

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Θεωρητική Μελέτη Προσρόφησης Υδροθείου σε Μέταλλο-
Οργανικά Σκελετικά Υλικά**

ΜΑΡΙΑ ΤΣΑΝΑΪ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ε. ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**LABORATORY OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL
CHEMISTRY**



Master Thesis

**Theoretical Study of Hydrogen Sulfide sorption in
Metal Organic Frameworks**

MARIA TSANAI

Thesis Supervisor: GEORGE E. FROUDAKIS

HERAKLION 2017

«Θεωρητική μελέτη προσρόφησης υδρόθειου σε Μέταλλο-Οργανικά
Σκελετικά Υλικά»

Συγγραφέας: Τσάναϊ Μαρία

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής

Φρουδάκης Γεώργιος, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου
Κρήτης, επιβλέπων

Φαράντος Σταύρος, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου
Κρήτης

Παντελής Τρικαλίτης, Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου
Κρήτης

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

Ηράκλειο, 2017

Στους γονείς μου και στον αδελφό μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του καθηγητή Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κύριο Γεώργιο Φρουδακη για την δυνατότητα που μου έδωσε να εκπονήσω τη μεταπτυχιακή μου διατριβή στο εργαστήριο του, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την επιστημονική καθοδήγησή του και για τις πολύτιμες παρατηρήσεις του.

Στη συνέχεια νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Τρικαλίτη Παντελή και τον Καθηγητή κ. Φαράντο Σταύρο για την επιστημονική καθοδήγησή τους και για τις εποικοδομητικές συμβουλές και συζητήσεις καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου θητείας.

Επιπρόσθετα είναι αναγκαίο να ευχαριστήσω τα νυν και τα πρώην μέλη του εργαστηρίου Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε καθημερινά στο εργαστήριο και για τις συμβουλές τους. Ειδικότερα ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Κλώντζα Μανώλη, τον Δρ. Τυλλιανάκη Μανώλη για την καθοδήγησή τους και για τις αμέτρητες συμβουλές τους, τον Δρ. Στεργιαννακο Ταξιάρχη, την Δρ. Φρυσάλη Μαρία, τους υποψήφιους διδάκτορες Ταμιωλάκη Γεώργιο και Κοτζαμπασάκη Μαριάννα, καθώς και την πρώην μεταπτυχιακή φοιτήτρια και φίλη Σιγηνού Εύη για την υπομονή της.

Επίσης, η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την τεχνική υποστήριξη του κυρίου Σταματιάδη Σταμάτη, τις υλικοτεχνικές υποδομές του Υπολογιστικού Κέντρου του Πανεπιστημίου Κρήτης και φυσικά τις υποδομές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου Νίκο και Μιμόζα για την αμέριστη υποστήριξή τους, ηθική και οικονομική, την υπομονή που επέδειξαν και κυρίως την βαθιά τους αγάπη. Παράλληλα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον αδελφό μου Άγγελο, που θα είναι διαρκώς το πρότυπό μου, για την καθοδήγηση, την υπομονή και τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια όλης της μαθησιακής μου πορείας.

Maria B. Tsanai

Department of Chemistry
University of Crete
710 03 Voutes, Herakleion
Tel.: +30-6955103081
email: chemp872@edu.chemistry.uoc.gr
mariatsanai@gmail.com
Date of Birth: July 1991

EDUCATION

- *M.Sc. in "Physical Chemistry"* (September 2016 –), Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, (Supervisor: Professor George E. Froudakis), GR

Title of Thesis: "*Theoretical study of Hydrogen Sulfide's sorption in Metal Organic Framework*".

- *B.Sc. in Physics* (September 2010 - November 2015), Department of Physics, University of Crete, Herakleion, Voutes, GR.

FOREIGN LANGUAGES

- *English Mishigan Certificate of Competency (Lower)* May 2006, Athens, Greece

RESEARCH EXPERIENCE

M.Sc. research (September 2016 -) Supervisor: Professor George E. Froudakis, Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes. "*Theoretical study of Hydrogen Sulfide's sorption in Metal Organic Framework*".

- *Diploma research project* (December 2015 – June 2015), Supervisor: Professor George Kiriakidis, Department of Physics, University of Crete.

Project Title: "Ab initio study of several molecules (H₂S, CO₂, SO₂ H₂O) with functionalized benzenes".

TEACHING EXPERIENCE

- *Teaching Assistant*

Department of Chemistry, University of Crete: *Lab of Physical Chemistry*

Department of Chemistry, University of Crete: *Quantum physics tutorials for 2nd year students*

Academic Semesters: Winter Semesters 2015-2016, 2016- 2017.

PARTICIPATION IN CONFERENCES

- Participation with poster : 18th Chemistry Postgraduates Conference 26 - 27/3/2016 Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, entitled “*Theoretical study of hydrogen sulfide with organic linkers of MOFs*”
- Participation with poster : 18th Chemistry Postgraduates Conference 26- 27/3/2016 Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, entitled “*Theoretical study of hydrogen sulfide with organic linkers of MOFs*”
- Participation with oral presentation : 19th Chemistry Postgraduates Conference on Chemistry and EYCN 12th Delegates Assembly (1-7/5/2017) Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, “*Theoretical study of hydrogen sulfide’s sorption in MOFs*”
- Participation on Workshop Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials 19-20/10/2016

COMPUTATIONAL SKILLS

- FORTRAN 77
- PYTHON
- Turbomole 6.5
- Gaussian 09
- Materials Studio v 7.0

RECOMMENDATIONS

- Επικ. Καθηγητής Κ. Μήλιος, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης, Ηράκλειο, Βούτες (komil@chemistry.uoc.gr)

- Καθηγητής Γ. Ε. Φρουδακης, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης, Ηράκλειο, Βούτες (frudakis@uoc.gr)
- Καθηγητής Σ. Φαράντος, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης, Ηράκλειο, Βούτες (farantos@iesl.forth.gr)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	Σελ
Curriculum Vitae (CV)	ii-iv
Περίληψη	viii
Abstract	ix
Λίστα Πινάκων	x
Λίστα Εικόνων	x-xiv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1-19
1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....	1
1.2 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ.....	2-3
1.3 ΥΔΡΟΘΕΙΟ (H ₂ S).....	3-4
1.4 ΤΡΟΠΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ (H ₂ S)	4-5
1.5 ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	6-10
1.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5-10
1.5.2 ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ IR-MOF.....	10-12
1.5.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	12
1.5.4 ΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	13-15
1.6 ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	15-16
1.7 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (POTENTIAL ENERGY SURFACE, PES)	16-19
1.7.1 ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ.....	16-17
1.7.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	17-19
1.8 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	20-49
2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	20-41
2.1.1 ΑΒ ΙΝΙΤΙΟ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	20-33
2.1.2 ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΒΑΣΗΣ.....	33-34
2.1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DFT)..	34-40
2.1.4 ΗΜΙΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	40-41

2.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΧΡΟΝΟΥ.....	41-43
	2.2.1 RESOLUTION OF THE IDENTITY ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	41-43
	2.2.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (CLUSTER APPROXIMATION).....	43
2.3	ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ.....	43-45
2.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ GRAND CANONICAL MONTE CARLO (GCMC).....	46-49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ		50-88
3.1	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	50
3.2	ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΟΙ ΒΕΝΖΟΛΙΚΟΙ ΔΑΚΤΥΛΙΟΙ.....	50-52
3.3	ΧΑΡΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ (ELECTROSTATIC POTENTIAL MAPS).....	53-54
3.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DFT ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ.....	55-61
3.5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ MP2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ.....	61-67
3.6	ΧΑΡΤΕΣ ΑΝΑΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ.....	68-69
3.7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ GCMC ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ.....	69-70
	3.7.1 IRMOF-8	71-73
	3.7.2 IRMOF-8-OSO ₃ H.....	74-76
	3.7.3 IRMOF-8-SO ₃ H.....	76-78
	3.7.4 IRMOF-8-C(OH) ₃	79-81
	3.7.5 IRMOF-8-OOH.....	81-83
3.7.6	ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ GCMC ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	84-87
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		89-92

Περίληψη

Οι παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες αυξάνονται ραγδαία σαν συνέπεια της οικονομικής και πληθυσμιακής ανάπτυξης. Οι ήδη υπάρχουσες μορφές ενέργειας τείνουν να εξαντληθούν με αποτέλεσμα την δημιουργία της επιτακτικής ανάγκης για εύρεση νέων μορφών ενέργειας όπως το φυσικό αέριο. Το φυσικό αέριο το οποίο αντλείται από τα κοιτάσματα που υπάρχουν στα υποστρώματα της γης περιέχει πολλές ακαθαρσίες και αέρια τα οποία προκαλούν διάβρωση τόσο στα συστήματα μεταφοράς όσο και στα συστήματα αποθήκευσής του. Ένα τέτοιο αέριο είναι το υδρόθειο το οποίο πάνω από ένα όριο είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό και τοξικό και η δέσμευσή του αποτελεί μείζον πρόβλημα.

Μια νέα οικογένεια υλικών τα Μέταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά (MOF) έχουν εμφανίσει ιδιαίτερα υποσχόμενες ιδιότητες για εφαρμογή τόσο στην επιλεκτική δέσμευση όσο και στην αποθήκευση αερίων. Συνεπώς, μελετήσαμε κατά πόσο είναι εφικτή η χρήση τέτοιων υλικών για τον διαχωρισμό του υδρόθειου από τα αέρια του φυσικού αερίου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα ήδη υπάρχοντα υλικά όμως δεν εμφανίζουν ιδιαίτερη δέσμευση σε υδρόθειο.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν πιθανοί τρόποι αύξησης της προσροφητικής ικανότητας των μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών με τροποποίηση του οργανικού υποκαταστάτη με μια πληθώρα από σαράντα τέσσερις προσεκτικά επιλεγμένες λειτουργικές ομάδες, οι οποίες ενσωματώθηκαν σε βενζολικούς δακτυλίους. Μελετήθηκε, η αλληλεπίδραση των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων με το υδρόθειο χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές υπολογιστικές μεθόδους. Επίσης, κατασκευάστηκαν οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού και ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με σκοπό να διερευνηθεί περαιτέρω η αλληλεπίδραση αυτή.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo για τις τέσσερις λειτουργικές ομάδες που εμφανίζουν τη μέγιστη αλληλεπίδραση και τοποθετήθηκαν στην οργανική δομική μονάδα του υλικού IRMOF-8 με στόχο να μελετηθεί η ικανότητα προσρόφησής τους σε υδρόθειο.

Abstract

Over the past years, natural gas has secured its vital role in every aspect of the world development, particularly its role to replace coal and oil. Nowadays, the public do not only need the energy for their living but most of all they want a better choice for environment.

Hydrogen Sulfide (H_2S) is an important gas for both industrial and biomedical applications. Recent studies have revealed that H_2S is an important regulatory mediator in the human body, although exposure to >100 ppm H_2S can even threaten human life.

H_2S is a toxic gas and its removal from various process fluids is at importance due to its high corrosiveness and Nanoporous Materials and especially Metal-Organic Frameworks can be used to capture it. The knowledge of the interactions of hydrogen sulfide within MOF can be useful in designing MOF materials with the desired properties. The ability of organic linkers to incorporate functional groups in their structure can play a key role in the efficient capture of H_2S . A set of forty-four different functional groups was considered and the nature of H_2S interaction with them was explored by performing quantum mechanical calculations. Electrostatic potential maps were presented for the substituents and density's redistribution maps for the dimer systems were also designed. The aim is to find substituted benzene rings, which have enhanced interaction with the hydrogen sulfide related to benzene.

