσδίδει στα MOFs ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα να δρουν ως μοριακά κόσκινα εξαρτώμενα από πίεση/θερμοκρασία, κάτι που δεν ίσχυε σε παραδοσιακούς προσροφητές, όπως ζεόλιθους και ενεργοποιημένους άνθρακες.

Συνήθως οι ισόθερμες προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε άκαμπτα πορώδη υλικά, όπως οι παραδοσιακοί ζεόλιθοι και τα άκαμπτα MOFs, έχουν την μορφή τύπου Ι. Παρόλα αυτά υπάρχουν εξαιρέσεις άκαμπτων MOFs, που έχουν σιγμοειδής ισόθερμες (τύπου S) <sup>27</sup>. Αυτό σχετίζεται κυρίως με τα δομικά χαρακτηριστικά αυτών των MOFs. Σιγμοειδείς ισόθερμες, έχουν παρατηρηθεί κυρίως σε υπερπορώδη MOFs, όπως MOF-5, MOF-177 και MOF-210, σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου και υψηλές πιέσεις 28 29. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μορφή της ισόθερμης αποδίδεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του CO2<sup>30</sup>. Αντίθετα, τα ευέλικτα MOFs συνήθως παρουσιάζουν σιγμοειδείς ισόθερμες προσρόφησης ή/και ισόθερμες εκρόφησης με φάση υστέρησης για το CO<sub>2</sub> και άλλα αέρια. Αυτή η ευελιξία είναι μια μοναδική ιδιότητα κάποιων MOFs, η οποία παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες στην επιλεκτική προσρόφηση και τον διαχωρισμό αερίων. Το M(OH)(bdc) (MIL-53) είναι ένα από τα τυπικά παραδείγματα MOF

-- 12 ---

που πραγματοποιούν "breathing" κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και εκρόφησης του CO<sub>2</sub>. Το φαινόμενο αυτό έχει συσχετιστεί με την αλλαγή διαμόρφωσης της δομής του MOF <sup>31, 32</sup>. Ένα άλλο, νέου τύπου MOF που εμφανίζει αρκετά υψηλή πρόσληψη CO<sub>2</sub> (160 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι το UTSA-16. Οι υψηλές ικανότητες πρόσληψης και εκλεκτικότητες του UTSA-16 για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα αποδίδονται τόσο στους ιδανικού μεγέθους πόρους του όσο και στην ύπαρξη θέσεων ισχυρής αλληλεπίδρασης σε διοξείδιο του άνθρακα.<sup>33</sup>

Ο Schroder και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα επίσης μοναδικού τύπου μερικώς διαπλεκόμενο MOF το NOTT-202. Το NOTT-202 υφίσταται μεταβολή της δομής του πλέγματος κατά την φάση της αποδιαλυτοποίησης, και η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία προσρόφησης, υστέρηση εκρόφησης του NOTT-202<sup>α</sup>, αυξάνει την εκλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub>, καθώς συνδέεται άμεσα με τη σταδιακή πλήρωση των πόρων και των διαρθρωτικών κενών που δημιουργούνται από τις μερικώς διαπλεκόμενες δομές.<sup>34</sup> Μια άλλη σειρά από MOFs (NU-109, NU-110 και NU-111)<sup>35 36</sup> με εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια (υψηλότερη από 5000 m<sup>2</sup>/g) που προκύπτουν αντικαθιστώντας τους δεσμούς μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων με τριπλούς δεσμούς, υποδεικνύουν μια πολύ αποτελεσματική στρατηγική ενίσχυσης των προσβάσιμων σε μόρια περιοχών του MOF. Παρά την εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια των υλικών αυτών το ρεκόρ της υψηλότερης αναφερόμενης επιφάνειας συνεχίζει να έχει το MOF-210 (6240m<sup>2</sup>/g) το οποίο κατέχει και την μεγαλύτερη πρόσληψη  $CO_2$ (54mmol/gr) σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 50bar.

#### 1.2.1.1 ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ IRMOF

Τα πορώδη μέταλλο οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF (Isoreticular Metal Organic Framework) αποτελούν την γνωστότερη κατηγορία υλικών τύπου MOF. Οι δομές των IRMOF προήλθαν από την στοχευμένη σκελετική στρατηγική της δικτυωτής σύνθεσης (reticular synthesis). Ως reticular synthesis ορίζουμε την διαδικασία προσθήκης αυστηρά σχεδιασμένων μοριακών δομικών μονάδων σε προκαθορισμένα διατεταγμένα πλέγματα, δεσμευμένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς. Ο τρόπος δηλαδή σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών γέφυρας με τα ανόργανα τμήματα διατηρείται ο ίδιος. Τα ισοδομικά στερεά, που συγκροτούνται από τον ίδιο

τύπο SBU και διαφοροποιούνται στο κορμό του οργανικού τμήματος ονομάζονται "isoreticular solids". Μια οικογένεια τέτοιων ισοδομικών υλικών είναι τα IRMOF. Τα υλικά IRMOF αποτελούνται από άκαμπτες γραμμικές που οργανικές γέφυρες συνδέουν τις οκταεδρικά συναρμοσμένες δευτεροταγείς δομικές μονάδες, οδηγώντας σε σκελετικά υλικά που εμφανίζουν την ίδια κυβική τοπολογία. Η θεμελιώδης δομική μονάδα αποτελείται από αρωματικό ή πολυαρωματικό οργανικό μόριο που διαθέτει δύο καρβοξυλικές ομάδες σε συμμετρικά αντίθετες θέσεις ενώ η δευτερεύουσα δομική μονάδα έχει μοριακό τύπο Zn₄O<sup>+6</sup>. Κατά την διάταξη αυτή ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Κατά αντιστοιχία κάθε άτομο Zn είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με το κεντρικό άτομο οξυγόνου και με άλλα τρία οξυγόνα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες που διαθέτουν οι οργανικές γέφυρες. Κάθε δευτερεύουσα δομική μονάδα διαθέτει έξι συνολικά οργανικές γέφυρες και σε συνδυασμό με τις γειτονικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες σχηματίζουν κυβική τοπολογία που μπορεί να επεκταθεί σε τρεις διαστάσεις.



<u>Εικόνα 1.4</u>: Οι δυο διαφορετικές δομικές μονάδες που συνθέτουν την βασική δομική μονάδα του IRMOF-1, η οποία επαναλαμβανόμενη στις τρείς διαστάσεις μας δίνει την πορώδη δομή. Οι κίτρινες σφαίρες αντιστοιχούν στον κενό χώρο μέσα στους πόρους.
Το πρώτο IRMOF που δημιουργήθηκε ήταν το IRMOF-1. Μετά την σύνθεση του IRMOF-1 το οποίο περιλαμβάνει ως οργανική γέφυρα ένα μόριο βενζολίου (benzene dicarboxylate, BDC) ακολούθησε η σύνθεση των υπόλοιπων μελών της οικογένειας των IRMOFs χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες βενζολίου, πολυαρωματικές οργανικές γέφυρες και οργανικές γέφυρες που περιέχουν ετεροάτομα όπως S και N.



Εικόνα 1.5: Οι σκελετικές δομές όλων των μελών της οικογένειας IRMOF, από το IRMOF-1 έως -16

Γενικά οι μεγάλου μήκους υποκαταστάτες μπορούν αφενός να μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κόμβων του σκελετού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερων διαστάσεων, αλλά ενισχύουν το φαινόμενο της αλληλο-διείσδυσης των σκελετών (catenation) οπότε και την πιθανότητα κατάρρευσης του σκελετού μετά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν στους πόρους.

### 1.2.2 ΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ COF

Το 2005, το group του Yaghi εμπνευσμένο από τα MOFs συνέθεσαν τα πρώτα πορώδη οργανικά πλέγματα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα οποία ονομάστηκαν COFs (covalent organic frameworks). Τα COFs αποτελούνται από στοιχεία με ελαφρύ βάρος που συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, και διαθέτουν χαμηλή πυκνότητα μάζας, υψηλή θερμική σταθερότητα, και μόνιμο πορώδες. Ανάλογα με τις διαστάσεις της βασικής δομικής μονάδας, τα COFs κατηγοριοποιούνται σε δυσδιάστατα (2D) ή τρισδιάστατα (3D) <sup>37</sup>. Τα 2D COFs, περιορίζονται σε δυσδιάστατες δομές, οι οποίες στοιβάζονται περαιτέρω για να σχηματίσουν μια πολυεπίπεδη δομή ενώ τα 3D COFs εμφανίζουν τρισδιάστατο δίκτυο πόρων, διαθέτουν μεγάλα εμβαδά επιφανείας (σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερες από 4000 m<sup>2</sup>/g), πολυάριθμες ανοικτές περιοχές, και χαμηλές πυκνότητες (τόσο χαμηλά όσο 0,17 g/cm<sup>3</sup>). Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τα COFs ιδανικούς υποψήφιους για αποθήκευση αερίων. Όσον αφορά την ως προσρόφηση CO<sub>2</sub> έχει αποδειχθεί ότι στο COF-102 η πρόσληψη φτάνει τα 27mmol/g στους 298K και 35bar<sup>38</sup> η οποία είναι μεγαλύτερη του MOF-5  $(22 \text{ mmol/g})^{39}$  kai tou zeolite  $(5-8 \text{ mmol/g})^{40}$ . Σε αντίθεση με το υδρογόνο και το μεθάνιο, η καμπύλη προσρόφησης περίσσειας πρόσληψης του CO2 είναι άμεσα συνδεδεμένη με το συνολικό όγκο πόρων. Τα COF-102, COF-103 και COF-105 σχηματίζουν δίκτυα ctn, ενώ το COF-108 δίκτυο bor. Τα COF-102, COF-103 και COF-105 εμφανίζουν διαμέτρους πόρων 8.9 Å, 9.6 Å και 18.3 Å και πυκνότητες 0.41, 0.38 και 0.18 gr/cm<sup>3</sup> αντίστοιχα. Το COF-108 λόγω του σχηματισμού δικτύου τύπου bor, εμφανίζει δυο τύπους πόρων με διαμέτρους 15.2 και 29.6 Å και πυκνότητα 0.17 gr/cm<sup>3</sup>, πού είναι η μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα 3-D COF. Τα COF-102 και COF-103 παρουσιάζουν υψηλότερη προσρόφηση σε χαμηλές πιέσεις από τα COF-105 και COF-108, λόγω της συμπαγής τους δομής. Ωστόσο, σε υψηλές πιέσεις, ο μεγαλύτερος όγκος πόρων των COF-105 και COF-108 παρέχει υψηλότερες δυνατότητες προσρόφησης (92mmol/g και 96mmol/g για τα COF-105 και COF-108, αντίστοιχα)<sup>41</sup>, που ξεπερνούν ακόμη και την πειραματική τιμή που αναφέρεται για MOF-210 (54 mmol/g) <sup>42</sup>.



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση 3D-COFS (COF-102,COF-105,COF-108)

Μεταξύ των διαφόρων αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, και μεταβατικών μετάλλων, που έχουν συμμετάσχει στην βελτίωση των COFs ως προς την προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, τα ιόντα λιθίου είναι τα πιο αποτελεσματικά <sup>43 44</sup>. Για παράδειγμα, το COF-102 και COF-105 παρουσία Li<sup>+</sup> διαθέτουν χωρητικότητες 409 και 344 mg/g, αντίστοιχα, τα οποία είναι οκτώ και τέσσερις φορές υψηλότερες, από ότι τα αντίστοιχα μη υποκατεστημένα COFs στους 298K και 1bar. Οι Kang και συνεργάτες, σε μια θεωρητική προσέγγιση μελέτης των θέσεων δέσμευσης CO<sub>2</sub> και των ενεργειών αλληλεπίδρασης του CO2 σε 2D COFs και 3D COFs, κατέληξαν στο ότι το διοξείδιο του άνθρακα ενεργεί τόσο ως οξύ Lewis όσο και ως βάση κατά Lewis καθώς μπορεί να συνδέεται με άτομα οξυγόνου και φαινολικούς δακτυλίους των ομάδων συνδετών ενώ η ύπαρξη γειτονικών ατόμων βορίου και υδρογόνων που βρίσκονται στον φαινολικό δακτύλιο ενισχύουν την πρόσδεση του ακόμη περισσότερο.<sup>45</sup> Επιπλέον σχεδίασαν τρία νέα COFs, 2D COF-05, 3D COF-05 (ctn) και 3D COF-05 (bor), για την αποθήκευση CO<sub>2</sub> και βρήκαν τιμές προσρόφησης των νέων 3D COFs περίπου έξι φορές μεγαλύτερες από εκείνες του MOF-177.

#### 1.2.3 ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ZIF

Μια άλλη οικογένεια υβριδικών μέταλλο-οργανικών υλικών από το group του Yaghi που έχει εντυπωσιάσει, όχι μόνο για τις επιδόσεις τους στην αποθήκευση CO<sub>2</sub>, αλλά και για τις εκπληκτικές και μοναδικές τους δομές είναι τα ZIFs. Τα ZIF, ή αλλιώς Zeolite Imidazole Framework, αποτελούνται από ψευδάργυρο ή κοβάλτιο ενωμένο με ιμιδαζολικά μόρια (οργανικό μέρος),

αποπρωτονιωμένα δηλαδή ιμιδαζόλια (ΙΜ) ή παράγωγα αυτών (χλωροϊμιδαζόλιο, πουρίνη κτλ). Τα συγκεκριμένα μέταλλα σχηματίζουν τετράεδρα με τα άζωτα των ιμιδαζολικών μορίων (ZnN₄), ενώ η γωνία Zn-IM-Zn



<u>Εικόνα 1.7</u>: Σύγκριση γωνίας των ΖΙΓ με την γωνία των ζεολίθων

είναι κοντά στις 145°, όσο είναι και η γωνία Si-O-Si στους ζεόλιθους  $^{46}$ . Αυτός είναι και ο λόγος που τα συγκεκριμένα υλικά αποκτούν γεωμετρίες ίδιες ή παρόμοιες με αυτές των ζεόλιθων. Στα υλικά αυτά εμφανιστήκαν και κάποιες νέες δομές που δεν είχαν επιτευχθεί στο παρελθόν από άλλα MOF (gme από τα ZIF-68, ZIF -69 και ZIF -70)  $^{47}$  ή σε ζεόλιθους (πχ.dia από το ZIF-23). Η επιφάνεια τους είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη των MOFs, αλλά κάποια ZIF έχουν επιφάνεια έως και διπλάσια από εκείνη των πιο πορωδών ζεόλιθων (1240 m<sup>2</sup>/g για το ZIF-95)<sup>48</sup>. Σε δημοσιεύσεις η ομάδα του Yaghi, έχει δείξει ότι το ZIF-20 μπορεί να διαχωρίζει το CO<sub>2</sub> από το CH<sub>4</sub>, αποθηκεύοντας στους πόρους του 70cm<sup>3</sup>/g. Αντίστοιχα αποτελέσματα λαμβάνονται και για το ZIF-69, με την διαφορά ότι το συγκεκριμένο υλικό διαχωρίζει μίγμα CO<sub>2</sub>/CO, που αποτελεί έναν ιδιαιτέρως δύσκολο διαχωρισμό αερίων. Εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι 1 λίτρο ZIF-69 μπορεί να αποθηκεύσει 82.6 λίτρα CO2 στους 273Κ. Επίσης, άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι η προσρόφηση του CO<sub>2</sub> είναι πλήρως αντιστρεπτή και για τα δύο προαναφερθέντα ZIF. Ανάλογη συμπεριφορά έχει αναφερθεί και για τα υπόλοιπα υλικά της οικογένειας των ZIFs. Ο Keskin και οι συνεργάτες του μελέτησαν με τη μέθοδο της μοριακής προσομοίωσης το διαχωρισμό ZIFs καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι μια  $CO_2/CH_4$  kai  $CO_2/H_2$  se μεμβράνη κατασκευασμένη από ZIF-65 δίνει υψηλές αποδόσεις για το

διαχωρισμό H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ενώ μια μεμβράνη κατασκευασμένη από ZIF-11 δίνει υψηλές αποδόσεις για το διαχωρισμό CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.<sup>49</sup>

Ο Morris και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν την πρώτη συνδυαστική πειραματική και υπολογιστική μελέτη σχετικά με την επίδραση της τοπολογίας τεσσάρων ZIFs (ZIF-7, ZIF-11, ZIF-93, και ZIF-94) στη συνολική πρόσληψη CO<sub>2</sub> ως συνάρτηση της πίεσης. Τα ZIF-7 και ZIF-94 διαθέτουν τοπολογία sod, ενώ, τα ZIF-11 και ZIF-93, τοπολογία rho και μεγαλύτερο μέγεθος πόρων σε σχέση με τα πρώτα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μικρότερου πόρου ZIF (ZIF-7 και ZIF-94) έδωσαν μεγαλύτερη προσρόφηση από τα αντίστοιχά ZIF-11 και ZIF-93 σε χαμηλές πιέσεις (bar<1), ωστόσο, οι δομές μεγαλύτερου πόρου είχαν σημαντικά υψηλότερη προσρόφηση σε υψηλότερες πιέσεις.<sup>50</sup>



<u>Εικόνα 1.8</u>: Κρυσταλλικές δομές ZIFs που ομαδοποιούνται ανάλογα με την τοπολογία ANA, BCT, DFT, GIS, GME, LTA, MER, RHO,SOD (Yaghi et al," ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH " 2010 43 58-67

#### 1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ CO<sub>2</sub>

Αν και το CO<sub>2</sub> έχει μηδενική διπολική ροπή, είναι ένα μόριο με σημαντικά μερικά φορτία (+0.72) για τον άνθρακα και (-0.36) για τα οξυγόνα και μη μηδενική διπολική ροπή ανά δεσμό. Αυτός ο διαχωρισμός του φορτίου δημιουργεί στο μόριο υψηλή τετραπολική ροπή. Για αυτόν τον λόγω το CO2 καλείται και τετραπολικός διαλύτης και ανήκει στους μη διπολικούς διαλύτες. Οι διαλύτες αυτοί δρουν μέσω αλληλεπιδράσεων τετραπόλου-διπόλου και τετραπόλου-επαγόμενου διπόλου. Μια πιο "χημική" περιγραφή του μορίου μας υποδεικνύει ότι μπορεί να δρα και ως ασθενές οξύ κατά Lewis αλλά και ως ασθενής βάση κατά Lewis. Τονίζεται κατ' αυτόν τον τρόπο η πολική φύση του CO<sub>2</sub>, εφόσον έχει την δυνατότητα να διαλύει πολικές αλλά και μη-πολικές ουσίες. Ένα κλασσικό παράδειγμα που περιγράφει την πολική φύση του CO2 είναι η μεγαλύτερη διαλυτότητά του σε υδατικό διάλυμα συγκριτικά με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Επειδή το CO είναι μικρότερο σε μέγεθος από το CO<sub>2</sub> και έχει μόνιμη διπολική ροπή, θα περιμέναμε ότι θα ήταν περισσότερο ευδιάλυτο από το CO2. Συμβαίνει όμως το αντίθετο. Για αυτό ευθύνεται η παρατηρούμενη ισχυρότερη αλληλεπίδραση. Ο Sato και οι συνεργάτες του μέσω της μοριακής δυναμικής, μελέτησαν τον δεσμό μεταξύ ενός οξυγόνου του CO<sub>2</sub> και ενός υδρογόνου του H<sub>2</sub>O και κατέληξαν στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί δεν είναι παρόντες στο σύστημα CO···H<sub>2</sub>O, υποδεικνύοντας κατά αυτόν τον τρόπο την σημαντικότητα των ασθενών αλληλεπιδράσεων στο σύστημα CO2···H2O. Από την ίδια εργασία, παρουσιάστηκε ιδιαίτερα αξιοσημείωτη αλληλεπίδραση μεταξύ του άνθρακα του CO<sub>2</sub> και του οξυγόνου του H<sub>2</sub>O.<sup>51</sup> Εκτός των αλληλεπιδράσεων του CO<sub>2</sub> με μόρια νερού, μεγάλη σημασία έχει και η κατανόηση της χημείας μεταξύ μορίων CO2. Για τον λόγο αυτό, πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί που αφορούν διμερή και τριμερή μόρια CO2. Δύο είναι οι δομές που έχουν προταθεί ως οι επικρατέστερες για το διμερές. Λαμβάνοντας υπόψη κυρίως την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των δύο τετραπολικών ροπών,

προτιμάται η δομή Τ, όπου τα δύο μόρια CO<sub>2</sub> είναι κάθετα μεταξύ τους. Όμως, πειραματικά <sup>52</sup> και θεωρητικά <sup>53</sup> έχει αποδειχθεί ότι η δομή χαμηλότερης ενέργειας είναι η "παράλληλη-μετατοπισμένη ή slippedparallel". Η ενεργειακή διαφορά έγκειται στον ηλεκτρονιακό συσχετισμό, δηλαδή στις ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς που σταθεροποιούν το σύστημα σε αυτήν την δομή. Το ηλεκτρονιακό έλλειμμα του άνθρακα του CO<sub>2</sub> του δίνει την δυνατότητα να δρα ως οξύ κατά Lewis (Lewis acid-LA) και να συμμετάσχει σε σταθεροποιητικές αλληλεπιδράσεις με βάσεις κατά Lewis (Lewis Base-LB). Ο ηλεκτροστατικός αυτός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα μεταξύ οξέος και βάσης και πραγματοποιείται με μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας, καλείται electron donor-acceptor (EDA), καθώς συμμετέχουν ενώσεις ηλεκτρονιοδότες και ηλεκτρονιοδέκτες. Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία IR, και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι καρβονυλικές ομάδες o Kazarian μπορούν να συμμετάσχουν σε τέτοιες αλληλεπιδράσεις CO2 με ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη.<sup>54</sup> Έχοντας βάση πάλι ως την φασματοσκοπία IR, ο Meredith και οι συνεργάτες του υπολόγισαν σταθερές ισορροπίας για πολλά LA-LB συστήματα του CO<sub>2</sub>, θεμελιώνοντας την χημική φύση των αλληλεπιδράσεων αυτών.<sup>55</sup> Έκτοτε, πολλές πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για την κατανόηση της φύσης της αλληλεπίδρασης του CO<sub>2</sub> με άλλα μόρια. Ήδη από το 1992, οι Dobrowolski και Jamróz είχαν αποδείξει ότι σε συστήματα που συμμετέχουν ηλεκτρονιοδότες-ηλεκτρονιοδέκτες αίρεται η εκφυλισμένη κορυφή του IR που αντιστοιχεί στην κάμψη της γωνίας O=C=O.<sup>56</sup> Στο ελεύθερο μόριο του δόνηση (κάμψη) αντιστοιχεί σε κορυφή στους 665.5 διοξειδίου. η κυματάριθμους (cm<sup>-1</sup>). Πρόκειται για εκφυλισμένη δόνηση, διότι το CO<sub>2</sub> είναι ένα γραμμικό μόριο και η κάμψη του δεσμού κατά τους άξονες χ και γ συμπίπτει στην ίδια κορυφή του φάσματος IR. Παρουσία εξωτερικού πεδίου (ηλεκτρονιακής πυκνότητας), η κάμψη κατά τον έναν από τους δύο άξονες πραγματοποιείται με μικρότερη ενέργεια από ότι στον άλλον και κατ'επέκταση, αίρεται ο εκφυλισμός. Μάλιστα, όσο ισχυρότερο είναι το σύστημα ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη, τόσο μεγαλύτερος είναι ο διαχωρισμός των δύο εκφυλισμένων δονήσεων.<sup>57</sup> Πέραν του μηχανισμού ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη, ένα ακόμα είδος αλληλεπιδράσεων συμμετέχει στην σταθεροποίηση των δομών αυτών. Η ηλεκτροστατική

αλληλεπίδραση ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη διαχωρίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του CO<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των οξυγόνων και να μπορούν να συμμετέχουν σε ελκτικές αλληλεπιδράσεις με οξέα Lewis (ή ανεπαρκώς ηλεκτρονιακά άτομα). Για παράδειγμα, σε συστήματα που άτομα υδρογόνου βρίσκονται παράπλευρα στον ηλεκτρονιοδότη του CO2, όπως υδρογόνα σε α-θέση άνθρακα ως προς το οξυγόνο μιας κετόνης ή αλδεΰδης, ασθενείς δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται και σταθεροποιούν περαιτέρω το σύστημα αυτό. Στο μόριο του διοξειδίου παρατηρείται (ως προς το ελεύθερο CO2) επιμήκυνση του δεσμού CO του οξυγόνου που συμμετέχει στον δεσμό υδρογόνου.<sup>58</sup> Επίσης, μελέτες μέσω φασματοσκοπίας Raman έχουν επιβεβαιώσει και τονίσει την σημαντικότητα του δεσμού C-H···O.<sup>59</sup> Οι ασθενείς αυτοί δεσμοί υδρογόνου είναι μέχρι και κατά το ήμισυ ασθενέστεροι σε σχέση με δεσμούς υδρογόνου διμερούς μορίων νερού.<sup>60</sup> Πλην των οξυγόνων των κετονών, αλδεϋδών, εστέρων και αλκοολών, που δύνανται να λειτουργήσουν ως ηλεκτρονιοδότες, έχουν εξεταστεί και άλλα συστήματα που αλληλεπιδρούν με το CO<sub>2</sub>, όπως αζωτούχα, φωσφορούχα αλλά και αρωματικά μόρια.

### 1.4 ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ

Το φαινόμενο της προσρόφησης αερίου από στερεό οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το στερεό <sup>61</sup>. Η προσρόφηση μπορεί να είναι φυσικής ή χημικής φύσης. Η φυσική προσρόφηση προκαλείται από διαμοριακές (Van der Waals) δυνάμεις και δεν συνεπάγεται σημαντική μεταβολή των ηλεκτρονιακών τροχιακών των ειδών που αλληλεπιδρούν. Η χημική προσρόφηση περιλαμβάνει σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και είναι μια εγγενώς ισχυρότερη αλληλεπίδραση. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διέπουν ένα προσροφητικό υλικό ώστε να το καθιστούν ικανό για μια διεργασία προσρόφησης είναι: α) η ειδική επιφάνεια του υλικού κι ο συνολικός όγκος των πόρων, τα οποία σχετίζονται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, β) το μέσο μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους αυτών, γ) η μορφή των σωματιδίων και η δομή του υλικού και δ) η χημεία της επιφάνειας. Όταν ένα πορώδες στερεό εκτεθεί εντός κλειστού χώρου σε συγκεκριμένη πίεση αερίου ή ατμού, προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στην πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του στερεού δεν αυξάνει. Το ροφημένο ποσό του αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσης ή/και την αύξηση βάρους του υλικού. Η ποσότητα αερίου που κατακρατείται από το στερεό είναι ανάλογη με την μάζα του στερεού και εξαρτάται από την θερμοκρασία Τ, την πίεση του αερίου Ρ και την φύση του αερίου και του στερεού. Για συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού και σταθερή θερμοκρασία Τ, χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, θα ισχύει η σχέση:

### n=f(P/P<sub>0</sub>)<sub>T,gas,solid</sub>

όπου P<sub>0</sub> η τάση κορεσμού του προς ρόφηση αερίου. Η εξίσωση αυτή αποτελεί έκφραση της "ισόθερμου προσρόφησης", που είναι η σχέση μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της πίεσης ή σχετικής πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το φαινόμενο της προσρόφησης αερίου από στερεό οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το στερεό. Οι δυνάμεις αυτές, αν και μπορεί να είναι ποικίλες, περιλαμβάνουν πάντα δυνάμεις διασποράς (που είναι ελκτικές) σε συνδυασμό με απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας (short range). Σε περιπτώσεις ρόφησης μορίων με μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή (ή πολώσιμων μορίων) από ιοντικά στερεά, παρουσιάζονται επίσης ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic forces), των οποίων η συνεισφορά μπορεί να είναι ιδιαίτερα έντονη.

### 1.4.1 Δυνάμεις προσρόφησης

Οι ελκτικές δυνάμεις διασποράς (dispersion forces) προκαλούνται από την ταχεία διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που συμβαίνει μέσα σε κάθε άτομο. Οι διακυμάνσεις αυτές επιφέρουν τη δημιουργία ηλεκτρικής ροπής σε κάποιο γειτονικό άτομο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ τους.

Η δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων που βρίσκονται σε απόσταση r, βάσει της κβαντομηχανικής θεωρίας δίνεται από μία σχέση της ακόλουθης μορφής:

$$\varepsilon_{\rm p}(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10}$$

η οποία ισχύει μόνο στην περίπτωση ατόμων που δεν είναι πολύ απομακρυσμένα (απόσταση όχι μεγαλύτερη από 30Å ή ορθότερα 5 με 6 φορές την διάμετρο του ατόμου). Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει την ελκτική φύση των δυνάμεων, ενώ οι σταθερές C1, C2, C3, καλούνται συντελεστές διασποράς (dispersion coefficients) και συνδέονται κατ' αντιστοιχία με αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου, δίπολου-τετράπολου και τετράπολου- τετράπολου. Εξαιτίας των προσεγγίσεων και παραδοχών που έχουν ήδη λάβει χώρα κατά την διατύπωση της παραπάνω έκφρασης, οι όροι με δυνάμεις μικρότερες του -6 θεωρούνται αμελητέοι και έτσι η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\varepsilon_{\rho}(r) = -C_1 r^{-6}$$

Η έκφραση για τις απωστικές δυνάμεις, (short-range repulsive forces), η οποία προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών νεφών των δύο ατόμων και βασίζεται επίσης στην κβαντομηχανική θεωρία, περιγράφεται ως ακολούθως:

$$\varepsilon_{\kappa}(r) = \text{Bexp}(-\alpha r)$$

όπου α και Β σταθερές.

Η μαθηματική απλούστευση της παραπάνω σχέσης οδηγεί στην:

όπου m εμπειρική σταθερά που παίρνει συνήθως την τιμή 12.

Έτσι η συνολική έκφραση για την δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων περιλαμβάνει το άθροισμα των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων και γράφεται ως ακολούθως, (με C1=C):

$$\epsilon(r) = Cr^{-6} + Br^{-12}$$

### 1.4.2 Τύποι Ισόθερμων ρόφησης

Σύμφωνα με την IUPAC, οι καμπύλες των ισόθερμων προσρόφησης κατατάσσονται σε έξι κατηγορίες που παρουσιάζονται στην εικόνα 1.9. Η ισόθερμος Ι (Langmuir), δηλώνει την παρουσία μικροπόρων. Τα μόρια του αερίου, μέσα σε πόρους πολύ μικρών διαστάσεων, αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα τοιχώματα τους λόγω των κοντινών αποστάσεων.

Η ένταση των αλληλεπιδράσεων κάνει τα μόρια να προσροφούνται στους πόρους σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Όταν οι μικροπόροι γεμίσουν από τη προσροφημένη φάση η καμπύλη της ισόθερμης γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση προσεγγίζει ασυμπτωτικά τη μέγιστη τιμή (πυκνότητα) προσρόφησης του υλικού. Σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της προσροφημένης ποσότητας σε p/p<sub>0</sub> →1, κυρίως λόγω ύπαρξης μακροπόρων ή σχηματισμό πολυστοιβάδων/ μερικής συμπύκνωσης στην εξωτερική επιφάνεια των υλικών.



# Εικόνα 1.9: Τύποι ισόθερμων προσρόφησης

Η πιο συνήθης καμπύλη προσρόφησης είναι η ισόθερμη τύπου ΙΙ. Τέτοιες καμπύλες εμφανίζουν οι επιφάνειες που δεν έχουν πόρους ή έχουν μόνο μακροπόρους. Το αέριο προσρόφησης καλύπτει την επιφάνεια του στερεού σχηματίζοντας το πρώτο στρώμα. Το σημείο Β δηλώνει την πλήρη κάλυψη

της επιφάνειας από το στρώμα αυτό (μονοστοιβάδα, monolayer). Σε μεγαλύτερες σχετικές πιέσεις η προσροφημένη φάση σχηματίζει πολλαπλές στοιβάδες (multilayers). Η ισόθερμη τύπου ΙΙΙ αφορά επίσης επιφάνειες που δεν έχουν πόρους ή έχουν μόνο μακροπόρους. Οι επιφάνειες όμως σε αυτή την περίπτωση αλληλεπιδρούν ασθενώς με το αέριο ρόφησης. Ένα τυπικό παράδειγμα συστήματος προσρόφησης τύπου ΙΙΙ είναι η προσρόφηση H<sub>2</sub>O σε υδρόφοβες επιφάνειες. Η ισόθερμη τύπου IV δηλώνει την ύπαρξη μεσοπόρων. Εδώ η ισόθερμη εμφανίζει βρόχο υστέρησης, δηλαδή η καμπύλη εκρόφησης δεν συμπίπτει με αυτή της προσρόφησης. Στους μεσοπόρους, λαμβάνει χώρα συμπύκνωση και σχηματισμός μηνίσκου. Η καμπυλότητα του μηνίσκου συσχετίζεται με την εξίσωση Kelvin, από την οποία εκμαιεύουμε σημαντικά συμπεράσματα για την κατανομή μεγέθους των μεσοπόρων. Η ισόθερμη τύπου V είναι παρόμοια με την ΙV όμως σε αυτήν λαμβάνουν χώρα πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη ρευστή φάση και την επιφάνεια. Η ισόθερμη τύπου VI καλείται και βηματική ισόθερμη και παρατηρείται όταν το προσροφημένο ρευστό αλλάζει φάση ή όταν ένα κρυσταλλικό στερεό έχει πολύ διακριτή ενεργειακή κατανομή (διακριτές στάθμες ενέργειας). Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν ισόθερμες τύπου Ι που σχετίζονται με την ύπαρξη μικροπόρων.

Μία επιπλέον ποσότητα που χαρακτηρίζει την προσρόφηση αερίου και χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη διατριβή είναι η ισόθερμος περίσσειας προσρόφησης αερίου (N<sub>excess</sub>). Η ποσότητα αυτή προσδιορίζει το κέρδος του προσροφόμενου αερίου στον ελεύθερο όγκο υλικού σε σχέση με αυτό που θα προέκυπτε αν υπήρχε στον ίδιο όγκο χωρίς την παρουσία υλικού. Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται ως εξής:

#### $N_{excess} = N_{total} - N_{bulk}$

όπου Ν<sub>tot</sub> ο συνολικός αριθμός προσροφημένων μορίων που προκύπτει από τους GCMC υπολογισμούς που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2 και Ν<sub>bulk</sub> ο αριθμός προσροφημένων μορίων που προκύπτει από το γινόμενο της πυκνότητας (που προσδιορίζεται από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson) επί τον συνολικό ελεύθερο όγκο. Ο ελεύθερος όγκος υπολογίζεται εισάγοντας έως σημείο κορεσμού άτομα He στο εσωτερικό της δομής.

### 1.5 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CO2

Η προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε υλικά τύπου MOF ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υλικού διαφέρει αρκετά. Στο παράρτημα A αναφέρονται οι επί τις εκατό κατά βάρος προσροφήσεις σε CO<sub>2</sub> κάποιων υλικών τύπου MOF. Κάποια γενικά χαρακτηριστικά τα οποία φαίνεται να βελτιώνουν την ικανότητα προσρόφησης των υλικών στην προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα είναι τα εξής:

### i) <u>Υπαρξη μη συναρμοσμένων μεταλλικών κέντρων</u>

Η ύπαρξη των κέντρων αυτών σχετίζεται άμεσα με τη μεταλλική πλειάδα των MOF. Αμέσως μετά τη σύνθεση ενός MOF, οι πόροι του είναι περικλεισμένοι από μόρια διαλύτη και αντιδρώντα που δε συμμετείχαν στην αντίδραση. Ανάλογα με τη δομή της δευτεροταγούς δομικής μονάδας που έχει σχηματιστεί, μόρια διαλύτη μπορεί να βρίσκονται συναρμοσμένα πάνω στα μεταλλικά κέντρα αυτής. Κατά την εκκένωση των πόρων ώστε το υλικό να έχει προσροφητικές ικανότητες (διαδικασία μπορέσει να θερμικής ενεργοποίησης), η πορώδης του δομή είναι δυνατόν να καταρρεύσει ολικώς ή μερικώς, ειδικά αν απομακρυνθούν και τα μόρια εκείνα που είναι συναρμοσμένα πάνω στα μεταλλικά κέντρα των δευτεροταγών δομικών μονάδων. Οι θέσεις στις όποιες υπήρχαν συναρμοσμένα μόρια διαλύτη, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, παραμένουν ελεύθερες (open metal sites) και μπορούν να χαρακτηριστούν ως όξινες κατά Lewis περιοχές που αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με μόρια CO2 από αντίστοιχα υλικά χωρίς τέτοια κέντρα. Για παράδειγμα στην περίπτωση του M-MOF-74 (M=Zn,Ni,Co,Mg,Mn) έχει αποδειχθεί πως μετά την απομάκρυνση συναρμοσμένων μορίων νερού η αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με τα μεταλλικά κέντρα είναι ενεργειακά προτιμητέα σε σχέση με την υπόλοιπη δομή με ενθαλπία προσρόφησης μεταξύ 37-47 kJ/mol, σε πίεση (0.1-0.2bar) ανάλογα με τη διαμόρφωση του διοξειδίου του άνθρακα 62 63. Μέχρι σήμερα, το Mg-MOF-74 αποτελεί σημείο αναφοράς στερεών προσροφητικών με την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε χαμηλές πιέσεις και έχει **Σ**ω3αυ3 διερευνηθεί από πειραματικές και υπολογιστικές μεθόδους 64 65 66.

#### ii) <u>Ύπαρξη θέσεων δέσμευσης που δρουν σαν βάσεις κατά Lewis</u>

Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη αμινομάδας, αλκυλαμίνης ή ανιλίνης βελτιώνουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης του CO2 με το υλικό, και ενισχύουν την ενθαλπία προσρόφησης. Η προσθήκη για παράδειγμα διαλκυλαμίνης στο Cu-BTTri<sup>67</sup> και Mg2(dobpdc)<sup>68</sup> βελτιώνει την επιλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> καθώς η μία αμίνη της διαμίνης προσδένεται στο κατιόν μετάλλου ενώ η δεύτερη είναι διαθέσιμη κατά την αλληλεπίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα (ενέργεια αλληλεπίδρασης 50-100 KJ/mol). Αντίστοιχα αποτελέσματα υπήρξαν και κατά την ενσωμάτωση πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI) στο MIL-101. 69 Παρά το γεγονός ότι η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων του MIL-101 μειώθηκε σημαντικά μετά την ενσωμάτωση της πολυαιθυλενοιμίνη, η ικανότητα προσρόφησης του CO2 σε χαμηλές πιέσεις αυξήθηκε. Η ικανότητα προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε 0,15 bar έφθασε τα 4,2 mmol/g στους 25°C, και 3.4 mmol/g στους 50°C. Μία επιπλέον παρατήρηση αρκετά σημαντική στην βελτίωση της προσρόφησης CO2 είναι ότι για την αποτελεσματική δέσμευση, σημασία έχουν τόσο οι θέσεις προσρόφησης όσο και η δομή των πόρων. Για παράδειγμα το Zn<sub>2</sub>(atz)<sub>2</sub>(ox) <sup>70 71</sup> παρότι διαθέτει λιγότερες αμινομάδες εντός των πόρων του σε σχέση με το Zn<sub>3</sub>(atz)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>),<sup>72</sup> διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στο Zn<sub>3</sub>(atz)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) οι ομάδες αμινών επηρεάζονται μεταξύ τους οπότε επηρεάζεται και η ικανότητα αλληλεπίδρασης τους με το CO<sub>2</sub> ενώ επιπλέον δεν είναι αρκετά ανοιχτές και προσβάσιμες στην δημιουργία δεσμού υδρογόνου με το CO<sub>2</sub>. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από την ομάδα του Rosi και των συνεργατών του, οι οποίοι βασιζόμενοι στην ικανότητα της αδενίνης να βελτιώνει την αλληλεπίδραση με το CO2 δημιούργησαν μια σειρά από MOF τα bio-MOFs 73 74 75 76 77 τα οποία έχουν δώσει εκπληκτικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα στο bio-MOF-11 το οποίο αποτελείται από τέσσερις αμινομάδες και τέσσερις πυριμιδίνες ανά κυψελίδα έχει παρατηρηθεί ενθαλπία προσρόφησης 45kJ/mol, και ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε 1bar 4,1mmol/g στους  $25^{\circ}$ C.

### iii) Υπαρξη θέσεων δέσμευσης υψηλής αλληλεπίδρασης με CO2

Εκτός από την ενσωμάτωση στα MOF ομάδων που δρουν σαν βάσεις κατά Lewis, έχουν ενσωματωθεί και ομάδες που διαθέτουν διάφορες πολικότητες, είναι υδρόφιλες, ή όξινες (όπως -F, -Cl, -Br, -CH<sub>3</sub>, -OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -PF<sub>6</sub> και -

-- 28 --

COOH). Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η ικανότητα πρόσληψης CO<sub>2</sub> επηρεάζεται από δύο αντίθετους και ανταγωνιστικούς παράγοντες. Την ενίσχυση της δέσμευσης, λόγω της εισαγωγής της χαρακτηριστικής ομάδας που οφείλεται στις καλύτερες αλληλεπιδράσεις MOF-CO<sub>2</sub> και την εξασθένιση της δέσμευσης, λόγω της μείωσης της επιφάνειας και του όγκου των πόρων καθώς οι υποκαταστάτες καταλαμβάνουν μέρος αυτού. Έχει παρατηρηθεί ότι ο πρώτος παράγοντας πιθανότατα ξεπερνά το τελευταίο σε περιπτώσεις υποκαταστατών ισχυρής πολικότητας. Η ανταγωνιστικότητα αυτή δεν φαίνεται να είναι τόσο έντονη στις περιπτώσεις υποκαταστατών με ασθενείς πολικότητες. Στην περίπτωση εισαγωγής μεθυλίου στο Zn(bdc)(bpy)<sub>0.5</sub> η δέσμευση CO<sub>2</sub> ενισχύεται σε σχέση με αρχικό υλικό ενώ στο Zn(ndc)(bpy)<sub>0.5</sub>

#### <u>iv) Κατάλληλο μέγεθος πόρων</u>

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την δέσμευση διοξειδίου, είναι το μέγεθος των πόρων. Το μέγεθος των πόρων των MOF μπορεί να μεταβληθεί αντικαθιστώντας την οργανική γέφυρα όπως την περίπτωση των IRMOFs <sup>79</sup> ή το μέγεθος των μεταλλικών κόμβων όπως στα Zr-MOFs. Ο Cohen και οι συνεργάτες του με μετασυνθετική διεργασία αντικατέστησαν τα ιόντα Zr με Ti. Τα μικρότερα ιόντα Ti μειώνουν το μέγεθος των πόρων εντός του πλέγματος του MOF, κάνοντας το ιδανικό για προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Ο Lau και οι συνεργάτες του απέδειξαν πως οι μικρότεροι πόροι στο τροποποιημένο UIO-66<sup>80</sup> ενισχύουν την πρόσληψη του CO<sub>2</sub> κατά 81%<sup>81</sup>. Γενικά ο ακριβής σχεδιασμός του μέγεθος των πόρων των εύκαμπτων MOF είναι δυσκολότερος σε σχέση με των άκαμπτων. Στα άκαμπτα υλικά ο έλεγχος του μεγέθους μπορεί να πραγματοποιηθεί με αντικατάσταση ενός μικρού μήκους οργανικό συνδέτη με ένα μεγαλύτερου μήκους. Μία άλλη ιδιότητα των MOF που επηρεάζει το μέγεθος των πόρων είναι η αλληλοδιείσδυση καθώς οι κενοί χώροι του ενός σκελετού καταλαμβάνονται από τον άλλο σκελετό. Οι Han και Heo χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις GCMC μελέτησαν τις επιπτώσεις του πορώδους και της αλληλοδιείσδυσης στην προσρόφηση του CO<sub>2</sub> σε 14 διαφορετικά MOFs.<sup>82</sup> Η έρευνα αυτή έδειξε ότι με την αλληλοδιείσδυση προέκυψαν μικρότερου όγκου πόροι (μεγαλύτερη πυκνότητα), έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση της μέγιστης πρόσληψης

-- 29 ---

CO<sub>2</sub> σε υψηλές πιέσεις. Ωστόσο σε χαμηλές πιέσεις μπορεί να αυξηθεί η προσρόφηση καθώς με την αλληλοδιείσδυση δημιουργούνται νέες θέσεις βέλτιστης αλληλεπίδρασης με το διοξείδιο οι οποίες μπορεί να προσδίδουν στο υλικό και καλύτερη επιλεκτικότητα. Ο Chen και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι το διπλά διαπλεκόμενο Cu-MOF <sup>83</sup> και το τριπλά διαπλεκόμενο Cu-MOF <sup>84</sup> είχε σημαντική πρόσληψη CO<sub>2</sub> στους 195K αλλά πολύ χαμηλή πρόσληψη N<sub>2</sub> στους 77K. Επιπλέον ο Cheon και Suh μελετώντας το τετραπλά αλληλοπεπλεγμένο Ni-MOF διαπίστωσαν επίσης σημαντική πρόσληψη CO<sub>2</sub> και αμελητέα πρόσληψη του N<sub>2</sub> <sup>85</sup>. Ο Suh διαπίστωσε επίσης ότι η ικανότητα πρόσληψης CO<sub>2</sub> του αλληλοπεπλεγμένο SNU-71 γίνεται 1,3 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του μη αλληλοπεπλεγμένο SNU-70 στους 298K και 1atm <sup>86</sup>. Οι Yang και Schroder επίσης διαπίστωσαν ασυνήθιστη και ενισχυμένη προσρόφηση CO<sub>2</sub> στο μερικώς διαπλεκόμενο NOTT-202α<sup>87</sup>.

### ν) Συνδυαστικές στρατηγικές βελτίωσης προσρόφησης CO2

Για να αυξηθεί περαιτέρω η ικανότητα προσρόφησης ενός υλικού μπορούν να συνδυαστούν οι παραπάνω στρατηγικές βελτίωσης. Ειδικότερα, ο συνδυασμός του μεγέθους των πόρων με τις βασικές θέσεις κατά Lewis ή τις ανοικτές θέσεις συναρμογής σε μέταλλο μπορούν να δώσουν εξαιρετικά αποτελέσματα. Πρόσφατα η ομάδα σχεδιασμού της σειράς των bio-MOF προσπάθησε να συνδυάσει τις παραπάνω τεχνικές σχεδιάζοντας ένα υλικό που στο εσωτερικό περιέχει το πορώδες bio-MOF-11/14 ενώ στο κέλυφος εξωτερικά το λιγότερο πορώδες bio-MOF-14.<sup>88</sup> Το υλικό που προκύπτει παρουσιάζει 30% υψηλότερη πρόσληψη CO<sub>2</sub> από το bio-MOF-14 αλλά και πολύ μικρότερη πρόσληψη N<sub>2</sub> στους 77Κ από το απλό bio-MOF-11/14 χωρίς κέλυφος. Αυτά τα δεδομένα δείχνουν ότι το κέλυφος bio-MOF-14 αποτρέπει αποτελεσματικά την πρόσληψη N<sub>2</sub> επομένως και την εισαγωγή τους στο bio-MOF-11/14.

Η ομάδα του Bai από το πανεπιστήμιο Nanjing βασιζόμενη στο MOF SYSU που είχε παρασκευαστεί από το πανεπιστήμιο Sun Yat-Sen σχεδίασαν τα NJU-Bai7 και NJU-Bai8<sup>89</sup>. Αρχικά διατηρώντας σταθερά την επιφάνεια και το πορώδες του πρότυπου υλικού SYSU μείωσαν το μέγεθος του πόρου έτσι ώστε να προσαρμόζεται περισσότερο στο CO<sub>2</sub>. Το NJU-Bai7 σχεδιάστηκε μετατοπίζοντας τις θέσεις συναρμογής των συνδετών του πρότυπου υλικού

ενώ το NJU-Bai8 προέκυψε τροποποιώντας επιπλέον το NJU-Bai7, πολώνοντας εσωτερικά την επιφάνεια του και εισάγοντας μη συναρμοσμένα άτομα αζώτου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ενθαλπία προσρόφησης του CO<sub>2</sub> στο NJU-Bai7 είναι η υψηλότερη που έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής μεταξύ των MOFs χωρίς πολικές λειτουργικές ομάδες ή με ανοιχτές θέσεις συναρμογής στο μέταλλο. Η ενθαλπία προσρόφησης του NJU-Bai7 βρέθηκε 40.5 kJ/mol, ενώ η ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε 0.15bar 8.0 wt% στους 25 °C ενώ για το NJU-Bai8 η ενθαλπία προσρόφησης μειώθηκε στα 37.7 kJ/mol, και η ικανότητα προσρόφησης στα 5.3 wt%.

Ανάμεσα στις στρατηγικές βελτίωσης προσρόφησης ο συνδυασμός ανοιχτών θέσεων συναρμογής μετάλλων και πολικών λειτουργικών θέσεων φαίνεται να είναι από τους πιο αποτελεσματικούς. Ο Eddaoudi <sup>90</sup> και η ομάδα του σχεδίασαν μια σειρά από FCU-MOFs βασιζόμενοι στα ηλεκτρονιακά πλούσια μέταλλα σπάνιων γαιών (RE), και γραμμικούς φθοριομένους και μη ή ετεροκυκλικούς με άζωτο συνδέτες, λαμβάνοντας προσρόφηση σε 1bar και 25°C 3,5mmol/g και 4,1mmol/g αντίστοιχα. Μια άλλη περίπτωση συνδυασμού στρατηγικών βελτίωσης είναι το Cu-tdpat .Στην περίπτωση του Cu-tdpat<sup>91</sup> (hexacarboxylate ligand with imino triazine backbone) το οποίο είναι το μικρότερο σε μέγεθος MOF της σειράς των rht-MOFs η υψηλή επιλεκτικότητα και ικανότητα προσρόφησης σε CO<sub>2</sub> (7.5 wt% σε 0.15 atm και 25.9 wt% σε 1.0 atm) αποδίδονται στην ταυτόχρονη ενσωμάτωση της υψηλής πυκνότητας ανοικτών μεταλλικών κέντρων και βασικών κατά Lewis θέσεων αλλά και του μικρού μεγέθους πόρου. Στο παράρτημα Α αναφέρονται κάποιες χαρακτηριστικές επί τις εκατό κατά βάρος προσροφήσεις σε CO2 υλικών τύπου MOF σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1bar.

# 2<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ

# 2.ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η υπολογιστική χημεία αποτελεί κλάδο της θεωρητικής Χημείας η οποία αποσκοπεί στην επίλυση χημικών προβλημάτων με την χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών μετατρέποντας τις θεωρητικές μεθόδους σε προγράμματα υπολογιστών. Για την προσομοίωση μοριακών συστημάτων υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες υπολογιστικών προσεγγίσεων.

# Α)ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ (ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ-ΔΥΝΑΜΙΚΗ)

Σε αυτή την κατηγορία μεθόδων χρησιμοποιούνται ορισμένοι εμπειρικοί κανόνες για να υπολογιστεί η ενέργεια και η δομή των μορίων. Τέτοιοι κανόνες είναι απλά δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων, όπως δυναμικά που περιγράφουν την έκταση δεσμών, τις κάμψεις γωνιών, ηλεκτροστατικές έλξεις, αλληλεπιδράσεις van der Waals κ.α. Τα δυναμικά αυτά μπορούν να περιγράψουν ομοιοπολικούς και μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Είναι προσομοιώσεις εύχρηστες και γρήγορες σε σχέση με της κβαντομηχανικές μεθόδους ενώ βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι η ακρίβεια των υπολογισμών

# Β)ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Σε αυτές τις μεθόδους λαμβάνεται υπόψη η ηλεκτρονιακή δομή των μορίων στην λύση της εξίσωσης Schrondinger για όλα τα ηλεκτρόνια των πυρήνων. Για την χρήση αυτών των μοντέλων απαιτούνται μεγαλύτερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ σε σχέση με την μοριακή δυναμική. Οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες:

i.Ημι-Εμπειρικές Μέθοδοι (Semi-Empirical Methods)

Σε αυτές τις μεθόδους κάποια από τα δεδομένα είναι παραμετροποιημένα οπότε αποφεύγεται ο υπολογισμός τους. Τέτοια δεδομένα μπορεί να είναι γωνίες, μήκη δεσμών, ισχύς δεσμών κ.α. Βασικές Ημι-εμπειρικές μέθοδοι είναι οι NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) και οι παραμετροποιήσεις τους MINDO, MNDO, AM1, MINDO-PM3

ii) Μέθοδοι από ΄΄Πρώτες Αρχές΄΄(Ab-initio Methods)

Σε αυτές τις μεθόδους δεν εισάγεται καμία παράμετρος, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιοδήποτε σύστημα. Τα αποτελέσματά τους προέρχονται κατευθείαν από την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger και είναι οι μόνες με τις οποίες μπορούμε να υπολογίσουμε με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες των διαφόρων συστημάτων. Βασικό μειονέκτημα των υπολογισμών αυτών είναι η μεγάλη υπολογιστική ισχύ.

Οι βασικότερες κατηγορίες μεθόδων από πρώτες αρχές είναι:

*i)* Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν την θεωρία Hartee-Fock (περιγραφή της ηλεκτρονικής δομής μέσω της κυματοσυνάρτησης).

*ii)* Οι μέθοδοι post Hartee-Fock στις οποίες λαμβάνεται υπόψη ο υπολογισμός της συσχέτισης των ηλεκτρονίων (electron correlation).

*iii)* Οι μέθοδοι που στηρίζονται στο συναρτησιακό της ηλεκτρονικής πυκνότητας (DFT).

Για την αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με δομές βασισμένες στον άνθρακα, που αποτελεί και τον σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι υψηλής ακρίβειας, δηλαδή μέθοδοι από ¨Πρώτες Αρχές¨ οπότε κρίνεται σκόπιμη μια πιο αναλυτική παρουσίαση τους.

# 2.1 Η ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRÖDINGER

Ο απώτερος στόχος των περισσότερων κβαντομηχανικών προσεγγίσεων είναι η κατά προσέγγιση λύση της χρονικά ανεξάρτητης, μη σχετικιστικής εξίσωσης Schrödinger:

 $\widehat{H}\Psi=E\Psi$  (2.1)

Ο Χαμιλτονιανός Τελεστής  $\hat{H}$  είναι ένας διαφορικός τελεστής που αναπαριστά την ολική ενέργεια. Περιέχει τους όρους της κινητικής ενέργειας και της δυναμικής ενέργειας για όλα τα σωμάτια του συστήματος. Έτσι για ένα σύστημα με Ν σωμάτια έχουμε:

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} = \sum_{i=1}^{N} \widehat{T_i} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_{ij}$$
(2.2)

όπου

$$\sum_{i=1}^{N} \hat{T} \, i = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \, \hat{\nabla}_i^2 = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \, \kappa \alpha i \quad V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

όπου V<sub>ij</sub> είναι το δυναμικό τύπου Coulomb μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων q<sub>i</sub> και q<sub>j</sub> τα οποία απέχουν απόσταση r<sub>ij.</sub>

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω εάν ληφθεί υπόψη η σημαντική διαφορά της μάζας των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, από τη στιγμή που η μάζα του πρωτονίου είναι 1836 φορές μεγαλύτερη της μάζας του ηλεκτρόνιου. Συνέπεια αυτού είναι η ταχύτητα των πυρήνων να είναι πολύ μικρότερη της ταχύτητας των ηλεκτρονίων οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα πεδίο ακίνητων πυρήνων. Αυτή είναι η περίφημη *προσέγγιση Born-Oppenheimer*<sup>92</sup>. Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος θα περιγράφει την κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων για μια συγκεκριμένη και σταθερή θέση των πυρήνων ενώ το δεύτερο θα περιγράφει την κυματοσυνάρτηση των πυρήνων. Η ενέργεια από την κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων εξαρτάται μόνο από την θέση των πυρήνων και όχι από την ορμή τους. Θεωρώντας ότι οι συντεταγμένες του πυρήνα περιγράφονται από τα  $\hat{R}$ ,η και του ηλεκτρονίου από τα  $\hat{r}$ ,e μπορούμε να διαχωρίσουμε την Χαμιλτονιανή σε:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \tag{2.3}$$

όπου

Και την κυματοσυνάρτηση σε  $\Psi_{tot}(\vec{R},\vec{r}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{R},\vec{r})$  (2.4) Έτσι μπορούμε να αναπτύξουμε την συνολική εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}_{tot}\Psi_{tot}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = E_{tot}\Psi_{tot}\left(\vec{R},\vec{r}\right)$$
(2.5)

στις επιμέρους:

$$\hat{H}_{e}\Psi_{e}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = E_{e}\left(\vec{R}\right)\Psi_{e}\left(\vec{R},\vec{r}\right)$$
$$\hat{T}_{n} + E_{e}\left(\vec{R}\right)\Psi_{n}\left(\vec{R}\right) = E_{tot}\Psi_{n}\left(\vec{R}\right)$$

Οπότε μετά την προσέγγιση Born – Oppenheimer, το πρόβλημα μεταφέρεται στην επίλυση της εξίσωση Schrödinger για τα ηλεκτρόνια, σε ένα σύνολο θέσεων του πυρήνα.

-- 34 --

### 2.2. Θεωρία των Hartree-Fock

Ο Hartree <sup>93</sup> το 1927 διατύπωσε την ιδέα ότι το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται στο δικό του τροχιακό δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο ei, ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος Ν ηλεκτρονίων και ν πυρήνων, κινείται μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού V(ri) σφαιρικής συμμετρίας. Το πεδίο αυτό είναι άθροισμα του πεδίου δυναμικού που οφείλεται στους ν θετικώς φορτισμένους πυρήνες και του μέσου πεδίου δυναμικού που προκύπτει από τα υπόλοιπα Ν-1 ηλεκτρόνια του συστήματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα επιμέρους αυτά πεδία δυναμικού θεωρούνται ότι έχουν επίσης σφαιρική συμμετρία. Το δυναμικό V(ri) είναι αποτέλεσμα των συνεισφορών που προσφέρουν σε αυτό τα υπόλοιπα N-1 ηλεκτρόνια τού συστήματος, με το ποσοστό συνεισφοράς του καθενός από αυτά να καθορίζεται από την μονοηλεκτρονιακή του συνάρτηση. Βάσει της παραπάνω μεθοδολογίας προκύπτουν ολοκληρώματα που ονομάζονται τελεστές Coulomb, τα οποία όταν τα εισάγουμε στην μονοηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger αυτή παίρνει μια μορφή γνωστή ως εξίσωση Hartree. Η μέθοδος Hartree βελτιώθηκε στη συνέχεια από τον Fock <sup>94,95</sup> με την εισαγωγή της έννοιας της αντισυμμετρίας <sup>96</sup> των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων 3μ) αμοιβαία εναλλαγή θέσης δυο της μονοηλεκτρονιακών μοριακών τροχιακών αλλάζει και το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης ψ), την οποία είχε αγνοήσει ο Hartree.

Τα περισσότερα μόρια αποτελούνται από διπλά κατηλλειμένα μοριακά τροχιακά, με τα δυο ηλεκτρόνια να έχουν αντίθετο spin, το ένα προς τα πάνω και το άλλο προς τα κάτω. Εάν λοιπόν ορισθούν δύο συναρτήσεις spin, α και β, ως εξής :

 $\begin{aligned} \alpha(\uparrow) &= 1 \quad \beta(\downarrow) = 1 \\ \alpha(\downarrow) &= 0 \quad \beta(\uparrow) = 0 \end{aligned}$ 

τότε οι συναρτήσεις α και β έχουν τιμή ίση με τη μονάδα για ένα ηλεκτρόνιο με spin, αντίστοιχα, προς τα πάνω ή προς τα κάτω. Πολλαπλασιασμός στη συνέχεια της συνάρτησης του κάθε μοριακού τροχιακού με το α ή β συντελεί στο να περιληφθεί το spin του ηλεκτρονίου και στην ολική κυματοσυνάρτηση, ψ.

Επειδή η απλούστερη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, που αποτελείται από ένα συνδυασμό μοριακό τροχιακών είναι μια ορίζουσα, είναι δυνατό να ορισθεί μια τέτοια ορίζουσα για ένα σύστημα με (n/2) συνολικά μοριακά τροχιακά και (n) συνολικά ηλεκτρόνια. Αντιστοιχίζοντας στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια σε αυτά τα μοριακά τροχιακά σε ζεύγη με αντίθετο spin, προκύπτει η εξής ορίζουσα Slater <sup>97</sup>:

Στην ορίζουσα αυτή η κάθε σειρά προκύπτει με βάση όλες τις δυνατές αντιστοιχίσεις του ηλεκτρονίου i σε όλους τους συνδυασμούς των τροχιακών spin. Με την χρήση της ορίζουσας αναμειγνύονται όλα τα τροχιακά όλων των ηλεκτρονίων συστήματος προκειμένου TOU να σχηματιστεί η κυματοσυνάρτηση. Για να βρεθεί η λύση του συστήματος, δηλαδή η ενέργεια πρέπει να γίνει χρήση του θεωρήματος των μεταβολών. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων έως ότου επιτευχθεί αυτοσυνέπεια στην ενέργεια, δηλαδή η αλλαγή που υπολογίζεται κάθε φορά να είναι μικρότερη από ένα όριο που έχουμε επιβάλει. Για το λόγο αυτό η μέθοδος αυτή ονομάζεται Μέθοδος της Αυτοσυνέπειας (Self Consistent Field, SCF).

### Εξισώσεις Hartree-Fock

Η προσέγγιση Hartree-Fock οδηγεί σε ένα σετ από συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις (εξισώσεις Hartree-Fock), η κάθε εξίσωση εκ των οποίων περιλαμβάνει τις συντεταγμένες ενός ηλεκτρονίου και είναι της μορφής:

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon \chi(\mathbf{x}_i) \tag{2.6}$$

όπου f(i) είναι ο τελεστής Fock, ένας μονοηλεκτρονιακός τελεστής της μορφής:

-- 36 --

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + u^{HF}(i)$$
(2.7)

και *u<sup>HF</sup>* (*i*) το μέσο δυναμικό που δρα στο *i*-οστό ηλεκτρόνιο λόγω της παρουσίας των άλλων ηλεκτρονίων. Στην τελική του μορφή, ο τελεστής Fock γίνεται:

$$f(i) = h(i) + \sum_{b} [J_{b(i)} - K_{b(i)}]$$
(2.8)

όπου η h(i) η core-Hamiltonian, και  $u^{HF}$  (i), το δυναμικό Hartree–Fock

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$
(2.9)

$$u^{HF}(i) = \sum_{b} [J_{b(i)} - K_{b(i)}]$$
(2.10)

ενώ ο τελεστής Coulomb (Coulomb operator),  $J_{b(i)}$ , και τελεστής ανταλλαγής (exchange operator),  $K_{b(i)}$  δίνονται από :

$$J_{b(1)}x_{a}(1) = \left[\int x_{b}^{*}(2)r_{12}^{-1}x_{b}(2)dx_{2}\right]x_{a}(1)$$
(2.11)

$$K_{b(1)}x_{a}(1) = \left[\int x_{b}^{*}(2)r_{12}^{-1}x_{b}(2)dx_{2}\right]x_{b}(1)$$
(2.12)

Ο τελεστής Coulomb λαμβάνει υπόψη την Coulombic άπωση των ηλεκτρονίων. Στο δυναμικό Hartree–Fock εμφανίζεται υπό τη μορφή αθροίσματος.

$$u_{a}^{coulomb} = \sum_{b \neq a} \int |x_{b}(2)|^{2} r_{12}^{-1} dx_{2}$$
(2.13)

Στο άθροισμα θεωρούμε ότι το ηλεκτρόνιο 2 καταλαμβάνει το χ<sub>b</sub>. Το δυναμικό  $r_{12}^{-1}$ , που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόνιο 1 από τη στιγμιαία θέση του ηλεκτρονίου 2, αντικαθίσταται με δυναμικό ενός ηλεκτρονίου που λαμβάνεται από τη μέση αλληλεπίδραση  $r_{12}^{-1}$  των ηλεκτρονίων 1 και 2, πάνω σε όλες τις χωρικές και spin συντεταγμένες x<sub>2</sub> του ηλεκτρονίου 2, και με συντελεστή βάρους την πιθανότητα dx<sub>2</sub>|χ<sub>b</sub>(2)|<sup>2</sup> ότι το ηλεκτρόνιο 2 καταλαμβάνει το στοιχείο dx<sub>2</sub> στη θέση x<sub>2</sub>. Αθροίζοντας σε όλα τα b  $\neq$  α το αποτέλεσμα δίνει το ολικό μέσο δυναμικό που δρα στο ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει το χ<sub>α</sub>, που προέρχεται από τα N-1 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα άλλα spin-

τροχιακά. Ο όρος ανταλλαγής δεν έχει κλασικό ανάλογο αλλά είναι αποτέλεσμα της συσχέτισης των spin. Σε αντίθεση με τον τελεστή Coulomb που είναι τοπικός, ο τελεστής ανταλλαγής είναι μη τοπικός, αφού το αποτέλεσμα της δράσης του  $K_b(x_1)$  στο  $\chi_a(x_1)$  εξαρτάται από την τιμή του  $\chi_a$  σε όλο το χώρο και όχι μόνο στο  $x_1$ . Κάθε spin-τροχιακό προκύπτει από την επίλυση των εξισώσεων Hartree–Fock, με τον αντίστοιχο τελεστή Fock, f(i).

Μία επιπλέον προσέγγιση που χρησιμοποιείται για τη επίλυση την ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger είναι η LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) κατά την οποία τα μοριακά τροχιακά εκφράζονται ως γραμμικός συνδυασμός ενός πεπερασμένου συνόλου (σετ βάσεων) καθορισμένων συναρτήσεων γνωστές ως συναρτήσεις βάσης.

$$\Psi_{i=} \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} \tag{2.14}$$

όπου C είναι οι συντελεστές των μοριακών τροχιακών και οι συναρτήσεις Φ τα ατομικά τροχιακά

Η Η Ε μέθοδος που περιγράφηκε βασίζεται σε closed-shell ορίζουσες Slater ονομάζεται μέθοδος Restricted Hartree-Fock (RHF), και όπου 0 «περιορισμός» υποδηλώνει ότι τα ηλεκτρόνια με σπιν α εξαναγκάζονται («περιορίζονται») στα ίδια χωρικά τροχιακά με αυτά με σπιν b. Οι συμβατικοί από πρώτες αρχές ΗΕ υπολογισμοί χρησιμοποιούν σαν προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης μια και μόνο ορίζουσα Slater με αποτέλεσμα να αγνοείται η συσχέτιση των κινήσεων των ηλεκτρονίων (ιδιαίτερα των ηλεκτρονίων με αντίθετο spin καθώς η συσχέτιση ηλεκτρονίων ίδιου spin υπολογίζεται στην αντισσυμετρική κυματοσυνάρτηση). Πιο ακριβείς προσεγγίσεις με τη μορφή μιας σειράς τέτοιων οριζουσών, οδηγούν στις μεθόδους υπολογισμού του ηλεκτρονιακού συσχετισμού (electron correlation). Οποιαδήποτε μέθοδος λαμβάνει υπόψη την ηλεκτρονιακή συσχέτιση αναφέρεται ως Μέθοδος Συσχέτισης Ηλεκτρονίων (Electron Correlation Energy) ή Post-SCF μέθοδος. Οι πιο γνωστές Post-SCF μέθοδοι είναι η Configuration Interaction (CI), η Coupled Cluster (CC) και η Moller-Plesset Pertubation Theory (MP ή MPPT).

### Ηλεκτρονιακός Συσχετισμός

Ο ηλεκτρονιακός συσχετισμός (electron correlation) είναι το φαινόμενο της συσχέτισης της κίνησης ζευγών ηλεκτρονίων στα άτομα ή στα μόρια. Στην ΗF, η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου υπολογίζεται με κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε ένα ηλεκτροστατικό πεδίο λόγω των υπολοίπων ηλεκτρονίων, και συνεπώς η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να έχει ένα σετ χωρικών συντεταγμένων σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι ανεξάρτητη από τις συντεταγμένες των υπολοίπων ηλεκτρονίων την ίδια χρονική στιγμή. Στην πραγματικότητα όμως, κάθε ηλεκτρόνιο σε κάθε δεδομένη στιγμή κινείται υπό την επίδραση της άπωσης, όχι ενός μέσου ηλεκτρονιακού νέφους, αλλά του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Αυτό έχει ως συνέπεια η κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε ένα πραγματικό άτομο ή μόριο να είναι πιο πολύπλοκη από αυτή σε ένα πεδίο. Στον πραγματικό χώρο τα ηλεκτρόνια διαρκώς σκεδάζονται από τις μεταξύ τους συγκρούσεις. Σε μια τροχιακή αναπαράσταση οι συγκρούσεις αυτές εκδηλώνονται μέσω διεγέρσεων από κατειλημμένα τροχιακά σε μη κατειλημμένα. Η άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου στην πραγματικότητα είναι μικρότερη από αυτή που προβλέπει ο υπολογισμός Hartree-Fock. Δηλαδή η μέθοδος Hatree-Fock υπερεκτιμά την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και δίνει μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρονιακής ενέργειας από τις πραγματικές, οι οποίες είναι μικρότερες (πιο αρνητικές). Το ίδιο συμβαίνει ακόμα και με χρήση μεγάλων σετ βάσεων, καθώς δεν λαμβάνεται υπόψη ο ηλεκτρονιακός συσχετισμός. Συγκεκριμένα οι Hatree-Fock δεν λαμβάνουν υπόψη εκτενώς τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό, αλλά δεν τον απορρίπτουν και πλήρως: δύο ηλεκτρόνια με ίδιο σπιν δεν μπορούν να βρίσκονται στον ίδιο χώρο την ίδια στιγμή. Αυτό εκδηλώνεται από τον σχηματισμό της κυμματοσυνάρτησης ως ορίζουσας. Καθώς οι χωρικές και οι σπιν συντεταγμένες δύο τέτοιων ηλεκτρονίων θα ήταν ίδιες, η ορίζουσα Slater που αντιπροσωπεύει την ολική μοριακή κυμματοσυνάρτηση θα εξαφανιζόταν, αφού αν δύο σειρές ή δύο στήλες μιας ορίζουσας είναι ίδιες τότε η ορίζουσα ισούται με μηδέν λόγω της αντισυμμετρικότητας της κυμματοσυνάρτηση. Εφόσον η πιθανότητα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή δύο ηλεκτρόνια με ίδιο σπιν να βρίσκονται στο ίδιο σημείο στον χώρο είναι μηδέν, και αφού η κυμματοσυνάρτηση είναι συνεχής, η πιθανότητα να βρεθούν σε μια δεδομένη απόσταση θα πρέπει να

μειώνεται ομαλά με την απόσταση αυτή. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και αν τα ηλεκτρόνια δεν είχαν φορτίο, δηλαδή δεν υφίστανται ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ τους, γύρω από κάθε ηλεκτρόνιο θα υπήρχε μια περιοχή με αυξημένη άπωση προς τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ίδιου σπιν. Αυτή η κβαντομηχανικά κατασκευασμένη ζώνη, ονομάζεται οπή Fermi (Fermi hole). Πέραν της κβαντομηχανικής οπής Fermi, κάθε ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια περιοχή εχθρική προς τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ανεξαρτήτως σπιν, λόγω της κλασσικής ηλεκτροστατικής άπωσης (Coulomb) μεταξύ σημειακών φορτίων (στην προκειμένη περίπτωση ηλεκτρονίων). Ηλεκτρόνια ιδίου σπιν απωθούνται μεταξύ τους και ηλεκτροστατικά. Για ηλεκτρόνια αντίθετου σπιν, για τα οποία δεν ισχύει η επίδραση της οπής Fermi, αυτή η ζώνη ονομάζεται οπή Coulomb. Αφού η μέθοδος ΗF δεν αντιμετωπίζει τα ηλεκτρόνια ως διακριτά σημειακά φορτία, σε μεγάλο βαθμό αγνοεί την ύπαρξη της οπής Coulomb, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να έρχονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτή είναι η κύρια αιτία της υπερεκτίμησης της άπωσης ηλεκτρονίουηλεκτρονίου της μεθόδου HF. Πρόσθετη αιτία της υπερεκτίμησης της ηλεκτρονιακής ενέργειας που προκύπτει από τους υπολογισμούς Hartree-Fock μπορεί να θεωρηθεί και η επιλογή του σετ βάσεων που δεν είναι ποτέ τέλειο. Για σωστά σχεδιασμένα σετ βάσεων, καθώς το μέγεθος του σετ βάσεων μεγαλώνει η ενέργεια Hartree-Fock μειώνεται (γίνεται πιο αρνητική). Το ενεργειακό όριο που θα προέκυπτε από ένα απείρως μεγάλο σετ βάσεων ονομάζεται όριο Hartree-Fock (Hartree-Fock limit). Ένα μέτρο του κατά πόσον ένας ab-initio υπολογισμός δεν χειρίζεται τέλεια τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό είναι η ενέργεια συσχετισμού (correlation energy). Ενέργεια συσχετισμού για μια δεδομένη κατάσταση σε σχέση με μια ορισμένη Χαμιλτονιανή είναι η διαφορά ανάμεσα στην ακριβή ιδιοτιμή της Χαμιλτονιανής και την αναμενόμενη τιμή της προσέγγισης Hartree-Fock στην υπό εξέταση κατάσταση. Αυτό συνήθως είναι η ενέργεια από μια μη-σχετικιστική αλλά κατά τα άλλα τέλεια κβαντομηχανική διαδικασία, μείον την ενέργεια που υπολογίζεται από την μέθοδο HF με την ίδια μη-σχετικιστική Χαμιλτονιανή και ένα τέλειο σετ βάσεων.

$$E_{correl=}E_{(exact)}-E_{(HFlimit)}$$
(2.15)

Με την ίδια Χαμιλτονιανή και για τους δύο όρους.