Moreover, Grand Canonical Monte Carlo simulations were employed in order to quantify the results obtained from quantum mechanical calculations, by predicting the adsorption isotherms of H_2S at 300 K and pressures up to 80 bar. IRMOF topology was used as a template in order to examine the effect of the functionalization of the organic linker on H_2S adsorption properties.

Key Words : hydrogen sulfide, metal-organic frameworks, adsorption, theoretical study

Πίνακες

Πίνακας 1: Διαφορές φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης	
Πίνακας 2: Οι σαράντα πέντε οργανικοί υποκαταστάτες.	
Πίνακας 3: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -11.2 kcal/mol εως -6.8 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 4: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -6.4 kcal/mol εως -5.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 5: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.6 kcal/mol εως -4.0 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 6: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol εως -3.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 7: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -10.1 kcal/mol εως -4.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 8: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.8 kcal/mol εως -3.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 9: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol εως -3.4 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Πίνακας 10: Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.3 kcal/mol εως -2.6 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Ποσοστιαία κατανομή των κύριων πηγών ενέργειας ανάλογα με την χρήση τους.	
Εικόνα 2: Σύσταση Φυσικού αερίου.	
Εικόνα 3: Αριστερά αγωγοί μεταφοράς υδροθείου. Δεξιά διαβρωμένοι αγωγοί μεταφοράς λόγω του υδρόθειου.	
Εικόνα 4: Η γεωμετρία του υδρόθειου.	
Εικόνα 5: Το διάγραμμα φάσης του υδρόθειου.	
Εικόνα 6: Νανοπορώδης μεμβράνη.	
Εικόνα 7: Νανοπορώδη υλικά.	
Εικόνα 8: Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις Coordination Polymers (κόκκινο) και Metal Organic Framework (μαύρο).	
Εικόνα 9: Κάποιες δευτεροταγείς δομικές μονάδες SBUs (α, β, γ) και κάποιοι διαφορετικοί οργανικοί υποκαταστάτες (δ, ε, ζ).	
Εικόνα 10: Οργανικοί υποκαταστάτες.	
Εικόνα 11: Πολυμερή συναρμογής.	
Εικόνα 12: Συνδυασμός οργανικών υποκαταστατών και των μεταλλικών ιόντων προς τον σχηματισμό του τρισδιάστατου, περιοδικού MOF υλικού.	
Εικόνα 13: Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16.	
Εικόνα 14: Αριστερά προσρόφηση, δεξιά απορρόφηση.	
Εικόνα 15: Τύποι ισόθερων καμπυλών.	
Εικόνα 16: Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας.	
Εικόνα 17: Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας.	
Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής SCF.	
Εικόνα 19: Κατανομή ηλεκτρονίων σε εικονικές καταστάσεις.	
Εικόνα 20: Διάγραμμα GTO και STO συναρτήσεων.	
Εικόνα 21: Αναπαράσταση των STO-nG σετ βάσεων.	
Εικόνα 22: Ενέργεια Διασποράς με και χωρίς την χρήση συναρτησεως απόσβεσης. ..	
Εικόνα 23: Βελτιστοποιημένες δομές των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων	
Εικόνα 24: Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού των σαράντα πέντε υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων.	
Εικόνα 25: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -11.2 kcal/mol εως -6.8 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 26: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -6.4 kcal/mol εως -5.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 27: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.6 kcal/mol εως -4.0 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 28: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol εως -3.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 29: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -10.1 kcal/mol εως -4.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	

Εικόνα 30: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.8 kcal/mol έως -3.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 31: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol έως -3.4 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 32: Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.3 kcal/mol έως -2.6 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.	
Εικόνα 33: Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους υπολογισμένη με τη μέθοδο MP2-def2-TZVPP.	
Εικόνα 34: Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους υπολογισμένη με τη μέθοδο MP2-def2-TZVPP.	
Εικόνα 35: Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8 και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.	
Εικόνα 36: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 80 bar.	
Εικόνα 37: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 38: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 5bar.	
Εικόνα 39: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 40: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.	
Εικόνα 41: Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.	
Εικόνα 42: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8 με το υδρόθειο	
Εικόνα 43: Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-OSO ₃ H και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.	
Εικόνα 44: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.	
Εικόνα 45: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 46: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 47: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.	
Εικόνα 48: Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.	
Εικόνα 49: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8-OSO ₃ H με το υδρόθειο.	
Εικόνα 50: Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-SO ₃ H και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.	

Εικόνα 51: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.	
Εικόνα 52: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 53: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 54: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.	
Εικόνα 55: Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO ₃ H σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.	
Εικόνα 56: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8-SO ₃ H με το υδρόθειο	
Εικόνα 57: Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-C(OH) ₃ και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.	
Εικόνα 58: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH) ₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.	
Εικόνα 59: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH) ₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 60: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH) ₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 61: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH) ₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.	
Εικόνα 62: Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH) ₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.	
Εικόνα 63: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8-C(OH) ₃ με το υδρόθειο.	
Εικόνα 64: Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-OOH και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.....	
Εικόνα 65: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.	
Εικόνα 66: Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 67: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.	
Εικόνα 68: Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.	
Εικόνα 69: Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.	
Εικόνα 70: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8- OOH με το υδρόθειο.	
Εικόνα 71: Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης των υλικών IRMOF-8 με το υδρόθειο.	
Εικόνα 72: Μεγένθυση του διαγράμματος ισοστερικής ενέργειας προσρόφησης των υλικών IRMOF-8 με το υδρόθειο.	
Εικόνα 73: Η συνολική ογκομετρική προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.	

Εικόνα 74: Η ογκομετρική πλεονάζουσα προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

Εικόνα 75: Η συνολική σταθμική προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

Εικόνα 76: Η σταθμική πλεονάζουσα προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

.....

Εικόνα 77: Η συνολική mol/kg προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

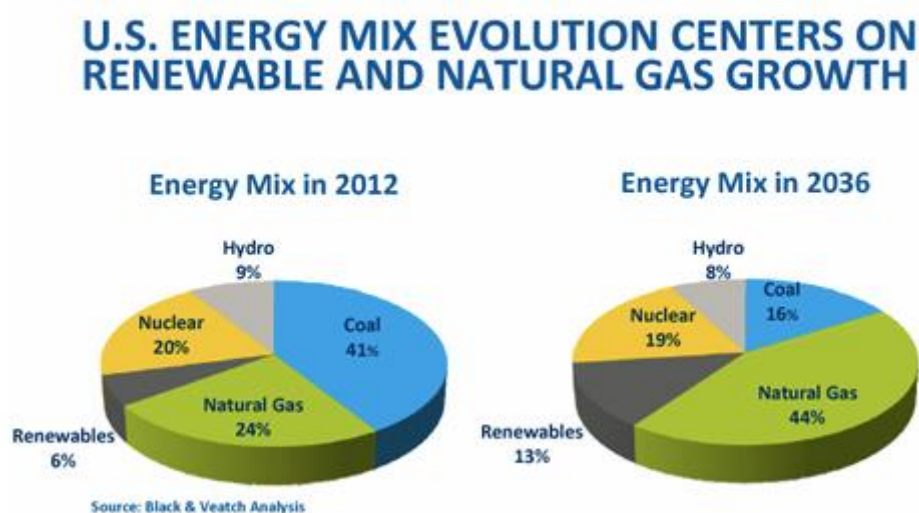
Εικόνα 78: Η πλεονάζουσα mol/kg προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ενεργειακό πρόβλημα

Η ανάγκη για την παραγωγή ενέργειας είναι ένα πρόβλημα που απασχολεί την ανθρωπότητα εδώ και αιώνες. Οι κυριότερες πηγές ενέργειας βασίστηκαν σε προϊόντα του άνθρακα όπως το πετρέλαιο με τα παράγωγά του και πιο πρόσφατα το φυσικό αέριο. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1* το πετρέλαιο σε συνδυασμό με το μεθάνιο αποτελούν σήμερα τουλάχιστον το 50% των πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούμε¹.

Συμπληρωματικές πηγές ενέργειας σήμερα αποτελούν η πυρηνική ενέργεια οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις και οι εναλλακτικές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στις ανανεώσιμες πηγές δεν εμπεριέχονται το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο και ενδεχομένως να είναι διαθέσιμες για λίγες ακόμα δεκαετίες.



Εικόνα 1 Ποσοστιαία κατανομή των κύριων πηγών ενέργειας ανάλογα με την χρήση τους.

Η καύση πετρελαίου επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία λόγω της παραγωγής σημαντικών ποσοτήτων CO₂ και άλλων επικίνδυνων οξειδίων που συμβάλλουν στην αύξηση του φαινομένου το θερμοκηπίου και οδηγούν σε δραματικές κλιματικές αλλαγές. Έχει αναφερθεί ότι η καύση του αργού πετρελαίου είναι υπεύθυνη για το 25% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Το φυσικό αέριο αποτελεί μια εναλλακτική μορφή ενέργειας η οποία είναι λιγότερη επιβλαβής για το περιβάλλον². Στην παραπάνω εικόνα (*Εικόνα 1*) φαίνονται σε ποσοστιαία ανάλυση οι μορφές ενέργειας που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος για να

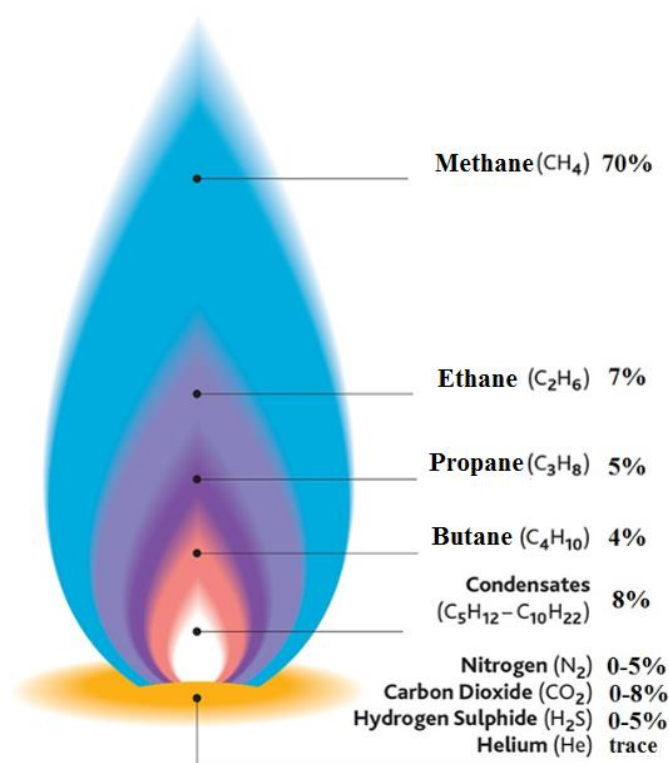
καλύψει τις ενεργειακές του ανάγκες. Φαίνεται από το σχήμα αυτό ότι η χρήση του φυσικού αερίου θα αυξηθεί περαιτέρω στα επόμενα χρόνια.