Ουσιαστικά η ενέργεια συσχετισμού είναι η ενέργεια που η διαδικασία Hartree-Fock αδυνατεί να υπολογίσει. Αν τα σχετικιστικά φαινόμενα (και άλλα, συνήθως μικρά, φαινόμενα όπως το *spin-orbit coupling*) θεωρηθούν αμελητέα, τότε η E<sub>correl</sub> είναι η διαφορά ανάμεσα στην πειραματική τιμή (της ενέργειας που απαιτείται για τον διάσπαση ενός μορίου ή ατόμου σε απείρως διαχωρισμένους πυρήνες και ηλεκτρόνια) και της ενέργειας του ορίου Hartree-Fock. Μερικές φορές γίνεται διάκριση μεταξύ των δυναμικών (*dynamic*) και των μη-δυναμικών (*non-dynamic*) ή στατικών (*static*) ενεργειών συσχετισμού. Η δυναμική ενέργεια συσχετισμού είναι η ενέργεια που δεν υπολογίζει η μέθοδος Hartree-Fock γιατί δεν κρατάει τα ηλεκτρόνια αρκούντως απομακρυσμένα. Αυτό είναι και το σύνηθες νόημα της «ενέργειας συσχετισμού». Η στατική ενέργεια συσχετισμού είναι η ενέργεια που δεν υπολογίζει η μέθοδος (Hartree-Fock ή άλλη) μπορεί να μην υπολογίζει γιατί χρησιμοποιεί μια μόνο ορίζουσα, ή επειδή ξεκινάει από μια μόνο ορίζουσα.

### 2.3 Μέθοδοι Συσχέτισης Ηλεκτρονίων (Post SCF Μέθοδοι)

### 2.3.1 Configuration Interaction (CI)

Η Configuration Interaction (CI) υποθέτει ότι η ακριβής κυματοσυνάρτηση Ψ δεν μπορεί να εκφραστεί από μια μόνο ορίζουσα Slater, όπως υποθέτει η Hartree-Fock. Η CI κατασκευάζει και άλλες ορίζουσες αντικαθιστώντας ένα ή περισσότερα από τα κατειλημμένα τροχιακά που έχουν προκύψει από την με ένα μη κατειλημμένο (virtual orbital). Η απλή δηλαδή Hartree-Fock αντικατάσταση ενός μόνο τροχιακού ισοδυναμεί με την διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε ένα υψηλότερης ενέργειας τροχιακό. Η Full CI σχηματίζει την κυματοσυνάρτηση Ψως γραμμικό συνδυασμό της ορίζουσας Slater για την Hartree-Fock και όλων των δυνατών αντικαταστάσεων, αναμιγνύοντας έτσι όλες τις δυνατές ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι το τεράστιο υπολογιστικό κόστος το οποίο περιορίζει τους υπολογισμούς μοριακών συστημάτων ακόμη και μερικών μόλις ατόμων. Για πρακτικές εφαρμογές υπάρχουν αρκετές CI μέθοδοι (truncated CI) οι οποίες κάνουν ένα συγκεκριμένο αριθμό αντικαταστάσεων. Έτσι υπάρχουν οι: i)CIS η οποία προσθέτει μόνο μονές διεγέρσεις στην ορίζουσα της Hartee-Fock, ii) η CID η οποία προσθέτει διπλές διεγέρσεις, iii) η CISD η οποία

προσθέτει μονές και διπλές διεγέρσεις ή iv) η CISDT που προσθέτει μονές, διπλές και τριπλές διεγέρσεις.

### 2.3.2 Møller–Plesset

Μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας συσχετισμού είναι με εφαρμογή της θεωρίας διαταραχών Rayleigh–Schrödinger (Rayleigh– Schrödinger perturbation theory — RSPT). Συγκεκριμένα, η μέθοδος είναι γνωστή ως θεωρία διαταραχών Møller–Plesset pertrubation theory (MPPT)<sup>98</sup>. Στην MPPT το ανάπτυγμα-διαταραχής της ενέργειας συσχετισμού προκύπτει, επιλέγοντας για μηδενικής τάξης Χαμιλτονιανή H<sub>0</sub> την Hartree–Fock Χαμιλτονιανή και ως διαταραχή V την διαφορά της Hartree–Fock Χαμιλτονιανής από την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή, H–H<sub>0</sub>. Έστω (H) η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος η οποία μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα μιας Χαμιλτονιανής H<sub>0</sub> με γνωστά ιδιοδιανύσματα |Ψ<sub>i</sub><sup>(0)</sup>) και ιδιοτιμές E<sub>i</sub><sup>(0)</sup>, συν μια μικρή ποσότητα V που καλείται διαταραχή

$$\begin{array}{l} \mathsf{H} |\Phi_{i}\rangle = (\mathsf{H}_{0} + \mathsf{V}) |\Phi_{i}\rangle = \mathsf{E}_{i} |\Phi_{i}\rangle \ \ \acute{o}\pi \mathsf{o} \mathsf{U} \ (2.16) \\ \\ \mathsf{H}_{0} |\Psi_{i}^{(0)}\rangle = \mathsf{E}_{i}^{(0)} |\Psi_{i}^{(0)}\rangle \ \ \acute{\eta} \quad \mathsf{H}_{0} |i\rangle = \mathsf{E}_{i}^{(0)} |i\rangle \end{array}$$

Ακολουθείται μια διαδικασία με την οποία βελτιώνονται οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα της Η<sub>0</sub> ώστε να πλησιάζουν όλο και περισσότερο αυτά της (Η). Για τον σκοπό αυτό εισάγεται μια παράμετρος τάξης (order parameter) λ.

$$H = H_0 + \lambda V \tag{2.17}$$

Αναπτύσσοντας τις ακριβείς ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα σε σειρά Taylor ως προς λ έχουμε:

$$E_{i} = E^{(0)}_{i} + \lambda E^{(1)}_{i} + \lambda^{2} E^{(2)}_{i} + \dots$$
(2.18)

$$|\Phi_{i}\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi(1)_{i}\rangle + \lambda^{2} |\Psi(2)_{i}\rangle + \dots \qquad (2.19)$$

όπου E(n)i η n-οστή τάξης διόρθωση στην ενέργεια. Στόχος είναι να βρεθεί έκφραση των ενεργειών n-οστής τάξης συναρτήσει των ενεργειών μηδενικής τάξης και των στοιχείων πίνακα της διαταραχής V μεταξύ των αδιατάραχτων κυματοσυναρτήσεων, (i|V|j). Με την κανονικοποίηση των |Φi) έτσι ώστε (i|Φi)=1 :

$$\langle i|\Phi i\rangle = \langle i|i\rangle + \lambda \langle i|\Psi^{(1)}i\rangle + \lambda^2 \langle i|\Psi^{(2)}i\rangle + \cdots = 1$$
(2.20)

η οποία ισχύει για κάθε λ, συνεπώς οι συντελεστές των λη είναι μηδέν

-- 42 --

 $\langle i|\Psi(n)i\rangle = 0$   $n = 1, 2, 3, \ldots$ 

 $(H0 + V)(|i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \ldots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \ldots) (|i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \ldots)$ 

και εξισώνοντας τους συντελεστές των λ<sup>n</sup> της τάξης αυτής, προκύπτουν οι:

$$\begin{split} H_{0}|i\rangle &= E_{i}^{(0)}|i\rangle \\ H_{0}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + V |i\rangle &= E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + E_{i}^{(1)}|i\rangle \\ H_{0}|\Psi_{i}^{(2)}\rangle + V |\Psi_{i}^{(1)}\rangle &= E_{i}^{(0)}|\Psi^{(2)}i\rangle + E_{i}^{(1)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + E_{i}^{(2)}|i\rangle \\ H_{0}|\Psi_{i}^{(3)}\rangle + V |\Psi_{i}^{(2)}\rangle &= E_{i}^{(0)}|\Psi_{i}^{(3)}\rangle + E_{i}^{(1)}|\Psi_{i}^{(2)}\rangle + E_{i}^{(2)}|\Psi_{i}^{(1)}\rangle + E_{i}^{(3)}|i\rangle \end{split}$$
  $\end{split}$ 

Η MPPT αποτελεί εφαρμογή των παραπάνω όταν η Hamiltonian είναι η ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή και η διαταραχή είναι η διαφορά της Hartree–Fock Χαμιλτονιανής από την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή.

$$H = H_0 + V$$
 (2.22)

όπου H<sub>0</sub> η Hartree–Fock Χαμιλτονιανή

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + u_{HF}(i)]$$
 και (2.23)

$$V = \sum_{i} \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} - V^{HF} = \sum_{i} \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} - \sum_{i} u^{HF}(i)$$
(2.24)

ενώ η κυματοσυνάρτηση Hartree–Fock (Ψ0) είναι ιδιοσυνάρτηση της Η<sub>0</sub>

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle \quad \acute{0}\pi o \upsilon \tag{2.25}$$

$$E_0^{(0)} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \tag{2.26}$$

η ενέργεια διαταραχής μηδενικής τάξης και *ε*<sub>α</sub> οι ενέργειες των spinτροχιακών. Για τον υπολογισμό της ενέργειας διαταραχής πρώτης τάξης παρατηρούμε ότι το r<sub>ij</sub><sup>-1</sup> είναι τελεστής δύο ηλεκτρονίων ενώ το δυναμικό Hartree–Fock u<sup>HF</sup> (i) είναι τελεστής ενός ηλεκτρονίου, οπότε:

$$E_{0}^{(1)} = \langle \Psi_{0} | \nabla | \Psi_{0} \rangle$$

$$= \langle \Psi_{0} | \sum_{\iota} \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} | \Psi_{0} \rangle - \langle \Psi_{0} | \sum_{\iota} u^{HF}(i) | \Psi_{0} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha b} \langle ab || ab \rangle - \sum_{\alpha} \langle \alpha | u^{HF} | \alpha \rangle$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha b} \langle ab || ab \rangle$$
(2.27)

Έτσι, η ενέργεια Hartree–Fock είναι το άθροισμα της μηδενικής και πρώτης τάξης ενέργειες:

$$E_{0} = E_{0}^{(0)} + E_{0}^{(1)} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha b} \langle ab \| ab \rangle$$
(2.28)

συνεπώς η πρώτη διόρθωση στην ενέργεια Hartree–Fock γίνεται στη δεύτερη τάξη της θεωρίας διαταραχών.

### 2.3.3 Couple Cluster (CC)

Οι μέθοδοι των διαταραχών μπορούν να προσθέσουν διορθώσεις (απλές, διπλές, τριπλές) στην κυματοσυνάρτηση που έχει ληφθεί ως κυματοσυνάρτηση αναφοράς μέχρι οποιαδήποτε τάξη (2<sup>η</sup>,3<sup>η</sup>,4<sup>η</sup> κ.λ.π). Κατά την Couple Cluster συμπεριλαμβάνονται όλες οι διορθώσεις ενός συγκεκριμένου τύπου σε άπειρη τάξη <sup>99</sup>.

# 2.4 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Οι μέθοδοι των προηγούμενων παραγράφων βασίζονται στην προσέγγιση Hartree–Fock, στην οποία βασική ποσότητα είναι η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση που αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger. Στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας που ισχύει για τις βασικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις, βασική ποσότητα αποτελεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ(r). Βασική ιδέα της DFT είναι ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων μπορεί να αναπαρασταθεί μέσω ενός συναρτησιακού της πυκνότητας τους. Η ενέργεια δηλαδή της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης μπορεί να ορισθεί ακριβώς και μόνο με βάση την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και όταν η πυκνότητα είναι ακριβώς ίση με την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τότε η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα σαν έννοια είναι περισσότερο εύχρηστη από ότι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει ένα σύστημα Ν ηλεκτρονίων. Η κυματοσυνάρτηση των Ν ηλεκτρονίων είναι ένα σύστημα που περιέχει 3Ν μεταβλητές (4Ν εάν ληφθεί υπόψη και το σπίν), ενώ η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας μόνο τρείς. Εξαρτάται από τα x, y, z, ενώ αν ληφθεί υπόψη και το σπίν, μπορούν να οριστούν δυο πυκνότητες, μια με το σπίν πάνω  $ρ\uparrow(r)$  (alpha) και μια με το σπίν κάτω  $ρ\downarrow(r)$  (beta). Έτσι,

με τη χρήση του ρ(r) σαν βασική μεταβλητή στη μεταβολική προσέγγιση επιταχύνονται οι υπολογισμοί.

Τί είναι όμως το συναρτησιακό; Μια συνάρτηση είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από ένα σύνολο μεταβλητών. Ένα συναρτησιακό είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από μια συνάρτηση, που με την σειρά της εξαρτάται από μεταβλητές. Έτσι, μια κυματοσυνάρτηση και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση ή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, είναι συναρτησιακό.

Η θεωρία DFT βασίζεται σε δύο βασικά θεωρήματα τα οποία αποδείχθηκαν μαθηματικά το 1964 από τους Hohenberg και Kohn<sup>100</sup>. Σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα για μια μη εκφυλισμένη βασική κατάσταση ενός στάσιμου κβαντομηχανικού συστήματος, το εξωτερικό πεδίο που εισάγουν οι πυρήνες στα ηλεκτρόνια V<sub>ext</sub>(r), ορίζεται μονοσήμαντα μέσω της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ(r). Η ολική ενέργεια Ε και οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα μπορούν να υπολογιστούν με βάση την πυκνότητα και μόνο. Συγκεκριμένα, κάθε μια από τις ιδιότητες αυτές μπορεί να εκφραστεί με ένα και μοναδικό συναρτησιακό του ρ(r).

Σύμφωνα με το δεύτερο θεώρημα για μια δοκιμαστική συνάρτηση του ρ(r) που ικανοποιεί τις συνθήκες :

$$p(r) \ge 0 \qquad \text{ Kal } \qquad \int p(r)dV = N \tag{2.29}$$

η ελάχιστη ενέργεια της βασικής κατάστασης θα είναι:

$$E_0 \le E[p]$$

Δηλαδή, το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας Ε[ρ(r)] έχει ένα ελάχιστο στην ενέργεια της βασικής κατάστασης και στη σωστή φυσική ηλεκτρονιακή πυκνότητα της κατάστασης αυτής. Το αρχικό ερώτημα από το οποίο προέκυψαν αυτά τα θεωρήματα έχει να κάνει με το αν είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποιες πληροφορίες (και ποιές) για ένα μοριακό σύστημα από την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τους πυρήνες. Στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, η βασική κατάσταση ενός συστήματος ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της θέσης των πυρήνων. Με βάση την ηλεκτρονιακή Χαμηλτονιανή:

-- 45 --

$$H_{e} = T_{e} + V_{ext} + V_{ee}$$
(2.30)

η κινητική ενέργεια T<sub>e</sub> και η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων (U<sub>ee</sub>) προσαρμόζονται στο εξωτερικό (λόγω των πυρήνων) πεδίο (V<sub>ext</sub>). Μόλις αυτό καθοριστεί, καθορίζονται και οι δυο άλλοι όροι οπότε και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ώστε το σύστημα να βρεθεί σε κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Συνεπώς, η V<sub>ext</sub> είναι η μόνη μεταβλητή στην εξίσωση Schrodinger από την οποία εξαρτώνται έμμεσα οι δυο άλλοι όροι.

Οι Hohenberg και Kohn για να αποδείξουν το πρώτο θεώρημα έθεσαν το αντίστροφο ερώτημα: Είναι δυνατόν το δυναμικό V<sub>ext</sub> να καθοριστεί βάση μόνο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας; Μπορούμε να βρούμε που βρίσκονται στο χώρο οι πυρήνες ή σε τι άτομα αναφέρονται γνωρίζοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα; Η απάντηση στα προηγούμενα ερωτήματα είναι θετική. Υπάρχει ευθεία αντιστοιχία μεταξύ ρ(r) και V<sub>ext</sub>. Στην πραγματικότητα η αντιστοιχία αυτή είναι ακριβής μέσα στο όριο μιας σταθεράς, η οποία όμως δεν αλλάζει τίποτα, καθώς η εξίσωση Schrodinger με βάση την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή με ή χωρίς την σταθερά, δίνει ακριβώς τις ίδιες ιδιοκαταστάσεις και ιδιοενέργειες που στη πρώτη περίπτωση είναι απλά μεγαλύτερες κατά την τιμή της σταθεράς.

Με βάση το δεύτερο θεώρημα, χρησιμοποιώντας διάφορες κατάλληλα επιλεγμένες συναρτήσεις που περιγράφουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκουμε την κατάλληλη συνάρτηση που ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας. Έτσι ορίζουμε την ενέργεια της βασικής κατάστασης του συστήματος (όπως προέκυψε από την τιμή του συναρτησιακού που ελαχιστοποιήθηκε), την ηλεκτρονιακή της πυκνότητα ρ(r), την ακριβή και μοναδική διάταξη των πυρήνων και συνεπώς και το V<sub>ext</sub>. Υπολογίζοντας τις διάφορες παραγώγους της ενέργειας ως προς το χώρο μπορούμε να βρούμε και όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες αυτής της κατάστασης. Η γνώση της συνάρτησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι το ίδιο καλή με τη γνώση της κυματοσυνάρτησης που περιγράφει τη δεδομένη κατάσταση του συστήματος και παρέχει όλες τις πληροφορίες για αυτό.

Τα θεωρήματα των Hohenberg και Kohn αποτελούν απόδειξη της ύπαρξης ενός συναρτησιακού της ενέργειας (και στη συνέχεια του ελάχιστου του), αλλά

δεν προσδιορίζουν τη μορφή του. Οι Hohenberg και Kohn ήξεραν ότι το συναρτησιακό θα έπρεπε να είχε τη μορφή:

$$E[p(r)] = T_e[p(r)] + E_{ext}[p(r)] + V_{ee}[p(r)]$$
(2.31)

Μάλιστα συγκέντρωσαν τους δευτερεύοντες όρους (αυτούς που εξαρτώνται έμμεσα από το E<sub>ext</sub>) στο ομώνυμο συναρτησιακό F<sub>HK</sub>:

$$F_{HK} = T_e + V_{ee} = T_e + E_{Hartree} + E_{xc}$$
(2.32)

όπου E<sub>Hartree</sub> είναι η ενέργεια λόγω του γνωστού δυναμικού Hartree και E<sub>xc</sub> είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation energy). Επομένως η εξίσωση (2.31) μπορεί να γραφεί και ως:

$$E[p(r)] = F_{HK}[p(r)] + E_{ext}[p(r)] = F_{HK}[p(r)] + \int p(r)V_{ext}(r)dr$$
(2.33)

Κατόπιν ακολουθεί η εύρεση της δοκιμαστικής συνάρτησης που θα ελαχιστοποιεί το προηγούμενο συναρτησιακό. Για να βρεθεί η ακριβής μορφή αυτού του συναρτησιακού πρέπει αρχικά να βρεθεί η μορφή του συναρτησιακού F<sub>HK</sub>, το οποίο έχει καθολική ισχύ, δηλαδή δεν εξαρτάται από το σύστημα που μελετάμε (για την ακρίβεια τον αριθμό των ηλεκτρονίων του). Το πρόβλημα εστιάζεται στον όρο της κινητικής ενέργειας T<sub>e</sub> και στον όρο που περιγράφει την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E<sub>xc</sub>. Για τον προσδιορισμό του τελευταίου όρου πρέπει να γίνουν κάποιες αναγκαίες προσεγγίσεις.

#### 2.4.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ Thomas-Fermi και Thomas-Fermi-Dirac

Οι Thomas-Fermi-Dirac προσπάθησαν να βρούν την ακριβής μορφή του συναρτησιακού χρησιμοποιώντας το μοντέλο του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων (homogenous uniform electron gas). Με τον όρο αυτό, περιγράφεται ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο και απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό ηλεκτρονίων τα όποια κινούνται μέσα σε ένα χώρο που υπάρχει μια συνεχής και ομοιόμορφη κατανομή θετικού φορτίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου είναι ρ≠0. Με βάση το μοντέλο αυτό, το συναρτησιακό της ενέργειας προτάθηκε να αποτελείται από τους εξής όρους: την κινητική ενέργεια, την έλξη μεταξύ πυρήνα και

ηλεκτρονίων και την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων καθότι στα πλαίσια της προσέγγισης Bohn-Oppenheimer θεωρούμε την άπωση μεταξύ των πυρήνων σταθερή.

$$\mathsf{E}[\rho] = \mathsf{T}[\rho] + \mathsf{E}_{\mathsf{ne}}[\rho] + \mathsf{E}_{\mathsf{ee}}[\rho] \tag{2.34}$$

Επιπλέον ο όρος Ε<sub>ee</sub>[ρ] χωρίστηκε στο κομμάτι Coulomb J[ρ] και στο κομμάτι ανταλλαγής Κ[ρ] δηλαδή:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho]$$
 (2.35)

όπου οι Ene[ρ] και J[ρ] μπορούν να υπολογιστούν από τους κλασικούς όρους

$$E_{ne}[\rho] = \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(\vec{r})}{\left|\vec{R_{a}} - \vec{r}\right|} d\vec{r}$$
(2.36)

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'}$$
(2.37)

Η κινητική ενέργεια υπολογίζεται από τους Thomas-Fermi <sup>101 102</sup> λαμβάνοντας υπόψη το μοντέλο του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων  $T^{TFD}[p_{\sigma}] = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int p_{\sigma}^{\frac{5}{2}}(\vec{r}) d\vec{r}$ (2.38)

ενώ ο όρος για την ανταλλαγή K[ρ] υπολογίστηκε αργότερα από τον Bloch 103

$$K[p] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int p^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.39)

Τελικά, προκύπτει η προσέγγιση Thomas–Fermi-Dirac καθώς ο όρος για την ανταλλαγή K[ρ] αποδόθηκε στον Dirac<sup>104</sup>.

$$\mathsf{E}[\rho] = \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(\vec{r})}{\left|\vec{R_{a}} - \vec{r}\right|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d\vec{r} d\vec{r'} + \frac{3}{10} (6\pi^{2})^{\frac{2}{3}} \int p_{\sigma}^{\frac{5}{2}}(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int p^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Από τι προσεγγίσεις Thomas-Fermi και Thomas-Fermi-Dirac παίρνουμε αποτελέσματα για την ενέργεια τα οποία διαφέρουν από τα πραγματικά οπότε δεν αποτελούν λύση στην εύρεση των συναρτησιακών της ενέργειας.

#### 2.4.2 ΘΕΩΡΙΑ Kohn - Sham

Οι Kohn και Sham <sup>105</sup> εισήγαγαν τροχιακά στο πρόβλημα έτσι ώστε η κινητική ενέργεια να μπορεί να υπολογιστεί με καλή ακρίβεια (κινητική ενέργεια μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, Ts), αφήνοντας ένα δεύτερο όρο κινητικής ενέργειας (Tc), ο χειρισμός του οποίου γίνεται ξεχωριστά. Οι Kohn και Sham (K-S) το 1965 βρήκαν την παρακάτω βελτιωμένη έκφραση για το συναρτησιακό της ενέργειας E[ρ]:

$$E[p] = T[p(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{p(r)p(r')}{|r-r'|} dV dV' + E_{xc}[p(r)] + \int p(r)V_{ext}[p(r)] dV$$
(2.40)

Ο δεύτερος όρος είναι ανάλογος του δυναμικού Hartree στη θεωρία HF. Όσο για το συναρτησιακό της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων το οποίο δύσκολα μπορεί να εκφραστεί, απέδειξαν ότι γράφοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα συναρτήσει ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων ψ<sub>i</sub>, δηλαδή:

$$p = \sum_{i=1}^{N} \left| \psi_i \right|^2$$
 (2.41)

ο όρος αυτός μπορεί να γραφεί σαν έμμεσο συναρτησιακό του ρ με τη μορφή

$$T[p(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i(1) | \nabla^2_{1} \psi_i(1) \right\rangle$$
(2.42)

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Τα ψ<sub>i</sub> είναι τα τροχιακά K-S τα οποία αποτελούν λύσεις των ομώνυμων μονοηλεκτρονιακών (Schrodinger μορφής) εξισώσεων, στις οποίες καταλήγει η διαδικασία ελαχιστοποίησης του συναρτησιακού της ολικής ενέργειας.

$$F^{K-S}(1)\psi_i(1) = E_i(1)\psi_i(1)$$
 Εξισώσεις Kohn-Sham όπου (2.43)

$$F^{K-S}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_1 + V_{eff}(1)$$
(2.44)

είναι ο τελεστής Kohn-Sham με

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{2} \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dV' + V_{xc} (1)$$
(2.45)

V<sub>xc</sub>(1) είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης δηλαδή το δυναμικό λόγω της ενέργειας ανταλλαγής- συσχέτισης που προκύπτει από την παραγώγιση της *E*<sub>xc</sub> ως προς την πυκνότητα *ρ* 

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[p]}{\partial p}$$
(2.46)

Οι συμβολισμοί ψ<sub>i</sub>(1) και ρ(1) δείχνουν ότι τα ψ<sub>i</sub> και ρ θεωρούνται συναρτήσεις του ηλεκτρονίου 1.

Η σημαντική ιδιότητα της ορθοκανονικότητας βοηθά στο να αναχθεί το δύσκολο πρόβλημα του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται στο ενεργό δυναμικό που εμπεριέχεται στο τελεστή F<sup>K-S</sup>. Παρόλα αυτά η εξίσωση (2.41) του ρ έχει αυξήσει την πολυπλοκότητα του προβλήματος, καθώς η ελαχιστοποίηση απαιτεί Ν·Μ βαθμούς ελευθερίας. Μ είναι ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για να αναπαραχθούν τα τροχιακά ψ<sup>KS</sup>. Οι τρεις θεωρίες: Hartree, Hartree–Fock και Kohn–Sham περιέχουν μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις για την περιγραφή πολυηλεκτρονιακών συστημάτων. Οι εξισώσεις KS έχουν την μορφή των εξισώσεων Hartree, με την διαφορά ότι περιέχουν ένα πιο γενικό δυναμικό V<sub>eff</sub> (r). Το υπολογιστικό κόστος για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham είναι συγκρίσιμο με αυτό των εξισώσεων Hartree, ενώ είναι λιγότερο από αυτό των εξισώσεων Hartree-Fock. Η σπουδαιότερη διαφορά μεταξύ της Hartree-Fock και της θεωρίας Kohn-Sham είναι ότι η KS είναι ακριβής θεωρία που περιλαμβάνει πλήρως τα φαινόμενα ανταλλαγής-συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Η Hartree-Fock είναι προσεγγιστική περιγραφή και απουσιάζει η περιγραφή φαινομένων συσχέτισης, η ενσωμάτωση των οποίων απαιτούν προχωρημένες τεχνικές όπως αυτές που περιγράφουμε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου. Οι εξισώσεις KS βελτιώνονται με κάθε διαδοχική προσέγγιση για το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης Ε<sub>xc</sub>[ρ] και μπορούν να υπολογίσουν ακριβείς τιμές ρ και E, αν το  $E_{xc}[\rho]$  ήταν ακριβές.

Μια από τις γνωστότερες προσεγγίσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί και που έχει προταθεί από τους Kohn-Sham για την βελτίωση του συναρτησιακού *E*<sub>xc</sub>[ρ] είναι η *Προσέγγιση Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας* (Local Density
Approximation, LDA). Η LDA συνίσταται στο να εκφράζεται το συναρτησιακό ανταλλαγής - συσχέτισης με την παρακάτω μορφή:

$$E_{xc}^{LDA}[p] = \int p(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([p_0], r) \Big|_{p_0 = p(r)} dV \qquad (2.47)$$

όπου το  $\mathbf{\epsilon}_{xc}(\rho)^{106 \ 107 \ 108 \ 109}$  είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο για ομογενές αέριο ηλεκτρονίων με πυκνότητα ρ. Η LDA βασίζεται στην προσέγγιση ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων που είχε χρησιμοποιηθεί και για τις προσεγγίσεις Thomas–Fermi και Thomas-Fermi-Dirac για τον προσδιορισμό της κινητικής ενέργειας και της ενέργειας ανταλλαγής. Εδώ χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης καθώς η κινητική ενέργεια προκύπτει από τις εξισώσεις Kohn-Sham. Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας LDA της ενέργειας  $\mathbf{E}_{xc}$ , ορίζεται ως το γινόμενο της ενέργειας ανά σωματίδιο, με την πιθανότητα ρ( $\mathbf{r}$ ) εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε αυτή τη θέση του χώρου. Το μέγεθος  $\mathbf{ε}_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  μπορεί να διαχωριστεί σε συνεισφορές λόγω ανταλλαγής και συσχέτισης:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$$
(2.48)

όπου ε<sub>x</sub> : ο όρος ανταλλαγής ο οποίος αναπαριστά την ενέργεια ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου σε ένα ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο μίας δεδομένης πυκνότητας. Η LDA προορίζεται για (closed shell) συστήματα που δεν εξαρτώνται από την κατεύθυνση του spin. Τα προσεγγιστικά συναρτησιοειδή χρησιμοποιούνται επίσης και σε μη περιορισμένη μορφή (unrestricted version), όπου οι δύο spin πυκνότητες  $ρ_{\alpha}(\vec{r})$  και  $ρ_{\beta}(\vec{r})$  και όχι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $ρ(\vec{r})$ , χρησιμοποιούνται ως κεντρικό μέγεθος. Η επέκταση της LDA στις μη περιορισμένες περιπτώσεις ονομάζεται *προσέγγιση τοπικής πυκνότητας spin* (Local Spin Density Approximation, LSDA). Τυπικά, οι δύο προσεγγίσεις διαφέρουν μόνο στο ότι η σχέση της LDA, μετασχηματίζεται στην LSDA ως εξής

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}\left[p_{a}(r), p_{\beta}(r)\right] = \int \mathcal{E}_{xc}\left[p_{\alpha}(r), p_{\beta}(r)\right] p(r) \Big|_{p_{0}=p(r)} dV$$
(2.49)

Οι μέθοδοι LDA-LSDA, ενώ χρησιμοποιήθηκαν κυρίως από φυσικούς στερεάς κατάστασης, απεδείχθησαν ανεπαρκείς για εφαρμογές στη χημεία. Για να βελτιωθεί η LSDA πρέπει να ληφθεί υπόψη ένα μη ομογενές αέριο ηλεκτρονίων. Για να συμβεί αυτό πρέπει η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης να εξαρτάται εκτός από την πυκνότητα και από την παράγωγο της πυκνότητας. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (Generalized Gradient Approximation, GGA)<sup>110</sup>, και μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$E_{xc}^{GGA}[p_a, p_\beta] = \int f(p_a, p_\beta, \nabla \rho_a, \nabla \rho_\beta) d\vec{r}$$
(2.50)

Η GGA προσθέτει στο συναρτησιακό ε<sub>xc</sub>(ρ) εκφράσεις της παραγώγου του ρ ως προς το χώρο ώστε να παίρνουμε όσο το δυνατό καλύτερες τιμές καθώς μεταβάλλεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Στην πράξη, το Ε διασπάται στους όρους ανταλλαγής και συσχέτισης, και οι επιμέρους προσεγγίσεις αναζητούνται ξεχωριστά. Κάποια από τα γνωστά συναρτησιακά ανταλλαγής είναι τα Β ή B88<sup>111</sup>, το PW91,<sup>112</sup> (αναπτύχθηκαν από τον Becke) και τα συναρτησιακά LG<sup>113</sup> και PBE<sup>114 115</sup>. Τα GGA συναρτησιακά συσχέτισης έχουν ακόμη πιο περίπλοκες μορφές από τα αντίστοιχα ανταλλαγής. Τα πιο δημοφιλή σε αυτήν την κατηγορία είναι το συναρτησιακό του Perdew, το οποίο συμβολίζεται ως Ρ ή Ρ86<sup>116 117</sup>. Αυτό το συναρτησιακό χρησιμοποιεί μία εμπειρική παράμετρο, η οποία προσαρμόστηκε στην ενέργεια συσχέτισης του ατόμου Ne. Μερικά χρόνια αργότερα, οι Perdew και Wang βελτίωσαν το συναρτησιακό συσχέτισης και έτσι προέκυψε το PW91<sup>118</sup> χωρίς παραμέτρους <sup>119</sup>. Στη σύγχρονη εποχή, το πιο δημοφιλές συναρτησιακό συσχέτισης είναι το LYP<sup>120</sup>, που αναπτύχθηκε από τους Lee, Yang και Parr. Εν αντιθέσει με τα προαναφερθέντα συναρτησιακό, το LYP δεν βασίζεται στο ομοιογενές ηλεκτρονιακό αέριο, αλλά εξάγεται από μία έκφραση για την ενέργεια συσχετισμού του ατόμου Ηε που βασίστηκε σε μία ακριβή κυματοσυνάρτηση που είχε συμπεριλάβει τα φαινόμενα συσχέτισης και είχε προταθεί από τους Colle και Salvetti<sup>121</sup> το 1975. Θεωρητικά, κάθε συναρτησιακό ανταλλαγής μπορεί να συνδυαστεί με οποιοδήποτε συναρτησιακό συσχέτισης, αλλά στην πραγματικότητα μόνο μερικοί συνδυασμοί χρησιμοποιούνται (υβριδικά τροχιακά). Το συναρτησιακό ανταλλαγής είναι σχεδόν αποκλειστικά αυτό του Becke, το οποίο συνδυάζεται είτε με το συναρτησιακό συσχέτισης του Perdew, είτε με το αντίστοιχο των Lee, Yang και Parr, δίνοντας τα συναρτησιακά ανταλλαγής-συσχέτισης BP86 και BLYP, αντίστοιχα. Μερικές φορές, η συσχέτιση περιγράφεται με το συναρτησιακό των Perdew και Wang, οπότε προκύπτει το BPW91. Όλα αυτά τα συναρτησιακά ανταλλαγής-συσχέτισης δίνουν αποτελέσματα παρόμοιας ποιότητας όπως έχει προκύψει από διάφορες μελέτες.

### 2.4.3 DFT-D

Αν και η DFT περιλαμβάνει τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό προσεγγιστικά, αποτυγχάνει να περιγράψει την ενέργεια διασποράς μέσω του Kohn-Sham φορμαλισμού. Αυτό συμβαίνει διότι οι μη τοπικές, μεγάλης κλίμακας ηλεκτρονιακοί συσχετισμοί εμφανίζουν μηδενική επικάλυψη (overlap) για τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες δυο διαφορετικών μορίων. Πολλές εναλλακτικές DFT μέθοδοι έχουν προταθεί για την λύση αυτού του ζητήματος, αλλά οι περισσότερες καταλήγουν να είναι τόσο πολύπλοκες όσο η MP2<sup>122</sup>. Μια εμπειρική και υψηλής ακρίβειας μέθοδος που προτάθηκε από τον Grimme είναι η DFT-D (D:dispersion) η οποία προσθέτει στην DFT ενέργεια, μια διόρθωση για την ενέργεια διασποράς. Η διόρθωση αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{c_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp} \left( R_{ij} \right)$$
(2.51)

Ως C<sub>6</sub> ορίζουμε τον συντελεστή διασποράς για το ζεύγος ηλεκτρονίων ij, ως s<sub>6</sub> τον γενικό παράγοντα διαβάθμισης και R<sup>ij</sup><sub>6</sub> είναι η διηλεκτρονιακή απόσταση. Πρέπει να τονιστεί ότι η E<sub>disp</sub> είναι μια ποσότητα ανεξάρτητη των μεθόδων με καμία φυσική σημασία. Η εισαγωγή της συνάρτησης απόσβεσης f<sub>dmp</sub> γίνεται για να έχει η Edisp την σωστή συμπεριφορά για μικρές αποστάσεις R και είναι της μορφής

$$f_{dmp} = \frac{1}{1 + e^{-a(R/R_0 - 1)}}$$
(2.52)

όπου Ro είναι το άθροισμα των ατομικών ακτίνων van der Waals. O Grimme έχει δημοσιεύσει δύο εργασίες πάνω στην DFT-D, η οποίες παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές.

-- 53 --

Η πρώτη<sup>123</sup> υπολόγιζε τον συντελεστή διασποράς μέσω της εξίσωσης:

$$C_6^{ij} = 2 \frac{C_6^i C_6^j}{C_6^i + C_6^j}$$
(2.53)

όπου C6 οι ατομικοί συντελεστές, οι οποίοι για την συγκεκριμένη έκδοση ήταν μονάχα για έξι άτομα (H,C,N,O,F και Ne).Επίσης, ο γενικός παράγοντας s<sub>6</sub> είχε βελτιστοποιηθεί στην τιμή 0.6. Η δεύτερη έκδοση της DFT-D<sup>124</sup>, η οποία αναφέρεται ως DFT-D2, υπολογίζει διαφορετικά τον συντελεστή διασποράς

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \tag{2.54}$$

ενώ οι ατομικοί συντελεστές υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης:

$$C_6^a = 0.005 N I_p^a a^a \tag{2.55}$$

Η α<sup>α</sup> αντιστοιχεί στην ατομική στατική διπολική πολωσιμότητα, τα Ιρ είναι τα ατομικά ιοντικά δυναμικά ενώ ο αριθμός Ν αντιστοιχεί στον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων της κάθε σειράς του περιοδικού πίνακα (2,10,18,36 και 54 για τις σειρές 1-5). Ο Grimme παρουσίασε πρόσφατα μια ακόμη καλύτερη μέθοδο για την διόρθωση της ενέργειας διασποράς, που αναφέρεται ως DFT-D3 <sup>125</sup>. Η DFT-D3 ενσωματώνει ένα επιπλέον όρο, τον *R*<sup>*ij*</sup><sub>8</sub> προσαρμόζοντας αντίστοιχα το συντελεστή διασποράς και την συνάρτηση απόσβεσης. Στην περίπτωση της DFT-D3 η διόρθωση για την ενέργεια διασποράς δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$E_{disp}^{D3} = -\sum_{n=6,8} s_n \sum_{i,j>i}^{N} \frac{c_n^{ij}}{(R_{ij})^n + (f_{damp})^n}$$
(2.56)

ενώ η μορφή της συνάρτησης απόσβεσης είναι της μορφής:

$$f_{damp} = a_1 \sqrt{\frac{c_8^{ij}}{c_6^{ij}} + a_2}$$
(2.57)

# 2.5 Συναρτήσεις βάσης Slater και Gaussian (Slater and Gaussian Type Orbitals)

Η ακρίβεια των υπολογιστικά λαμβανόμενων μοριακών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων δεν εξαρτάται μόνο από το επιλεγμένο κυματοσυναρτησιακό μοντέλο ή συναρτησιακό ηλεκτρονιακής πυκνότητας αλλά και από τους όρους που περιγράφουν τα ατομικά τροχιακά από τα οποία αποτελούνται τα μοριακά τροχιακά. Οι όροι αυτοί είναι ένα σετ μαθηματικών εξισώσεων (εξισώσεων βάσης) των οποίων οι γραμμικοί συνδυασμοί δίνουν μοριακά τροχιακά. Τα μοριακά αυτά τροχιακά χρησιμοποιούνται στην συνέχεια για την παρασκευή των οριζουσών Slater ή για την χρήση στην θεωρία Kohn-Sham. Όσο πιο μικρή βάση (λιγότερες συναρτήσεις) χρησιμοποιείται τόσο χειρότερη θα είναι η αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών. Από μαθηματικής άποψης πολλά είδη συναρτήσεων μπορούν να αποτελέσουν συναρτήσεις βάσης. Στην πράξη μόνο δύο είδη χρησιμοποιούνται, οι συναρτήσεις τύπου Slater (Slater type orbital, STO) και οι συναρτήσεις τύπου Gaussian (Gaussian type orbital, GTO). Από φυσική άποψη οι συναρτήσεις τύπου Slater (Slater type orbital, STO) είναι καλύτερες καθώς είναι σχετικά απλές εκθετικές συναρτήσεις και παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων.<sup>126</sup> Περιγράφουν έτσι ακριβώς τις ιδιοσυναρτήσεις του υδρογόνου, τόσο στο χώρο γύρω από το πυρήνα όσο και μακριά από αυτόν. Η κανονικοποιημένη τους μορφή είναι :

$$s_{nlm}(r,\theta,\varphi,\zeta) = N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(2.58)

όπου Ν<sub>nζ</sub> η σταθερά κοινωνικοποίησης και Υ<sub>Im</sub>(θ, φ) οι σφαιρικές αρμονικές. Δυστυχώς στην πράξη χρησιμοποιούνται μόνο για τα διατομικά και γενικότερα για τα γραμμικά μόρια καθώς ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων των πολυκεντρικών συναρτήσεων των μορίων είναι πολύ δύσκολος με άμεσο αποτέλεσμα ο υπολογιστικός χρόνος να αυξάνεται υπερβολικά. Για την επιτάχυνση των υπολογισμών το 1950 ο Boys <sup>127</sup> χρησιμοποίησε τις συναρτήσεις τύπου Gaussian (Gaussian type orbital, GTO) αντί των STO. Τα GTO πλεονεκτούν έναντι των STO καθώς οι πολυκεντρικές τους συναρτήσεις είναι εύκολα ολοκληρώσιμες. Η κοινωνικοποιημένη τους μορφή σε σφαιρικές αρμονικές είναι :

$$g_{nlm}(r,\theta,\varphi,\zeta) = N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(2.59)

Η μοναδική διαφορά τους από τα STO είναι στο εκθετικό μέρος το οποίο στα STO το e είναι υψωμένο στην δύναμη (-ζr) ενώ στα GTO στη δύναμη (-ζr<sup>2</sup>) με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα διαφορετικό δυναμικό μέσα στο οποίο κινείται το ηλεκτρόνιο. Το βασικότερο μειονέκτημα τους είναι ότι δεν περιγράφουν σωστά ένα ατομικό τροχιακό ούτε στο χώρο κοντά στο πυρήνα ούτε και μακριά από αυτόν σε αντιδιαστολή με τα STO. Η λύση στο πρόβλημα αυτό έγκειται στην χρήση πολλαπλών εξισώσεων Gaussian για την προσέγγιση μιας εξίσωσης Slater. Τα σύνολα αυτά βάσης ονομάζονται STO με GTO και συμβολίζονται STO-NG όπου N ο αριθμός των GTO που χρησιμοποιείται στη περιγραφή κάθε STO. Η εξίσωση STO-3G που βασίζεται σε τρεις εξισώσεις Gaussian είναι η πιο μικρή εξίσωση βάσης που χρησιμοποιείται σε ab initio υπολογισμούς. Ο Reeves <sup>128</sup> το 1963 έδειξε ότι ο χρόνος υπολογισμού μειώνεται σημαντικά, χωρίς απώλειες στην ακρίβεια, όταν ως συναρτήσεις βάσης χρησιμοποιούνται γραμμικοί συνδυασμοί GTO. Οι συναρτήσεις αυτές είναι γνωστές ως συμβαλλόμενες συναρτήσεις Gaussian ή αλλιώς συμβαλλόμενα τροχιακά τύπου Gaussian και έχουν την μορφή:

$$\chi_{\mu}^{CGF} = \sum_{p}^{L} d_{p\mu} g_{p} \tag{2.60}$$

Οι d<sub>pµ</sub> είναι σταθεροί συντελεστές συµπύκνωσης και L το πλήθος των πρωταρχικών συναρτήσεων g<sub>p</sub>. Τα g<sub>p</sub> καλούνται πρωταρχικά GTO και έχουν την μορφή της παραπάνω εξίσωσης (2.60). Είναι εστιασµένα στο κέντρο του ίδιου ατόμου και έχουν τα ίδια i,j και k αλλά με διαφορετικούς τροχιακούς εκθέτες ζ. Συνδυάζοντας την εξίσωση (2.59) και (2.60) Λαμβάνεται η περιγραφή των MO ψ<sub>i</sub>.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu i} \left( \sum_{P}^{L} d_{p\mu} g_p \right)$$
(2.61)

η οποία είναι ένας γραμμικός συνδυασμός. Έτσι οι συναρτήσεις βάσεις αυτές καθ' αυτές, ονομάζονται πρωταρχικές και οι συνδυασμοί τους συμπυκνωμένες. Ένα μοριακό τροχιακό μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων (2.58) αλλά και συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης όπου κάθε μια συνάρτηση είναι γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων (2.61).

# 2.5.1 Είδη Συναρτήσεων Βάσης

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης αποτελούνται από μία μόνο συνάρτηση βάσης για κάθε ένα ατομικό τροχιακό. Οι συναρτήσεις του συνόλου ελάχιστης βάσης μπορεί να είναι είτε STO είτε GTO. Όταν είναι STO κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO ενώ στην περίπτωση που είναι GTO, για να υπάρξει αντίστοιχης ακρίβειας περιγραφή απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης (STO-NG). Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται απλού ζήτα λόγω του ότι υπάρχει μόνο ένας εκθέτης ζ που θα βελτιστοποιηθεί.<sup>129</sup> Από τους πρώτους που ανέπτυξαν τα σύνολα ελάχιστης βάσης STO-NG ήταν ο People και οι συνεργάτες του. Οι εκθέτες των πρωταρχικών συναρτήσεων GTO αλλά και οι συντελεστές σε κάθε συμπύκνωση προσδιορίστηκαν με προσομοίωση ελαχίστων τετραγώνων της κάθε συμπύκνωσης με ένα STO του ίδιου τύπου με ζ=1.0<sup>130</sup>. Ένα σύνολο βάσης διπλού ζήτα δημιουργείται αντικαθιστώντας κάθε STO με δυο STO τα οποία διαφέρουν στους εκθέτες τους ζ (δύο ζήτα που θα βελτιστοποιηθούν). Ανάλογα ορίζονται και σύνολα βάσης τριπλού και τετραπλού ζήτα, ΤΖ και QZ αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι το εκάστοτε STO είτε είναι DZ είτε TZ μπορεί να αντικατασταθεί με συμβαλλόμενες συναρτήσεις GTO. Όπως είναι γνωστό τα ηλεκτρόνια σθένους του κάθε ατόμου παίζουν σημαντικό ρόλο στην δημιουργία χημικών δεσμών επομένως τα τροχιακά σθένους θα πρέπει να περιγράφονται όσο το δυνατόν ακριβέστερα. Για το λόγο αυτόν ορίστηκαν ειδικά για τα ατομικά τροχιακά σθένους, τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας (split valence, SV). Στα σύνολα βάσης SV γίνεται διαχωρισμός των τροχιακών σθένους σε εξωτερικά και εσωτερικά. Ανάλογα με τον αριθμό STO ή CGTO που περιγράφει τα ατομικά τροχιακά σθένους το SV ονομάζεται διπλής διαχωρισμένης στιβάδας σθένους σύνολο βάσης (VDZ), τριπλής διαχωρισμένης στιβάδας σθένους σύνολο βάσης (VTZ) Κ.Ο. Στο σύνολο VDZ γίνεται τριπλός διαχωρισμός μόνο των εξωτερικών ατομικών τροχιακών ενώ στο ΤΖ γίνεται τριπλός διαχωρισμός όλων των ατομικών τροχιακών (εσωτερικών και εξωτερικών).

Σε ένα μόριο τα τροχιακά του κάθε ατόμου είναι παραμορφωμένα και δεν είναι επικεντρωμένα στα άτομο του μορίου. Οι συναρτήσεις διαχωρισμένης στιβάδας επιτρέπουν στα τροχιακά να αλλάζουν μόνο μέγεθος αλλά όχι και σχήμα. Οι συναρτήσεις πόλωσης (polarized functions) ξεπερνούν τον περιορισμό αυτό προσθέτοντας τροχιακά των οποίων ο δεύτερος κβαντικός αριθμός  $\ell$ , είναι μεγαλύτερος από τον  $\ell$ , των τροχιακών της στοιβάδας σθένους της βασικής κατάστασης του ατόμου. Για παράδειγμα στο υδρογόνο προσθέτουμε p (ή και d) τροχιακά, στα στοιχεία της πρώτης σειράς προσθέτουμε d (ή και f) τροχιακά, και f στα μεταβατικά στοιχεία. Τα σύνολα βάσης που προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως DZP, DZPD, TZP, TZPD κλπ., όπου το P και το D δηλώνουν την προσθήκη συναρτήσεων πόλωσης τύπου p και d αντίστοιχα, στα σύνολα βάσης του Pople.

Τέλος εκτός από τις συναρτήσεις πόλωσης μπορούμε να εισάγουμε και συναρτήσεις διάχυσης. Οι συναρτήσεις αυτές εισάγονται σε περιπτώσεις ενώσεων με μονήρη ηλεκτρόνια, ανιόντα, συστήματα σε διεγερμένες καταστάσεις και γενικότερα σε συστήματα που έχουν σημαντική ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε μεγάλες αποστάσεις από το πυρήνα. Οι συναρτήσεις αυτές εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις από το πυρήνα επιτρέποντας στα τροχιακά να καταλάβουν μεγαλύτερο χώρο.

# 2.5.2 Διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσης (BSSE)

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο η επιλογή των κατάλληλων συνόλων συναρτήσεων βάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν εξετάζουμε θεωρητικά μοριακά συστήματα. Το γεγονός ότι οι βάσεις συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται πρακτικά δεν είναι ολοκληρωμένες, αποτελεί πρόβλημα για την επίτευξη μιας ισορροπημένης περιγραφής τόσο του μοριακού συστήματος όσο και των ξεχωριστών τμημάτων που το συνθέτουν. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο μορίων, που αποτελούν το σύστημα μελέτη μας δίνεται από τον τύπο:

 $\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B \tag{2.62}$ 

όπου E<sub>A</sub>, E<sub>B</sub> είναι οι αντίστοιχες ενέργειες των μορίων και E<sub>AB</sub> η ενέργεια του διμερούς που σχηματίζουν. Η απλούστερη προσέγγιση για τον υπολογισμό θα ήταν να υπολογίζαμε χωριστά τις ενέργειες E<sub>A</sub> και E<sub>B</sub>, την καθεμία με το δικό της σετ συναρτήσεων βάσης και την E<sub>AB</sub> με το συνδυασμό και των δύο βάσεων. Το πρόβλημα που προκύπτει όμως έτσι είναι ότι τα δυο απομονωμένα μοριακά συστήματα περιγράφονται από τη δικιά τους βάση

-- 58 --

συναρτήσεων, όταν όμως αυτά αλληλεπιδρούν, τότε η κυματοσυνάρτηση του καθενός θα χρησιμοποιήσει τα τροχιακά του άλλου μοριακού συστήματος για να επεκταθεί. Αυτό οδηγεί σε μια τεχνητή μείωση της συνολικής ενέργειας των αλληλεπιδρώντων μοριακών συστημάτων σε σχέση με τα απομονωμένα μοριακά συστήματα και έτσι σε υπερεκτίμηση της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Αυτή η υπερεκτίμηση της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο μορίων είναι γνωστή ως *basis set superposition error* (BSSE). Μια προσεγγιστική αλλά πολύ δημοφιλής μέθοδος διόρθωσης του BSSE είναι η μέθοδος *counterpoise correction*, που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi <sup>131</sup>. Σύμφωνα με αυτήν, οι ενέργειες του κάθε μοριακού συστήματος υπολογίζονται από το σύμπλοκο των δυο μοριακών συστήματος σε σχέση με το δεύτερο. Με αυτό το τρόπο, η ενέργεια του κάθε μοριακού συστήματος σιστήματος θα ελαττωθεί, καθώς η επέκταση της βάσης συναρτήσεων γίνεται πιο πλήρης.

### 2.5.3 Extrapolation schemes

Ένα κύριο πρόβλημα που παρουσιάζουν οι κυματοσυναρτησιακές μέθοδοι που λαμβάνουν υπόψη τους τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό είναι η αργή σύγκλιση σε ένα αποτελεσματικό ολοκληρωμένο σετ βάσεων (complete basis set-CBS). Προσεγγιστικώς, το σφάλμα αυτό μειώνεται, όταν ο αριθμός των ατομικών τροχιακών στο σετ βάσεων αυξάνεται. Από την στιγμή που οι υπολογιστικοί χρόνοι αυξάνονται, είναι προφανές ότι η απαιτούμενη υπολογιστική ισχύς αυξάνεται πολύ γρηγορότερα απ' ότι το κέρδος σε ακρίβεια. Δεν μας προκαλεί λοιπόν έκπληξη το γεγονός ότι η ακρίβεια των ηλεκτρονιακά συσχετιζόμενων νωδόθ3μ συχνά περιορίζεται από υπολογιστικούς, τεχνικούς περιορισμούς. Προκειμένου να λυθεί το πρόβλημα της αργής σύγκλισης των ηλεκτρονιακά συσχετιζόμενων φαινομένων, απαιτείται η επακριβής γνώση της λειτουργικής δομής και συμπεριφοράς των σετ βάσεων. Γνωρίζοντας την λειτουργία και την δομή των σετ βάσεων μπορούμε να συνάγουμε το όριο του CBS συμπερασματικά (extrapolation) Correlation-consistent basis set.

Τα συνεπή με τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό σετ βάσεων (correlation consistent basis set) του Dunning και των συνεργατών του, 132 αναπαριστούν ιδιαιτέρως δημοφιλή ιεραρχημένα σετ βάσεων, με την έννοια ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ανάπτυγμα ώστε συμπερασματικά να λάβουμε αποτελέσματα στο CBS. Αν στους υπολογισμούς μας θέλουμε να έχουμε тα τροχιακά σθένους, τότε συσχετιζόμενα μόνο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα correlation- consistence Χ-πλής ζήτα σετ βάσεων που λαμβάνουν υπόψη τους την πολωσιμότητα των ατόμων. Αυτές συμβολίζονται ως ccpVXZ, όπου X=D, T, Q, 5 ή 6 (διπλής, τριπλής, τετραπλής, πενταπλής ή εξαπλής ζήτα βάση). Τα σετ βάσεων στα οποία οι βάσεις των τροχιακών σθένους αναπαριστώνται με δύο, τρεις, τέσσερις κοκ βάσεις ονομάζονται αντίστοιχα διπλής, τριπλής, τετραπλής κοκ ζήτα βάσης. Ο αριθμός Χ στο όνομα του σετ βάσεως αποτελεί τον πρωτεύον (cardinal) αριθμό (X=2-6).<sup>133</sup> Η ιεραρχία των correlation consistent σετ βάσεων επέτρεψε την εξαγωγή συμπερασματικών αποτελεσμάτων (extrapolation) για την ενέργεια συσχέτισης στο όριο του ολοκληρωμένου σετ βάσεων. Όταν ο πρωτεύον αριθμός τείνει στο άπειρο (X→∞), τότε τείνουμε στο CBS και άρα σε ακριβέστερη ενέργεια συσχέτισης. Το 1997, οι Helgaker και οι συνεργάτες του <sup>134</sup> εισήγαγαν τον γραμμικό extrapolation τύπο δύο σημείων (X και Y=X-1):

$$\mathsf{E}_{XY} = \frac{E_X X^3 - E_Y Y^3}{X^3 - Y^3} = \mathcal{C}_{XY} E_X + (1 - \mathcal{C}_{XY}) E_Y$$
(2.63)

όπου ο c<sub>XY</sub>=X<sup>3</sup>/(X<sup>3</sup>-Y<sup>3</sup>) είναι συντελεστής που εξαρτάται από τα σετ βάσεων cc-pVXZ και cc-pVYZ (ή τις αυξημένες εκδοχές τους aug-cc-pVXZ και aug-cc-pVYX), ενώ οι E<sub>X</sub> και E<sub>Y</sub> είναι οι ενέργειες συσχέτισης υπολογισμένες με το αντίστοιχο σετ βάσεων. Η εξίσωση (2.63) προκύπτει από την παρατήρηση ότι για μεγάλες τιμές του X, η σύγκλιση των σετ βάσεων για την ενέργεια συσχέτισης ακολουθούν την αναλογία  $\infty$ X<sup>-3</sup>. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια συσχέτισης που ανακτάται από ένα δεδομένο σετ βάσεων του τύπου cc-pVXZ

### $E_X = E_{\infty} + \alpha X^{-3}$

όπου η Ε∞ αντιστοιχεί σε στην ενέργεια συσχέτισης υπολογιζόμενη από ένα ολοκληρωμένο και άπειρο σετ βάσεων και ο όρος αΧ<sup>-3</sup> στην κυρίαρχη τάση του σφάλματος από ένα ελλιπές σετ βάσεων. Επομένως, επιλύοντας ένα σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους, έχοντας δηλαδή υπολογίσει τις

-- 60 --

ενέργειες  $E_X$  και  $E_Y$  μέσω αντίστοιχα των σετ βάσεων cc-pVXZ και cc-pVYZ, καταλήγουμε στον συμπερασματικό υπολογισμό της  $E_{\infty}$ .

# 2.6 Μέθοδοι μείωσης του υπολογιστικού χρόνου.

# 2.6.1 Προσέγγιση των Συσσωματωμάτων

Τα περισσότερα από τα συστήματα που θέλουμε να μελετήσουμε αποτελούνται από χιλιάδες άτομα, η πραγματοποίηση όμως υπολογισμών από πρώτες αρχές σε συστήματα με μεγάλο αριθμό ατόμων δεν είναι εφικτή. Για тην επίλυση του προβλήματος υπολογιστικά αυτού χρησιμοποιείται η προσέγγιση των συσσωματωμάτων. Κατά την προσέγγιση αυτή, γίνεται επιλογή του κατάλληλου μεγέθους μοριακών μοντέλων, τα οποία προέρχονται από προσεκτικό τεμαχισμό της μοριακής δομής που θέλουμε να μελετήσουμε. Με την διαδικασία αυτή, προκύπτουν κάποιοι ακόρεστοι δεσμοί, οι οποίοι πρέπει να κορεστούν ώστε το μοριακό μοντέλο να είναι σωστό. Αυτό συνήθως πραγματοποιείται προσθέτοντας ένα άτομο υδρογόνου. Στην περίπτωση του υλικού IRMOF-1, θα μπορούσε να γίνει διαχωρισμός της δομής στην οργανική δομική μονάδα και στη ανόργανη δομική μονάδα, ώστε να δημιουργηθούν δυο διαφορετικά μοντέλα και να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με την οργανική δομική μονάδα η οποία αποτελεί και το τμήμα του υλικού το οποίο είναι εύκολο να τροποποιηθεί και αποτελεί το κεντρικό ενδιαφέρον της μελέτης αυτής.

# 2.6.2.Η προσέγγιση RI (Resolution of Identity).

Σε έναν υπολογισμό, το μεγαλύτερο μέρος του υπολογιστικού χρόνου καταναλώνεται στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων Coulomb του τύπου:

$$J = \frac{1}{2} \int p(r_1) \frac{1}{r_{12}} p(r_2)$$
(2.64)

Τα ολοκληρώματα αυτά είναι τεσσάρων κέντρων και έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο κατά τον παράγοντα Ν<sup>4</sup>.

-- 61 --

Αν η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ προσαρμοστεί σε ένα γραμμικό συνδυασμό βοηθητικών συναρτήσεων χ και αυτός ο συνδυασμός χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων Coulomb ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος αυξάνεται κατά τον Ν<sup>3</sup> παρέχοντας έτσι κέρδος στον υπολογιστικό χρόνο μεγέθους μιας τάξης. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ(α) μπορεί να γραφτεί ως:

$$p(r) = \overline{p}(r) = \sum_{a} c_a \cdot x(a)$$
(2.65)

όπου οι βοηθητικές συναρτήσεις βάσης συμβολίζονται με χ(α). Οι σταθερές c<sub>α</sub> είναι τέτοιες ώστε η διαφορά στην ενέργεια ανάμεσα στην ακριβή λύση και στην προσαρμοσμένη να είναι η μικρότερη δυνατή. Οπότε η εξίσωση 2.64 μπορεί να γραφτεί ως :

$$J = \int \chi_a(1) \chi_\beta(1) \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} \chi_\gamma(2) \overrightarrow{dr_1} \overrightarrow{dr_2}$$
(2.66)

Βλέπουμε ότι περιλαμβάνει τρεις βοηθητικές συναρτήσεις βάσης (χ<sub>α</sub>, χ<sub>β</sub>, χ<sub>γ</sub>) και επομένως ο υπολογιστικός χρόνος μειώνεται N<sup>3</sup>. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι τόση όση της επιτρέπει το βοηθητικό σύνολο βάσης.

# 2.7 Μέθοδος Μοριακών προσομοιώσεων Grand Canonical Monte Carlo (GCMC).

Με τις μεθόδους από πρώτες αρχές μπορούμε να εξετάσουμε τη φύση και το μέγεθος της αλληλεπίδρασης μοριακών συστημάτων μεγέθους μερικών δεκάδων ατόμων π.χ. του διοξειδίου του άνθρακα με τμήμα του IR-MOF. Με τους συγκεκριμένους όμως υπολογισμούς δεν μπορούμε να μελετήσουμε μοριακά συστήματα εκατοντάδων και χιλιάδων ατόμων ούτε να υπολογίσουμε την επί τις εκατό κατά βάρος ή κατά όγκο προσρόφηση του αερίου στο υλικό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι μοριακές προσομοιώσεις. Πιο συγκεκριμένα για τη μελέτη της προσρόφησης αερίων σε υλικά χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), που αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo. Οι προσομοιώσεις GCMC <sup>135</sup> χρησιμοποιούν ένα στατιστικό σύνολο κατά το οποίο το χημικό δυναμικό μ, ο όγκος του

συστήματος V και η θερμοκρασία Τ παραμένουν σταθερά (στατιστικό σύνολο μ,V,T), ενώ η πίεση P, ο αριθμός των σωματιδίων N και η ενέργεια μπορούν να μεταβάλλονται. Στην Κανονική συλλογή διατηρούνται σταθερά τα Ν, V και Т ενώ στην Μικρο-Κανονική Συλλογή τα Ν, V και Ε. Σε προβλήματα προσρόφησης επιλέγεται η GCMC καθώς μπορεί να μελετηθεί η μεταβολή των σωματιδίων (Ν) του συστήματος για διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η προσρόφηση ενός ατόμου στο σύστημα προσομοιάζεται με τρεις τρόπους στην GCMC α) την δημιουργία σωματιδίων β) την καταστροφή σωματιδίων, γ) την μετακίνηση ή και την περιστροφή τους. Λόγω της διαδικασίας δημιουργίας και καταστροφής είναι δυνατή η μεταβολή του αριθμού σωματιδίων στο σύστημα. Oı δυο αυτές διαδικασίες πραγματοποιούνται με την ίδια συχνότητα για το σύστημα.

Κατά το βήμα της δημιουργίας νέων σωματιδίων μέσα στο σύστημα, η θέση που θα εισαχθεί το σωματίδιο μέσα στο όγκο V του συστήματος επιλέγεται τυχαία και στη 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. Αν δεν συμβαίνει αυτό η εισαγωγή γίνεται δεκτή αν η πιθανότητα που υπολογίζεται από την εξίσωση (2.67) είναι μεγαλύτερη ενός τυχαίου αριθμού κ ο οποίος έχει τιμή από μηδέν έως ένα (0<κ<1)

$$P_{creation} = \min\left\{1, \frac{Z \cdot V}{N+1} \exp\left(-\frac{U_n - U_o}{\kappa_{\beta}T}\right)\right\}$$
(2.67)

όπου Ν είναι ο αριθμός των σωματιδίων πριν την εισαγωγή του νέου σωματιδίου, U<sub>o</sub> και U<sub>n</sub> 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:

$$Z = \Lambda^{-3} \exp\left(\frac{\mu}{k_b T}\right)$$
(2.68)

-- 63 --

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

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2}{\kappa_{\beta} T \cdot m}}$$
(2.69)

Αντίστοιχη μεθοδολογία χρησιμοποιείται και κατά την καταστροφή ενός σωματιδίου. Επιλέγεται τυχαία η 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:

$$P_{destruction} = \min\left\{1, \frac{N}{Z \cdot V} \exp\left(-\frac{U_n - U_o}{\kappa_{\beta}T}\right)\right\}$$
(2.70)

Για την μετατόπιση ή και την περιστροφή χρησιμοποιείται η μέθοδος Metropolis <sup>136</sup>. 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 μη ξεπερνά σε μήκος μια μέγιστη τιμή (maximum allowed displacement) 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. Για το λόγο αυτό κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης αυξομειώνουμε την τιμή αυτή με τέτοιο 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 απορριφθούν. 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 η μέγιστη τιμή περιστροφής ρυθμίζεται με αντίστοιχο τρόπο. Μετά από κάθε μετατόπιση ή περιστροφή ενός σωματιδίου, υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια που προέκυψε από αυτή τη μεταβολή στο σύστημα και η πιθανότητα αποδοχής αυτής της μεταβολής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$P_{displacement/rotation} = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{U_n - U_o}{\kappa_{\beta}T}\right)\right\}$$
(2.71)

Οι πιθανότητες αποδοχής μιας από τις παραπάνω δοκιμές με τα σωματίδια πρέπει να είναι ίσες για να μην παραβιαστεί η ισορροπία του συστήματος <sup>137</sup>.

### 2.7.1 ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα των προσομοιώσεων GCMC είναι η ακριβής περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Για την περιγραφή των ενεργειακών αυτών αλληλεπιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι δυναμικού συνοδευόμενοι από τις αντίστοιχες παραμέτρους για κάθε σωματίδιο διαφορετικού τύπου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση προσρόφησης ενός αερίου σε μια επιφάνεια θα πρέπει να υπολογιστούν τόσο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων αερίου που προσροφούνται όσο και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αερίου αυτού και των ατόμων της επιφάνειας που προσροφαίται. Τα δυναμικά που περιγράφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν την περιγραφή ναη der Waals αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων Coulomb. Το δυναμικό Coulomb περιγράφεται από την σχέση:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2.72}$$

όπου ε<sub>0</sub> είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και q είναι τα αντίστοιχα μερικά φορτία των ατόμων, που μπορούν να βρεθούν με την πραγματοποίηση υπολογισμών από πρώτες αρχές.

Οι van der Waals αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από διάφορα δυναμικά, μεταξύ των οποίων το πιο δημοφιλές είναι το δυναμικό τύπου Lennard-Jones. Το δυναμικό αυτό για την αλληλεπίδραση δυο ατόμων i και j έχει τη μορφή:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right]$$
(2.73)

όπου ε<sub>ij</sub> είναι το ελάχιστο της συνάρτησης του δυναμικού, σ<sub>ij</sub> είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων όταν η ενέργεια του δυναμικού είναι μηδέν και r<sub>ij</sub> είναι η απόσταση μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε πολύ κοντινή απόσταση και είναι απωστικός λόγω της άπωσης των ηλεκτρονιακών νεφών, ενώ ο δεύτερος

όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση και είναι ελκτικός (δυνάμεις διασποράς). Οι παράμετροι δυναμικού ε και σ των ατόμων ενός συστήματος μπορούν να ληφθούν είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από δυναμικά γενικής χρήσης (όπως π.χ. το DREIDING<sup>138</sup>) που περιέχουν παραμέτρους για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, είτε από υπολογισμούς από "Πρώτες Αρχές" με προσαρμογή των δεδομένων αυτών στη εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό Lennard-Jones. Οι παράμετροι είj και σij για δύο ετεροάτομα i και j υπολογίζονται με τη χρήση των κανόνων των Lorentz και Berthelot, από τις εξισώσεις:

$$\sigma_{ij=\frac{\sigma_{i+}\sigma_{j}}{2}}$$
  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{i}.\varepsilon_{j}}$  (2.74)

Για τον υπολογισμό από "Πρώτες Αρχές", πρέπει να γίνει σάρωση της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (Potential Energy Surface Scan) των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας την σάρωση της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας μπορεί να γίνει σωστή παραμετροποίηση των ε και σ ώστε το δυναμικό Lennard-Jones να περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια το σύστημα μας σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν αν χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι από άλλα πεδία δυνάμεων (π.χ. Dreiding). Πολλές φορές είναι αναγκαίο να χρησιμοποιούμε τις έτοιμες παραμέτρους από άλλα πεδία δυνάμεων καθώς το σύστημα μας είναι αρκετά πολύπλοκο και δεν μπορούν να προκύψουν οι παράμετροι από Αb-initio αποτελέσματα.

### 3º KEΦΑΛΑΙΟ MOFs

### 3.1 Αποθήκευση CO2 σε υλικά τύπου IRMOF

Μετά την εμφάνιση των MOFs, παρουσιάστηκε στην βιβλιογραφία ένας μεγάλος αριθμός μελετών τόσο πειραματικών όσο και θεωρητικών που σκοπό είχαν την μελέτη της προσρόφησης αερίων στα υλικά αυτά. Μια μεγάλη ποικιλία από MOFs, όπως IRMOF1, IRMOF3, IRMOF6, IRMOF11, MOF2, MOF74, MOF177, MOF505 και [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] εξετάστηκαν πειραματικά για τα δομικά και πορώδη χαρακτηριστικά τους ως προς την προσρόφηση CO<sub>2</sub>.<sup>139</sup> Κάποια από τα πιο διαδεδομένα υλικά των παραπάνω μελετών είναι το MOF-177, με εμβαδόν επιφάνειας (SA) 4500 m<sup>2</sup>/g το οποίο παρουσιάζει την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> με τιμή 33,5 mol/kg στα 32 bar και 298K <sup>140</sup> και τα MOF200, MOF210 <sup>141</sup> τα οποία διαθέτουν προσροφητική ικανότητα της τάξεως των 54,5mol/kg στα 50 bar και 298 K. Γενικά σύμφωνα με τις έως τώρα μελέτες, η προσροφητική ικανότητα δέσμευσης CO2 σε υψηλές πιέσεις, εξαρτάται κυρίως από τον όγκο του πόρου και το εμβαδό επιφάνειας <sup>142,143</sup> του MOF. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση του όγκου των πόρων και του εμβαδού επιφάνειας ενισχύει τη προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Όπως ήδη προαναφέρθηκε, εκτός των πειραματικών μελετών, έχουν υπάρξει και αρκετές θεωρητικές μελέτες, οι οποίες χρησιμοποιώντας κυρίως προσομοιώσεις GCMC και υπολογισμούς από πρώτες αρχές προσπαθούν να προσδιορίσουν τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές (η πλειοψηφία των οποίων είναι σε επίπεδο θεωρίας DFT και MP2) πρωτεύοντα σκοπό έχουν, τον προσδιορισμό της ισχύος και της φύσης της αλληλεπίδρασης διαφόρων αερίων (συμπεριλαμβανομένου και του διοξειδίου του άνθρακα) με τα πρωταρχικά αυτά υλικά αλλά και την μελέτη της αλληλεπίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με τα αντίστοιχα τροποποιημένα υλικά της ίδιας οικογένειας. Αντιστοίχως, οι προσομοιώσεις GCMC αποσκοπούν στον προσδιορισμό των βαρυμετρικών και ογκομετρικών ποσοστών αποθήκευσης τόσο των υλικών που έχουν ήδη συντεθεί όσο και αυτών που έχουν υποστεί τροποποιήσεις σε διάφορες θερμοδυναμικές συνθήκες.

Πλήθος μελετών δείχνουν ότι η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στην οργανική γέφυρα του MOF, βελτιώνει την αλληλεπίδραση του υλικού με το CO<sub>2</sub>, έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων υλικών με ικανότητα υψηλής προσροφητικής ικανότητας και μεγάλης επιλεκτικότητας. Μελέτες με υπολογισμούς κβαντικής χημείας έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης MOF με CO2 144,145,146,147,148 ή άλλα αέρια, καθώς αποκαλύπτουν τη φύση και την ισχύ της αλληλεπίδρασης του CO2 με το υλικό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της αλληλεπίδρασης του CO<sub>2</sub> με τους οργανικούς συνδετες του MOF, καθώς οι ενώσεις αυτές διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση CO2. Στα πλαίσια του σκοπού αυτού, ο Βογιατζής και οι συνεργάτες του 149 πραγματοποίησαν ποιοτικούς υπολογισμούς κβαντικής μηχανικής, συμπεριλαμβανομένων των CCSD (T) μεθόδων, προκειμένου να διερευνήσουν την αλληλεπίδραση του CO2 με άζωτο που περιέχεται σε οργανικά μόρια που θα μπορούσαν να δράσουν ως συνδέτες σε ZIFs. Επίσης, ο Vitillo <sup>150</sup> και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν MP2 υπολογισμούς προκειμένου να μελετήσουν тην αλληλεπίδραση CO<sub>2</sub> με αλειφατικές και αρωματικές αμίνες ενώ ο Torrisi <sup>151,152</sup> και οι συνεργάτες του μέσω DFT υπολογισμών, μελέτησαν тην αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> με μια σειρά υποκατεστημένων αρωματικών μορίων, περιλαμβανομένης της υποκατάστασης με μονά ή πολλαπλά άτομα ή λειτουργικές ομάδες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες, η ενέργεια δέσμευσης του CO<sub>2</sub>, επηρεάζεται κυρίως από ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δυνάμεις διασποράς. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις βασίζονται τόσο στην μόνιμη τετραπολική ροπή του CO<sub>2</sub> όσο και στην ικανότητά του να ενεργεί ως ασθενές οξύ κατά Lewis (μέσω του ασθενούς ηλεκτρονιακά ατόμου άνθρακα που διαθέτει) ή ως ασθενή βάση κατά Lewis (μέσω των πλούσιων ηλεκτρονιακά ατόμων οξυγόνων που διαθέτει).

Προκειμένου να βρεθεί ένας κατάλληλος υποκαταστάτης που θα ενσωματώνονταν στον οργανικό συνθέτη κάποιου MOF και θα βελτίωνε κατά πολύ την προσροφητική ικανότητα του υλικού, στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, εξετάστηκαν οι αλληλεπιδράσεις του CO<sub>2</sub> με σαράντα πέντε διαφορετικούς υποκαταστάτες. Η επιλογή των υποκαταστατών βασίστηκε κυρίως στη χημική διαίσθηση. Δεδομένου ότι πολλοί από τις οργανικές

γέφυρες που χρησιμοποιούνται στα MOF βασίζονται σε αρωματικούς δακτυλίους, το απλούστερο μοντέλο που θα μπορούσε να μελετηθεί ήταν το υποκατεστημένο βενζόλιο. Αρχικά, προκειμένου να επιβεβαιώσουμε ότι η μέθοδος που θα χρησιμοποιήσουμε για τους υπολογισμούς μας είναι αξιόπιστη πραγματοποιήσαμε για μερικούς από τους υποκαταστάτες, υπολογισμούς με διαφορετικά σύνολα βάσεων και με διαφορετικές μεθόδους, ενώ επιπλέον συγκρίναμε τα αποτελέσματα που λάβαμε από τους πρώτους αυτούς υπολογισμούς MP2, με αποτελέσματα που λάβαμε από αντίστοιχους DFT-D3 υπολογισμούς με διαφορετικά συναρτησιακά ώστε να γνωρίζουμε πιο είναι το καταλληλότερο συναρτησιακό για την μέθοδο DFT.