1.2 Φυσικό Αέριο

Το φυσικό αέριο δημιουργήθηκε κατά την διάρκεια διαφόρων εποχών της γεωλογικής ιστορίας του πλανήτη και συγκεντρώθηκε μεταναστεύοντας από τους χώρους δημιουργίας σε υπόγειους ταμιευτήρες σε πορώδη πετρώματα ή ρηγματώσεις σε ποικίλους γεωλογικούς σχηματισμούς. Το φυσικό αέριο ανακτάται μέσω φρεάτων που ορύσσονται σε αυτούς τους ταμιευτήρες. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή φυσικού αερίου³ ανέρχεται στα $2.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Τα εκτιμώμενα αποθέματα φυσικού αερίου είναι της τάξης των $180 \times 10^{12} \text{ m}^3$.

Είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων με κυμαινόμενες, ανάλογα την περιοχή που λαμβάνεται, ποσότητες αερίων οι οποίες θεωρούνται ως ακαθαρσίες. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και περιλαμβάνει και κάποια ανόργανα συστατικά όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρόθειο (H_2S), μοριακό άζωτο (N_2) και ίχνη από ήλιο (He). Παρακάτω φαίνεται η ακριβής σύσταση του φυσικού αερίου (Εικόνα 2)⁴.

COMPONENTS OF RAW NATURAL GAS US



Εικόνα 2 Σύσταση Φυσικού αερίου.

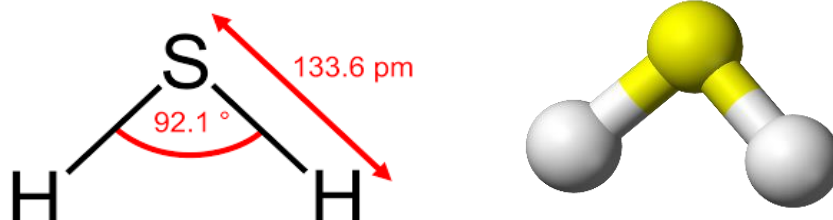
Για να μπορέσει το φυσικό αέριο να γίνει εμπορικά διαθέσιμο θα πρέπει να αφαιρεθούν αέρια όπως το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το H_2S ⁵

είναι ένα αέριο αρκετά επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία και κυρίως για τους αγωγούς που μεταφέρουν το φυσικό αέριο. Είναι ιδιαίτερα τοξικό και διαβρωτικό και δημιουργεί ρήγματα στους αγωγούς μεταφοράς όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3)⁶.



Εικόνα 3 Αριστερά αγωγοί μεταφοράς υδροθείου. Δεξιά διαβρωμένοι αγωγοί μεταφοράς λόγω του υδροθείου.

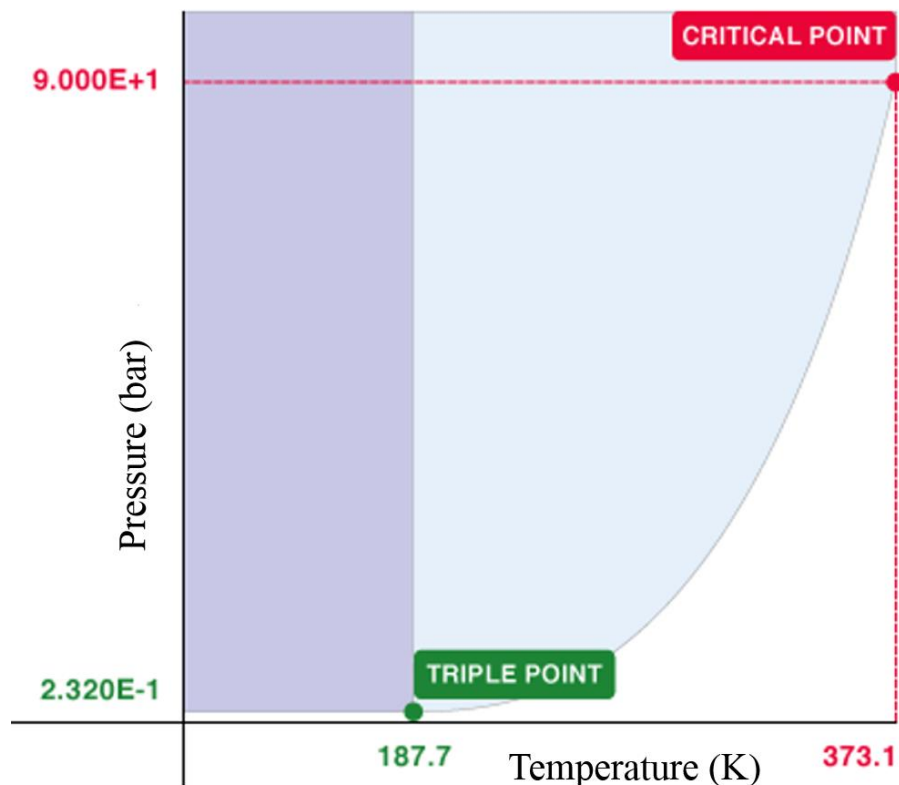
1.3 Υδρόθειο (H_2S)



Εικόνα 4 Η γεωμετρία του υδροθείου.

Το υδρόθειο είναι ένα άχρωμο αέριο με χαρακτηριστική οσμή κλούβιου αυγού. Όπως αναφέραμε και παραπάνω είναι ένα διαβρωτικό αέριο σε συγκεντρώσεις πάνω από 10-15 ppm. Επίσης, είναι ιδιαίτερα τοξικό αέριο το οποίο προκαλεί μέχρι και θάνατο σε συγκεντρώσεις πάνω από 100ppm. Σε συνδυασμό με το νερό μπορεί να προκαλέσει μηχανική καταπόνηση λόγω διάβρωσης και ρήξη εξαιτίας του υδρογόνου. Η απομάκρυνση του, γίνεται σχεδόν αποκλειστικά σε κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας.

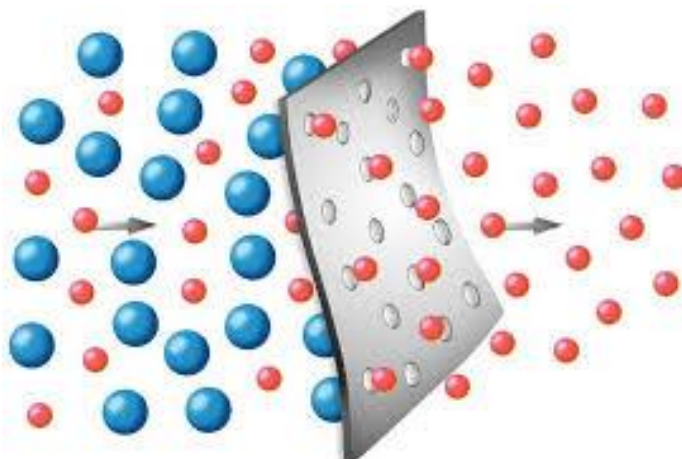
Το υδρόθειο είναι ένα πολωμένο μόριο με διπολική ροπή 0,97 D και κινητική διάμετρο ίση με $3.623/\text{\AA}$. Παρακάτω φαίνεται (Εικόνα 5) το διάγραμμα φάσης του αερίου αυτού όπου το τριπλό σημείο (triple point) είναι το σημείο εκείνο όπου συνυπάρχουν και οι τρεις καταστάσεις της ύλης, στερεή, υγρή και αέρια⁷.



Εικόνα 5 Το διάγραμμα φάσης του υδροθείου.

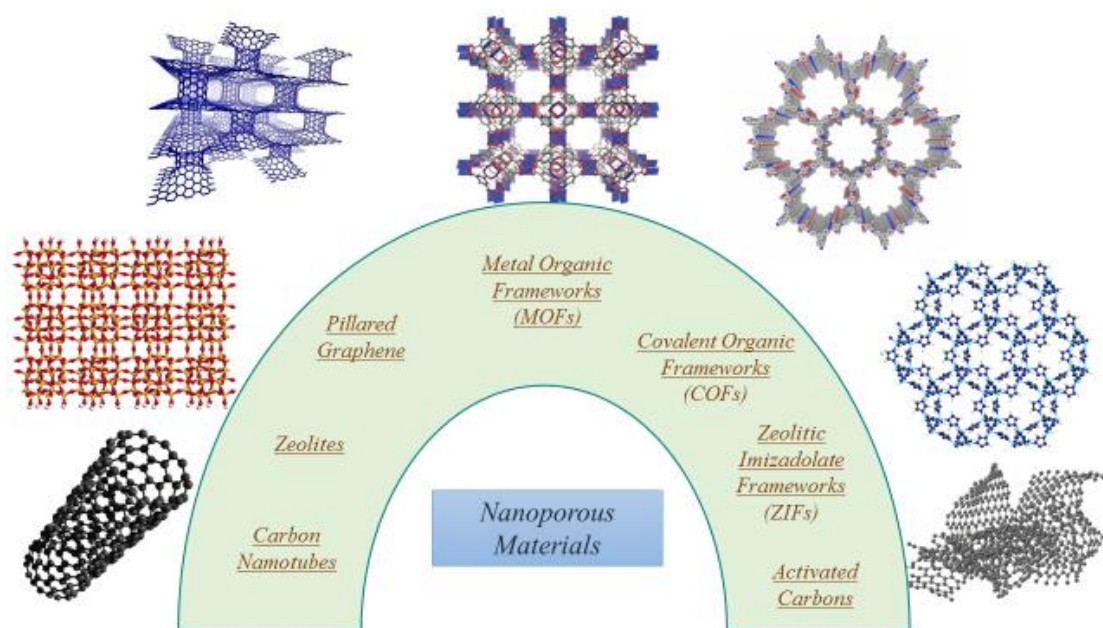
1.4 Τρόποι δέσμευσης του Υδροθείου (H₂S)

Μερικές από τις μεθόδους απομάκρυνσης του υδροθείου είναι τα υδατικά διαλύματα αλκαλοαμίνης και τα μοριακά κόσκινα. Οι τρόποι αυτοί είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι, παρουσιάζουν όμως πολλά μειονεκτήματα μερικά από τα οποία είναι η χαμηλή ενεργή επιφάνεια, το υψηλό κόστος, η διάβρωση και κυρίως δεν επιδεικνύουν μεγάλη επαναληψιμότητα. Έχοντας αυτά τα μειονεκτήματα υπόψη η επιστημονική κοινότητα προσπάθησε να βρεί νέους τρόπους αποθείωσης του φυσικού αερίου. Μερικά από τα υλικά πλέον, τα οποία επιτυγχάνουν την απομάκρυνση του υδροθείου από το φυσικό αέριο, είναι τα νανοπορώδη υλικά τα οποία είναι ιδιαίτερα σταθερά, επιδεικνύουν μεγάλη επαναληψιμότητα, έχουν υψηλή ενεργή επιφάνεια και μεγάλη εκλεκτικότητα.



Εικόνα 6 Νανοπορώδης μεμβράνη.

Τα νανοπορώδη υλικά μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες, μερικές από τις οποίες φαίνονται στην Εικόνα 7 και είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι ζεόλιθοι, τα ομοιοπολικά οργανικά σκελετικά υλικά, τα υποστιλωμένα γραφένια και τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά.



Εικόνα 7 Νανοπορώδη υλικά.

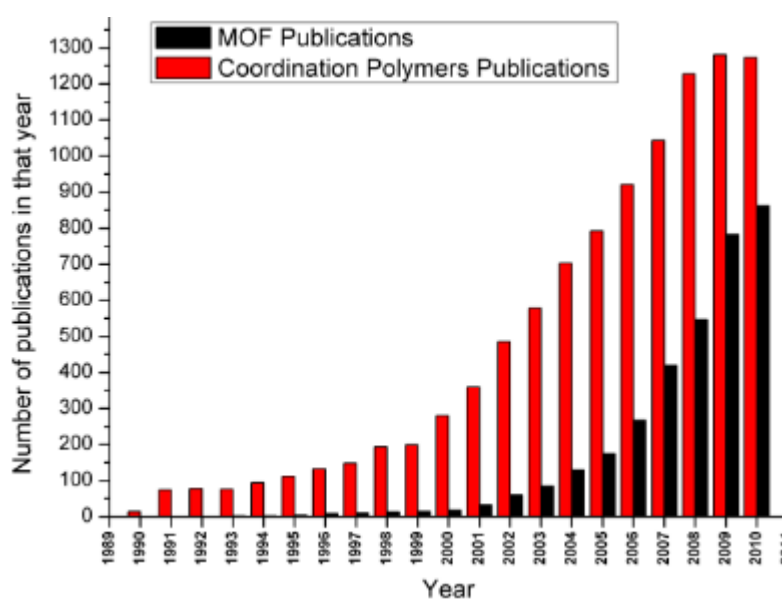
Μερικά από τα υλικά τα οποία μελετώνται ευρέως στην επιστημονική κοινότητα για την δέσμευση του υδρόθειου από το φυσικό αέριο είναι τα Μέταλλο-Οργανικά σκελετικά υλικά (MOFs)⁸ στα οποία θα επικεντρωθεί και η παρούσα εργασία.

1.5 Μέταλλο-Οργανικά σκελετικά υλικά MOF

1.5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια με την δημοσίευση του Yaghi (*Nature* 1995)⁹ και των συνεργατών του ξεκίνησε η σύνθεση μιας νέας κατηγορίας πορωδών υλικών που έχει δημιουργήσει ένα νέο και πολύ ενεργό ερευνητικό πεδίο. Η κατηγορία αυτή είναι

ευρύτερα γνωστή σαν μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (**Metal Organic Frameworks, MOF**) και ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των υλικών πολυμερών συναρμογής (**Coordination Polymers**). Το ενδιαφέρον που προκάλεσαν και η σημαντικότητά τους φαίνεται από την ραγδαία αύξηση των αριθμών των δημοσιευμένων εργασιών με θέμα τα υλικά αυτά (*Εικόνα 8*). Τα *MOFs* είναι νανοδομημένα υλικά υψηλής πόρωσης στα οποία τα μεταλλικά ιόντα δρουν σαν κέντρα και συνδέονται μεταξύ τους με μια ποικιλία από πολυατομικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Σχηματίζονται με προσχεδιασμένη χρήση οργανομεταλλικών δομών σαν πρώτη ύλη και οργανικών ενώσεων σαν γέφυρες. Η παρασκευή των υλικών MOFs ξεκίνησε στις αρχές του 1990 σαν επέκταση προηγούμενων εργασιών πάνω σε τρισδιάστατα σκελετικά υλικά που είχαν σαν οργανικούς υποκαταστάτες κυάνια, γνωστά ως Prussian Blue⁸.



Εικόνα 8 Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις Coordination Polymers (κόκκινο) και Metal Organic Framework (μαύρο).

Η παρασκευή των υλικών MOFs ξεκίνησε στις αρχές του 1990 σαν επέκταση προηγούμενων εργασιών πάνω σε τρισδιάστατα σκελετικά υλικά που είχαν σαν οργανικούς υποκαταστάτες κυάνια, γνωστά ως Prussian Blue. Μάλιστα τα τελευταία χρόνια έχει συντεθεί μια σειρά από μέταλλο-οργανικές σκελετικές δομές όπου εμφανίζουν ικανοποιητική μικροπορώδη δομή και προσροφητικές ικανότητες. Ουσιαστικά τα MOF σχηματίζονται με τον συνδυασμό διαλυμάτων που περιέχουν κατάλληλα οργανικά ligands και μεταλλικά ιόντα⁹. Η σύνθεση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων τμημάτων είναι τέτοια ούτως ώστε να εκμεταλλεύεται την φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και ligand οι οποίες έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Η επιτυχία της σύνθεσης αυτής οφείλεται σε ένα βαθμό στη χρήση δύσκαμπτων δι- και τρι- καρβοξυλικών ομάδων και στις προσεκτικά επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τη μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν δομικές μονάδες οι δομές των υλικών αυτών δεν εξαρτώνται από την επιλογή της

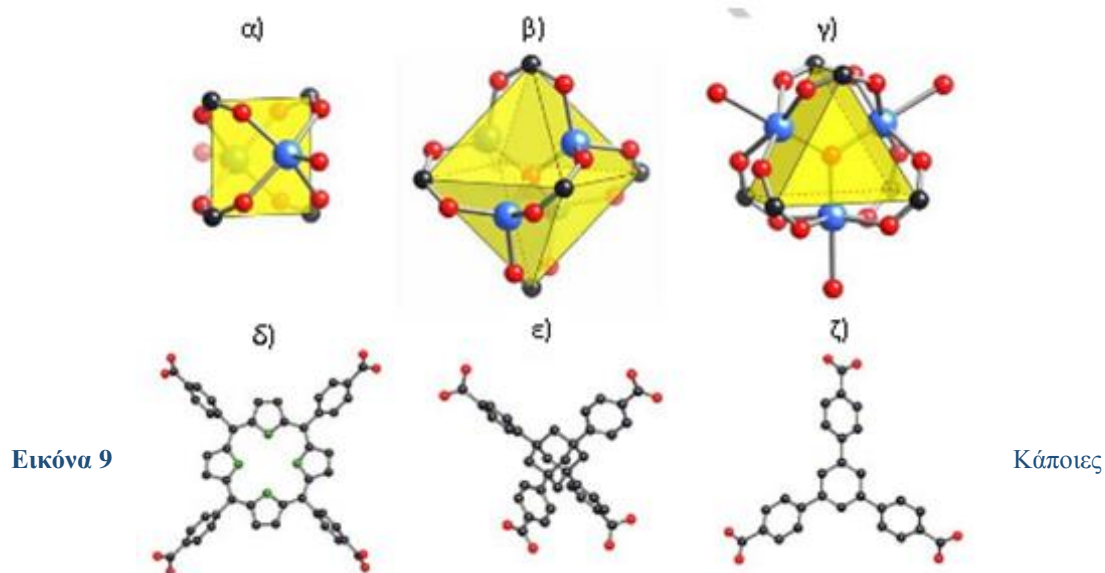
οργανικής μονάδας αλλά από το pH, τη συνθετική διαδικασία, τον τύπο του διαλύτη, την θερμοκρασία και τον χρόνο της αντίδρασης.

Οι διαφορετικές σκελετικές μορφολογίες που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά οφείλονται κυρίως στα διαφορετικά μίγματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται τα οποία δρουν και σαν μέσα για την επιλεκτική ανάπτυξη της τρισδιάστατης δομής.

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

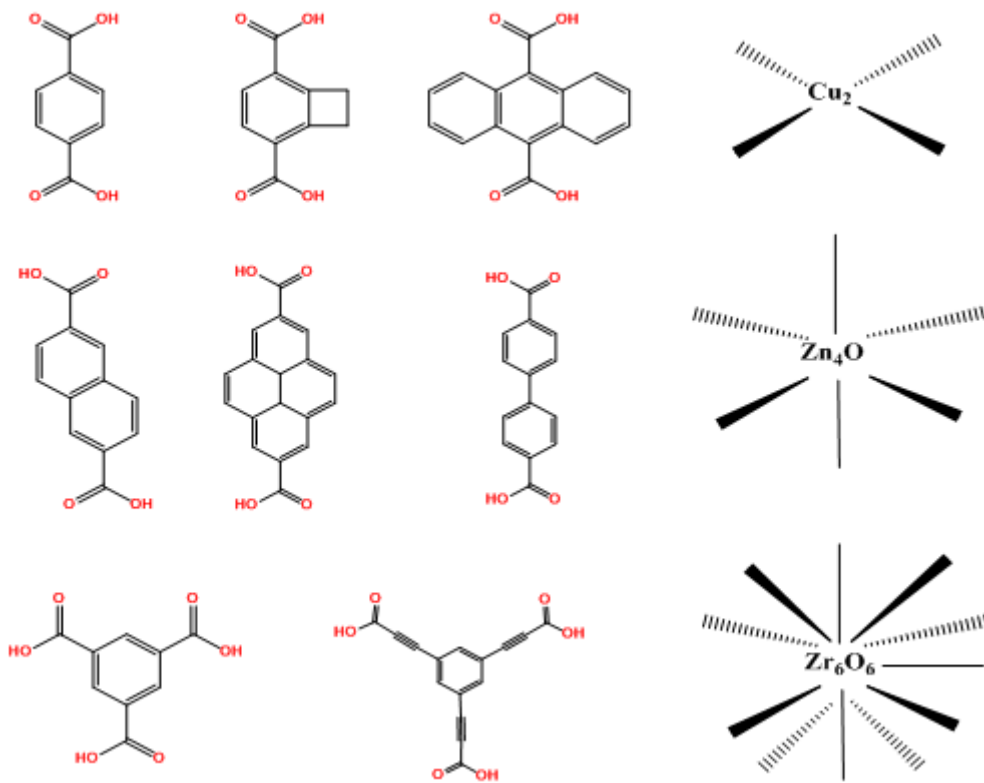
Οι μονάδες οξειδίων μετάλλων είτε δεν έχουν διάσταση δηλαδή αποτελούν διακριτές μονάδες είτε είναι μονοδιάστατες και παρουσιάζουν γεωμετρία ράβδου. Οι μονάδες αυτές ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (SBU) που αντιπροσωπεύουν τα ανόργανα συμπλέγματα (clusters) ή τις σφαίρες συναρμογής (coordination spheres) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω γραμμικών οργανικών συστατικών προς ενός τρισδιάστατου περιοδικού πλέγματος.

Ένα μεγάλο μέρος των οργανικών υποκαταστατών (ligands) που χρησιμοποιούνται στην χημεία των MOFs είναι καρβοξυλικά και διπυριδινικά. Στην *Εικόνα 9* φαίνεται μια σειρά από τους οργανικούς υποκαταστάτες μερικές από τις δευτεροταγών δομικών μονάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός μεγάλου αριθμού δομών τύπου MOF¹⁰.