### 3.2 Έλεγχος Σύγκλισης ΜΡ2

Για την επίτευξη του αρχικού στόχου χρησιμοποιήσαμε το σύνολο βάσης def2-TZVPP. Για να υπάρξει όμως μια εικόνα για το πόσο προσεγγίζουμε το όριο της MP2 πραγματοποιήσαμε extrapolation scheme σε κάποια από τα συστήματα της παρούσας εργασίας. Η λαμβανόμενη τιμή ενέργειας από το extrapolation scheme βρίσκεται περισσότερο κοντά στην τιμή ενέργειας που δίνεται από μεθόδους CCSD (σύμφωνα με υπολογισμούς προηγούμενων μελετών).<sup>149</sup> Η CCSD παρέχει μια πιο ολοκληρωμένη περιγραφή του ηλεκτρονιακού συσχετισμού και άρα περιγράφει ορθότερα την αλληλεπίδραση μεταξύ των μονομερών των συστημάτων μας, είναι όμως ιδιαίτερα απαιτητική σε υπολογιστικό κόστος οπότε δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Όπως προαναφέρθηκε στο οα3τÙ3δ κεφάλαιο, extrapolation то scheme πραγματοποιείται μέσω της οικογένειας των σετ βάσεων του Dunning (augcc-pVXY, με X=2-6) και της εξίσωσης (2.63). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 και αναπαρίστανται κατά απόλυτη τιμή στο διάγραμμα 3.1.

Παρατηρούμε πως για όλα τα συστήματα, το (34) extrapolation scheme δίνει υψηλότερες κατά απόλυτη τιμή ενέργειες. Η διαφορά ενέργειας που υπολογίζεται με την βάση def2-TZVPP σε σχέση με την τιμή που υπολογίζεται από το extrapolation scheme για την ίδια ακριβώς διαμόρφωση διμερούς είναι περίπου της τάξεως του 1kcal για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν.

<u>Πίνακας 3.1</u>: Ενέργειες Δέσμευσης υπολογισμένες με MP2/(def2-TZVPP), MP2/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVQZ extrapolation scheme(34).

Complex	Energy kcal/mol RI-MP2/ def2-TZVPP	Energy kcal/mol RI-MP2/ aug-cc-pVTZ	Energy kcal/mol RI-MP2/ aug-cc-pVQZ	Energy kcal/mol MP2(34) pVTZ- pVQZ
-NH2	-3.34	-3.89	-4.04	-4.14
-SO2NH2	-3.48	-4.26	-4.37	-4.46
-CH2N3	-3.62	-4.37	-4.52	-4.63
-COOH	-3.65	-4.24	-4.44	-4.55
-SO3H	-4.27	-4.98	-5.23	-5.36



**Διάγραμμα 3.1**: Σύγκλιση της ενέργειας αλληλεπίδρασης MP<sub>2</sub> με extrapolation scheme (34) για C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(COOH), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H) με CO<sub>2</sub>.

### 3.3 Υπολογισμοί από ΄΄ Πρώτες Αρχές ΄΄ (Ab-Initio)

Προκειμένου να βρεθεί μια υπολογιστική μέθοδος που μπορεί να φτάσει σε ακρίβεια την MP2 και να είναι λιγότερο απαιτητική σε υπολογιστικό χρόνο ώστε να μπορούμε να την χρησιμοποιήσουμε εκτενώς σε μεγαλύτερα συστήματα, συγκρίναμε την MP2 με την μέθοδο DFT-D3 με διαφορετικά συναρτησιακά. Όπως προαναφέρθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο η απλή DFT, αν και περιλαμβάνει τον ηλεκτρονιακό συσχετισμό προσεγγιστικά, αποτυγχάνει να περιγράψει την ενέργεια διασποράς, οπότε αν και έχει μικρότερο υπολογιστικό κόστος από την MP2, δεν θεωρείται κατάλληλη για την μελέτη ασθενών αλληλεπιδράσεων, (π.χ. δυνάμεις διασποράς) που κυριαρχούν στα συστήματα μας, λόγω της τετραπολικής φύσης του CO<sub>2</sub>. Αντίθετα, η DFT-D3 προσθέτει στην DFT ενέργεια, μια διόρθωση για την ενέργεια διασποράς, δίνοντας αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης με тην MP2. Тα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Για όλους τους υπολογισμούς χρησιμοποιήσαμε το ίδιο σετ βάσεων def2-TZVPP, ώστε να ληφθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα. Για να βρούμε πιο συναρτησιακό δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα για τα συστήματα μας εκτελέσαμε single-point υπολογισμούς στην βελτιστοποιημένη δομή ri-MP2/def2-TZVPP. Για όλους τους υπολογισμούς έγινε διόρθωση στο basis set superposition error. Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παρακάνω πίνακα το συναρτησιακό pbe0 δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα για όλα τα συστήματα μας φτάνοντας πολύ κοντά στις τιμές ενέργειας που πήραμε από το extrapolation scheme όσο αφορά το βενζοϊκό οξύ και βενζοσουλφονικό οξύ για τα οποία έχουμε λάβει τιμές και με τις δύο μεθόδους. Αν και λογικό θα ήταν να συνεχίζαμε την εργασία μας χρησιμοποιώντας το pbe0 συναρτησιακό καθώς αυτό αποτελεί διόρθωση του pbe και μας δίνει συστήματα υψηλότερης ενέργειας δέσμευσης, παρόλα αυτά επιλέξαμε το pbe γιατί σε αυτό σε αντίθεση με τα υβριδικά συναρτησιακά, μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση RI, επιταχύνοντας τους υπολογισμούς μας. Επιπλέον οι τιμές που υπολογίστηκαν από το συναρτησιακό pbe βρίσκονται πιο κοντά στις τιμές ενέργειας που υπολογίστηκαν με την μέθοδο MP2 την οποία και θα χρησιμοποιήσουμε στα μικρότερα συστήματα.

**Πίνακας 3.2**: Συγκριτικά αποτελέσματα ενεργειών αλληλεπιδράσεις που λήφθησαν από της μεθόδους MP<sub>2</sub> και DFT-D<sub>3</sub> με διαφορετικά συναρτησιακά (pbe0, b-lyp, pbe). Για όλους τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η ίδια βάση def2-TZVPP.

Complex (def2-TZVPP)	Energy kcal/mol RI-MP <sub>2</sub> (bsse)	Energy kcal/mol DFT-D <sub>3</sub> pbe0 (bsse)	Energy kcal/mol DFT-D <sub>3</sub> b-lyp (bsse)	Energy kcal/mol DFT-D <sub>3</sub> pbe (bsse)
-F	-2.27	-2.40	-2.38	-2.34
-Н	-2.34	-2.49	-2.46	-2.41
-OH	-2.72	-2.89	-2.87	-2.81
-NH <sub>2</sub>	-3.34	-3.44	-3.32	-3.27
-СООН	-3.65	-4,64	-4.44	-4.27
-SO₃H	-4.27	-5.21	-5.04	-4.92

Στην συνέχεια μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του CO2 με σαράντα πέντε διαφορετικούς υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους προκειμένου να βρεθούν οι καταλληλότερες ομάδες οι οποίες όταν συνδεθούν στον βενζολικό δακτύλιο (την συνηθέστερη οργανική δομική μονάδα των MOFs) θα βελτιώνουν την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε CO<sub>2</sub>. Οι βέλτιστες αλληλεπίδρασης των διάφορων υποκατεστημένων βενζολίων **Σ3I3YQ3V3** καταγράφονται στον πίνακα 3.3. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό οι ενέργειες αλληλεπιδράσεις κυμαίνονται μεταξύ 8.6 - 2.1kcal/mol ενώ η αλληλεπίδραση μη υποκατεστημένου βενζολίου με το CO<sub>2</sub> είναι 2.3kcal/mol. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης και οι γεωμετρικές παράμετροι των συμπλοκών αναμένονταν να είναι ελαφρώς διαφορετικές όταν αυτές τοποθετηθούν σε μια κυψελίδα MOF. Μεταξύ των συμπλόκων που μελετήθηκαν, η υψηλότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης βρέθηκε για το υποκατεστημένο βενζόλιο με την ομάδα -OLi, η οποία υπολογίζεται σε -8.6kcal/mol. Οι αμέσως επόμενες ενέργειες αλληλεπίδρασης είναι για τις ομάδες –OSO<sub>3</sub>Η και –CNH<sub>2</sub>NOH με τιμές 4.7kcal/mol και 4.4kcal/mol αντίστοιχα.

με CO <sub>2</sub> .					
Complex	Energy kcal/mol	Complex	Energy kcal/mol	Complex	Energy kcal/mol
1)-OLI	8.60	<b>16)</b> -CONHCH <sub>3</sub>	3.50	<b>31)</b> -OH	2.72
<b>2)</b> -OSO <sub>2</sub> H	4.70	17)-CONHNH <sub>2</sub>	3.48	32)-SO <sub>2</sub> CI	2.70
3)-CNH <sub>2</sub> NOH	4.40	<b>18)-</b> NH <sub>2</sub>	3.34	<b>33)-</b> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	2.60
<b>4)</b> -SO₃H	4.27	<b>19)</b> -C(OH) <sub>3</sub>	3.36	<b>34)-</b> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.60
<b>5)</b> -CHNOH	4.01	<b>20)</b> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.22	<b>35)</b> -CF <sub>3</sub>	2.55
6)-OOH	3.84	<b>21)</b> -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.00	<b>36)</b> -CHO	2.48
<b>7)</b> -SOOH	3.73	<b>22)</b> -CHNH	3.00	37)-NCO	2.41
8)-COOH	3.65	<b>23)</b> -CH <sub>3</sub>	2.92	<b>38)</b> -CN	2.46
<b>9)-</b> CONH <sub>2</sub>	3.67	<b>24)</b> -SH	2.92	<b>39)</b> -NO	2.45
<b>10)</b> -CH₂OH	3.70	25)-NSO	2.90	<b>40)-</b> NO <sub>2</sub>	2.42
11)-CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	3.62	<b>26)</b> -N <sub>3</sub>	2.87	41)-NCS	2.37
12)-OCONH <sub>2</sub>	3.63	27)-OCN	2.90	<b>42)</b> -H	2.34
13)-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3.48	<b>28)</b> -O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.90	<b>43)</b> -F	2.27
14)-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3.51	29)-SCN	2.78	<b>44)</b> -NC	2.25
15)-N=NH	3.51	<b>30)</b> -PH <sub>2</sub>	2.80	45)-COOCHO	2.10

Πίνακας 3.3: Βέλτιστες ενέργειες αλληλεπίδρασης υποκατεστημένων βενζολίων με CO<sub>2</sub>.

Οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών δεύτερης τάξης MP2 με βάση συναρτήσεων τριπλού ζ def2-TZVPP <sup>153</sup>. Είναι γνωστό ότι η MP<sub>2</sub> μπορεί να συμπεριλάβει ένα μέρος από τις ασθενείς δυνάμεις διασποράς που υπάρχουν σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και υποστρώματος προσρόφησης. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το υπολογιστικό πακέτο TURBOMOLE <sup>154</sup>. Όλες οι τιμές των ενεργειών αλληλεπίδρασης έχουν διορθωθεί με την counterpoise μέθοδο (CP) για το σφάλμα αλληλεπικάλυψης βάσεων συναρτήσεων Basis Set Superposition Error (BSSE). Οι διορθώσεις για το σφάλμα αυτό έχουν αποδειχτεί κρίσιμες στον υπολογισμό των ενεργειών αλληλεπίδρασης, ειδικά σε συστήματα που κυριαρχούν ασθενείς αλληλεπιδράσεις όπως έχουν δείξει και σε προηγούμενες μελέτες στα MOF. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της προσέγγισης Resolution of Identities (RI). Όλες οι βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας πραγματοποιήθηκαν χωρίς περιορισμούς συμμετρίας ενώ για τον εντοπισμό του πιο σταθερού γεωμετρικά συμπλόκου μελετήθηκαν πολλές διαφορετικές

αρχικές γεωμετρίες μεταβάλλοντας την θέση του CO<sub>2</sub> γύρω από τον βενζολικό δακτύλιο και γύρω από την λειτουργική ομάδα. Οι διάφοροι πιθανοί προσανατολισμοί του CO<sub>2</sub> καθώς πλησιάζει την οργανική γέφυρα, συμπεριλήφθηκαν επίσης στην παραγωγή των αρχικών γεωμετριών του διμερούς. Οι εικόνες 3.1-3.4 δείχνουν τις βελτιστοποιημένες ενεργειακά δομές για κάθε ένα υποκατεστημένο σύμπλοκο βενζολίου με CO<sub>2</sub>. Οι αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης για κάθε ένα από αυτά τα σύμπλοκα φαίνεται στον Πίνακα 3.3.



Εικόνα 3.1: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με ενέργεια αλληλεπίδρασης από 8.6-3.6 kcal/mol.Τα στοιχεία C, N, O, S, Li και Η αντιπροσωπεύονται ως γκρι, μπλε, κόκκινες, κίτρινες, μοβ και λευκές σφαίρες αντίστοιχα.

Κατά τους παραπάνω υπολογισμούς μελετήθηκαν και άλλοι γεωμετρικοί παράμετροι όπως η παραμόρφωση της γωνίας  $O - \hat{C} - O$  ή η απόσταση οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα με υδρογόνο του υποκαταστάτη ή η απόσταση μεταξύ του ατόμου του άνθρακα του CO<sub>2</sub> και του πλησιέστερου O ή N του υποκαταστάτη. Οι παράμετροι αυτοί για τα παραπάνω σύμπλοκα αναφέρονται στον πίνακα 3.4.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τους παραπάνω έντεκα καλύτερους υποκαταστάτες ως προς την αλληλεπίδραση του με CO<sub>2</sub>, οι καλύτερες αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται όταν ο άνθρακας του διοξειδίου δρα ως οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με καρβονυλικά οξυγόνα των ομάδων υποκαταστατών ενώ ταυτόχρονα ενισχύεται η αλληλεπίδραση με την εμφάνιση ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου και όξινου υδρογόνου.

Πίνακας 3.4: Παραμόρφωση γωνίας 180° CO<sub>2</sub>, αποστάσεις μεταξύ οξυγόνου CO<sub>2</sub> και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη και αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και κοντινότερου οξυγόνου ή αζώτου υποκαταστάτη για τις βέλτιστες γεωμετρίες των 11 υποκαταστατών με βέλτιστη ενέργεια αλληλεπίδραση μεταξύ -8.6 και -3.6 kcal/mol.

Complex	O-C-O angle deformation	O <sub>co2</sub> -H (Ångströms)	Cco₂-O(N) (Ångströms)
1)-OLI	5.5°	2.0	2.6
<b>2)</b> -OSO <sub>2</sub> H	1.5 <sup>°</sup>	1.9	2.9
3)-CNH₂NOH	2.9 <sup>°</sup>	2.1	2.8
<b>4)-</b> SO₃H	1.6°	1.9	2.9
5)-CHNOH	2.2°	2.1	2.9
6)-OOH	1.3°	2.1	2.9
<b>7)</b> -SOOH	1.9 <sup>°</sup>	2.2	2.9
8)-COOH	2.0°	2.0	2.9
9)-CONH <sub>2</sub>	2.6°	2.2	2.8
<b>10)</b> -CH <sub>2</sub> OH	1.6°	2.9	2.9
11)-CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1.1°	2.9	3.1

Η μεγαλύτερη παραμόρφωση της γωνίας του διοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση και με τους σαράντα πέντε υποκαταστάτες παρατηρείται κατά την αλληλεπίδραση με το φαινοξείδιο του λιθίου στο οποίο η γωνία των 180° παραμορφώνεται κατά 5.5°. Στο φαινοξείδιο του λιθίου παρατηρείται και η βέλτιστη ενέργεια αλληλεπίδρασης με τιμή 8.6kcal/mol.

Η αυξημένη αυτή αλληλεπίδραση αποδίδεται στο ενισχυμένο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργεί το μερικό φορτίο που διαθέτει το άτομο λιθίου. Παρότι η δημιουργία ομάδων αλκοξειδίου του λιθίου μέσα στους πόρους των MOF φαίνεται δύσκολη πειραματικά, δημοσιεύσεις δείχνουν πως αυτό είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί τόσο σε υλικά MOF<sup>155</sup> όσο και σε υλικά τύπου MIL<sup>156</sup>. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων της δομής μέσω αντίδρασης με ήπια βασικά αντιδραστήρια, όπως το τεταρτοταγές βουτοξείδιο του λιθίου (t-BuOLi) σε THF ή με το στερεοχημικά παρεμποδισμένο αντιδραστήριο του διισοπροπυλαμιδίου του λιθίου (LDA) σε THF στους 77Κ. Γενικά οι παραμορφώσεις της γωνίας του διοξειδίου του άνθρακα σε αυτήν την ομάδα υποκαταστατών κυμαίνονται μεταξύ 2.9° και 1.1° με εξαίρεση το φαινοξείδιο του λιθίου. Οι αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και οξυγόνου υποκαταστάτη κυμαίνονται μεταξύ 2.6Å και 3.1Å. Γενικά υποκαταστάτες όπως το καρβοξυλικό οξύ, το θειικό οξύ, η αλδεϋδομάδα, η κετονομάδα κ.λ. που διαθέτουν καρβονυλικό οξυγόνο, προσελκύουν ηλεκτρόνια από τον βενζολικό δακτύλιο, (το καρβονυλικό οξυγόνο φέρει μερικό αρνητικό φορτίο) δρώντας κατόπιν οι ίδιες σαν βάσεις κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με τον άνθρακα του CO2 ο οποίος δρα σαν οξύ κατά Lewis. Τις αλληλεπιδράσεις των συμπλόκων αυτών ενισχύουν οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου CO2 και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη που κυμαίνονται μεταξύ 2Å και 2.9Å. Οι υποκαταστάτες που έχουν καλύτερη αλληλεπίδραση παρατηρείται να έχουν και μικρότερη απόσταση μεταξύ οξυγόνου CO2 και υδρογόνου υποκαταστάτη.

Στην εικόνα 3.2 παρουσιάζονται οι βέλτιστες δομές των συμπλόκων που έχουν ενέργεια αλληλεπίδρασης από 3.6kcal/mol - 2.9 kcal/mol. Το φαινόμενο κατά το οποίο ο άνθρακας του διοξειδίου δρα ως οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με καρβονυλικά οξυγόνα των ομάδων υποκαταστατών ή με άζωτο των ομάδων υποκαταστατών και η εμφάνιση ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου και όξινου υδρογόνου κυριαρχεί και σε αυτούς τους υποκαταστάτες. Για το λόγο αυτό στις περισσότερες περιπτώσεις το διοξείδιο του άνθρακα προσεγγίζει το σύμπλοκο από την πλευρά του υποκαταστάτη.

Εξαίρεση αποτελεί η ανιλίνη κατά την οποία δεν παρατηρείται ασθενής δεσμός υδρογόνου καθώς η απόσταση μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου είναι για την βέλτιστη δομή 3.48Å. Η αμινομάδα λόγω φαινομένου συντονισμού προσφέρει ηλεκτρόνια στον βενζολικό δακτύλιο, λόγω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα να φορτίζεται μερικώς αρνητικά ο δακτύλιος και η αμινομάδα μερικώς θετικά. Κατά την αλληλεπίδραση λοιπόν του διοξειδίου του άνθρακα με την ανιλίνη, το διοξείδιο του άνθρακα προτιμά να τοποθετηθεί μεταξύ βενζολικού δακτυλίου και αμινομάδας και όχι προς το μέρος καθαρά της αμινομάδας όπως στα περισσότερα σύμπλοκα γιατί με αυτόν τον τρόπο αλληλεπιδρά ταυτόχρονα μέσω των οξυγόνων του ως βάση κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με την ομάδα δότη ηλεκτρονίων και ως οξύ κατά Lewis μέσω του άνθρακα αλληλεπιδρώντας με τον βενζολικό δακτύλιο που είναι μερικώς αρνητικά φορτισμένος. Αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρείται και στο τολουόλιο κατά το οποίο όμως η μεθυλομάδα δεν θεωρείται τόσο ισχυρός δότης ηλεκτρονίων όσο η αμινομάδα με αποτέλεσμα το φαινόμενο να μην είναι το ίδιο έντονο, οπότε ενώ στην ανιλίνη λαμβάνουμε ενέργεια αλληλεπίδρασης -3.34kcal/mol στο τολουόλιο λαμβάνουμε ενέργεια αλληλεπίδρασης -2.92kcal/mol. Αξιοσημείωτο είναι επίσης πως στις περιπτώσεις των συμπλόκων 12,16,17 η προσέγγιση του διοξειδίου με τρόπο που ο άνθρακας να αλληλεπιδρά είτε με το άζωτο του υποκαταστάτη είτε με το καρβονυλικό οξυγόνου του υποκαταστάτη δίνει παραπλήσιες τιμές αλληλεπίδρασης με διαφορά της τάξεως των 0.1kcal/mol και τελική προτιμητέα θέση εκ των δύο είναι εκείνη που έχει καλύτερη αλληλεπίδραση οξυγόνου (CO2) με όξινο υδρογόνου υποκαταστάτη προς σχηματισμό ασθενούς δεσμού υδρογόνου. Or παραμορφώσεις της γωνίας του διοξειδίου του άνθρακα σε αυτήν την ομάδα υποκαταστατών κυμαίνονται μεταξύ 2.7° και 1.1° ενώ οι αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και οξυγόνου υποκαταστάτη κυμαίνονται μεταξύ 2.8Å και 3.1Å, τιμές αντίστοιχες με αυτές της πρώτης ομάδας υποκαταστατών.



Εικόνα 3.2: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με ενέργεια αλληλεπίδρασης από 3.6 - 2.9 kcal/mol. Τα στοιχεία C, N, O, S, και Η αντιπροσωπεύονται ως γκρι, μπλε, κόκκινες, κίτρινες, και λευκές σφαίρες αντίστοιχα.



Πίνακας 3.5: Παραμόρφωση γωνίας 180° CO<sub>2</sub>, αποστάσεις μεταξύ οξυγόνου CO<sub>2</sub> και υδρογόνου υποκαταστάτη και αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και κοντινότερου οξυγόνου ή αζώτου υποκαταστάτη για τις βέλτιστες γεωμετρίες των υποκαταστατών με μέτρια ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ -3.6kcal/mol με -3.0kcal/mol.

Complex	O-C-O angle deformation	O <sub>co2</sub> -H (Ångströms)	C <sub>co2</sub> -O(N) (Ångströms)
12)-OCONH <sub>2</sub>	2.3°	2.23	2.8
13)-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.4°	2.29	3.0
14)-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.8°	2.62	3.1
15)-N=NH	2.7°	2.45	2.8
16)- CONHCH₃	1.7°	-	3.0
17)-CONHNH <sub>2</sub>	2.4°	2.26	2.9
18)-NH <sub>2</sub>	1.5°	3.48	3.0
19)-C(OH) <sub>3</sub>	1.4°	2.17	3.0
20)-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.2°	2.68	2.9
21)-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.4°	2.63	3.1
22) -CHNH	2.3°	2.49	2.9
23)-CH <sub>3</sub>	1.1°	2.66	-

Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζονται οι βέλτιστες δομές των συμπλόκων που έχουν ενέργεια αλληλεπίδρασης από 2.9kcal/mol- 2.6kcal/mol. Στα σύμπλοκα αυτά δεν υπάρχουν καρβονυλικά οξυγόνα στους υποκαταστάτες και στα περισσότερα δεν εμφανίζεται ασθενής δεσμός υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου και όξινου υδρογόνου γεγονός αυτό ερμηνεύει τις μικρότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης καθώς και το ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδρά με το σύμπλοκο από την πλευρά του βενζολικού δακτυλίου και όχι του υποκαταστάτη. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που επαληθεύει τα παραπάνω, είναι αυτό της φαινόλης (σύμπλοκο 31). Το υδροξύλιο δρα ως γνωστόν σαν δότης ηλεκτρονίων στον βενζολικό δακτύλιο μέσω του φαινομένου του συντονισμού και των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων που διαθέτει το οξυγόνο του. Ο βενζολικός δακτύλιος φορτίζεται μερικώς αρνητικά μέσω συντονισμού οπότε ο άνθρακας του διοξειδίου ως οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρά με τον βενζολικό δακτύλιο ενώ το οξυγόνο του διοξειδίου ως βάση κατά Lewis αλληλεπιδρά με τον υποκαταστάτη δότη (-OH). Η απόσταση μεταξύ οξυγόνου του διοξειδίου και υδρογόνου του υδροξυλίου δείχνει ότι δεν υφίσταται η δημιουργία δεσμού υδρογόνου.



Εικόνα 3.3: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με ενέργεια αλληλεπίδρασης από 2.9 - 2.6 kcal/mol. Τα στοιχεία C, N, O, S, Cl, P και Η αντιπροσωπεύονται ως γκρι, μπλε, κόκκινες, κίτρινες, πράσινες, μοβ και λευκές σφαίρες αντίστοιχα.

Πίνακας 3.6: Παραμόρφωση γωνίας 180° CO<sub>2</sub>, αποστάσεις μεταξύ οξυγόνου CO<sub>2</sub> και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη και αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και κοντινότερου οξυγόνου ή αζώτου υποκαστάτη για τις βέλτιστες γεωμετρίες των 11 υποκατασταστών με μικρή ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ -2.9 και -2.6 kcal/mol.

Complex	O-C-O angle deformation	O <sub>co2</sub> -H (Ångströms)	C <sub>co2</sub> -O(N) (Ångströms)
24)-SH	0.9°	2.97	3.8
25)-NSO	0.8°	-	-
26)-N <sub>3</sub>	0.7°	-	-
27)-OCN	1.6°	-	3.0
28)-O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.0°	2.62	-
29)-SCN	1.5°	-	3.0
30)-PH <sub>2</sub>	0.9°	3.05	-
31)-OH	1.0°	2.98	-
32)-SO <sub>2</sub> CI	0.6°	-	-
33)-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1.3°	2.36	3.0
34)-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.7°	2.95	3.1

Τέλος, στην εικόνα 3.4 παρουσιάζονται οι βέλτιστες δομές των συμπλόκων που έχουν ενέργεια αλληλεπίδρασης από 2.5kcal/mol - 2.0kcal/mol. Στην ομάδα των υποκαταστατών αυτών, βρίσκεται και ο απλός βενζολικός δακτύλιος με ενέργεια αλληλεπίδρασης -2.3kcal/mol. Στα σύμπλοκα αυτά δεν υπάρχουν καρβονυλικά οξυγόνα στους υποκαταστάτες και στα περισσότερα δεν εμφανίζεται ασθενής δεσμός υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου και όξινου υδρογόνου. Σε αρκετές περιπτώσεις είναι προτιμητέα η αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα από τη πλευρά του βενζολικού δακτυλίου (σύμπλοκα 35, 37, 40, 41, 43). Από τις δομές αυτές εκείνη που διαφέρει κατά πολύ στην ενέργεια αλληλεπίδρασης (ΔΕ=0.7kcal/mol) αν το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδράσει με το σύμπλοκο από την πλευρά του βενζολικού δακτυλίου ή την πλευρά του υποκαταστάτη είναι αυτή του τριφθορομέθυλο βενζολίου. Αν το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδράσει από την πλευρά της τριφθορομέθυλο-ομάδας η ενέργεια αλληλεπίδρασης μειώνεται κατά 0.7kcal/mol. Αντίθετα στις υπόλοιπες ομάδες η μείωση αυτή είναι αρκετά μικρότερη (-F μείωση 0.4kcal/mol, -NO<sub>2</sub> μείωση 0.1kcal/mol) ή ακόμα και ίδια (-NCO,-NCS).



Εικόνα 3.4: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με ενέργεια αλληλεπίδρασης από 2.5. - 2.0kcal/mol. Τα στοιχεία C, N, O, S, F και Η αντιπροσωπεύονται ως γκρι, μπλε, κόκκινες, κίτρινες, γαλάζιες και λευκές σφαίρες αντίστοιχα.

Πίνακας 3.7: Παραμόρφωση γωνίας 180° CO<sub>2</sub>, αποστάσεις μεταξύ οξυγόνου CO<sub>2</sub> και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη και αποστάσεις μεταξύ άνθρακα CO<sub>2</sub> και κοντινότερου οξυγόνου ή αζώτου υποκαταστάτη για τις βέλτιστες γεωμετρίες των υποκατάστατων με την μικρότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ -2.5 και -2.0 kcal/mol.

Complex	O-C-O angle deformation	О <sub>со2</sub> -Н (Ångströms)	C <sub>co2</sub> -O(N) (Ångströms)
35)-CF <sub>3</sub>	0.6°	-	-
36)-CHO	2.0°	2.65	2.8
37)-NCO	0.7°	-	-
38)-CN	1.2°	-	3.1
39)-NO	1.9°	-	3.0
40)-NO <sub>2</sub>	0.5°	-	3.4
41)-NCS	0.6°	-	-
42)-H	1.0°	-	-
43)-F	0.8°	-	-
44)-NC	1.2°	-	3.7
45)-COOCHO	1.4°	2.65	2.9

Διαγράμματα συσχέτισης της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τις διάφορες γεωμετρικές παραμέτρους που προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται στο παράρτημα Β.

## 3.4 Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού

Αρχικά, προκειμένου να προβλέψουμε ποια θα ήταν η κατάλληλη θέση προσέγγισης του διοξειδίου του άνθρακα στους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους, αλλά και στην συνέχεια προκειμένου να κατανοήσουμε και να εξηγήσουμε τη φύση των βελτιστοποιημένων δομών, δημιουργήσαμε χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού, των βέλτιστων δομών των υποκατεστημένων βενζολίων. Ο υπολογισμός των χαρτών ηλεκτροστατικού δυναμικού (electrostatic potential map) των μονομερών, αποτελεί αναπαράσταση του ηλεκτροστατικού δυναμικού πάνω στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μορίου. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν σε MP2/def2-TZVPP επίπεδο θεωρίας με το

υπολογιστικό πακέτο TURBOMOLE, ενώ η απεικόνιση τους με το πρόγραμμα gOpenMol<sup>157</sup>. Οι τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού κυμαίνονται από +0.03 έως -0.03 hartree/mol. Η απεικόνιση των χαρτών αυτών βρίσκεται στην εικόνα 3.6 για τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους που δίνουν τις βέλτιστες



δυναμικού CO<sub>2</sub>. Δρνητικό δυναμικό Θετικό Δυναμικό

ενέργειες αλληλεπίδρασης, στην εικόνα 3.7 για τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους που δίνουν μέτριες ενέργειες αλληλεπίδρασης και στις εικόνες 3.8-3.9 για τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους που δίνουν χαμηλές ενέργειες αλληλεπίδρασης. Οι κόκκινες περιοχές των χαρτών, αντιστοιχούν σε τιμές μεγαλύτερες ή ίσες με το μέγιστο του θετικού δυναμικού, ενώ οι μπλε περιοχές σε τιμές μεγαλύτερες ή ίσες με το μέγιστο του αρνητικού δυναμικού. Στο χάρτη του ηλεκτροστατικού δυναμικού του βενζολίου για παράδειγμα, όπου το π-ηλεκτρονιακό σύστημα του δακτυλίου έχει αρνητική τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού (μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα) απεικονίζεται με μπλε χρωματισμό, ενώ τα υδρογόνα που διαθέτουν θετική τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού (φτωχά σε ηλεκτρονιακή πυκνότητα) απεικονίζονται με κόκκινο χρωματισμό. Όπως γίνεται αντιληπτό από τις παρακάτω εικόνες, τα σύμπλοκα που αλληλεπιδρούν καλύτερα με το διοξείδιο του άνθρακα (εικόνα 3.6, εικόνα 3.7) διαθέτουν υποκαταστάτες, τμήματα των οποίων έχουν έντονα αρνητικό ηλεκτροστατικό δυναμικό (μπλε χρωματισμός) τα οποία αλληλεπιδρούν με τον άνθρακα του CO2 ο οποίος δρα σαν οξύ κατά Lewis καθώς και τμήματα που διαθέτουν θετική τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού (κόκκινος χρωματισμός) τα οποία αλληλεπιδρούν με το οξυγόνο του CO2 το οποίο δρα ως βάση κατά Lewis. Οι ομάδες των υποκαταστατών αυτών στις περισσότερες περιπτώσεις δεν φαίνεται να επηρεάζουν έντονα το ηλεκτροστατικό δυναμικό του βενζολικού δακτυλίου όπως μπορούμε να δούμε συγκριτικά με το σύμπλοκο 42 το οποίο είναι το μη υποκατεστημένο βενζόλιο. Εξαίρεση αποτελεί το φαινοξείδιο του λιθίου. Η ομάδα – Ο Li επηρεάζει έντονα τον βενζολικό δακτύλιο ο οποίος αποκτά έντονα αρνητικό ηλεκτροστατικό δυναμικό, γεγονός που αποδίδεται στο ενισχυμένο θετικό ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργεί το άτομο λιθίου. Επιπλέον στην ομάδα -SO<sub>3</sub>H (σύμπλοκο 4), η οποία λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων, φαίνεται να επηρεάζεται ο βενζολικός δακτύλιος καθώς χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με τον απλό βενζολικό και από μπλε γίνεται πράσινος. Αντίστοιχα φαινόμενα δακτύλιο πραγματοποιούνται για τις ομάδες -COOH, -CONH<sub>2</sub> (σύμπλοκα 8,9 αντίστοιχα). Τα σύμπλοκα που αλληλεπιδρούν λιγότερο με το διοξείδιο του άνθρακα (εικόνα 3.8, εικόνα 3.9) φαίνεται να επηρεάζουν περισσότερο το ηλεκτροστατικό δυναμικό του βενζολικού δακτυλίου καθώς με εξαίρεση τα σύμπλοκα 24,28,30,31 (-SH,-O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,-PH<sub>2</sub>,-OH), ο δακτύλιος χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα χρωματίζεται πράσινος και οα3τ3δυο) ηλεκτροστατικό δυναμικό).



OOH, 7)-SOOH, 8)-COOH, 9)-CONH<sub>2</sub>, 10)-CH<sub>2</sub>OH, 11)- $CH_2N_3$ 



Θετικό Δυναμικό



3.7: Χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού <u>Εικόνα</u> υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 12)-OCONH<sub>2</sub>, 13)-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 14)-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 15)-N=NH, 16)-CÓNHCH<sub>3</sub>, 17)-CONHNH<sub>2</sub>, 18)-NH<sub>2</sub>, 19)-C(OH)<sub>3</sub>, 20)-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 21)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 22) –CHNH, 23)-CH<sub>3</sub>



24)-SH, 25)-NSO, 26)-N<sub>3</sub>, 27)-OCN, 28)-O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 29)-SCN, 30)-PH<sub>2</sub>, 31)-OH, 32)-SO<sub>2</sub>Cl, 33)-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, 34)-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>





**ΕΙΚΟΥΩ** 3.9: Χαρτες ηλεκτροστατικού ουναμικού υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 35)-CF<sub>3</sub>, 36)-CHO, 37)-NCO, 38)-CN, 39)-NO, 40)-NO<sub>2</sub>, 41)-NCS, 42)-H, 43)-F, 44)-NC, 45)-COOCHO

### 3.5 Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας

Οι χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας απεικονίζουν την ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μετά την αλληλεπίδραση του υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου με το CO<sub>2</sub>. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στη βελτιστοποιημένη γεωμετρία των διμερών (CO2 ,οργανικά μόρια) αφαιρώντας από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διμερούς (δηλαδή υποκατεστημένου βενζολίου με διοξείδιο του άνθρακα), την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διοξείδιου του άνθρακα και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του υποκατεστημένου βενζολίου. Η πυκνότητα του κάθε μονομερούς υπολογίζεται σε επίπεδο θεωρίας MP2/def2-TZVPP στην βέλτιστη γεωμετρία του διμερούς, χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη το άλλο μονομερές. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στις εικόνες 3.10 - 3.13. Οι μπλε και οι κόκκινες περιοχές αντιπροσωπεύουν περιοχές που χάνουν ή κερδίζουν αντίστοιχα ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Οι χάρτες αυτοί, ιδιαίτερη σημασία για την μελέτη των δομών για τις οποίες έχουν πραγματοποιήσαμε τους υπολογισμούς, καθώς αποτελούν έναν εύκολο τρόπο απεικόνισης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ βάσεων κατά Lewis με οξέα κατά Lewis που υπάρχουν στα σύμπλοκα αυτά. Από τις εικόνες 3.10-3.13 γίνεται αντιληπτό ότι η ισχύς της ενέργειας αλληλεπίδρασης του υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου με το CO2, είναι ανάλογη του μεγέθους της ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου. Οι μεγαλύτερες ανακατανομές ηλεκτρονιακής πυκνότητας παρατηρούνται για τα σύμπλοκα κυρίως της πρώτης και κατόπιν της δεύτερης ομάδας υποκαταστατών (εικόνες 3.10-3.11). Για τα σύμπλοκα αυτά παρατηρούμε ότι υπάρχει έντονη μεταβολή ηλεκτρονιακής πυκνότητας που δημιουργείται με αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου (Ο ή Ν) της λειτουργικής ομάδας που αλληλεπιδρά με τον C του CO<sub>2</sub> και μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (μπλε περιοχές) του άτομου C του CO<sub>2</sub>. Μία επιπλέον αλληλεπίδραση για τα σύμπλοκα αυτά η οποία γίνεται ορατή από τους χάρτες αυτούς είναι η ενίσχυση της αλληλεπίδρασης με την ύπαρξη ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου το οποίο κερδίζει ηλεκτρονιακή πυκνότητα (κόκκινος χρωματισμός) και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη το οποίο χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα (μπλε περιοχή). Στα
περισσότερα σύμπλοκα της πρώτης ομάδας, παρατηρείται επιπλέον μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δεύτερου οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα που δεν συμμετέχει στο σχηματισμό του δεσμού υδρογόνου. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στα σύμπλοκα της δεύτερης ομάδας. Επιπλέον στην περίπτωση των συμπλόκων 11,14,18,20,22 δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση οξυγόνου του CO<sub>2</sub> με υδρογόνο του υποκαταστάτη, παρόλα αυτά παρατηρείται ενισχυμένη αλληλεπίδραση. Αυτό συμβαίνει γιατί ο άνθρακας του CO2 χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα λόγω του βενζολικού δακτυλίου ο οποίος έχει πριν την αλληλεπίδραση ενισχυθεί ηλεκτρονιακά λόγω των ομάδων υποκαταστατών που δρουν ως ηλεκτρονιοδότες για το δακτύλιο. Στους υποκαταστάτες της τρίτης και της τέταρτης ομάδας κατά τις οποίες εμφανίζονται οι χαμηλότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης στην πλειοψηφία των συμπλόκων δεν παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις και ανακατανομές ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο C του CO2, γεγονός που δικαιολογεί τις χαμηλές ενέργειες αλληλεπίδρασης. Εξαίρεση αποτελούν τα σύμπλοκα 27,29,33,36,38,39,44,45 (-OCN,-SCN,-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,-CHO,-CN,-NO<sub>2</sub>,-ΝC,-COOCHO) κατά τα οποία παρατηρείται μικρή μεταβολή ηλεκτρονιακής πυκνότητας που δημιουργείται με αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου (Ν) της λειτουργικής ομάδας και ταυτόχρονη μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (μπλε περιοχές) του άτομου C του CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, στα σύμπλοκα αυτά με εξαίρεση τα σύμπλοκα 36,45 (-CHO,-COOCHO) παρατηρείται μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ Ο του CO<sub>2</sub>, το οποίο ενισχύεται με ηλεκτρονιακή πυκνότητα και βενζολικού δακτυλίου που χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από το ότι ο βενζολικός δακτύλιος έχει πριν την αλληλεπίδραση με το CO2 χάσει ηλεκτροστατικό δυναμικό λόγω των ομάδων υποκαταστατών που δρουν ως ηλεκτρονιοδέκτες για το δακτύλιο. Οι ομάδες -CHO και -COOCHO χρίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς προκαλεί εντύπωση η χαμηλή ενέργεια αλληλεπίδρασης που δίδουν, γεγονός όμως που εξηγείται από τους Kyung Hyun Kim και Yongho Kim<sup>158</sup> από το ότι δεν υπάρχει μια κατάλληλη θέση για το διοξείδιο του άνθρακα που να ευνοεί ταυτόχρονα την αλληλεπίδραση C του CO<sub>2</sub> και καρβονυλικού οξυγόνου και ταυτόχρονα σχηματισμού ασθενούς δεσμούς υδρογόνου Ο του CO<sub>2</sub> με όξινο υδρογόνο αλδεϋδομάδας.