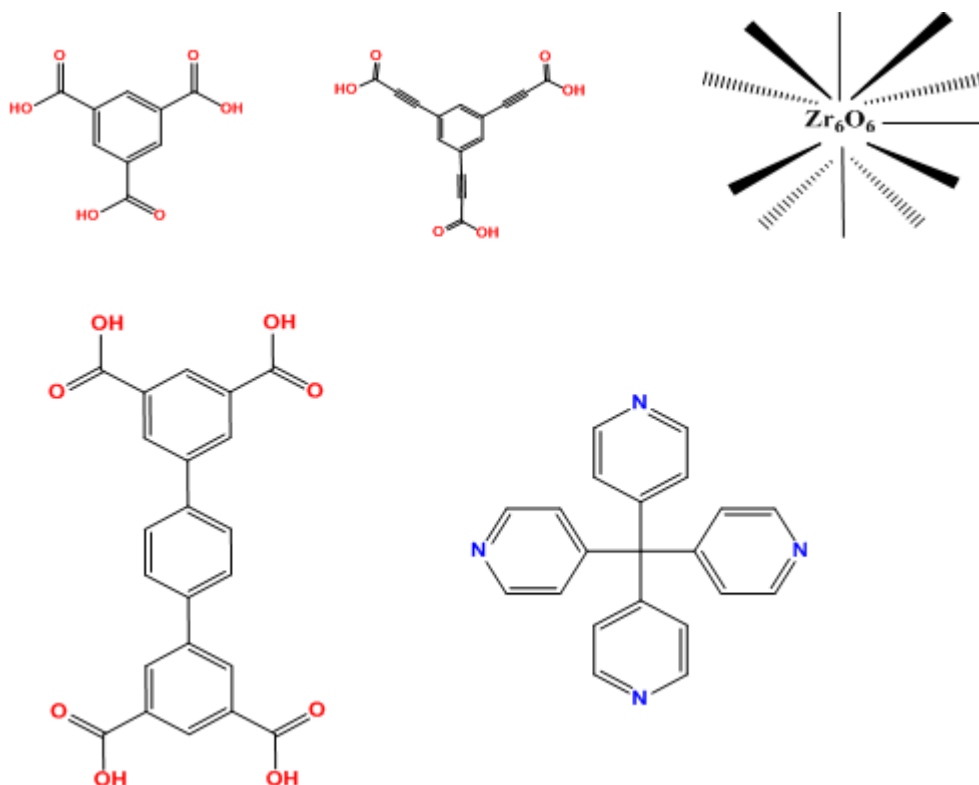


δευτεροταγείς δομικές μονάδες SBUs (α, β, γ) και κάποιοι διαφορετικοί οργανικοί υποκαταστάτες (δ, ε, ζ).

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 10) φαίνονται μερικοί από τους οργανικούς υποκαταστάτες που συναντώνται ευρέως σε Μέταλλο οργανικά σκελετικά υλικά (MOF)



Εικόνα 10 Οργανικοί υποκαταστάτες



Εικόνα 10 Οργανικοί υποκαταστάτες.

Μεταβατικά μέταλλα (Zn, Cr, Cu, Ni, Al, Ti, V, Fe, Cd, Rh) είναι τα πιο συνήθη μεταλλικά κέντρα. Επίσης είναι πλέον διαθέσιμα και πορώδη στερεά βασισμένα σε πλέγματα Λανθανιδών όπως La και Sm.

Τα στερεά της κατηγορίας των MOFs εμφανίζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Σταθερότητα πλέγματος λόγω ισχυρών δεσμών
- Συνδυετικές μονάδες με δυνατότητα μετατροπών μέσω οργανικών αντιδράσεων
- Γεωμετρικά σαφώς ορισμένη δομή πλέγματος

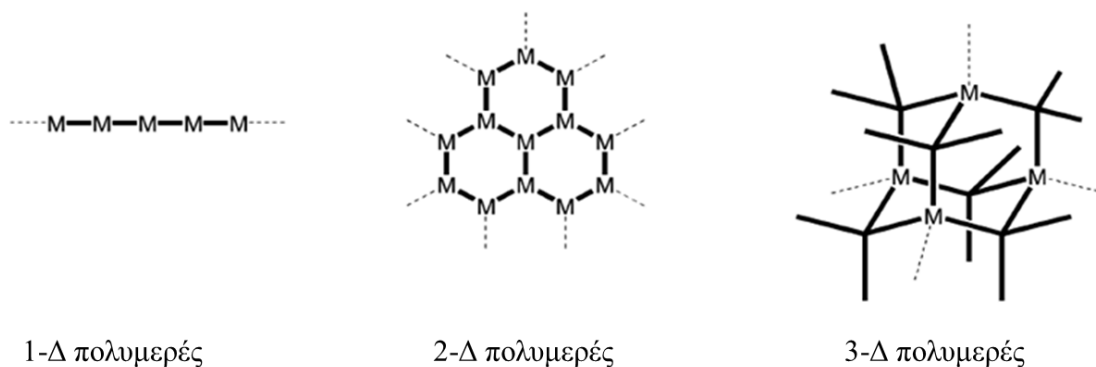
Η τελευταία ιδιότητα συνεπάγεται ότι τα στερεά αυτά είναι κρυσταλλικά. Με την χρήση του περιθλασίμετρου σε σκόνη (Powder XRD) επιτυγχάνεται ο χαρακτηρισμός της κρυσταλλικότητας των υλικών αυτών. Η μόνιμη πορωσιμότητα αποδεικνύεται μέσω τεχνικών προσρόφησης αερίων.

Στην *Εικόνα 10* φαίνονται διάφορα οργανικά μόρια τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρωτοταγείς δομικές μονάδες στην σύνθεση των MOFs.

Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης τα οποία μπορεί να είναι είτε μεμονωμένα άτομα είτε να σχηματίζουν συσσωματώματα δύο ή περισσότερων ατόμων. Η δομή του σκελετού εξαρτάται από τον αριθμό συναρμογής της PBU, από τις πειραματικές συνθήκες της σύνθεσης και το είδος των ατόμων μετάλλων μετάπτωσης και τον αριθμό οξειδωσής τους. Οι παράμετροι αυτοί μπορεί να οδηγήσουν σε ένα πλήθος από διαφορετικές γεωμετρίες. Οι διαφορετικές δομές που προκύπτουν μπορούν να καταταχθούν με βάση τον αριθμό των διαστάσεων του

πορώδους που σχηματίζουν (Εικόνα 11). Έτσι κατατάσσουμε τις δομές αυτές σε τρεις κατηγορίες:

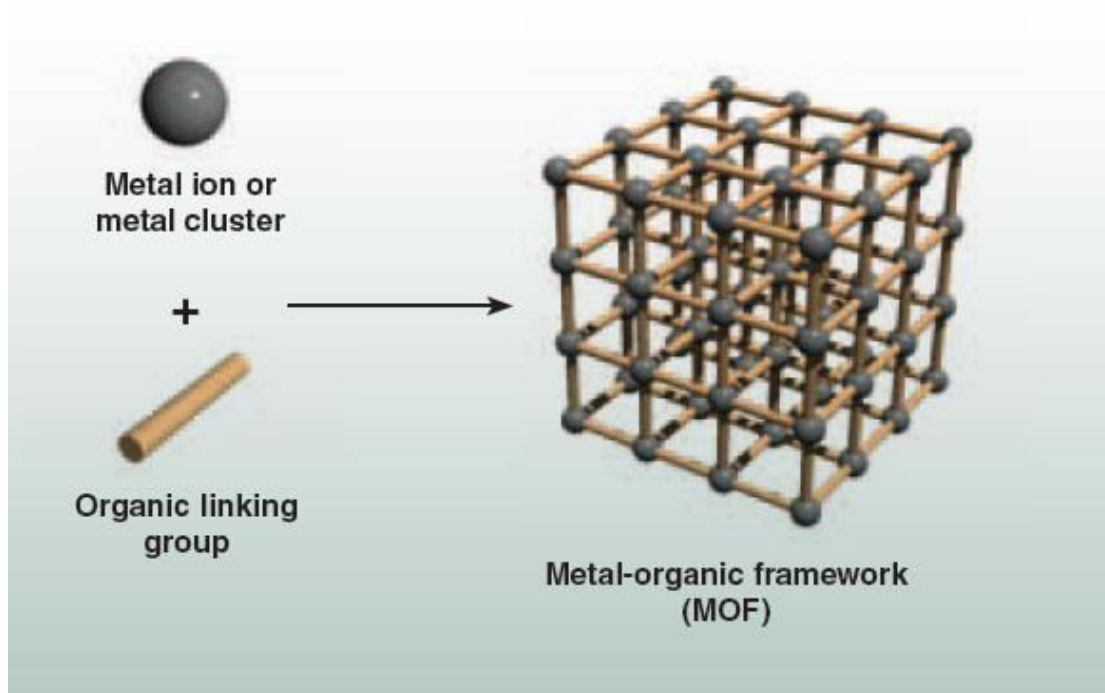
- Δομές μονοδιάστατων αλυσίδων
- Δομές δισδιάστατου πλέγματος
- Δομές τρισδιάστατου πλέγματος.



Εικόνα 11 Πολυμερή συναρμογής.

1.5.2 Πορώδη Μέταλλο-Οργανικά σκελετικά υλικά IR-MOF

Η πιο γνωστή κατηγορία μέταλλο-οργανικών ενώσεων είναι τα υλικά IRMOF (**IsoReticular Metal Organic Frameworks**)¹¹ τα οποία συντέθηκαν για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του Yaghi στα τέλη της δεκαετίας του 1990 και προτάθηκαν για πρώτη φορά σαν πιθανά υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Οι δομές των IRMOFs έχουν συντεθεί ακολουθώντας στοχευμένη σκελετική στρατηγική (reticular synthesis) και αποτελούνται από τον οργανικό υποκαταστάτη (linker) και την δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU) σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο μέταλλο-οργανικό σκελετικό υλικό και δίκτυο πόρων. Τα υλικά αυτά έχουν άκαμπτες οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις SBU που είναι ένα τρισδιάστατο μέταλλο-οργανικό σύμπλεγμα οκταεδρικής συμμετρίας οδηγώντας την δομή σε κυβική συμμετρία (Εικόνα 12). Ο οργανικός υποκαταστάτης είναι ένα ή πολύ-αρωματικό σύστημα με δύο καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα του, οι οποίες συναρμολογούνται με την δευτεροταγή δομική μονάδα η οποία αποτελείται από ένα μεταλλικό σύμπλεγμα με μοριακό τύπο $[Zn_4O^{+6}]^{12}$, όπου είναι ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου συναρμοσμένο με ιόντα ψευδαργύρου. Τα άτομα Zn με την σειρά τους είναι συναρμοσμένα τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου, όπου το ένα από αυτά αποτελεί το κεντρικό άτομο οξυγόνου του μεταλλικού συμπλόκου και τα άλλα τρία από τρεις διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες των οργανικών γεφυρών. Κάθε SBU είναι συναρμοσμένο τετραεδρικά με οχτώ οργανικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας τρισδιάστατη δομή κυβικής συμμετρίας¹³.

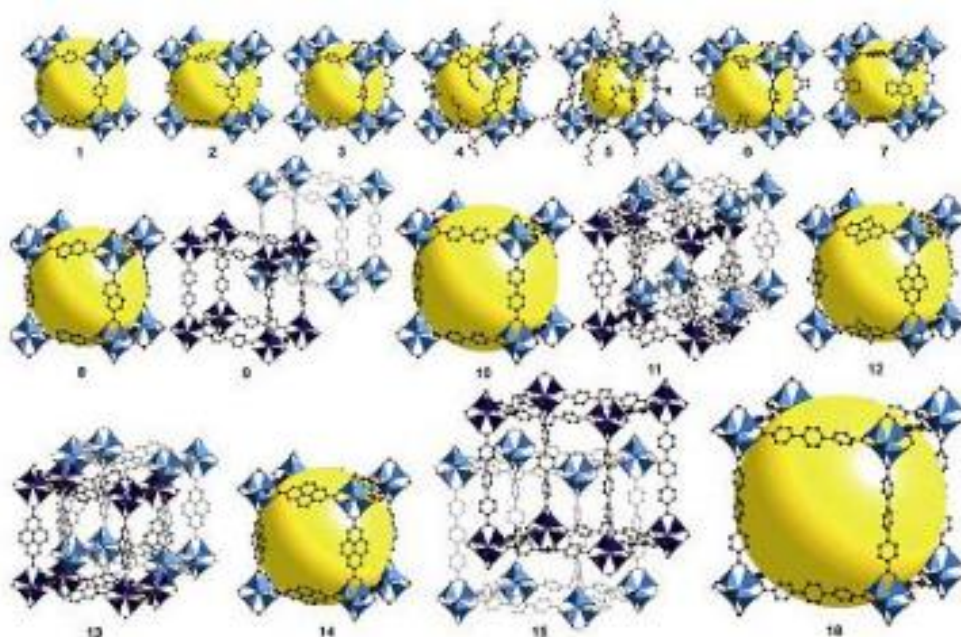


Εικόνα 12 Συνδυασμός οργανικών υποκαταστατών και των μεταλλικών ιόντων προς τον σχηματισμό του τρισδιάστατου, περιοδικού MOF υλικού.

Όλες οι δομές IRMOF (IRMOF-1 έως και IRMOF-20) συνθέτονται έχοντας την ίδια δευτεροταγή δομική μονάδα και αλλάζοντας μόνο τον οργανικό υποκαταστάτη (Εικόνα 13). Συνεπώς μετά την σύνθεση του IRMOF-1 (γνωστό και ως MOF-5) όπου χρησιμοποιήθηκε το βενζόλιο ως οργανική γέφυρα παρασκευάστηκε και η υπόλοιπη σειρά της οικογένειας των IRMOF χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες με λειτουργικές ομάδες.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά είναι η ποικιλία των πόρων που σχηματίζουν ξεπερνώντας ακόμα και την διάμετρο των 10 Å, αλλάζοντας το μέγεθος της ανόργανης ή της οργανικής μονάδας. Η ποικιλία στην διάμετρο του πόρου που μπορεί να έχουν τα MOFs φαίνεται από την σύνθεση μιας ολόκληρης οικογένειας *isoreticular MOFs* ή αλλιώς *IRMOF-n* ($n=1...20$). τα υλικά αυτά έχουν υπολογιστεί ότι διαθέτουν πόρους διαμέτρου 3,9 Å έως και 19,1 Å. Τα υλικά αυτά δείχνουν να διατηρούν την τρισδιάστατη σκελετική μορφολογία ενώ μεταβάλλεται το μέγεθος της οργανικής τους μονάδας¹⁴.

Η επιτυχής σύνθεση μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών σκελετικών δομών και οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν ώθησαν στην εξερεύνηση σε διάφορες πιθανές εφαρμογές όπως η αποθήκευση αερίων. Πολλά από τα υλικά αυτά βρέθηκε να διαθέτουν την ικανότητα συγκράτησης αερίου μεθανίου στο εσωτερικό των πόρων τους η οποία οφείλεται στην αυξημένη υδροφοβικότητα που προσδίδουν οι οργανικές δομικές μονάδες του σκελετού σε συνδυασμό με τον μεγάλο όγκο και μέγεθος των πόρων τους.



Εικόνα 13 Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16.

1.5.3 Ιδιότητες

Τα MOFs παρουσιάζουν πολλές υποσχόμενες ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της νανοπορωσιμότητας χωρίς ύπαρξη μη προσβάσιμου όγκου στο στερεό με πλήρως εκτεθειμένα μεταλλικά κέντρα, τεράστιες «weight-specific» επιφάνειες και υψηλή κινητικότητα των φιλοξενούμενων μορίων.

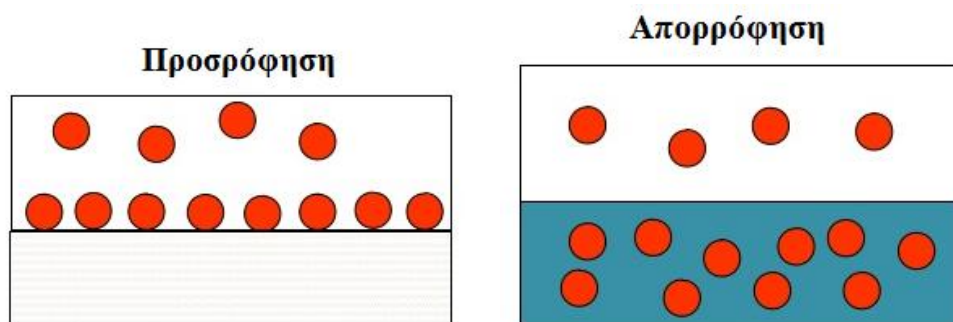
Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να συνδυαστούν περαιτέρω με την ευελιξία και την δύναμη του πλέγματος. Επίσης, ενσωματώνοντας λειτουργίες (όπως δραστικές ομάδες, οξειδοαναγωγικά κέντρα ή χειρομορφία) στην οργανική δομική μονάδα είναι δυνατόν να επιτευχθεί οποιαδήποτε επιθυμητή ιδιότητα και μάλιστα περιοδικά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

Η ύπαρξη προσβάσιμων μεταλλικών κέντρων αλληλεπίδρασης είναι πολύ σημαντική και επηρεάζει έντονα την ικανότητα προσρόφησης του υλικού. Μερικά στερεά διαθέτουν ακόρεστα (από άποψη συναρμογής) μεταλλικά ιόντα ή λειτουργικές ομάδες στα οποία μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μόρια αερίου, κάτι το οποίο οδηγεί σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από αυτές άλλων υλικών που τέτοια κέντρα δεν υφίστανται. Ακόμη, στην περίπτωση των MOFs που περιέχουν μεταβατικά μέταλλα οι οπτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες του πλέγματος είναι δυνατόν να τροποποιηθούν από αλληλεπιδράσεις με φιλοξενούμενα μόρια¹⁵.

Μια από τις πιο ελπιδοφόρες προοπτικές εφαρμογής των MOF είναι η περιοχή της αποθήκευσης και του διαχωρισμού αερίων (μεθάνιο, αιθυλένιο, διοξείδιο του άνθρακα).

1.5.4 Ρόφηση σε Μέταλλο-Οργανικά Σκελετικά Υλικά

Η ρόφηση αερίων στα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Απορρόφηση είναι η διαλυτοποίηση των μορίων ενός αερίου ή ενός υγρού στο μέσο συλλογής και είναι μια διαδικασία που συντελείται στο σύνολο του όγκου του υλικού. Ενώ, η προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μόρια ενός αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται σε μια στερεή επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που συντελείται στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων του υλικού και βρίσκει σημαντικές εφαρμογές τόσο στο διαχωρισμό υγρών και αερίων μιγμάτων όσο και στην απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών.



Εικόνα 14 Αριστερά προσρόφηση, δεξιά απορρόφηση.

Ο όρος ρόφηση περικλείει και τις δύο διεργασίες ενώ η εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία. Το στερεό υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής ή προσροφητικό μέσο και τα προσροφούμενα είδη είναι το προσροφήσιμο υλικό.

Η διαδικασία της προσρόφησης διακρίνεται σε δύο μηχανισμούς την φυσιρόφηση (φυσική προσρόφηση) και την χημειορόφηση. Η φυσιρόφηση πραγματοποιείται λόγω των διαμοριακών δυνάμεων (Van der Waals) που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια του αερίου ή του υγρού και τη στέρεη επιφάνεια. Η χημειορόφηση πραγματοποιείται με την δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και του προσροφητικού υλικού.

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται ορισμένες διαφορές μεταξύ φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης:

Πίνακας 1 Διαφορές φυσικής προσρόφησης και χημειορόφησης

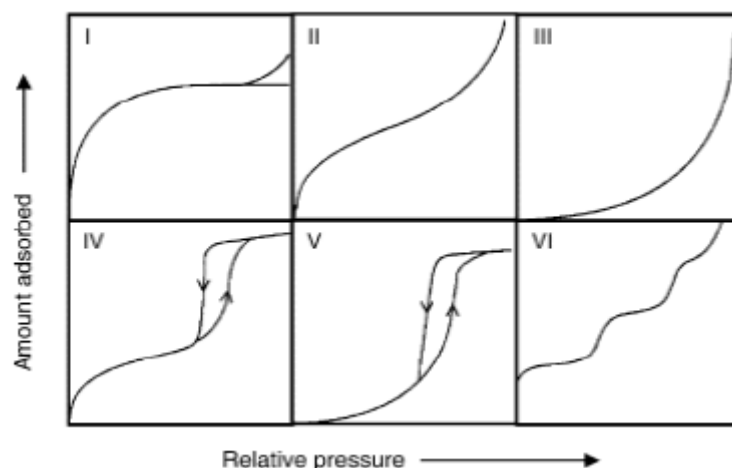
Φυσική Προσρόφηση	Χημική Προσρόφηση
Η ενέργεια προσρόφησης κυμαίνεται από 20-40 kJ/mol (4-10 kcal/mol).	Η ενέργεια προσρόφησης κυμαίνεται από 40-400 kJ/mol (10-100 kcal/mol).
Μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και του προσροφητικού υλικού εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις Van der Waals.	Μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και του προσροφητικού υλικού δημιουργούνται πραγματικοί χημικοί δεσμοί.
Η προσρόφηση συντελείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.	Συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες.
Σχηματίζονται πολυμοριακές στιβάδες.	Σχηματίζονται μονομοριακές στιβάδες.
Είναι αντιστρεπτή διαδικασία.	Είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία.
Δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης.	Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι απαραίτητη.

Η ικανότητα ενός προσροφητή να προσροφήσει μία συγκεκριμένη ουσία αναπαριστάται με τα διαγράμματα ισορροπίας: α) τις ισόθερμες καμπύλες οι οποίες συντελούνται σε σταθερή θερμοκρασία και β) τις ισοβαρείς καμπύλες οι οποίες συντελούνται σε σταθερή πίεση¹⁶.

Η ισόθερμος καμπύλη δείχνει την ικανότητα προσρόφησης ως προς την μερική πίεση ή και την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας σε μια σταθερή θερμοκρασία. Σύμφωνα με την IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (MOFs) μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων τους:

- i) Τα μικροπορώδη υλικά τα οποία έχουν μέγεθος πόρων μικρότερο από 20Å
- ii) Τα μεσοπορώδη υλικά όπου το μέγεθος πόρων τους κυμαίνεται από 20Å έως 500Å .
- iii) Τα μακροπορώδη υλικά τα οποία έχουν μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 500Å .

Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων καμπυλών¹⁷ οι οποίες συσχετίζουν την ποσότητα αερίου που προσροφάται με την εφαρμοζόμενη πίεση. Τα μικροπορώδη υλικά συνήθως παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου I οι οποίες χαρακτηρίζονται από μια αρχική απότομη αύξηση που αντιστοιχεί σε μια προοδευτική πλήρωση του μικροπορώδους υλικού. Οι ισόθερμες τύπου II και IV είναι ενδεικτικές για μεσοπορώδη υλικά, ενώ οι ισόθερμες τύπου III και V προκύπτουν όταν τα προσροφώμενα μόρια παρουσιάζουν ισχυρότερη χημική συγγένεια μεταξύ τους παρά με το στερεό. Τέλος, οι ισόθερμες τύπου VI παρουσιάζουν ένα βρόχο υστέρησης που μπορεί να παρατηρηθεί και στις ισόθερμες τύπου II. Ο βρόχος αυτός είναι χαρακτηριστικός για τα μεσοπορώδη και τα μακροπορώδη υλικά.