**Εικόνα 3.10**: Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 1)-OLi, 2)-OSO<sub>2</sub>H, 3)-CNH<sub>2</sub>NOH, 4)-SO<sub>3</sub>H, 5)-CHNOH, 6)-OOH, 7)-SOOH, 8)-COOH, 9)-CONH<sub>2</sub>, 10)-CH<sub>2</sub>OH, 11)-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>



**Εικόνα 3.11**: Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 12)-OCONH<sub>2</sub>, 13)-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 14)-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 15)-N=NH, 16)- CONHCH<sub>3</sub>, 17)-CONHNH<sub>2</sub>, 18)-NH<sub>2</sub>, 19)-C(OH)<sub>3</sub>, 20)-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 21)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 22) –CHNH, 23)-CH<sub>3</sub>



**Εικόνα 3.12**: Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 24)-SH, 25)-NSO, 26)-N<sub>3</sub>, 27)-OCN, 28)-O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 29)-SCN, 30)-PH<sub>2</sub>, 31)-OH, 32)-SO<sub>2</sub>CI, 33)-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, 34)-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



**Εικόνα 3.13**: Χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας υποκατεστημένων βενζολίων για τους υποκαταστάτες 35)-CF<sub>3</sub>, 36)-CHO, 37)-NCO, 38)-CN, 39)-NO, 40)-NO<sub>2</sub>, 41)-NCS, 42)-H, 43)-F, 44)-NC, 45)-COOCHO

#### 3.6 Ab-Initio υπολογισμοί υποκατεστημένων βενζολίων με CH<sub>4</sub>,N<sub>2</sub>

Το μεθάνιο όπως είναι ήδη γνωστό αποτελεί κύριο συστατικό του φυσικού αερίου(70-90%) ενώ οι προσμίξεις του σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο, μπορούν να μειώσουν την θερμαντική του αξία και να προκαλέσουν διάβρωση των αγωγών και των εξοπλιστικών μηχανισμών<sup>159</sup>. Επιπλέον το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα όπως ήδη προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, αποτελούν τα βασικά αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου. Περίπου το 60% της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας, προκαλείται από το CO<sub>2</sub><sup>160</sup>, το οποίο σε μεγαλύτερο ποσοστό απελευθερώνεται από τα καυσαέρια (τυπικά περιέχουν 70% N<sub>2</sub> και 15% CO<sub>2</sub>) της βιομηχανίας<sup>161 162</sup>. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πόσο σημαντικός θεωρείται ο διαχωρισμός CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> καθώς και ο διαχωρισμός CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Οπότε δεν αρκεί ένα υλικό να έχει αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε CO<sub>2</sub>, αλλά ταυτόχρονα και να είναι εκλεκτικότερο στο CO2, έναντι των άλλων αερίων. Προκειμένου να λάβουμε μια πρώτη εικόνα της συμπεριφοράς του μεθανίου και του αζώτου, μελετήσαμε, στους υποκαταστάτες που ήδη πήραμε ένα δείγμα υποκαταστατών και υπολογίσαμε τις ενέργειες αλληλεπίδρασής τους με υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Τόσο το μεθάνιο όσο και το άζωτο είναι άπολα μόρια όπως γίνεται αντιληπτό και από τους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού (εικόνα 3.14) οπότε αναμέναμε και πολύ διαφορετικές ενέργειες αλληλεπίδρασης σε σύγκριση με το διοξείδιο του άνθρακα. Οι περιοχές του μορίου που έχουν αρνητική τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού (μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα) απεικονίζονται με μπλε χρωματισμό, ενώ οι περιοχές του μορίου που διαθέτουν θετική τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού (φτωχά σε ηλεκτρονιακή πυκνότητα) απεικονίζονται με κόκκινο. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών δεύτερης τάξης MP<sub>2</sub> με βάση συναρτήσεων τριπλού ζ def2-TZVPP και όλες οι τιμές των ενεργειών αλληλεπίδρασης έχουν διορθωθεί με την counterpoise μέθοδο (CP) για το σφάλμα αλληλοεπικάλυψης βάσεων συναρτήσεων (BSSE). Οι βελτιστοποιημένες δομές των υποκατεστημένων βενζολίων με Ν2 και CH4 παρουσιάζονται στο παράρτημα Γ.



Αρνητικό δυναμικο

Θετικό Δυναμικό

Πίνακας 3.8: Βέλτιστες ενέργειες αλληλεπίδρασης υποκατεστημένων βενζολίων με CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> και N <sub>2</sub> .					
Complex	Ε(Kcal/mol ) Ε(Kcal/mol )   αλλ/ση με CO₂ αλλ/ση με CH₄		لادها/mol ) αλλ/ση με Ν₂		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	-3.34	-1.70	-2.12		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-3.48	-1.92	-1.55		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	-3.62	-1.07	-2.22		
C <sub>6</sub> H₅-COOH	C <sub>6</sub> H₅-COOH -3.65		-1.87		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>3</sub> H	-4.27	-2.16	-2.62		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNH <sub>2</sub> NOH	-4.40	-1.42	-1.84		

# 3.7 Υπολογισμοί Grand Canonical Monte Carlo στο IRMOF-8

Για να ποσοτικοποιήσουμε την βελτίωση που προσφέρει στην προσρόφηση CO<sub>2</sub>, η τροποποίηση των οργανικών δομικών ομάδων με τις ομάδες –OLi, -OSO<sub>3</sub>H και –CNH<sub>2</sub>NOH (οι οποίες κατά τους ab-initio υπολογισμούς δίνουν τις καλύτερες ενέργειες αλληλεπίδρασης με το CO<sub>2</sub>) πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις GCMC για τον προσδιορισμό των ολικών ογκομετρικών ισόθερμων προσρόφησης στους 298K και για πιέσεις μέχρι 3bar. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν τόσο για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 προκειμένου να υπάρξει σύγκριση.



Εικόνα 3.15: (α) Η δομή της κυψελίδας του IRMOF-8, (β) δομή της τροποποιημένης με –OLi κυψελίδας IRMOF-8, (γ) δομή της τροποποιημένης με –CNH<sub>2</sub>NOH κυψελίδας IRMOF-8, (δ) δομή της τροποποιημένης με –OSO<sub>3</sub>H κυψελίδας IRMOF-8

Το IRMOF-8 επιλέχτηκε λόγω του ότι περιλαμβάνει ως οργανική γέφυρα το ναφθαλένιο που περιέχει βενζολικούς δακτυλίους πάνω στους οποίους μελετήθηκε με ab-initio υπολογισμούς η αλληλεπίδραση CO<sub>2</sub>, ενώ ταυτόχρονα με τον διπλό δακτύλιο που περιλαμβάνει μπορεί χωρικά να δεχτεί μεγαλύτερου μεγέθους υποκαταστάτες (π.χ –CNH<sub>2</sub>NOH,-OSO<sub>3</sub>H). Η δομή του μη τροποποιημένου IRMOF-8 λήφθηκε από κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι ε και σ που έχουν υπολογιστεί για το δυναμικό Lennard-Jones από το πεδίο δυνάμεων Dreiding<sup>163</sup> με εξαίρεση τα άτομα των υποκαταστατών για τα οποία οι παράμετροι για το δυναμικό προέκυψαν από την σάρωση της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας. Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ε και σ του δυναμικού πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές και δημιουργήθηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες σάρωσης της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (Potential Energy Surface Scan, PES scan) για την αλληλεπίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με τους αντίστοιχους υποκαταστημένους βενζολικούς δακτυλίους. Οι ακριβείς τιμές ενέργειας και αποστάσεις μεταξύ υποκαταστατών και CO<sub>2</sub> αναφέρονται στο παράρτημα Δ. Οι παράμετροι ε και σ που χρησιμοποιήθηκαν για το δυναμικό Lennard-Jones, προέκυψαν από την προσαρμογή της καμπύλης δυναμικού που προκύπτει με παραμέτρους του πεδίου δυνάμεων Dreiding, στα σημεία της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας που προέκυψαν από τους υπολογισμούς από πρώτες αρχές (εικόνα 3.16-3.18). Για την ακριβή περιγραφή των αλληλεπιδράσεων και της απορρόφησης αερίου στα υπό μελέτη υλικά απαιτείται εκτός από το σωστό σύνολο παραμέτρων δυναμικού και σωστό σύνολο φορτίων της δομής που εξετάζεται. Ο υπολογισμός των μερικών φορτίων πραγματοποιήθηκε με διάφορες μεθόδους (οι τιμές που υπολογίστηκαν αναφέρονται στο παράρτημα Ε). Από τις μεθόδους αυτούς τελικά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Chelpg.<sup>164</sup> Κατά τους υπολογισμούς αυτούς το CO<sub>2</sub> αναπαριστάται με δύο δεσμούς των 1,16Å και μερικά φορτία +0,70 και -0.35 για τα άτομα C και O, αντίστοιχα. Oι Van der Waals αλληλεπιδράσεις περιγράφονται με τη χρήση των παραμέτρων σ με τιμές 2,80Å και 3,05Å και ε με τιμές 27K και 79K, για τον άνθρακα και το οξυγόνο, αντίστοιχα.



<u>Εικόνα 3.16</u>: Παραμετροποιημένο δυναμικό Lennard-Jones για το  $C_6H_5OSO_3H$ ώστε να περιγράφει τα υψηλής ακρίβειας Ab-initio αποτελέσματα







<u>Εικόνα 3.18</u>: Παραμετροποιημένο δυναμικό Lennard-Jones για το  $C_6H_5OLi$  ώστε να περιγράφει τα υψηλής ακρίβειας Ab-initio αποτελέσματα.

#### 3.7.1 $Y\pi o\lambda o\gamma \sigma \mu o i$ Grand Canonical Monte Carlo $\gamma \alpha CO_2$

Στην εικόνα 3.19 απεικονίζονται οι ισόθερμες πλεονάζουσας προσρόφησης για πιέσεις από 0-3bar, για τις δομές όπου έγιναν GCMC προσομοιώσεις. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δομές αυτές περιλαμβάνουν το τροποποιημένο υλικό με τις τρεις ομάδες που δίνουν την καλύτερη αλληλεπίδρασή με το CO<sub>2</sub> καθώς και το μη τροποποιημένο υλικό, IRMOF-8 για σύγκριση. Όπως γίνεται αντιληπτό από την εικόνα, η καλύτερη αλληλεπίδραση υποκαταστάτη-CO2, αντανακλάται και στις καμπύλες προσρόφησης. Στο σχήμα αυτό η πρόσληψη αναφέρεται σε ογκομετρική προσρόφηση και σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των μορίων που προσροφώνται, δεδομένου ότι ο όγκος των κυψελίδων είναι ίδιος για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Η ενίσχυση της απόδοσης για τις τροποποιημένες δομές είναι αρκετά έντονη στο μικρό όριο φόρτωσης δηλαδή σε χαμηλές πιέσεις γεγονός αναμενόμενο, δεδομένου ότι σε αυτό το όριο η προσρόφηση επηρεάζεται κυρίως από την ενέργεια αλληλεπίδρασης, και όχι από άλλους παράγοντες που μπορεί να συμβάλλουν σε υψηλότερες πιέσεις. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω από τα στιγμιότυπα που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια αυτών των προσομοιώσεων και παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.20. Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 3.20α απεικονίζεται το στιγμιότυπο για την τροποποιημένη κυψελίδα με -CNH<sub>2</sub>NOH ενώ στην εικόνα 3.20β απεικονίζεται το στιγμιότυπο για το μη τροποποιημένο υλικό υπό πίεση 1bar και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από τις εικόνες αυτές συμπεραίνουμε ότι η αύξηση του αριθμού των μορίων του CO2, οφείλεται κυρίως στην αλληλεπίδραση με τα άτομα της λειτουργικής ομάδας. Αυτό είναι εμφανές από την αυξημένη πυκνότητα των μορίων του CO<sub>2</sub> σε θέσεις κοντά στα άτομα του υποκαταστάτη. Από τις ισόθερμες καμπύλες παρατηρούμε ότι το IRMOF-8-OLi διαθέτει τις καλύτερες προσροφητικές ικανότητες, ακολουθεί η ομάδα CNH<sub>2</sub>NOH στην συνέχεια η ομάδα –OSO<sub>3</sub>H και τέλος το μη τροποποιημένο υλικό. Το IRMOF-8-OLi υπερτερεί έναντι των άλλων λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων του με το διοξείδιο του άνθρακα και λόγω του ότι διαθέτει το μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο έναντι των υλικών που έχουν τροποποιηθεί με ομάδες CNH<sub>2</sub>NOH και  $OSO_3H$ . Δομικά χαρακτηριστικά τις των τροποποιημένων IRMOF-8 καθώς και του μη τροποποιημένου IRMOF-8 αναφέρονται στον πίνακα 3.9.



β

<u>Εικόνα 3.19</u>:α) Κατ' όγκο προσρόφηση  $CO_2$  β) κατ' βάρος προσρόφηση για θερμοκρασία 298Κ για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 3.20</u>: Στιγμιότυπα GCMC υπολογισμών για θερμοκρασία 298K και πίεση 1bar για (α) το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και (β) για το τροποποιημένο με την ομάδα CNH<sub>2</sub>NOH IRMOF-8.

<u>Πίνακας 3.9</u> Δομικά Χαρακτηριστικά του μη τροποποιημένου IRMOF-8 και των τροποποιημένων με τις ομάδες -CNH <sub>2</sub> NOH, -OSO <sub>3</sub> H, -OLi IRMOF-8.					
			Gravimetric	Volumetric	
MOF	PLD(Å <b>)</b>	LCD(Å <b>)</b>	Surface Area(m²/g)	Surface Area(m²/cm³)	
IRMOF-8	8.9	17.8	4329	1940	
-CNH <sub>2</sub> NOH	6.9	17.5	3738	1994	
-OSO₃H	6.4	14.8	3532	2116	
-OLi	7.8	11.7	4579	2203	

Ο πίνακας 3.9 αναφέρεται στην μεγαλύτερη διάμετρο κοιλότητας (LCD, Large Cavity Diameter) του υλικού, στην διάμετρο μικρότερου πόρου του υλικού (PLD, Pore Limited Diameter) και την διαθέσιμη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ή ανά μονάδα όγκου. Η μεγαλύτερη διάμετρος κοιλότητας (LCD) του υλικού είναι η διάμετρος της μεγαλύτερης σφαίρας που μπορεί να εισαχθεί εντός του πορώδους υλικού χωρίς να επικαλύψει οποιοδήποτε από τα άτομα του υλικού. Η διάμετρος μικρότερου πόρου (PLD), είναι η διάμετρος της μεγαλύτερη του υλικού (PLD), είναι η διάμετρος της μεγαλύτερη του υλικού χωρίς να επικαλύψει οποιοδήποτε από τα άτομα του υλικού. Η διάμετρος μικρότερου πόρου (PLD), είναι η διάμετρος της μεγαλύτερης σφαίρας που μπορεί να διαχυθεί μέσω των πόρων διασχίζοντας και τα στενότερα περάσματα του υλικού χωρίς να αλληλεπικαλύπτει τα άτομα. Με την προσθήκη των υποκαταστατών στο βενζολικό δακτύλιο όπως αναμενόταν μειώνεται τόσο η LCD όσο και η PLD, παρόλα αυτά η διάμετρος

αυτή παραμένει αρκετά μεγαλύτερη από την διάμετρο των αερίων που εισέρχονται οι οποίες είναι 3.30Å για το  $CO_2$ , 3.76Å για το  $CH_4$  και 3.64Å για το Ν2. Ο ελεύθερος όγκος των τροποποιημένων υλικών επίσης μειώνεται καθώς οι υποκαταστάτες καταλαμβάνουν μέρος του ελεύθερου όγκου ενώ η επιφάνεια αυξάνεται καθώς η επιφάνεια διαθέσιμη των ομάδων υποκαταστατών ενισχύει την προϋπάρχουσα επιφάνεια. Η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας μειώνεται με την προσθήκη των ομάδων -CNH<sub>2</sub>NOH και -OSO<sub>3</sub>H καθώς η αύξηση που προκαλούν στην συνολική επιφάνεια είναι μικρότερη της αύξησης που προκαλούν στην συνολική μάζα του υλικού. Αντίθετα η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας αυξάνεται με την προσθήκη της ομάδας -ΟLi καθώς η αύξηση που προκαλεί στην συνολική επιφάνεια του υλικού είναι μεγαλύτερη της αύξησης που προκαλεί στην συνολική μάζα αφού η ομάδα αυτή αποτελείται από λιγότερα άτομα και το λίθιο είναι πολύ ελαφρύτερο σε σχέση με τα άτομα αζώτου και θείου που περιλαμβάνονται στους άλλους δύο υποκαταστάτες. Τέλος, η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου αυξάνεται για όλους τους υποκαταστάτες καθώς η συνολική επιφάνεια αυξάνεται με την προσθήκη υποκαταστατών ενώ ο όγκος του υλικού μειώνεται με την προσθήκη των υποκαταστατών.

## 3.7.2 $Y\pi o\lambda o\gamma \sigma \mu o i$ Grand Canonical Monte Carlo $\gamma \alpha CH_4$ , $N_2$

Αντίστοιχες ισόθερμες πλεονάζουσας προσρόφησης για εύρη πιέσεων από 0-3bar πραγματοποιήθηκαν για τις δομές που μελετήθηκαν παραπάνω για τα αέρια μεθάνιο και άζωτο. Οι προσροφήσεις είναι κατά πολύ μικρότερες σε σχέση με το CO<sub>2</sub>, ενώ για τα αέρια αυτά η ομάδα OLi δεν θεωρείται αυτή με τις καλύτερες προσροφητικές ικανότητες καθώς είναι η τρίτη καλύτερη για το μεθάνιο το οποίο είναι τελείως άπολο μόριο και δεύτερη καλύτερη με ελάχιστη διαφορά από την τρίτη καλύτερη ομάδα OSO<sub>3</sub>H για το άζωτο. Γενικότερα η τροποποίηση του υλικού με κάποιο από τους υποκαταστάτες αυτούς φαίνεται να βελτιώνει την προσρόφηση και του CH<sub>4</sub> αλλά και του N<sub>2</sub> σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό.



<u>Εικόνα 3.21</u>: Κατ' όγκο προσρόφηση  $CH_4$  για θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 3.22</u>: Κατ' όγκο προσρόφηση  $N_2$  για θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.

Παρόλα αυτά η επιλεκτικότητα του υλικού (τροποποιημένου και μη) για το CO<sub>2</sub> υπερτερεί κατά πολύ έναντι των δύο άλλων αερίων δηλαδή του CH<sub>4</sub> και του N<sub>2</sub>. Όπως φαίνεται από τις εικόνες 3.23, 3.24 το φαινοξείδιο του λιθίου προσδίδει στην δομή μεγάλη επιλεκτικότητα για το CO<sub>2</sub> έναντι των δύο άλλων ομάδων και του μη τροποποιημένου IRMOF-8. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μεγάλο μερικό φορτίο του λιθίου, το οποίο ενισχύει την αλληλεπίδραση με το CO<sub>2</sub> το οποίο διαθέτει τετραπολική ροπή. Η ενίσχυση αυτή της αλληλεπίδρασης δεν υφίσταται στο CH<sub>4</sub> το οποίο είναι άπολο ή στο N<sub>2</sub> του οποίου η τετραπολική ροπή είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με του CO<sub>2</sub>.



<u>Εικόνα 3.23</u>: Επιλεκτικότητα  $CO_2$  για μίγμα αερίων  $CO_2/CH_4$  σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 3.24</u>: Επιλεκτικότητα  $CO_2$  για μίγμα αερίων  $CO_2/N_2$  σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο IRMOF-8 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.

## <u>4<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ZIFs</u>

### 4.1 Αποθήκευση CO2 σε υλικά τύπου ZIF

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1 τα ZIFs είναι πορώδη κρυσταλλικά υλικά με τοπολογία δικτύου που μοιάζει πολύ με τους ζεόλιθος. Μπορούν να διαθέτουν τοπολογίες ANA, BCT, DFT, GIS, GME, LTA, MER, RHO και SOD (παράρτημα ΣΤ). Λόγω του ότι τα υλικά αυτά είναι πορώδη και διαθέτουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια ποικιλία σημαντικών τεχνολογικών προβλημάτων όπως η αποθήκευση CO2 και ο διαχωρισμός αερίων ενώ ταυτόχρονα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ZIFs τοπολογίας GME το οποία διαθέτουν πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου οπότε είναι ευκολότερο να τροποποιηθούν με διάφορους υποκαταστάτες που αυξάνουν την αλληλεπίδραση με τα αέρια που θέλουμε να προσροφηθούν. Πιθανές δομικές μονάδες υλικών τύπου ZIF απεικονίζονται στο παράρτημα Ζ. Αρκετές μελέτες τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές έχουν κατά καιρούς δημοσιευθεί και περιλαμβάνουν τα υλικά αυτά. Για παράδειγμα, πειράματα κατά τα οποία μελετήθηκε ο διαχωρισμός αερίων σε μείγματα αερίων όπως CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CO και CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50:50v/v) με ZIF-68-70, -7, 82, -95, -100 σε θερμοκρασία δωματίου έδειξαν αυξημένη εκλεκτικότητα των υλικών αυτών στο CO<sub>2</sub>, έναντι άλλων αερίων όπως CH<sub>4</sub>, CO και N<sub>2</sub> <sup>165</sup> <sup>166</sup>. O Zhong και οι συνεργάτες του <sup>167</sup> μελέτησαν με μοριακή δυναμική και με μέθοδο GCMC την προσρόφηση CO2 σε δύο πολύ γνωστά ZIFs, το ZIF-68 και το ZIF-69. Από την μελέτη αυτή κατέληξαν ότι τα μόρια του CO<sub>2</sub> προσροφώνται κατά μικρούς πόρους που καλύπτονται προτίμηση στους από τους νιτροϊμιδαζολικούς (Nim) συνδέτες, όμως με την αυξανόμενη πίεση, τα μόρια μπορούν επίσης να προσροφηθούν στις γωνίες που σχηματίζονται από τους φαινυλικούς δακτυλίους στους μεγάλους πόρους. Τα ZIF-69, 68, και 70 βασίζονται στην τοπολογία ζεόλιθου (GME) και διαθέτουν αρκετά μεγάλους πόρους (διαμέτρου 7.2Å, 10.2Å και 15.9Å, αντίστοιχα), γεγονός που δικαιολογεί την αυξημένη προσρόφηση αερίων. Ο Draghi και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας δημοσιευμένες δομές ZIFs με τοπολογία (SOD) (ZIF-8, ZIF-90, και ZIF-CI), καθώς και υποθετικές δομές (ZIF-COOH και ZIF-NO<sub>2</sub>)

προσδιόρισαν με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT την εκλεκτικότητα των υλικών αυτών για CO<sub>2</sub>, για μίγματα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/CO<sup>168</sup>. Από τους υπολογισμούς αυτούς κατέληξε στο ότι η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> εξαρτάται άμεσα από την πολικότητα της οργανικής γέφυρας και μπορεί να πενταπλασιάσει ή και να επταπλασιάσει την εκλεκτικότητα του υλικού για CO<sub>2</sub> σε μίγματα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/CO. Άλλες μελέτες απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε ZIFs και στον ενεργοποιημένο άνθρακα BPL ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία φυσικού αερίου έδειξαν ότι σε πίεση 1bar, η πρόσληψη CO<sub>2</sub> ακολουθεί την εξής σειρά NO<sub>2</sub>(ZIF-78)>-CN, -Br, -Cl (ZIF-82, -81, -69)> -C6H6,-Me (ZIF-68, -79)> -H (ZIF-70)> BPL άνθρακα. Από τα αποτελέσματα αυτά κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της πολικότητας των λειτουργικών ομάδων αυξάνει σημαντικά την πρόσληψη CO<sub>2</sub>.

#### 4.2 Υπολογισμοί Ab-Initio σε υλικά τύπου ZIF

Επόμενο βήμα της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής ήταν να προσπαθήσουμε να ενσωματώσουμε την ομάδες που δίνουν τις καλύτερες αλληλεπιδράσεις για CO2 σε υλικά τύπου ZIF και να μελετήσουμε τις αλληλεπιδράσεις. Προκειμένου να μπορεί να γίνει η ενσωμάτωση των ομάδων αυτών, θα έπρεπε το ZIF να διαθέτει αρκετά μεγάλη διάμετρο πόρου ώστε οι ογκώδεις ομάδες που θα ενσωματώνονταν να μην αλληλεπικαλύπτονταν μεταξύ τους αλλά και με τα υπόλοιπα άτομα του υλικού. Μετά από αρκετές δοκιμές, κυρίως σε ZIF τοπολογίας GME που όπως προαναφέραμε διαθέτουν μεγαλύτερης διαμέτρου πόρους, καταλήξαμε να χρησιμοποιήσουμε το ZIF-70. Όπως μπορούμε να δούμε στην εικόνα 4.0 το ZIF αυτό διαθέτει μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους πόρους. Εξετάζοντας την δομή μεγέθους 3x3x3 κυψελίδων (εικόνα 4.0β) μπορούμε να διακρίνουμε ότι κάθε μεγάλος πόρος του υλικού περιβάλλεται από έξι μικρότερους. Βασικές δομικές μονάδες της κυψελίδας είναι i)ο ιμιδαζολικός δακτύλιος, κάθε άζωτο του οποίου συνδέεται με ένα άτομο ψευδαργύρου που ενώνεται με τρεις ιμιδαζολικούς δακτυλίους οι δύο εκ των οποίων περιέχουν και από μία νιτροομάδα (cluster 1/εικόνα 4.1) και ii) ο νιτρο ιμιδαζολικός δακτύλιος, κάθε άζωτο του οποίου συνδέεται με ένα άτομο ψευδαργύρου το οποίο συνδέεται με τρεις ιμιδαζολικούς δακτυλίους ο ένας εκ των οποίων περιέχει από μία νιτροομάδα (cluster 2/ εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.0:α) Μοναδιαία Κυψελίδα ZIF-70 και β)κυψελίδα ZIF-70 3x3x3



Προκειμένου να μελετήσουμε τις αλληλεπιδράσεις τόσο του μη τροποποιημένου όσο και του τροποποιημένου ZIF με CO2 απομονώσαμε τα τμήματα της κυψελίδας που θα χρησιμοποιούσαμε ως μοριακό μοντέλο στους υπολογισμούς. Με τον τρόπο αυτό μειώσαμε κατά πολύ το υπολογιστικό κόστος καθώς μία ολόκληρη κυψελίδα ZIF-70 αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων που δεν επιτρέπει υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Πιο συγκεκριμένα ο ιμιδαζολικός δακτύλιος με τα δύο άτομα του ψευδαργύρου που ενώνονται το καθένα με ένα ιμιδαζολικό και δύο νίτρο ιμιδαζολικούς δακτυλίους ονομάστηκε cluster-1, ενώ ο νίτρο-ιμιδαζολικός δακτύλιος με τα δύο άτομα του ψευδαργύρου που ενώνονται το καθένα με δύο ιμιδαζολικούς και ένα νίτρο ιμιδαζολικό δακτύλιο ονομάστηκε cluster-2. Προκειμένου το συνολικό φορτίο τόσο του cluster-1 όσο και του cluster-2 να είναι μηδέν το cluster-1 τερματίστηκε με τρία υδρογόνα ενώ το cluster-2 με τέσσερα υδρογόνα. Αντίστοιχα κατά την τροποποίηση του υλικού με τους υποκαταστάτες –OSO<sub>3</sub>H και –CNH<sub>2</sub>NOH, το cluster-1 τροποποιήθηκε με τρεις υποκαταστάτες ενώ το cluster-2 με τέσσερις υποκαταστάτες (εικόνες 4.1/4.2).



<u>Εικόνα 4.1</u>:α) Cluster-1 μη τροποποιημένο β) cluster-1 τροποποιημένο με ομάδα -OSO<sub>3</sub>H γ) cluster-1 τροποποιημένο με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH





Για τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης CO<sub>2</sub> με τα τροποποιημένα και μη cluster, πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί DFT, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Resolution of Identity (RI)<sup>171</sup>. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου TURBOMOLE<sup>172</sup>. Για τους υπολογισμούς RI-DFT χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης PBE<sup>173</sup> με τη βάση συναρτήσεων τριπλού ζ με επιπλέον συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης (TZVPP)<sup>174</sup>. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναφέρονται στο πίνακα 4.0.

cluster-1 kai cluster-2 ZIF-70.				
ZIF-70 CLUSTER 1	Energy TZVPP/pbe/DFTD3	ZIF-70 CLUSTER 2	Energy TZVPP/pbe/DFTD3	
Cluster 1	-5,9 kcal/mol	Cluster 2	-6,2 kcal/mol	
Cluster 1-CNH <sub>2</sub> NOH	-6,4 kcal/mol	Cluster 2-CNH <sub>2</sub> NOH	-6,4 kcal/mol	
Cluster 1-OSO <sub>3</sub> H	-7,1 kcal/mol	Cluster 2-OSO <sub>3</sub> H	-6,3 kcal/mol	

Πίνακας 4.0 : Ενέργειες αλληλεπίδρασης απλού και τροποποιημένου με -CNH<sub>2</sub>NOH και -OSO<sub>3</sub>H cluster-1 και cluster-2 ZIF-70.

Από την εικόνα 4.3α παρατηρούμε ότι στο μη τροποποιημένο cluster1 το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδρά με μία νίτρο ομάδα με απόσταση C<sub>CO2</sub> και Ν<sub>NO2</sub> 2.82Å ενώ το Ο<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο του διπλανού ιμιδαζολικού δακτυλίου σε απόσταση 2.57Å. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης που λαμβάνεται από τον υπολογισμό αυτό είναι -5.9kcal/mol. Η ενέργεια αυτή είναι κατά 1kcal/mol μικρότερη από την ενέργεια που λαμβάνεται όταν στο cluster αυτό τοποθετηθεί η ομάδα –OSO<sub>3</sub>H. Κατα την αλληλεπίδραση αυτή ο C<sub>CO2</sub> βρίσκεται σε απόσταση 3.56Å από το οξυγόνο της ομάδας υποκαταστάτη με το οποίο συνδέεται η ομάδα στον ιμιδαζολικό δακτύλιο, ενώ το Ο<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της απέναντι ομάδας -OSO<sub>3</sub>H σε απόσταση 1.91Å. Η βελτίωση στην αλληλεπίδραση με την προσθήκη της ομάδας αυτής δεν είναι τόσο μεγάλη όσο στην περίπτωση που η ομάδα εισήλθε στον βενζολικό δακτύλιο. Με την προσθήκη της ομάδας -CNH<sub>2</sub>NOH παρατηρείται ακόμα μικρότερη βελτίωση στην ενέργεια αλληλεπίδρασης η οποία είναι της τάξεως των 0.5kcal/mol ενώ το CO<sub>2</sub> κατά την βελτιστοποιημένη δομή βρίσκεται μεταξύ των νιτροϊμιδαζολικών δακτυλίων και δεν αλληλεπιδρά με την ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH.

Στην εικόνα 4.3γ<sub>1</sub> κατά την οποία το CO<sub>2</sub> προσεγγίζει την δομή από την πλευρά της χαρακτηριστικής ομάδας, η ενέργεια αλληλεπίδρασης μειώνεται μόλις 0.2kcal/mol σε σχέση με το μη υποκατεστημένο cluster-1. Στην περίπτωση του cluster2 η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται στα 6.2kcal/mol ενώ η εισαγωγή των ομάδων –OSO<sub>3</sub>H και -CNH<sub>2</sub>NOH δεν φαίνεται να βελτιώνουν αισθητά την αλληλεπίδραση καθώς οι τιμές της ενέργειας υπολογίζονται στα 6.3 και 6.4 kcal/mol αντίστοιχα (εικόνα 4.4).



<u>Εικόνα 4.3</u>: Βελτιστοποιημένες δομές Cluster-1 α) Μη τροποποιημένου, Τροποποιημένου με β) -OSO<sub>3</sub>H  $\gamma_1$ ) -CNH<sub>2</sub>NOH,  $\gamma_2$ ) -CNH<sub>2</sub>NOH





<u>Εικόνα 4.4</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές Cluster 2 α) Μη τροποποιημένο, Τροποποιημένο με β) - CNH<sub>2</sub>NOH  $\gamma_1$ )–OSO<sub>3</sub>H  $\gamma_2$ )–OSO<sub>3</sub>H



# 4.3 Υπολογισμοί GCMC σε υλικά τύπου ZIF

Για να υπολογιστούν οι συνολικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που μπορούν να προσροφηθούν, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) στο τροποποιημένο υλικό ZIF-70 σε θερμοδυναμικές συνθήκες 298K και για εύρος πιέσεων από 0-3 bar. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης του ZIF-70 και των ZIF-70 –OSO<sub>3</sub>H, ZIF-

70–CNH<sub>2</sub>NOH, ZIF-70-OLi (για το οποίο δεν μπορούσαν να συγκλίνουν οι abinitio υπολογισμοί) εμφανίζονται στην Εικόνα 4.5. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε στην εικόνα αυτή, το τροποποιημένο ZIF-70 εμφανίζει σημαντική βελτίωση των ποσοστών αποθήκευσης σε σχέση με το μη τροποποιημένο. Σε αντίθεση με τους υπολογισμούς από "πρώτες αρχές" οι GCMC υπολογισμοί σε θερμοκρασία 298K και εύρος πιέσεων 0-3bar παρουσιάζουν μεγάλη βελτίωση προσρόφησης CO<sub>2</sub> στα τροποποιημένα ZIF έναντι του μη τροποποιημένου. Πιο συγκεκριμένα το τροποποιημένο ZIF-70-OLi διαθέτει σχεδόν επταπλάσια ικανότητα κατ΄ όγκο προσρόφησης έναντι του ZIF-70 στα 3bar, στην συνέχεια ακολουθεί το ZIF-70-CNH<sub>2</sub>NOH με εξαπλάσια ικανότητα κατ΄ όγκο προσρόφηση έναντι του ZIF-70 στα 3bar και τέλος ακολουθεί το ZIF-70-OSO3H με πενταπλάσια ικανότητα κατ΄ όγκο προσρόφηση έναντι του ZIF-70 στα 3bar.

Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι τα τμήματα του ZIF (cluster-1/cluster-2) που απομονώθηκαν από την κυψελίδα προκειμένου να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί από "πρώτες αρχές" δεν αντιπροσώπευαν το περιβάλλον της κυψελίδας κατά το οποίο το μόριο CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με περισσότερα από ένα cluster. Το υπολογιστικό όμως κόστος υπολογισμών από πρώτες αρχές σε τέτοια συστήματα δεν είναι εφικτό.

Όσο αφορά την εκλεκτικότητα προσρόφησης του υλικού για το CO<sub>2</sub> σε μίγματα αερίων CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (εικόνες 4.6 και 4.7) παρατηρείται αισθητά βελτιωμένη επιλεκτικότητα, στην περίπτωση του τροποποιημένου υλικού έναντι του μη τροποποιημένου. Πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 298K και ευρος πιέσεων 0-3bar η προσθήκη φαινοξειδίου του λιθίου, φαίνεται να βελτιώνει κατά πολύ την επιλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα έναντι του μεθανίου σε μίγμα CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10%. Ακολουθεί η ομάδα –OSO<sub>3</sub>H και τέλος η ομάδα –CNH<sub>2</sub>NOH. Σε μικρές πιέσεις όπου η αλληλεπίδραση με τις ομάδες υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα παρατηρούνται και σε μίγμα αζωτου-διοξειδίου του άνθρακα με αναλογία μίγματος N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 85/15%. Σε μικρές πιέσεις κάτω του 0.5bar όπου η αλληλεπίδραση με υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> του υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα σε ητηλεκτικότητα συ διοξειδίου του άνθρακα με αναλογία μίγματος N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 85/15%. Σε μικρές πιέσεις κάτω του 0.5bar όπου η αλληλεπίδραση με υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> του υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η αλληλεπίδραση με πο αλληλεπίδραση με υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> του υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση η επιλεκτικότητα σε διαξειδίου του άνθρακα με αναλογία μίγματος N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 85/15%. Σε μικρές πιέσεις κάτω του 0.5bar όπου η

με την προσθήκη της ομάδας –OLi η οποία και κατά τους υπολογισμούς μας από πρώτες αρχές δίνει την καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης, ακολουθεί η ομάδα -OSO<sub>3</sub>H και κατόπιν η ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH. Σε πιέσεις μεγαλύτερες των 0.5bar όπου ο ελεύθερος όγκος των πόρων είναι σημαντικότερος παράγοντας για την προσροφητική ικανότητα των υλικών, η σειρά των ομάδων -OSO<sub>3</sub>H και -CNH<sub>2</sub>NOH αντιστρέφεται, με την ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH να δίνει καλύτερη επιλεκτικότητα έναντι της ομάδας -OSO<sub>3</sub>H.



<u>Εικόνα 4.5</u>: Κατ' όγκο προσρόφηση  $CO_2$  για θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο ZIF-70 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 4.6</u>: Επιλεκτικότητα  $CO_2$  για μίγμα αερίων  $CO_2/CH_4$  σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο ZIF-70 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 4.7</u>: Επιλεκτικότητα CO<sub>2</sub> για μίγμα αερίων CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο ZIF-70 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.

## 5<sup>0</sup> KEΦAΛAIO COFs

## 5.1 Αποθήκευση CO2 σε υλικά τύπου COF

Όπως περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 1, τα υλικά της κατηγορίας 3D-COF εμφανίζουν δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που ευνοούν την αποθήκευση αερίων. Τα COFs εμφανίζουν τρισδιάστατο δίκτυο πόρων, μεγάλα εμβαδά επιφάνειας, πολυάριθμες ανοιχτές περιοχές και χαμηλές πυκνότητες. Όπως και με τα προηγούμενα υλικά (MOF, ZIF) έχει παρατηρηθεί ότι η τροποποίηση των ομάδων συνδετών με ομάδες που ενισχύουν την αλληλεπίδραση με το εκάστοτε αέριο βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα των υλικών αυτών έναντι του αερίου. Επομένως η επόμενη κατηγορία υλικών στην οποία εφαρμόστηκε η στρατηγική μας ήταν τα COFs και πιο συγκεκριμένα το COF-102-4 το οποίο είχε σχεδιαστεί από την ερευνητική μας ομάδα κατά τον παρελθόν χρησιμοποιώντας ως βασική δομή δικτύου αυτήν του COF-102.<sup>175</sup> Στην παρούσα μελέτη ενσωματώσαμε τις τρείς ομάδες που δίνουν τις καλύτερες ενέργειες αλληλεπίδρασης για CO<sub>2</sub> στο COF-102-4 και με την εφαρμογή υπολογισμών από πρώτες αρχές και προσομοιώσεων GCMC σε θερμοκρασία 298K και πιέσεις από 0-3bar μελετήσαμε τις αποθηκευτικές ικανότητες σε CO2 του απλού και του τροποποιημένου με τις ομάδες COF-102-4. Το COF-102-4 αποτελείται από τη δομική μονάδα της Εικόνας 5.0α στην οποία περιλαμβάνονται τέσσερα ναφθαλένια τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με έναν κεντρικό άνθρακα και από εξαμελή βορονικό δακτύλιο B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> τα βόρια του οποίου συνδέονται με έναν από τους άνθρακες του δεύτερου δακτυλίου των ναφθαλενίων που προαναφέραμε.



Εικόνα 5.0: Βασικές Δομικές Μονάδες COF-102-4 α)Βορανικός Δακτύλιος, β)Άνθρακας ενωμένος με τέσσερα ναφθαλένια, γ) Ναφθαλένιο ενωμένο με τον βορανικό δακτύλιο



## 5.2 Υπολογισμοί Ab-Initio/GCMC σε υλικά τύπου COF.

Η κυψελίδα που προκύπτει από τη τοποθέτηση των αντίστοιχων ομάδων (-OLi, -CNH<sub>2</sub>NOH, -OSO<sub>3</sub>H) στο COF-102-4 διαθέτει ένα πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων, με αποτέλεσμα λόγω υπολογιστικού κόστους να μην μπορούμε να πραγματοποιήσουμε υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Προκειμένου να λάβουμε μια πρώτη εικόνα σχετικά με την ενίσχυση της ενέργειας αλληλεπίδρασης μετά από την προσθήκη των χαρακτηριστικών ομάδων, απομονώσαμε και μελετήσαμε τμήμα του υλικού που περιλαμβάνει τον βορανικό δακτύλιο στο κάθε βόριο του οποίου συνδέεται ένα ναφθαλένιο και τον άνθρακα του κάθε ναφθαλενίου που συνδέεται με τον κεντρικό άνθρακα (μαύρου χρώματος εικόνα 5.0β) τον τερματίσαμε με μεθάνιο. Για τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης CO<sub>2</sub> με τις τροποποιημένες και μη δομές, πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί DFT, χρησιμοποιώντας (RI)<sup>176</sup>. Identity προσέγγιση Resolution of Oı υπολογισμοί тην πραγματοποιήθηκαν Jμ χρήση TOU υπολογιστικού πακέτου тŋ TURBOMOLE<sup>177</sup>. Για τους υπολογισμούς RI-DFT χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό PBE<sup>178</sup>, με τη βάση συναρτήσεων τριπλού ζ με επιπλέον συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης (TZVPP)<sup>179</sup>. Από την εικόνα 5.1 παρατηρούμε ότι οι ενέργειες αλληλεπίδρασης κατά τους υπολογισμούς αυτούς, λαμβάνουν τιμές από -4.6 έως -14.3kcal/mol. Η καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης -14.3kcal/mol αποδίδεται στην τροποποιημένη δομή με την ομάδα OLi. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή το O<sub>CO2</sub> απέχει από το Li απόσταση 2.03Å, και ο C<sub>CO2</sub> απέχει από το οξυγόνο του βορανικού δακτυλίου 3.22Å. Η αμέσως επόμενη καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης -5.9kcal/mol αποδίδεται στην τροποποιημένη δομή με την ομάδα -CNH2NOH. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή το Ο<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της ομάδας σε απόσταση 2.16Å σχηματίζοντας ασθενή δεσμό υδρογόνου ενώ ο C<sub>CO2</sub> δρα ως οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με το άζωτο της ομάδας σε απόσταση 2.86Å. Η τροποποιημένη δομή με την ομάδα –OSO<sub>3</sub>Η αλληλεπιδρά με το CO<sub>2</sub> δίνοντας ενέργεια -5.3kcal/mol. Κατά την βελτιστοποιημένη δομή το CO2 βρίσκεται κοντά στην χαρακτηριστική ομάδα με το Ο<sub>CO2</sub> να αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της ομάδας σε απόσταση 2.09Å και τον C<sub>CO2</sub> να αλληλεπιδρά με το οξυγόνο της ομάδας σε απόσταση 3.05Å. Η μη τροποποιημένη δομή έχει ενέργεια αλληλεπίδρασης -4.6kcal/mol με το CO<sub>2</sub> να βρίσκεται πάνω από τον βορανικό δακτύλιο και ανάμεσα στα ναφθαλένια, με απόσταση C<sub>CO2</sub> και οξυγόνου βορανικού δακτυλίου 3.17Å και το O<sub>CO2</sub> να απέχει από τα υδρογόνα των ναφθαλενίων κατά 2.78Å και 2.93Å.



<u>Εικόνα 5.1</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές cluster COF102-4 α)Cluster μη τροποποιημένο β) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OSO<sub>3</sub>H γ) cluster τροποποιημένο με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH δ) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OLi



Για να ποσοτικοποιήσουμε την βελτίωση που προσφέρει η τροποποίηση με ομάδες –OLi, -OSO<sub>3</sub>H και -CNH<sub>2</sub>NOH, πραγματοποιήθηκαν τις προσομοιώσεις GCMC για τον προσδιορισμό των ολικών ογκομετρικών ισόθερμων προσρόφησης στους 298Κ και σε πιέσεις μέχρι 3bar. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν τόσο για το μη τροποποιημένο COF102-4 όσο και για το τροποποιημένο COF102-4 προκειμένου να υπάρξει σύγκριση. Στην εικόνα 5.2 απεικονίζονται οι τροποποιημένες μοναδιαίες κυψελίδες όπως αυτές σχεδιάστηκαν με την βοήθεια του προγράμματος Material Studio<sup>180</sup> ενώ στην εικόνα 5.3 απεικονίζονται οι ισόθερμες πλεονάζουσας προσρόφησης για πιέσεις από 0-3bar, για τις δομές όπου έγιναν GCMC προσομοιώσεις. Όπως και στις προηγούμενες προσομοιώσεις, η τροποποίηση του υλικού με τις ομάδες –OLi, -CNH2NOH και -OSO3H, βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού ως προς το CO<sub>2</sub>.



<u>Εικόνα 5.2</u>: α) Μοναδιαία Κυψελίδα COF-102-4-OLi , β) Μοναδιαία Κυψελίδα COF-102-4-OSO<sub>3</sub>H και γ) Μοναδιαία Κυψελίδα COF-102-4-CNH<sub>2</sub>NOH



Πιο συγκεκριμένα, σε πίεση 3bar και θερμοκρασία 298K, η προσθήκη της ομάδας OLi δωδεκαπλασιάζει την προσροφητική ικανότητα του υλικού, η προσθήκη της ομάδας -CNH2NOH δεκαπλασιάζει την προσροφητική ικανότητα του υλικού, ενώ η προσθήκη της ομάδας -OSO<sub>3</sub>H, επταπλασιάζει προσροφητική ικανότητα του υλικού. Αντίστοιχα αποτελέσματα тпу παρατηρούνται και κατά την μελέτη της επιλεκτικότητας του διοξειδίου του άνθρακα έναντι του μεθανίου σε μίγμα CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10% στο τροποποιημένο COF-102-4 (εικόνα 5.4) καθώς και σε μίγμα αζωτου-διοξειδίου του άνθρακα με αναλογία μίγματος N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 85/15% (εικόνα 5.5). Όπως παρατηρείται στις εικόνες 5.4 και 5.5 πραγματοποιείται μεγάλη βελτίωση στην επιλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> κατά την προσθήκη της ομάδας –OLi σε χαμηλές πιέσεις. Στις χαμηλές πιέσεις η αλληλεπίδραση με τις ομάδες υποκαταστάτες έχουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση. Η αλληλεπίδραση OLi με CO<sub>2</sub> όπως έχουν δείξει και οι υπολογισμοί πρώτες μεγαλύτερη από αρχές έχει την ενέργεια αλληλεπίδρασης κατ επέκταση προκαλεί και την μεγαλύτερη βελτίωση στην επιλεκτικότητα του υλικού σε CO<sub>2</sub>.







<u>Εικόνα 5.4</u>: Επιλεκτικότητα  $CO_2$  για μίγμα αερίων  $CO_2/CH_4$  σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο COF-102-4 και για το τροποποιημένο με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.





## 5.3 Υπολογισμοί Ab-Initio στα COF102-2,COF102-3,COF102-5.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές σε αντίστοιχα τμήματα δομής των COF-102-2, COF-102-3 και COF-102-5. Τα COF-102-2, COF-102-3 και COF-102-5 έχουν παρόμοια δομή με το COF-102-4 καθώς όπου υπήρχε ναφθαλένιο στο COF-102-4 έχει αντικατασταθεί από διφαινύλιο, τριφαινύλιο ή πυρένιο στα αντίστοιχα COF-102-2, COF-102-3 και COF-102-5. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν DFT υπολογισμοί, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Resolution of Identity (RI)<sup>181</sup>, το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης PBE<sup>182</sup> και τη βάση συναρτήσεων τριπλού ζ με επιπλέον συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης (TZVPP)<sup>183</sup>. Από την εικόνα 5.6 παρατηρούμε ότι οι ενέργειες αλληλεπίδρασης κατά τους υπολογισμούς αυτούς, λαμβάνουν τιμές από -3.9kcal/mol έως -5.4kcal/mol. Η καλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης -5.4kcal/mol εκ των τριών αυτών μη τροποποιημένων δομών αποδίδεται στο COF-102-5 όταν το CO<sub>2</sub> βρίσκεται μεταξύ δύο πυρενίων με απόσταση Ο<sub>CO2</sub> και κοντινότερου υδρογόνου να είναι 2.79Å ενώ η απόσταση C<sub>CO2</sub> με οξυγόνο βορανικού δακτυλίου είναι 3.23Å. Ακολουθεί η δομή που απομονώθηκε από το COF-102-2 με ενέργεια αλληλεπίδρασης -4.3kcal/mol με το CO2 να βρίσκεται μεταξύ δύο διφαινυλίων με απόσταση Oco2 από τα υδρογόνα των διφαινυλίων να είναι 2.87Å και 2.89Å και απόσταση C<sub>CO2</sub> με οξυγόνο βορανικού δακτυλίου να είναι 3.1Å. Η ενέργεια δομή που απομονώθηκε από то COF-102-3 εμφανίζει αλληλεπίδρασης -3.9kcal/mol ενώ το CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με την δομή σε θέση που βρίσκεται πάνω από τον μεσαίο δακτύλιο του τριφαινυλίου σε απόσταση Ο<sub>CO2</sub> και κοντινότερου υδρογόνου 2.84Å.



COHB

Η προσθήκη των καλύτερων τριών υποκαταστατών στις απομονωμένες δομές COF-102-2, COF-102-3, COF-102-5 βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα των υλικών αυτών, παραμένοντας το οξείδιο του λιθίου η ομάδα που βελτιώνει περισσότερο από όλες την προσροφητική ικανότητα. Πιο συγκεκριμένα, η τροποποίηση της δομής COF-102-2 με την ομάδα -OSO3H, βελτιώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης κατά 2.5kcal/mol αφού από 4.33kcal/mol στη μη τροποποιημένη δομή, η ενέργεια αλληλεπίδρασης στην τροποποιημένη δομή γίνεται 6.79 kcal/mol. Κατά την βελτιστοποιημένη δομή το CO<sub>2</sub> βρίσκεται κοντά στην χαρακτηριστική ομάδα με το O<sub>CO2</sub> να αλληλεπίδρά σε απόσταση 1.96Å και τον C<sub>CO2</sub>

να αλληλεπιδρά με το οξυγόνο της ομάδας σε απόσταση 2.9Å. Αντίστοιχη ενέργεια λαμβάνουμε και από την τροποποίηση με την ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH (-6.95kcal/mol) με το CO<sub>2</sub> να βρίσκεται κοντά στην χαρακτηριστική ομάδα, το  $O_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της ομάδας σε απόσταση 2.23Å, το άλλο  $O_{CO2}$  να απέχει από το υδρογόνο του απέναντι βενζολικού δακτυλίου 3.0Å και τον  $C_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το άζωτο της ομάδας σε απόσταση 2.8Å. Τέλος το CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το  $O_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το οχυγόνο του απέναντι βενζολικού δακτυλίου 3.0Å και τον  $C_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το αλληλεπιδρά με το άζωτο της ομάδας σε απόσταση 2.8Å. Τέλος το CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το φαινοξείδιο του λιθίου με ενέργεια αλληλεπίδρασης -10.4 kcal/mol με το  $O_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το οξυγόνο της ομάδας σε απόσταση 2.05Å και τον  $C_{CO2}$  να αλληλεπιδρά με το οξυγόνο της ομάδας σε απόσταση 2.55Å.



<u>Εικόνα 5.7</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές cluster COF102-2 α) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OLi β) με ομάδα –OSO<sub>3</sub>H γ) με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH



# 5.4 Υπολογισμοί Ab-Initio σε τροποποιημένα COF102-2, COF102-4, COF102-3, COF102-5 με περισσότερους από ένα υποκαταστάτες

Στο επόμενο στάδιο της μελέτης μας, εξετάσαμε την αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> τόσο στην δομή COF102-4 όσο και στην δομή COF102-2 αν προστεθούν στις δομές αυτές δύο χαρακτηριστικές ομάδες. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήσαμε υπολογισμούς από "πρώτες αρχές" με ίδια μεθοδολογία με τους παραπάνω υπολογισμούς και τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναφέρονται στο πίνακα 5.0.

Πίνακας 5.0 : Ενέργειες αλληλεπίδρασης απλών και τροποποιημένων cluster COF (COF-102-4, COF-102-2, COF-102-3, COF-102-5) με τις ομάδες -CNH<sub>2</sub>NOH, -OSO<sub>3</sub>H και -OLi.

	005400 4	005400.4	005400.0	005400.0	005400 5	005400.0
	COF102-4	COF102-4	COF102-2	COF102-2	COF102-5	COF102-3
COF	1 υποκατ.	2 υποκατ.	1 υποκατ.	2 υποκατ.	2 υποκατ.	3 υποκατ.
	E(kcal/mol)	E(kcal/mol)	E(kcal/mol)	E(kcal/mol)	E(kcal/mol)	E(kcal/mol)
	_(,	_(,	_(,	_(,	_(,)	_(,)
н	-4.59	-	-4.33	-	-5.39	-3.88
CNH <sub>2</sub> NOH	-5.86	-6.37	-6.95	-6.39	-5.85	-7.8
-						
OSO <sub>3</sub> H	-5.26	-8.55	-6.79	-8.97	-6.86	-7.06
- 0						
OLi	-14.27	-12.64	-10.41	-16.83	-15.43	-10.38
_						

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα, η προσθήκη δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας στην δομή COF102-4 αυξάνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης κατά 3.3kcal/mol και 0.5kcal/mol στην περίπτωση των ομάδων –OSO<sub>3</sub>H και - CNH<sub>2</sub>NOH αντίστοιχα, ενώ μειώνει την αλληλεπίδραση στην περίπτωση της ομάδας οξειδίου του λιθίο. Στην βελτιστοποιημένη δομή που έχει τροποποιηθεί με -OSO<sub>3</sub>H, το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδρά ταυτόχρονα και με τις δύο γειτονικές ομάδες με απόσταση (O<sub>CO2</sub>–H<sub>oμάδας</sub> I) 1.87Å και (C<sub>CO2</sub> – O<sub>oμάδαςII</sub>) 2.88Å. Επιπλέον παρατηρείται αλληλεπίδραση και των ομάδων μεταξύ τους, με απόσταση O<sub>OSO3H</sub> – H<sub>OSO3H</sub> 1.76Å.



<u>Εικόνα 5.8</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές cluster COF102-4 με δύο υποκαταστάτες α) OLi β) OSO<sub>3</sub>H γ) CNH<sub>2</sub>NOH



Κατά την προσθήκη δεύτερης χαρακτηριστικής ομάδας στην δομή COF102-2 η ενέργεια αλληλεπίδρασης στην ομάδα –OSO<sub>3</sub>H αυξάνεται, στην ομάδα – OLi παραμένει σταθερή ενώ στην περίπτωση της ομάδας –CNH<sub>2</sub>NOH μειώνεται κατά 0.5 kcal/mol. Αναλυτικότερα, κατά την προσθήκη δύο ομάδων OSO<sub>3</sub>H, το CO<sub>2</sub> βρίσκεται μεταξύ δύο διαφορετικών διφαινυλίων, αλληλεπιδρώντας ταυτόχρονα και με τις δύο ομάδες OSO<sub>3</sub>H (η κάθε μία εκ των οποίων ανήκει σε διαφορετικό διφαινύλιο). Η απόσταση O<sub>1CO2</sub>-H<sub>1OSo3H</sub> υπολογίστηκε 2.2Å ενώ η απόσταση άνθρακα του διοξειδίου με το οξυγόνο της ίδιας ομάδας OSO<sub>3</sub>H υπολογίστηκε (C<sub>CO2</sub>-O<sub>1OSo3H</sub>) 3.0Å. Ταυτόχρονα το δεύτερο οξυγόνο του διοξειδίου αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της δεύτερης ομάδας OSO<sub>3</sub>H που βρίσκεται στο απέναντι διφαινύλιο σε απόσταση (O<sub>2CO2</sub>-H<sub>2OSo3H</sub>) 2.0Å και (C<sub>CO2</sub>-O<sub>1OSo3H</sub>) 3.35Å. Με την προσθήκη δύο ομάδων OLi ο άνθρακας του CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το οξυγόνο του ενός οξειδίου του λιθίου σε
απόσταση 2.9Å ενώ το οξυγόνο του CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το λίθιο του γειτονικού οξειδίου του λιθίου του ίδιου διφαινυλίου σε απόσταση 2.0Å. Τέλος, με την προσθήκη δύο ομάδων CNH<sub>2</sub>NOH ο άνθρακας του CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το άζωτο της μιας ομάδας CNH<sub>2</sub>NOH ενώ το οξυγόνο του CO<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της γειτονικής ομάδας.



<u>Εικόνα 5.9</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές COF102-2 με δύο υποκαταστάτες α) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OLi β) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OSO<sub>3</sub>H γ) cluster τροποποιημένο με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH



Στην συνέχεια μελετήσαμε την αλληλεπίδραση TOU  $CO_2$ ЗЦ TIC τροποποιημένες δομές COF102-3 και COF102-5. Λόγω του μεγέθους των οργανικών συνδετών των δομών αυτών (τριφαινύλιο και πυρένιο αντίστοιχα) οι συγκεκριμένες δομές τροποποιήθηκαν με τρείς και δύο αντίστοιχα ομάδες. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αναφέρονται στον πίνακα 5.0. Στην περίπτωση των τροποποιημένων cluster COF102-5 οι τιμές της ενέργειας αλληλεπίδρασης κυμαίνονται μεταξύ 5.9-15.4kcal/mol και βρίσκονται πολύ κοντά στις ενέργειες αλληλεπίδρασης που λαμβάνονται από τις αντίστοιχες τροποποιημένες δομές του COF102-4 με ένα υποκαταστάτη με εξαίρεση την ομάδα –OSO<sub>3</sub>Η κατά την οποία παρατηρούμε διαφορά ενέργειας της τάξεως του 1.6kcal/mol. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι τόσο στην περίπτωση του COF102-5-OLi όσο και στην περίπτωση του COF102-5-CNH2NOH το CO2 δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει και με τις δυο χαρακτηριστικές ομάδες καθώς αυτές απέχουν αρκετή απόσταση μεταξύ τους, οπότε έχουμε την ίδια περίπου αλληλεπίδραση που θα είχαμε και στην περίπτωση προσθήκης μίας μόνο χαρακτηριστικής ομάδας. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του COF102-5 –OLi κατά την βελτιστοποιημένη δομή, το O<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το λίθιο της ομάδας σε απόσταση 1.77Å, το άλλο O<sub>CO2</sub> απέχει από το υδρογόνο του βενζολικού δακτυλίου 3.2Å και ο C<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το άζωτο της ομάδας σε απόσταση 3.0Å. Το O<sub>CO2</sub> απέχει από το λίθιο της απέναντι ομάδας 8.0Å. Αντίστοιχα, στη περίπτωση του COF102-5–CNH<sub>2</sub>NOH κατά την βελτιστοποιημένη δομή, το O<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της ομάδας σε απόσταση 2.24Å, ενώ ο  $C_{CO2}$  με το άζωτο της ομάδας σε απόσταση 2.8Å. Το Ο<sub>CO2</sub> απέχει από το υδρογόνο της απέναντι ομάδας 6.4Å. Στην περίπτωση της ομάδας –OSO<sub>3</sub>H το O<sub>CO2</sub> αλληλεπιδρά με το υδρογόνο της ομάδας σε απόσταση 2.03Å, ενώ ο  $C_{CO2}$  με το οξυγόνο της ομάδας σε απόσταση 3.15Å. Το CO<sub>2</sub> παρατηρούμε ότι απέχει από την απέναντι ομάδα 3.29Å (O<sub>CO2</sub> – Η<sub>πυρενίου</sub>) και 3.58Å (C<sub>CO2 -</sub> O<sub>OSO3H</sub>). Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογήσει την αυξημένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, καθώς το CO<sub>2</sub> επηρεάζεται και από τις δύο ομάδες.



<u>Εικόνα 5.10</u>: Βελτιστοποιημένες Δομές cluster COF102-5 α) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OLi β) με ομάδα –OSO<sub>3</sub>H γ) με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH



Στην δομή που απομονώθηκε από το COF102-3 και τροποποιήθηκε από τις αντίστοιχες ομάδες, παρατηρούνται ενέργειες αλληλεπίδρασης από -7.06 έως -10.38kcal/mol. Οι ενέργειες αυτές είναι πολύ υψηλότερες από την αντίστοιχη μη τροποποιημένη δομή η οποία υπολογίστηκε -3.88kcal/mol. Κατά την τροποποίηση με την ομάδα –OSO<sub>3</sub>H η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίστηκε -7.06 kcal/mol. Κατά την βελτιστοποιημένη δομή το CO<sub>2</sub> βρίσκεται κοντά στην χαρακτηριστική ομάδα με απόσταση C<sub>CO2</sub> – O<sub>OSO3H</sub> 2.98Å και O<sub>CO2</sub> – H<sub>OSO3H</sub> 1.95Å ενώ βρίσκεται σε αρκετά μεγάλη απόσταση από την αμέσως κοντινότερη ομάδα ώστε να αλληλεπιδρά μαζί της. Αντίθετα στην περίπτωση της ομάδας -CNH<sub>2</sub>NOH το CO<sub>2</sub> κατά την βέλτιστη δομή βρίσκεται πάνω από το τριφαινύλιο ανάμεσα στις δύο ομάδες αλληλεπιδρώντας και με τις δύο ομάδες σε απόσταση  $O_{CO2} - H_{CNH2NOH} 3.01$ Å και  $C_{CO2} - O_{CNH2NOH} 2.86$ Å.



<u>Εικόνα 5.11</u>: Βελτιστοποιημένες δομές cluster COF102-3 α) cluster τροποποιημένο με ομάδα –OLi β) με ομάδα –OSO<sub>3</sub>H γ) με ομάδα -CNH<sub>2</sub>NOH



# <u>6<sup>0</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΓΚΡΙΣΗ MOFs-COFs-ZIFs ΣΥΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

## 6.1 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας MOF-COF-ZIF

Καθώς εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα τριών τύπων υλικά, κρίθηκε σκόπιμο να συγκριθούν μεταξύ τους. Αρχικά, υπολογίστηκαν κάποια από τα δομικά χαρακτηριστικά τόσο των τροποποιημένων όσο και των μη τροποποιημένων υλικών. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών, καταγράφονται στον πίνακα 6.0. Ο πίνακας 6.0 αναφέρεται στην μεγαλύτερη διάμετρο κοιλότητας (Large Cavity Diameter, LCD), στην διάμετρο μικρότερου πόρου του υλικού (Pore Limited Diameter, PLD), στον ελεύθερο όγκο υλικού ανά συνολικό όγκο υλικού, την συνολική επιφάνεια του υλικού καθώς και την διαθέσιμη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ή ανά μονάδα όγκου. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τον πίνακα αυτό, το COF-104, τροποποιημένο και μη, διαθέτει την μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια και τον μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο έναντι των δύο άλλων υλικών. Αντίθετα το ZIF-70, τροποποιημένο και μη, διαθέτει την μικρότερη συνολική επιφάνεια και τον μικρότερο ελεύθερο όγκο έναντι των δύο άλλων υλικών.

Name	LCD(Å)	PLD(Å)	HeVoid	Surface	Volm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	Gravm <sup>2</sup> /g
COF102_4	12.6	11.3	0.87	7450.4	1743.1	5993.0
COF102_4CNH2NOH	11.5	8.9	0.81	8538.7	1997.7	5005.7
COF102_4OSO3H	11.1	9.3	0.80	9036.0	2114.1	4570.3
COF102_40Li	12.2	9.6	0.84	8175.2	1912.7	5765.4
ZIF70	15.1	13.3	0.61	1709.9	1501.8	1754.8
ZIF70-CNH2NOH	9.5	6.8	0.48	1310.7	1150.7	1087.0
ZIF70-OSO3H	9.7	7.8	0.42	1039.3	912.7	774.7
ZIF70-Oli	10.8	9.2	0.53	1507.9	1323.8	1420.0
IRMOF-8	17.8	8.9	0.85	5287.6	1940.6	4328.6
IRMOF-8CNH2NOH	17.5	6.9	0.81	5433.6	1994.1	3738.2
IRMOF-80S03H	14.8	6.4	0.79	5768.0	2116.9	3532.1
IRMOF-80Li	11.7	7.8	0.84	5997.5	2203.3	4579.6

Πίνακας 6.0: Δομικά Χαρακτηριστικά COF102-4, ZIF-70, IRMOF-8, και των αντίστοιχων τροποποιημένων με τις ομάδες –OLi, -CNH<sub>2</sub>NOH, -OSO<sub>3</sub>H.

Στην συνέχεια συγκρίναμε τις πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης για θερμοκρασία 298K και εύρη πιέσεων 0-3bar. Όπως γίνεται αντιληπτό από την εικόνα 6.1 το ZIF-70 συμπεριλαμβανομένων και των τροποποιημένων του δομών, εμφανίζει την καλύτερη προσροφητική ικανότητα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μικρότερη συνολική επιφάνεια και μικρότερο διαθέσιμο ελεύθερο όγκο του συγκεκριμένου υλικού, τα οποία ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις του υλικού με το CO2 καθώς όπως ήδη γνωρίζουμε σε μικρές πιέσεις οι ενέργειες αλληλεπίδρασης και όχι ο μεγαλύτερος όγκος κυψελίδας επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης. Επιπλέον τα άζωτα του ιμιδαζολικού δακτυλίου τα οποία δεν υπάρχουν στην περίπτωση των MOF και COF επηρεάζουν ακόμα περισσότερο την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας. Αντίθετα, το COF-102-4 συμπεριλαμβανομένων και των τροποποιημένων του δομών, με την μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια και ελεύθερο όγκο εμφανίζει την χειρότερη συγκριτικά με το ZIF-70 και το IRMOF-8 προσροφητική ικανότητα. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και στις καμπύλες επιλεκτικότητας για το διοξείδιο του άνθρακα έναντι των αερίων μεθανίου και αζώτου. Το ZIF-70 συμπεριλαμβανομένων των τροποποιημένων του δομών, εμφανίζει την καλύτερη επιλεκτικότητα για CO<sub>2</sub>, ενώ ακολουθούν το IRMOF-8 με τις τροποποιημένες του δομές και τέλος το COF-102-4 με τις τροποποιημένες του δομές.





<u>Εικόνα 6.1</u>: Κατά όγκο προσρόφηση  $CO_2$  για θερμοκρασία 298K για το τροποποιημένο ZIF-70, IRMOF-8 και COF-102-4 για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 6.2</u>: Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> για μίγμα αερίων CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο ZIF-70, IRMOF-8 και COF-102-4 και για τα αντίστοιχα τροποποιημένα με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.



<u>Εικόνα 6.3</u>: Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> για μίγμα αερίων CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 298K για το μη τροποποιημένο ZIF-70, IRMOF-8 και COF-102-4 και για τα αντίστοιχα τροποποιημένα με τις ομάδες OLi, OSO<sub>3</sub>H και CNH<sub>2</sub>NOH για περιοχή πιέσεων από 0-3bar.

#### 6.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας καταλήγουμε ότι η προσθήκη ομάδων στην οργανική γέφυρα των υλικών που μελετήθηκαν βελτιώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με το υλικό αυτό και αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε χαμηλές πιέσεις όπου η ισχύ των αλληλεπιδράσεων έχει κυρίαρχο ρόλο στην προσροφητική ικανότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, οι καλύτερες αλληλεπιδράσεις λήφθησαν όταν ο άνθρακας του διοξειδίου δρά ως οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρώντας με καρβονυλικά οξυγόνα των ομάδων υποκαταστατών ενώ ταυτόχρονα η αλληλεπίδραση ενισχύεται με την εμφάνιση ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου και όξινου υδρογόνου. Επιπλέον, οι υποκαταστάτες που έχουν καλύτερη αλληλεπίδραση παρατηρείται να έχουν και μικρότερη απόσταση μεταξύ οξυγόνου CO2 και υδρογόνου υποκαταστάτη. Η βέλτιστη ενέργεια αλληλεπίδρασης βρέθηκε με τον υποκατάσταση του βενζολικού δακτυλίου με οξείδιο του λιθίου με τιμή 8.6kcal/mol, τιμή σχεδόν τετραπλάσια σε σχέση με την αλληλεπίδραση διοξειδίου του άνθρακα με τον βενζολικό δακτύλιο η τιμή της οποίας υπολογίστηκε με την ίδια μέθοδο 2.3kcal/mol. Η αυξημένη αυτή αλληλεπίδραση στο φαινοξείδιο του λιθίου αποδίδεται στο ενισχυμένο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργεί το μερικό φορτίο που διαθέτει το άτομο λιθίου.Η βελτίωση στην αλληλεπίδραση παρατηρήσαμε ότι επηρεάζει την γωνία του διοξειδίου του άνθρακα. Μεγαλύτερη παραμόρφωση νωνίας διοξειδίου του άνθρακα παρατηρείται στην περίπτωση του φαινοξειδίου του λιθίου στο οποίο η γωνία των 180° παραμορφώνεται κατά 5.5°. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, αποτελούν έναν εύκολο τρόπο απεικόνισης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ Lewis με οξέα κατά Lewis, ενώ η ισχύς της ενέργειας βάσεων κατά αλληλεπίδρασης του υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου με το CO<sub>2</sub>, είναι ανάλογη του μεγέθους της ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου. Για τα περισσότερα σύμπλοκα, παρατηρήσαμε ότι υπάρχει έντονη μεταβολή ηλεκτρονιακής πυκνότητας που δημιουργείται με αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου (Ο ή Ν) της λειτουργικής ομάδας που αλληλεπιδρά με τον C του CO<sub>2</sub> και μείωση της πυκνότητας του άτομου C του CO2. Μία επιπλέον ηλεκτρονιακής

αλληλεπίδραση για τα σύμπλοκα αυτά η οποία γίνεται ορατή από τους χάρτες αυτούς είναι η ενίσχυση της αλληλεπίδρασης με την ύπαρξη ασθενούς δεσμού υδρογόνου μεταξύ οξυγόνου διοξειδίου το οποίο κερδίζει ηλεκτρονιακή πυκνότητα και όξινου υδρογόνου υποκαταστάτη το οποίο χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Εφαρμόζοντας την στρατηγική της τροποποίησης των οργανικών δομικών ομάδων στο IRMOF-8, διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα των ab-initio υπολογισμών στους οποίους μελετάται μόνο ο υποκατεστημένος βενζολικός δακτύλιος, επαληθεύονται και κατά τους GCMC (Grand Canonical Monde Carlo) υπολογισμούς κατά τους οποίους μελετάται ολόκληρο το υλικό. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψαν οι κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar και θερμοκρασία 298Κ. Από τις ισόθερμες αυτές προσρόφησης, παρατηρείται οκταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, επταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξίμης του βενζαλμιδίου και πενταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία όξινου θειικού. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι σε χαμηλές πιέσεις χαρακτηριστικό ρόλο στην προσρόφηση έχουν οι αλληλεπιδράσεις. Αντίστοιχη βελτίωση παρουσία ομάδων υποκαταστατών παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα του CO2 σε μίγμα CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> αναλογίας 90/10 καθώς και σε μίγμα N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> αναλογίας 85/15. Τέλος παρατηρώντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους της δομής του υλικού χωρίς και με την παρουσία των υποκαταστατών καταλήξαμε ότι με την προσθήκη των τριών καλύτερων ομάδων στο IRMOF-8 μειώνεται ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος του υλικού καθώς οι ομάδες καταλαμβάνουν όγκο, ενώ αυξάνεται η προσβάσιμη επιφάνεια του υλικού ανά κυβικό εκατοστό υλικού.