Εικόνα 15 Τύποι ισόθερων καμπυλών.

1.6 Ενδομοριακές Αλληλεπιδράσεις

Η κβαντική χημεία βρίσκει μεγάλη εφαρμογή χάρη στην ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής κατάστασης των μορίων και του χημικού δεσμού. Εκτός από τον σχηματισμό δεσμών μεταξύ των ατόμων (ενδομοριακοί δεσμοί) ή των ιόντων στις ιοντικές ενώσεις (ιοντικοί δεσμοί) δεσμοί, ηλεκτροστατικής φύσεως, αναπτύσσονται και μεταξύ των μορίων (διαμοριακοί δεσμοί). Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

1. Δυνάμεις ιόντος-διπόλου μορίου.
2. Δυνάμεις διπόλου μορίου - διπόλου μορίου.
3. Δυνάμεις διπόλου μορίου - διπόλου μορίου εξ επαγωγής.
4. Δυνάμεις στιγμιαίου διπόλου μορίου - στιγμιαίου διπόλου μορίου ή δυνάμεις διασποράς.
5. Δεσμός υδρογόνου (ειδική κατηγορία των δυνάμεων διπόλου - διπόλου)

Δυνάμεις ιόντος-διπόλου μορίου

Εμφανίζονται μεταξύ ενός κατιόντος ή ενός ανιόντος και ενός πολικού μορίου. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίου του ιόντος καθώς και από το μέγεθος και τη διπολική ροπή του μορίου. Οι δυνάμεις ιόντος-διπόλου είναι οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από όλες τις διαμοριακές δυνάμεις με ενέργεια που κυμαίνεται από 10 έως 50 kJ/mol.

Δυνάμεις διπόλου μορίου - διπόλου μορίου

Είναι εξαιρετικά ασθενείς με ενέργεια που κυμαίνεται από 3 έως 4 kJ/mol και γίνονται αισθητές μόνο σε μικρές αποστάσεις. Η ανάπτυξη αυτών των δεσμών είναι

δυνατή μόνο εφόσον η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπερβαίνει την τιμή της ενέργειας που εμφανίζεται λόγω θερμικής κίνησης των μορίων.

Δυνάμεις διπόλου μορίου - διπόλου μορίου εξ επαγωγής

Γίνονται αισθητές μόνο σε εξαιρετικά μικρές αποστάσεις αφού το μέτρο τους είναι αντιστρόφως ανάλογο της έκτης δύναμης της διαμοριακής απόστασης.

Δυνάμεις διασποράς

Οι δυνάμεις διασποράς εμφανίζονται σε όλα τα μόρια ανεξάρτητα από το αν είναι πολωμένα ή όχι. Είναι οι ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις από όλες τις διαμοριακές δυνάμεις με ενέργεια αλληλεπίδρασης 1-10 kJ/mol.

Δεσμός υδρογόνου

Αποτελεί μια ειδική περίπτωση δεσμού διπόλου-διπόλου που πραγματοποιείται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου ενός μορίου (ενωμένου ομοιοπολικά με ισχυρά ηλεκτραρνητικά άτομα με μικρό μέγεθος F, O, N) και ενός ισχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου ενός άλλου μορίου. Το άτομο του υδρογόνου συνδέεται ταυτόχρονα με δυο ηλεκτραρνητικά άτομα. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης κυμαίνεται από 10 έως 40 kJ/mol

1.7 Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας (Potential Energy Surface PES)

Η δομή (γεωμετρία) ενός μορίου καθορίζεται από τις θέσεις των ατόμων του στο χώρο. Για μια συγκεκριμένη μοριακή γεωμετρία η εφαρμογή ενός υπολογιστικού μοντέλου δίνει την ενέργεια του μορίου, εάν επαναληφθεί ο υπολογισμός για μια άλλη γεωμετρία του μορίου, η ενέργεια που θα προκύψει θα είναι διαφορετική. Βασικός στόχος κάθε υπολογιστικής μελέτης ενός μορίου είναι η εύρεση της γεωμετρίας ισορροπίας του μορίου, δηλαδή της γεωμετρίας για την οποία η υπολογιζόμενη ενέργεια είναι η ελάχιστη δυνατή. Αν μπορούσαμε να υπολογίσουμε τη συνάρτηση μεταβολής της ενέργειας μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε τη βέλτιστη γεωμετρία η οποία αντιστοιχεί στο ελάχιστο της συνάρτησης. Η συνάρτηση αυτή καλείται επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου (Potential Energy Surface, PES).

1.7.1 Βαθμοί Ελευθερίας

Τα N άτομα ενός μορίου μπορούν να κινηθούν ανεξάρτητα ως προς τις τρεις κατευθύνσεις του τρισδιάστατου χώρου. Το πλήθος των βαθμών ελευθερίας των N σωματιδίων ισούται με $3N$. Οι βαθμοί ελευθερίας είναι ο ελάχιστος αριθμός παραμέτρων που απαιτούνται για να καθοριστεί η θέση του συστήματος στο χώρο και η σχετική θέση των σωματιδίων. Οι τρεις από αυτούς αντιστοιχούν στη μεταφορά στον τρισδιάστατο χώρο του μορίου στους τρεις καρτεσιανούς άξονες χωρίς την

μεταβολή της σχετικής θέσης των ατόμων. Τρεις ακόμη βαθμοί ελευθερίας αντιστοιχούν στην περιστροφή του μορίου περί τους τρεις καρτεσιανούς άξονες χωρίς την μεταβολή της σχετικής θέσης των ατόμων. Συνεπώς, το πλήθος των βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν στη σχετική θέση των ατόμων χωρίς την μετακίνηση του κέντρου μάζας είναι $3N-6$. Εάν πρόκειται για γραμμικά μόρια οι βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-5$.

1.7.2 Καμπύλη Δυναμικής Ενέργειας

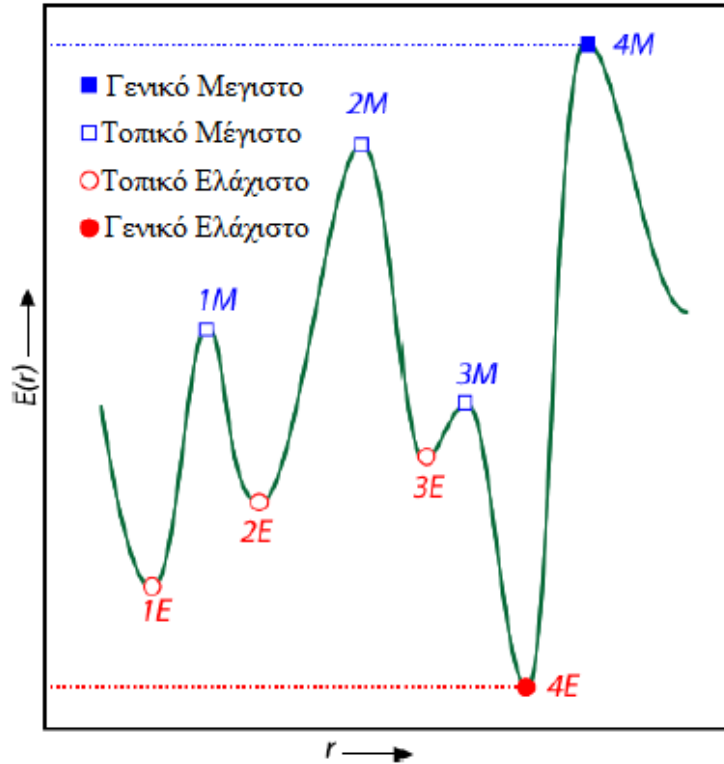
Η εξάρτηση της ενέργειας του μορίου από τις γεωμετρικές παραμέτρους του ονομάζεται επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Αν όμως η γεωμετρία των μορίων ορίζεται από περισσότερες από δύο παραμέτρους, η αναπαράσταση της συνάρτησης ενέργειας απαιτεί παραπάνω από τρεις διαστάσεις και καλείται υπερ επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας αναπαριστά την εξάρτηση της ενέργειας από μια γεωμετρική παράμετρο r . Τα σημεία της καμπύλης τα οποία παρουσιάζουν το μέγιστο ενδιαφέρον είναι τα στάσιμα στα οποία η πρώτη παράγωγος της ενέργειας, ως προς την γεωμετρική παράμετρο r , είναι μηδέν. Ένα στάσιμο σημείο μπορεί να είναι είτε ελάχιστο (η δεύτερη παράγωγος είναι θετική) είτε μέγιστο (η δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική).

$$E(r) \rightarrow \text{ελάχιστο} \Leftrightarrow \frac{dE(r)}{dr} = 0 \text{ και } \frac{d^2E(r)}{d^2} > 0 \quad (1.1)$$

$$E(r) \rightarrow \text{μέγιστο} \Leftrightarrow \frac{dE(r)}{dr} = 0 \text{ και } \frac{d^2E(r)}{d^2} < 0 \quad (1.2)$$

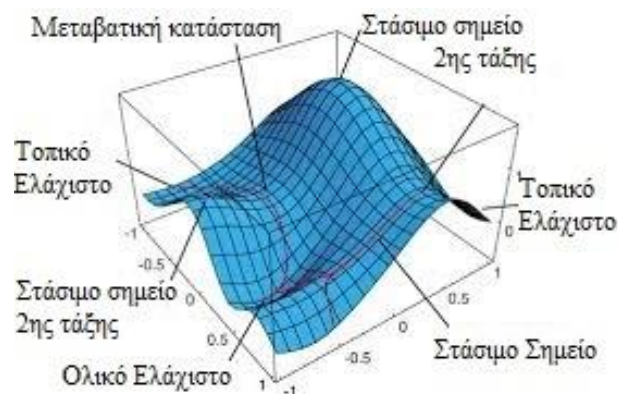
Σε μια καμπύλη δυναμικής ενέργειας υπάρχουν μια σειρά από ελέγιστα. Το ελάχιστο με την μικρότερη ενέργεια καλείται γενικό ελάχιστο (global minimum) και αντιστοιχεί στην γεωμετρία με την σταθερότερη διαμόρφωση. Τα υπόλοιπα ελάχιστα ονομάζονται τοπικά ελάχιστα (local minima) και αντιστοιχούν σε διαμορφώσεις υψηλότερης ενέργειας. Αντίστοιχα το μέγιστο με την μεγαλύτερη ενέργεια καλείται γενικό ελάχιστο (global maximum) ενώ τα υπόλοιπα μέγιστα ονομάζονται τοπικά μέγιστα (local maxima). Τα τοπικά μέγιστα αντιστοιχούν σε γεωμετρικές μεταβατικών καταστάσεων που συνδέουν δύο τοπικά ελάχιστα¹⁸.



Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας (PES)

Εικόνα 16 Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας.