Αντίστοιχη στρατηγική με προσθήκη ομάδων υποκαταστατών, εξετάστηκε και σε υλικά τύπου ZIF. Η ύπαρξη υποκαταστατών στο ZIF-70 σύμφωνα με υπολογισμούς από "πρώτες αρχές", δεν φαίνεται να βελτιώνει την αλληλεπίδραση του υλικού με το CO<sub>2</sub>. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι εξ' αρχής οι θέσεις αλληλεπίδρασης των μη τροποποιημένων τμημάτων με το CO<sub>2</sub> ήταν ευνοϊκές οπότε η ύπαρξη ομάδων υποκαταστατών δεν ωφέλησαν ιδιαίτερα την αλληλεπίδραση. Σε

-- 132 --

αντίθεση με το προηγούμενο αποτέλεσμα κατά την μελέτη αλληλεπίδρασης ολόκληρου του υλικού με το CO2 παρατηρείται μεγάλη αύξηση της προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα από τις κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar και θερμοκρασία 298K, προσρόφησης παρατηρείται επταπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, εξαπλάσια προσροφητική ικανότητα υλικού παρουσία οξίμης και σχεδόν πενταπλάσια προσροφητική παρουσία όξινου θειικού. Το αποτέλεσμα αυτό ικανότητα υλικού δικαιολογείται από το γεγονός ότι κατά την μελέτη ολόκληρου του υλικού το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με περισσότερες από μία γειτονικές ομάδες υποκαταστατών. Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους του υλικού παρατηρήσαμε ότι σε αντίθεση με το IRMOF-8 με την προσθήκη υποκαταστατών μειώνεται η προσβάσιμη επιφάνεια ανά κυβικό εκατοστό. Η παρατήρηση αυτή δικαιολογεί και τον γρήγορο κορεσμό που παρατηρείται στις πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου.

Τελευταίου τύπου υλικό στο οποίο εφαρμόστηκε η στρατηγική μας ήταν τα υλικά τύπου COF. Πιο συγκεκριμένα το υλικό που εξετάστηκε πιο εκτεταμένα και για το οποίο λήφθησαν πλεονάζουσες ισόθερμες προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα ήταν το COF-102-4. Η τροποποίηση του υλικού έγινε με τους τρεις καλύτερους υποκαταστάτες που είχαν βρεθεί από τους αρχικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές δηλαδή το φαινοξείδιο του λιθίου, το όξινο θειικό φαινύλιο και την οξίμη του βενζαλμιδίου όπως έγινε και στο IRMOF-8 και το ZIF-70. Από την μελέτη της αλληλεπίδρασης CO<sub>2</sub> με το τμήμα αυτό του COF προέκυψαν ενέργειες αλληλεπίδρασης από 4.6kcal/mol για το μη τροποποιημένο τμήμα, έως 14.3kcal/mol για το τροποποιημένο με οξείδιο του λιθίου τμήμα. Από την τροποποίηση με όξινο θειικό και οξίμη προέκυψαν 5.3kcal/mol και 5.9kcal/mol αντίστοιχα. Ήδη από ενέργειες τους υπολογισμούς από πρώτες αρχές διαπιστώθηκε πολύ μεγάλη βελτίωση της αλληλεπίδρασης κατά την προσθήκη οξειδίου του λιθίου και μικρή βελτίωση κατά την προσθήκη όξινου θειικού και οξίμης. Για να μελετηθεί η προσρόφηση CO2 στο σύνολο του υλικού και όχι σε τμήμα αυτού, χρησιμοποιήθηκαν (Grand Canonical Monde Carlo) υπολογισμοί. GCMC Από TOUC υπολογισμούς αυτούς προέκυψαν οι κατ' όγκο πλεονάζουσες ισόθερμες

προσρόφησης διοξειδίου σε πιέσεις έως 3.5bar. Από τις ισόθερμες αυτές προσρόφησης, παρατηρείται ότι ενδεκαπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία οξειδίου του λιθίου σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, δεκαπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία οξίμης και επταπλασιάζεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού παρουσία όξινου θειικού. Κατά τους υπολογισμούς αυτούς παρατηρείται αρκετά μεγάλη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού παρουσία όξινου θειικού και οξίμης, αποτέλεσμα που δικαιολογείται από το γεγονός ότι κατά την μελέτη ολόκληρου του υλικού το διοξείδιο του άνθρακα αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με περισσότερες από μία γειτονικές ομάδες υποκαταστατών. Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους της δομής του υλικού χωρίς και με την παρουσία των υποκαταστατών παρατηρήσαμε ότι με την προσθήκη των ομάδων, αυξάνεται η προσβάσιμη επιφάνεια υλικού ανά κυβικό εκατοστό υλικού. Συγκρίνοντας τα τρία είδη υλικών καταλήγουμε ότι με την προσθήκη ομάδων υποκαταστατών αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα και στους τρεις τύπους υλικών. Και για τα τρία είδη υλικών, η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται κατά την προσθήκη οξειδίου του λιθίου, ακολουθεί η οξίμη και τέλος το όξινο θειικό. Η μεγαλύτερη αύξηση προσρόφησης καταγράφεται στα υλικά τύπου COF, ακολουθούν τα υλικά τύπου MOF και τέλος τα υλικά τύπου ZIF. Παρά την μεγάλη αύξηση της προσρόφησης στα COF, μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε πιέσεις έως 3bar εξακολουθούν να έχουν τα υλικά τύπου ZIF. Σε χαμηλές πιέσεις όπως έχει ήδη αναφερθεί καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση έχουν οι αλληλεπιδράσεις. Το ZIF-70 λόγω του ότι διαθέτει στενότερους πόρους έναντι των άλλων δύο υλικών, περισσότερες από μία χαρακτηριστικές ομάδες μπορούν να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα με τα μόρια CO2 που εισέρχονται σε αυτό οπότε διαθέτει καλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι των IRMOF-8 και COF-102-4. Καθώς η προσροφητική αυτή ικανότητα είναι αρκετά καλή και πριν την προσθήκη ομάδων υποκαταστατών, η προσθήκη ομάδων δεν βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα σε τόσο μεγάλο ποσοστό όσο στους άλλους δύο τύπους υλικών (COF, MOF).

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

*Πίνακας Π*<sub>1</sub>: Επι τις εκατό κατά βάρος προσροφήσεις σε CO<sub>2</sub> κάποιων υλικών τύπου MOF σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1bar

MOF	CO <sub>2</sub> wt% (298K/1bar)	MOF	CO <sub>2</sub> wt% (298K/1bar)
Cu2(dbip)	24.0	Cu(2-pymo)2	3.8
Cu-TPBTM	23.3	Cu(4-pymo)2	0.8
NOTT-122	20.4	Zn4O(TPDC)3	5.4
MMPF-2	19.8	MOF5 or IRMOF1	4,5
MMPF-4	13.2	MOF-2	2,4
Cu4(C14)	18.9	FMOF-2	4,5
NTU-105	18.4	Mg-MOF1	2,8
NTU-101-Cu	9.6	IRMOF3	4,7
NU-135	15.5	IRMOF6	4,6
PCN-26	21.4	MOF-177	3,4
PCN-61	13.9	IR-MOF11	7,3
PCN-922	15.9	MOF-505	12,6
PCN-308	15.4	MOF-253	6,2
PCN-305	14.5	Mg-MOF-74	27,2
PCN-307	14.4	Co-MOF-74	24,9
PCN-306	13.8	Ni-MOF-74	23,9
UTSA-40	14.4	Zn-MOF-74	19,8
Cu4(H4C15)	12.9	bioMOF-11	15,2
NJU-Bai11	12.9	bioMOF-1	5,2
[In2(tdm)](Me2 NH2)2	11.0	TEA-bioMOF-1	6,8
UHM-6	9.2	TMA-bioMOF-1	6,7
ZJU-26	7.46	TBA-bioMOF-1	5,7
CPF-1	6.2	MIL53(AI)	10,6
PCN-6	15.9	NH2-MIL53	12
Fe-BTT	13.5	MIL53(Cr)	8,5
Cu-TATB-30	13.4	MIL47	8,1
ELM-11	12.7	SNU-50	13,7
NOTT-140a	11.7	SNU21S	11,1
Ni-STA-12	9.9	SNU21H	9,7
CPL-2	6.6	SNU30	4,9
YO-MOF	6.5	SNU31	2,6
Cu-TP-1	5	USO-2-Ni-A	14
MAF-2	3.6	USO-2-Ni	10
Cd-ADA-1	3.4	USO-3-In-A	8
Sc2(BDC)3	3.0	USO-3-In	5,5

Co4(OH)2(dobo rDC)3	2.6	UMCM-150	10,2
Co(doborDC)2	2.4	UMCM-1	3,8
Cu-tdpat	25.8	HKUST1	20,4
Cu-btc	18.4	Uio-66	7,5
UTSA-16	19.0	Uio-66-NH2	10,5
Zn(btz)	21.9	Uio-66-Br	8,5
Mmen-CuBTTri	15.4	Uio-66-NO2	9,5
Mg(tcpbda)	6.5	Cu-TDPAT	25,8
Cu-BTTri	14.3	Cd-ANIC-1	14,4
Mn(pmdc)	7.3	Co-ANIC-1	13,3
Pd(2-pymo)2	7.3	MAC-4	6,7
Cu2(dbip)	24.0	MAC-4-OH	13,6

#### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β



**Διαγράμματα**  $\Pi_2$ : α) Συσχέτισης απόστασης  $CO_2 - O$  οξυγόνου ομάδας υποκαταστάτη με παραμόρφωση γωνίας  $CO_2$  β) Συσχέτισης απόστασης  $CO_2 - N$  αζώτου ομάδας υποκαταστάτη με παραμόρφωση γωνίας  $CO_2$  γ) Συσχέτισης ενέργειας αλληλεπίδρασης  $CO_2$  -ομάδας υποκαταστάτη με παραμόρφωση γωνίας  $CO_2$  γ) Συσχέτισης ενέργειας αλληλεπίδρασης  $CO_2$  -ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Η υδρογόνου ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Η υδρογόνου ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Η υδρογόνου ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Ν αζώτου ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Ομάδας υποκαταστάτη με απόσταση  $CO_2$ -Ν αζώτου ομάδας υποκαταστάτη.



Εικόνα Π3: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με CH4



Εικόνα Π<sub>4</sub>: Βελτιστοποιημένες δομές υποκατεστημένων βενζολίων με N<sub>2</sub>

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

**Διαγράμματα Π**<sub>3</sub>: Καμπυλή σάρωσης ενέργειας αλληλεπίδρασης σε σχέση με την απόσταση CO<sub>2</sub> και ομάδας υποκαταστάτη.





Πίνακες Π<sub>4:</sub>Ακριβείς τιμές ενέργειας και απόστασης CO<sub>2</sub> και ομάδας υποκαταστάτη. Στο σημείο με την ελάχιστη ενέργειας είναι η βελτιστοποιημένη δομή.

Distance C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Energy (kcal/mol)
2,8	1,40
3	-1,18
3,2	-2,46
3,4	-2,63
3,6	-2,55
3,8	-2,30
4	-1,98
4,2	-1,66
4,4	-1,37
4,6	-1,11

Distance C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Oli	Energy (kcal/mol)	Distance (Å)	Energy (kcal/mol)
2,1	8,57	3.4	-5,05
2,2	-0,44	3,5	-4,45
2,3	-5,70	3,6	-3,90
2,4	-8,55	3,7	-3,39
2,5	-9,86	3,8	-2,92
2,6	-10,21	3,9	-2,49
2,7	-9,99	4	-2,11
2,8	-9,44	4,2	-1,46
2,9	-8,72	4,4	-0,95
3	-7,93	4,6	-0,54
3,1	-7,15	4,8	-0,21
3,2	-6,40	5	0,05
3,3	-5,69	5,2	0,26

γ

δ

a

Distance C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OSO3H	Energy (kcal/mol)	Distance (Å)	Energy (kcal/mol)
2,3	8,22	3,2	-4,81
2,4	3,13	3,4	-4,15
2,5	-0,33	3,6	-3,40
2,6	-2,60	3,8	-2,68
2,7	-4,01	4	-2,05
2,8	-4,79	4,2	-1,51
2,9	-5,15	4,6	-0,70
3	-5,19	4,8	-0,41

Distance C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CNH <sub>2</sub> NOH	Energy (kcal/mol)	Distance	Energy (kcal/mol)	
2,2	9,53	3,2	-4,60	
2,3	3,65	3,4	-3,85	
2,4	-0,20	3,6	-3,12	
2,5	-2,65	3,8	-2,47	
2,6	-4,12	4	-1,93	
2,7	-4,92	4,2	-1,47	
2,8	-5,31	4,4	-1,11	
3	-5,19	4,6	-0,82	

β

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

**Πίνακας Π**<sub>5</sub>: Ακριβείς τιμές μερικών φορτίων ατόμων υποκατεστημένου βενζολίου με ομάδα -  $CNH_2NOH$ .

-- 141 --

17 H 0.444156	16 O -0.505892	15 H 0.178890	14 H 0.199416	13 H 0.133350	12 H 0.142921	11 H 0.132374	10 O -0.444077	9 0 -0.504064	8 S 1.111819	7 O -0.437486	6 C -0.288443	5 C 0.470612	4 C -0.306988	3 C -0.073759	2 C -0.182410	1 C -0.070418	GAU MK/b3lyp/ 6-31+G*
0.419246	-0.450784	0.183084	0.200646	0.140793	0.151552	0.135889	-0.399476	-0.461929	0.977907	-0.401549	-0.314425	0.484458	-0.327197	-0.071535	-0.207516	-0.059162	TURBO esp -fit/pbe/ def2-TZVPP
0.466217	-0.551965	0.204795	0.224794	0.155007	0.166505	0.154056	-0.517846	-0.574328	1.301844	-0.480473	-0.329122	0.514526	-0.346137	-0.089893	-0.211102	-0.086877	GAU MK/MP2/ 6-31+G*
0.435288	-0.518101	0.151331	0.165298	0.086429	0.105342	0.084433	-0.477717	-0.535141	1.217771	-0.460883	-0.244597	0.422348	-0.250837	-0.020001	-0.150635	-0.010329	GAU CHELPG/b3lyp/ 6-31+G*
0.458124	-0.563222	0.174321	0.188010	0.104139	0.125150	0.101511	-0.550301	-0.604578	1.403961	-0.502620	-0.277292	0.453652	-0.281873	-0.032484	-0.174964	-0.021533	GAU CHELPG/MP2/ 6-31+G*

H12

H14

H11

H15

13 H	12 H	11 H	10 H	н 6	8 Li	70.	6 C -	5 C (	4 C -(	3 C -(	2 C (	1 C (	GAU 1 6-3
0.207406	0.155021	0.041675	0.245491	0.028009	0.887575	-1.013760	-0.561963	0.170699	0.420821	0.195644	0.377619	0.078694	MIK/MP2/ }1+G*
0.199029	0.117101	-0.006285	0.240480	-0.010458	0.850906	-0.949809	-0.656818	0.304137	-0.503219	-0.065342	0.247011	0.233268	GAU MK/b3lyp/ 6-31+G*
0.123454	0.146316	0.058542	0.165247	0.006175	0.875458	-1.056996	-0.280925	0.017574	-0.175398	-0.327264	0.588374	-0.140556	GAU chelpg/MP2/ 6-31+G*
0.114110	0.113932	0.019850	0.158906	-0.023350	0.835274	-0.985606	-0.347019	0.117113	-0.233927	-0.224211	0.479027	-0.024099	GAU chelpg/b3lyp/ 6-31+G*

Πίνακας Π<sub>7</sub>: Ακριβείς τιμές μερικών φορτίων ατόμων υποκατεστημένου βενζολίου με ομάδα -OLi.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ







# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ



#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<sup>1</sup> S.A. Rackley, "Carbon Capture and Storage", Elsevier, **2010**.

<sup>2</sup> R.E. Hester, R.M. Harrison, "Carbon Capture: Sequestration and Storage", RSC Pub,
2010

<sup>3</sup> S.A. Roosa, A.G. Jhaveri, "Carbon Reduction: Policies. Strategies and Technologies", The Fairmont Press, **2009**.

<sup>4</sup> IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, **2005**.

<sup>5</sup> (a)Bourrelly,S., Maurin,G., Llewellyn,P. L.Stud. Surf. Sci. Catal.**2005**, 158, 1121. (b) Maurin,G., Bell,R.,Kuchta,B.,Poyet,T., Llewellyn,P. L.Adsorption **2005**, 11, 331

<sup>6</sup> Sayari, A., Belmabkhout, Y. and Serna-Guerrero, R. *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 760–774.

<sup>7</sup> Saha, D. and Deng, S.. J. Colloid Interface Sci. 2010, 345,402–409

<sup>8</sup> Cinke, M., Li, J., Bauschlicher Jr., C.W., Ricca, A. and Meyyappan, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 761–766.

<sup>9</sup> Su, F., Lu, C., Cnen, W., Bai, H. and Hwang, J.F. *Sci. Total Environ.* **2009**, 407, 3017– 3023

<sup>10</sup> Hsu, S.C., Lu, C., Su, F., Zeng, W. and Chen, W. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 1354–1361.

<sup>11</sup> Ghosh, A., Subrahmanyam, K.S., Krishna, K.S., Datta, S.,Govindaraj, A., Pati, S.K. and Rao, C.N.R. *J. Phys. Chem. C.* **2008**,112, 15704–15707.

<sup>12</sup> McCoy, S.T., Rubin, E.S., Int. J. Greenh. GasCon. **2008**, 2, 219–229,

<sup>13</sup> Vandeginste, V., Piessens, K., Int. J. Greenh. GasCon. **2008**, 2,571–581.

<sup>14</sup> Colomb, D. Energy Conversion and Management, **1997**, 38,279-286

<sup>15</sup> Koornneef,J.,Spruijt,M.,Molag,M.,Ramirez,A.,Turkenburg,W., Faaij,A., J. Hazard.Mater. **2010**, 177,12–27

<sup>16</sup> Haugen H.A, Eide, L.I Energy Conversion and Management, **1996**, 37, 1061-1066

<sup>17</sup> Lackner, K.S., Brennan, S., Clim. Change, **2009**, 96, 357–378.2009

<sup>18</sup>Allen, D.J., Brent, G.F., Environ. Sci. Technol. **2010** 44, 2735–2739.

<sup>19</sup> Heddle, G., Herzog, H., Klett, M., Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Energy and Environment, "The Economics of CO2 Storage" 2003.

<sup>20</sup> M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1997**, 36, 1725–1727.

<sup>21</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Nature, **1999**, 402, 276–279

<sup>22</sup> Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Chem. Soc. Rev. **2009**, 38, 1477.

<sup>23</sup> Morris, R. E.; Wheatley, P. S. Angew. Chem., Int. Ed. **2008**, 47, 4966.

<sup>24</sup> Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. Angew. Chem., Int. Ed. **2004**, 43, 2334.

<sup>25</sup> H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi, Inorg. Chem., **1977**, 11, 2704–2710

<sup>26</sup> S. S. Kaye and J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127,6506–6507.

<sup>27</sup> Y.B. Zhang, W.X. Zhang, F.Y. Feng, J.P. Zhang, X.M. Chen, Angew. Chem., **2009**, 48, 5287.

<sup>28</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Science **2010**, 329, 424.

<sup>29</sup> A.R. Millward, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 17998

<sup>30</sup> K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yaghi, R.Q.Snurr,
J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 406.

<sup>31</sup> S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Am.Chem. Soc **2009**, 131, 6326.

<sup>32</sup> i)F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, Angew.Chem., Int. Ed. **2008**, 47, 8487 .ii) N.A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, T. Loiseau, T.Devic, G. Ferey, J. Phys. Chem. C **2008**, 112, 514. iii)Y. Liu, J.H. Her, A. Dailly, A.J. Ramirez-Cuesta, D.A. Neumann, C.M. Brown, J.Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 11813.

<sup>33</sup> S. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna and B. Chen, Nat. Commun., **2012**, 3, 954.

<sup>34</sup> S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J. E. Parker, C. C. Tang, D. R. Allan, P. J. Rizkallah, P. Hubberstey, N. R. Champness, K. M. Thomas, A. J. Blake and M.Schro<sup>--</sup>der, Nat. Mater., **2012**, 11, 710.

<sup>35</sup> O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 9860
 <sup>36</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydın and J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 15016

<sup>37</sup> El–Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza–Cortes, J. L.; Cote, A. P.; Taylor, R. E.;
 O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* 2007, *316*, 268.

<sup>38</sup> H. Furukawa and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131,8875–8883.

<sup>39</sup> A. R. Millward and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127,17998–17999

<sup>40</sup> S. Cavenati, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, J. Chem. Eng.Data, **2004**, 49, 1095– 1101.

<sup>41</sup> R. Babarao and J.W. Jiang, Energy Environ. Sci., **2008**, 1, 139–143.

<sup>42</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, Science, **2010**, 329, 424–428.

<sup>43</sup> J. Lan, D. Cao, W. Wang and B. Smit, ACS Nano, **2010**, 4,4225–4237.

<sup>44</sup> Y. J. Choi, J. H. Choi, K. M. Choi and J. K. Kang, J. Mater.Chem., 2011, 21, 1073– 1078. <sup>45</sup> Yoon Jeong Choi, Jung Hoon Choi, Kyung Min Choi and Jeung Ku Kang J. Mater. Chem., 2011, 21, 1073–1078

<sup>46</sup> Park,K. S., Ni, Z.,Cote, A.P., Choi, J. Y., Huang,R., Uribe-Romo, F. J., Chae,H. K., O'Keeffe,M., Yaghi,O. M.Proc.Nat.Acad. Sci. **2006**, 103, 10186

<sup>47</sup> Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knober, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O.Science **2008**, 31`9, 93

<sup>48</sup> Wang, B., Cote, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O. Nature **2008**, 453, 207

<sup>49</sup> G. Yilmaz and S. Keskin, Ind. Eng. Chem. Res., **2012**, 51, 14218.

<sup>50</sup> W. Morris, N. He, K. G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A.Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi and B. B. Laird, J. Phys. Chem. C, **2012**, 116, 24084.

<sup>51</sup> Sato, H., Matubayasi, N., Nakahara, M., Hirata, F.Chem, Phys.Lett. **2000**, 323, 257

<sup>52</sup> Jucks, K. W., Huang, Z.S., Dayton, D., Miller, R. E., Lafferty, W. J. J. Chem. Phys. **1987**, 86, 4341

<sup>53</sup> Tsuzuki, S., Uchimaru, T., Mikami, M., Tanabe, K. J.Chem. Phys. **1998**, 109, 2169.

<sup>54</sup> Kazarian,S. G., Vincent,M. F., Bright,F. V.,Liotta,C. L.,Eckert,C. A. J. Am.Chem.Soc.**1996**, 118, 1729

<sup>55</sup> Meredith, J. C., Johnston, K. P., Seminario, J. M., Kazarian, S. G., Eckert, C. A. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 10837

<sup>56</sup> Dobrowolski, J.C., Jamroz, M. H.J.Mol. Struct. **1992**, 275, 211

<sup>57</sup> Danten, Y., Tassaing, T., Besnard, M. J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 11831

58 Raveendran, P., Wallen, S.L.J. Am.Chem.Soc. 2002, 124, 12590

<sup>59</sup> Blatchford, M. A., Raveendran, P., Wallen, S.L.J. Am.Chem.Soc. 2002, 124, 14818

<sup>60</sup> Raveendran, P., Wallen, S.L.J. Am.Chem.Soc. **2002**, 124, 7274

<sup>61</sup> J. Jagiello, A. Anson, M. Teresa Martinez J. Phys. Chem. B. **2006** 110 (10) 4531-4534

<sup>62</sup> P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellv°ag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavanc and R. Blom, Chem. Commun., **2008**, 5125–5127.

<sup>63</sup> W. L. Queen, C. M. Brown, D. K. Britt, P. Zajdel, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, J.
 Phys. Chem. C, 2011,115, 24915–24919

<sup>64</sup> L. C. Lin, J. Kim, X. Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer and B. Smit, Angew. Chem., Int. Ed., **2013**, 52, 4410–4413

<sup>65</sup> X. Kong, E. Scott, W. Ding, J. A. Mason, J. R. Long and J. A. Reimer, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 14341–14344.

<sup>66</sup> R. Poloni, B. Smit and J. B. Neaton, J. Phys. Chem. A, **2012**, 116, 4957–4964.

<sup>67</sup> T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, Chem. Sci., **2011**, 2, 2022–2028

<sup>68</sup> T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. Seop Hong and J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134,7056–7065

<sup>69</sup> Y. Lin, Q. Yan, C. Kong and L. Chen, Sci. Rep., **2013**, 3, 1859

<sup>70</sup> R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, K. W. Dawson and G. K. H. Shimizu, Chem. Commun., 2009, 5230–5032

<sup>71</sup> R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi and T. K. Woo, Science, **2010**, 330,650–653

<sup>72</sup> R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi and T. K.
 Woo, Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51, 1826–1829

<sup>73</sup> R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi and T. K. Woo, Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51, 1826–1829

<sup>74</sup> J. An and N. L. Rosi, J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 5578–5579

<sup>75</sup> T. Li, D.-L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson and N. L. Rosi, Chem. Sci., **2013**, 4, 1746–1755

<sup>76</sup> J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh and N. L. Rosi, Nat. Commun., **2012**, 3, 604.

<sup>77</sup> J. An, R. P. Fiorella, S. J. Geib and N. L. Rosi, J. Am. Chem.Soc., **2009**, 131, 8401– 8403.

<sup>78</sup> H. Liu, Y. Zhao, Z. Zhang, N. Nijem, Y. J. Chabal, H. Zengand J. Li, Adv. Funct. Mater.,
2011, 21, 4754–4762

<sup>79</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Science, **2002**, 295, 469–472

<sup>80</sup> Y. S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, J. Mater. Chem., **2009**, 19, 2131– 2134

<sup>81</sup> C. H. Lau, R. Babarao and M. R. Hill, Chem. Commun., **2013**, 49, 3634–3636.

<sup>82</sup> S. S. Han, D.-H. Jung and J. Heo, J. Phys. Chem. C, **2013**, 117,71–77.

<sup>83</sup> B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky and H. Zhou, Inorg. Chem., 2007, 46, 1233–1236.

<sup>84</sup> B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky and H. C. Zhou, Inorg. Chem., 2007, 46, 8490–8492

<sup>85</sup> Y. E. Cheon and M. P. Suh, Chem. – Eur. J., **2008**, 14, 3961–3967.

<sup>86</sup> T. K. Prasad and M. P. Suh, Chem. – Eur. J., **2012**, 18, 8673–8680.

<sup>87</sup> S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia J. E. Parker, C. C. Tang, D. R. Allan, P. J. Rizkallah, P. Hubberstey, N. R. Champness, K. M. Thomas, A. J. Blake and M. Schr<sup>°</sup>oder, Nat. Mater., **2012**, 11, 710–716

<sup>88</sup> T. Li, J. E. Sullivan and N. L. Rosi, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 9984–9987

<sup>89</sup> L. Du, Z. Lu, K. Zheng, J. Wang, X. Zheng, Y. Pan, X. You and J. Bai, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 562

<sup>90</sup> D.-X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi and M. Eddaoudi, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 7660–7667

<sup>91</sup> B. Li, Z. Zhang, Y. Li, K. Yao, Y. Zhu, Z. Deng, F. Yang, X. Zhou, G. Li, H. Wu, N. Nijem, Y. J. Chabal, Z. Lai, Y. Han, Z. Shi, S. Feng and J. Li, Angew. Chem., Int. Ed., **2012**, 51, 1412–1415

<sup>92</sup> Born, M.; Oppenheimer, J. R. Annalen der Physik **1927**, 84, 457.

<sup>93</sup> Hartree, D. R. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **1928**, 24, 89

<sup>94</sup> Fock, V. Z. Physik **1930**, 61, 126

- <sup>95</sup> Fock, V. Z. Physik **1930**, 62, 795.
- <sup>96</sup> Pauli, W. Z. Physik **1925**, 31, 373.
- <sup>97</sup> Slater, J. C. Phys. Rev. **1929**, 34, (10), 1293
- <sup>98</sup> Møller, C.; Plesset, M. S. Phys. Rev. **1934**, 46, (7), 618
- <sup>99</sup> Bartlett, R.J.J .Phys.Chem. **1989**, 93(5),1697

<sup>100</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **1964** 136, B864, W. Kohn and L.J. Sham,
 Phys. Rev. **1965** 140, A1133

- <sup>101</sup> Fermi, E. Rend. Accad. Lincei **1927**, 6, 602.
- <sup>102</sup> Thomas, L. H. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **1927**, 23,
- <sup>103</sup> Bloch, F. Z. Phys. A: Hadrons Nucl. **1929**, 57, (7-8), 545 555
- <sup>104</sup> Dirac, P. A. M. Math. Proc. Cambridge Phil. Soc. **1930**, 26, (3), 376 385
- <sup>105</sup> Kohn, W.; Sham, L. J. Physical Review **1965**, 140, A1133
- <sup>106</sup> Koch, W. Holthausen, M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second ed.; Wiley **1999**.
- <sup>107</sup> Jensen, F., INTRODUCTION TO COMPUTATIONAL CHEMISTRY. Wiley: 1999.
- <sup>108</sup> Hedin, L.; Lundqvist, B. I. JPhC **1971**, 4, (14), 2064 2083.
- <sup>109</sup> Wigner, E. Phys. Rev. **1934**, 46, (11), 1002 1011
- <sup>110</sup> Koch,W., Holthausen, M.C.A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley,Weinheim, **2001**
- <sup>111</sup> Becke, A. D. Physical Review A **1988**, 38, 3098
- <sup>112</sup> Perdew, J. P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation; Akademie Verlag: Berlin, **1991**
- <sup>113</sup> Lacks, D. J.; Gordon, R. G. Physical Review A **1993**, 47, 4681

- <sup>114</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Physical Review Letters **1996**, 77, 3865.
- <sup>115</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Physical Review Letters **1997**, 78, 1396
- <sup>116</sup> J.P. Perdew, Phys. Rev. B , **1986**, 33, 8822 .
- <sup>117</sup> Perdew, J. P. Physical Review B **1986**, 34, 7406
- <sup>118</sup> Hess, B. A.; Marian, C. M. In Computational Molecular Spectroscopy; Jensen, P.,Bunker, P. R., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000.
- <sup>119</sup> Perdew, J. P.; Wang, Y. Physical Review B, **1992**, 45, 13244.
- <sup>120</sup> C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr Phys. Rev. B **1988**, 37, 785
- <sup>121</sup> Colle, R.; Salvetti, D. Theoretica Chimica Acta **1975**, 37, 329.
- <sup>122</sup> Xu,A., GoddardIII,W. A. Proc. Nat. Acad.Sci. **2004** 101, 2673
- <sup>123</sup> Grimme,S. J.Comput. Chem. **2004**, 25, 1463
- <sup>124</sup> Grimme, S. J. Comput. Chem. **2006**, 27, 1787
- <sup>125</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg, J. Chem. Phys. **2010**,132, 154104
- <sup>126</sup> W. Koch and M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", 2nd Edn, Wiley-Vch, Weinheim, 2001
- <sup>127</sup> S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, (London), **1950**, A200, 542.
- <sup>128</sup> C. M. Reeves and M. C. Harrison, J. Chem. Phys., **1963**, 39, 11
- <sup>129</sup> I. R. Levine, "Quantum Chemistry", 5th Edn., Prentice Hall, New Jersey, **1991**.
- <sup>130</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P. V.R. Schleyer and J. A. Pople, "*Ab Initio* Molecular Orbital Theory", Wiley, New York, **1986**.
- <sup>131</sup> Boys, S.F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- <sup>132</sup>(a)Dunning Jr., T. H. J. Chem.Phys. **1989**, 90, 1007. (b) Woon, D. E., Dunning, T. H.J.
  Chem. Phys. **1995**, 103

<sup>133</sup> Klopper, W., Noga, J.Chem. Phys. Chem. **2003**, 4, 32

<sup>134</sup> Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H., Noga, H. J. Chem. Phys. **1997**, 106, 9639

<sup>135</sup> Tylianakis, E.; Froudakis, G. E. J. Comput. Theor. Nanosci. **2008**, 6, 1.

<sup>136</sup> Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. J. Chem. Phys. **1953**, 21,(6), 1087

<sup>137</sup> Miller, M. A.; Amon, L. M.; Reinhardt, W. P. Chem. Phys. Lett. **2000**, 331, (2 - 4),
278 - 284.

<sup>138</sup> Mayo, S.; Olafson, B.; Goddard III, W. A. J. Phys. Chem. **1990**, *94*, 8897.

<sup>139</sup> A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128,3494.

<sup>140</sup> A. R. Millward, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 17998.

<sup>141</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, Science **2010**, 329, 424.

<sup>142</sup> J. W. Yoon, , J. S.Chang, Adv. Mater. 2007, 19, 1830.

<sup>143</sup> Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, J. Mater. Chem. **2009**, 19, 2131.

<sup>144</sup>K. D. Vogiatzis, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, ChemPhysChem, **2009**, 10, 374-383.

<sup>145</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks and R. G. Bell, J.Chem. Phys., **2009**, 130, 194703.

<sup>146</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks and R. G. Bell, J. Chem. Phys., **2010**, 130, 044705

<sup>147</sup> J. G. Vitillo, M. Savonnet, G. Ricchiardi and S. Bordiga, ChemSusChem, **2011**, 4, 1281-1290.

<sup>148</sup> P. Rveendran, Y. Ikushima and S. L. Wallen, Acc. Chem. Res., **2005**, 38, 478-485

<sup>149</sup> K. D. Vogiatzis, A. Mavrandonakis, W. Klopper and G. E. Froudakis, ChemPhysChem, **2009**, 10, 374-383.

<sup>150</sup> J. G. Vitillo, M. Savonnet, G. Ricchiardi and S. Bordiga, ChemSusChem, **2011**, 4, 1281-1290

<sup>151</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks and R. G. Bell, J.Chem. Phys., **2009**, 130, 194703.
 <sup>152</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks and R. G. Bell, J. Chem. Phys., **2010**, 130, 044705
 <sup>153</sup> F. Weigend and R. Ahlrichs Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7, 3297.

<sup>154</sup> TURBOMOLE version 5.9, http://www.turbomole.com

<sup>155</sup> Mulfort, K. L.; A. M.; Hupp, J. T. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 3866.

<sup>156</sup> Himsl, D.; Wallacher, D.; Hartmann, M. Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 1.

<sup>157</sup>a)L.Laaksonen,J. Mol. Graphics, **1992**, 10, 33 – 34,(b) D.L.Bergman,L.Laaksonenand
A. Laaksonen,J.Mol.Graphics&Modelling, **1997**, 15, 301 – 306

<sup>158</sup> KH Kim, Y Kim J. Phys. Chem. A, **2008**, 112 (7), 1596

<sup>159</sup> Bae, Y.-S.; Mulfort, K. L.; Frost, H.; Ryan, P.; Punnathanam, S.; Broadbelt, L.

J.;Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Langmuir **2008**, 24, 8592.

<sup>160</sup> Yamasaki, A. J. Chem. Eng. Jpn. **2003**, 36, 361.

<sup>161</sup> Wang, Z.; Zhang, L.; Ge, M.; Xie, F.; Wang, Y.; Qiao, W.; Liang, X.; Ling, L.Chem. Eng. Sci. **2011**, 66, 5504.

<sup>162</sup> Chandra, V.; Yu, S. U.; Kim, S. H.; Yoon, Y. S.; Kim, D. Y.; Kwon, A. H.;

Meyyappan, M.; Kim, K. S. Chem. Commun. 2012, 735–737.

<sup>163</sup> S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, J. Phys Chem. **1990**, 94, 8897.

<sup>164</sup> C. M. Breneman, K. B. Wiberg, J. Comp. Chem., **1990**, 11, 361.

<sup>165</sup> Hayashi, H.; Co<sup>^</sup> te<sup>'</sup>, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, . *Nat. Mater.* 2007, 6, 501

<sup>166</sup> Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*,3875.

<sup>167</sup> D. Liu, C. Zheng, Q. Yang, C. Zhong, J. Phys. Chem. C **2009**, 113, 5004.

<sup>168</sup> Amrouche H., Aguado S., Perez-Pellitero J., Chizallet C., Siperstein F., Farrusseng

D., Bats N., Nieto-Draghi C. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115, 16425

<sup>169</sup> Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.
M. Science **2008**, *319*, 939.

<sup>170</sup> Wang, B.; Co<sup>te</sup>, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* 2008,
453, 207.

<sup>171</sup> Weigend, F.; Haser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
 <sup>172</sup> TURBOMOLE version 5.8 , http://www.turbomole.com

- <sup>176</sup> Weigend, F.; Haser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. Chem. Phys. Lett. **1998**, 294, 143.
- <sup>177</sup> TURBOMOLE version 5.8 , http://www.turbomole.com
- <sup>178</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- <sup>179</sup> A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- <sup>180</sup> http://accelrys.com/
- <sup>181</sup> Weigend, F.; Haser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- <sup>182</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- <sup>183</sup> A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

<sup>&</sup>lt;sup>173</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

<sup>&</sup>lt;sup>174</sup> A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

<sup>&</sup>lt;sup>175</sup> Emmanouel Klontzas, Emmanuel Tylianakis and George E. Froudakis

Nano Lett., 2010, 10 (2), 452