Δύο ελάχιστα συνδέονται με ένα μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας και το υψηλότερό του σημείο αποτελεί ένα σημείο καμπής πρώτης τάξης ή μια μεταβατική κατάσταση. Το σημείο αυτό είναι μέγιστο ως προς μία μόνο κατεύθυνση που συνδέει δύο ελάχιστα και ελάχιστο ως προς όλες τις άλλες κατευθύνσεις. Ένα σημείο καμπής δεύτερης ή μεγαλύτερης τάξης είναι μέγιστο ως προς δύο μόνο κατευθύνσεις και ελάχιστο ως προς τις άλλες κατευθύνσεις. Τα μέγιστα και τα στάσιμα δεύτερης και μεγαλύτερης τάξης δεν έχουν φυσική σημασία αφού το μόριο δεν μπορεί να υπάρξει σε αντίστοιχη διαμόρφωση καθώς θα οδηγηθεί ταχύτατα σε μια σταθερότερη γεωμετρία.



Εικόνα 17 Επιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας.

Η πλήρης μελέτη της μορφής της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface) ενός μορίου απαιτεί την εύρεση της αναλυτικής μορφής της συνάρτησης μεταβολής της ενέργειας του με τη μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων του μορίου. Στην περίπτωση όπου αυτό δεν είναι εφικτό η μορφή της PES μπορεί να προκύψει από το υπολογιστικό μοντέλο της ενέργειας του μορίου. Η πλειοψηφία των εφαρμογών της υπολογιστικής χημείας δεν απαιτούν την γνώση της πλήρους μορφής της PES καθώς αφορούν μελέτες μοριακών συστημάτων στην γεωμετρία που αντιστοιχεί στα ελάχιστα της PES και στις μεταβατικές καταστάσεις.

1.8 Σκοπός εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη. Πρώτον, είναι η μελέτη των πιθανών νανοπορωδων υλικών και συγκεκριμένα μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών με στόχο την προσρόφηση του υδρόθειου. Η στρατηγική η οποία ακολουθήθηκε είναι να υποκατασταθεί το ένα υδρογόνου του πλέον απλού οργανικού υποκαταστάτη ενός MOF υλικού, του βενζολίου με σαράντα τέσσερις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις των υποκατεστημένων αυτών βενζολικών δακτυλίων με το υδρόθειο. Για την συστηματική αυτή μελέτη πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί DFT και MP2 προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη γεωμετρία και η ισχύς των αλληλεπιδράσεων του υδρόθειου τόσο με τον οργανικό υποκατάστατη όπως υπάρχει στο υλικό όσο και με την τροποποιημένη του εκδοχή με τις λειτουργικές αυτές ομάδες. Οι τροποποιημένοι οργανικοί υποκατάστατες μπορούν να αποτελέσουν την οργανική δομική μονάδα σε υλικά τύπου MOF.

Δεύτερον, είναι η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των τροποποιημένων, με τις λειτουργικές ομάδες που δίνουν την ισχυρότερη αλληλεπίδραση, υλικών IRMOF σε υδρόθειο. Για αυτό τον λόγο πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo. Τέλος, θα μελετηθεί και η εκλεκτική προσρόφηση του υδρόθειου έναντι μεθανίου CH_4 και διοξειδίου του άνθρακα CO_2 σε μίγμα αερίων $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ και $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Η υπολογιστική χημεία θεωρείται, ως ένας πολύ σημαντικός κλάδος της συγχρονης χημείας και στόχος της είναι είναι η ανάλυση και η ερμηνεία χημικών προβλημάτων και διεργασιών μέσω της εφαρμογής μαθηματικών εργαλείων και φυσικών μοντέλων.

Για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός γίνεται χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών (hardware), κατάλληλων αλγορίθμων και προγραμμάτων (software) και εξάγονται διάφορα μοντέλα τα οποία θα εφαρμοστούν σε μόρια με στόχο τον υπολογισμό συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους. Ο υπολογισμός όμως αυτών των ιδιοτήτων απαιτεί την επίλυση της μη σχετικιστικής, χρονοανεξάρτητης εξίσωσης του Schrodinger η οποία θα οδηγήσει και στον προσδιορισμό και στην κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής των μορίων.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν αναλυτικά βασικές έννοιες της κβαντικής χημείας, διάφορες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται στη παρουσία διατριβή καθώς και μερικές υπολογιστικές μέθοδοι οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

- Ημιεμπειρικές μεθόδους κβαντομηχανικών υπολογισμών
- Ab-initio (από πρώτες αρχές) κβαντομηχανικοί υπολογισμοί.

2.1 Μέθοδοι Κβαντικής Χημείας

2.1.1 Ab initio Μέθοδοι

Βασίζονται πλήρως στις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής και σε βασικές αρχές όπως η ταχύτητα του φωτός c , η σταθερά του Planck \hbar και η μάζα m_e και το φορτίο e του ηλεκτρονίου.

Επικεντρώνονται στην επίλυση της εξίσωσης Schrodinger¹⁹ αποκλείοντας την χρήση εμπειρικών δεδομένων. Δεν παρέχουν ακριβείς λύσεις της εξίσωσης αυτής αλλά στο πλαίσιο μιας μεθόδου διαταραχών και μεταβολών δεν χρησιμοποιούν καμία προσέγγιση. Απαιτούν όμως μεγάλη υπολογιστική ισχύ και σημαντικό υπολογιστικό χρόνο εξαιτίας της πολυπλοκότητας των υπολογισμών²⁰.

I. Εξίσωση Schrodinger στα άτομα

Σε ένα άτομο που διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο η εξίσωση Schrodinger που περιγράφει την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πυρήνα έχει την μορφή (ατομικές μονάδες au)

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (2.1)$$

Όπου \hat{H} είναι ο χαμιλτώνιος τελεστής που περιλαμβάνει τον όρο της κινητικής ενέργειας και τον όρο της δυναμικής ενέργειας που αναπαριστά την έλξη ηλεκτρονίου σε μια απόσταση r από τον πυρήνα. Η εξίσωση αυτή λύνεται αναλυτικά μόνο στη περίπτωση του μονοηλεκτρονιακού ατόμου του υδρογόνου ($Z=1$) και των υδρογονοειδών ατόμων.

Οι λύσεις που προκύπτουν ως συναρτήσεις των συντεταγμένων (r, θ, φ) του ηλεκτρονίου είναι τα γνωστά ατομικά τροχιακά s, p, d, f, \dots . Οι κυματοσυναρτήσεις των οποίων $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ εκφράζονται ως γινόμενο μιας ακτινικής $R_n(r)$ και μιας γωνιακής κυματοσυνάρτησης $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ και οι αντίστοιχες ενέργειες των ατομικών τροχιακών E_n . Στις ενέργειες και στις ακτινικές κυματοσυναρτήσεις υπεισέρχεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n και στις γωνιακές κυματοσυναρτήσεις ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός l και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m . Στα υδρογονοειδή άτομα τα τροχιακά μιας στιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια εφόσον αυτή εξαρτάται μόνο από το κύριο κβαντικό αριθμό n ($E_n = E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$). Για πολυηλεκτρονιακά άτομα η εξίσωση Schrodinger παίρνει την εξής μορφή:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

$$\Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Όπου ο χαμιλτώνιος τελεστής \hat{H} περιέχει τον όρο της κινητικής ενέργειας όλων των N ηλεκτρονίων, τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της έλξης των N ηλεκτρονίων από τον πυρήνα και τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ των N ηλεκτρονίων.

Η εξίσωση (2.2), δηλαδή η εξίσωση Schrodinger για πολυηλεκτρονιακά άτομα δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά λόγω της ύπαρξης των όρων δυναμικής ενέργειας λόγω άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Για την επίλυση της εφαρμόζονται προσεγγιστικές υπολογιστικές μέθοδοι.

Μια από τις πιο βασικές προσεγγίσεις είναι η προσέγγιση των τροχιακών (orbital approximation) η οποία υποθέτει ότι κάθε ηλεκτρόνιο στα πολυηλεκτρονιακά άτομα καταλαμβάνει το «δικό του» μονοηλεκτρονιακό ατομικό τροχιακό. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Η πολυηλεκτρονιακή εξίσωση παίρνει την εξής μορφή:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \dots \cdot \psi(r_N)$$

$$= \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot \psi(r_2, \theta_2, \varphi_2) \dots \cdot \psi(r_N, \theta_N, \varphi_N) \quad (2.3)$$

Οι ενέργειες των ατομικών τροχιακών των πολυηλεκτρονιακών ατόμων που προκύπτουν εξαρτώνται τόσο από το κύριο κβαντικό αριθμό όσο και από τον αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται ανάλογα την στιβάδα ($E_n < E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$).

Στις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις των ατομικών τροχιακών των πολυηλεκτρονιακών ατόμων η γωνιακή κυματοσυνάρτηση $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ είναι όμοια με αυτήν των τροχιακών των υδρογονοειδών ατόμων. Η ακτινική κυματοσυνάρτηση είναι πολύ διαφορετική και εκφράζεται με τη μορφή των κυματοσυναρτήσεων (τροχιακών) Slater της μορφής:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{Slater}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.4)$$

$$\mu\epsilon N = (2\zeta)^{n+1/2}/[2n!]^{1/2} \quad (2.5)$$

Όπου N η σταθερά κανονικοποίησης και ζ ο εκθέτης του τροχιακού Slater ο οποίος βελτιστοποιείται υπολογιστικά για όλα τα τροχιακά των πολυηλεκτρονιακών ατόμων. Ο εκθέτης αυτός υπολογίζεται με την σχέση $\zeta = Z - \sigma/n$ όπου το $(Z - \sigma)$ είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο.

II. Εξίσωση Schrodinger στα μόρια

Η εξίσωση Schrodinger για ένα μόριο το οποίο αποτελείται από N ηλεκτρόνια και M πυρήνες έχει τη μορφή:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, r_1, r_2, \dots, r_N) &= E\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, r_1, r_2, \dots, r_N) \Leftrightarrow \\ \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_a} \sum_a^M \nabla_a^2 - \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_\alpha^M \sum_{\alpha>\beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi(R_1, \dots, r_N) \\ &= E\Psi(R_1, \dots, r_N) \quad (2.6) \end{aligned}$$

Όπου ο χαμιλτώνιος τελεστής \hat{H} περιέχει κατά σειρά τον όρο της κινητικής ενέργειας των M πυρήνων με σχετικές μάζες M_a ως προς τη μάζα του ηλεκτρονίου, τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της έλξης των N ηλεκτρονίων από τους πυρήνες M , τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ των πυρήνων M με ατομικούς αριθμούς Z_a και τέλος τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων N .

Οι κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις της παραπάνω εξίσωσης είναι συναρτήσεις των συντεταγμένων όλων πυρήνων (R_1, R_2, \dots, R_M) και όλων των ηλεκτρονίων (r_1, r_2, \dots, r_N) . Η εξίσωση (2.6) δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά λόγω της ύπαρξης των όρων δυναμικής ενέργειας ακόμη και για το απλούστερο μόριο όπως το μοριακό υδρογόνο H_2 συνεπώς για την επίλυσή της εφαρμόζονται μια σειρά από προσεγγίσεις και ειδικές υπολογιστικές διαδικασίες.

1. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer²¹ βασίζεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται με πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες από αυτές των πυρήνων καθώς έχουν μικρότερη μάζα, κατα 1836 φορές, έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι πυρήνες είναι ακίνητοι στις θέσεις που ορίζονται από τη γεωμετρία του μορίου. Αυτό συνεπάγεται ότι ο όρος της κινητικής ενέργειας των πυρήνων μηδενίζεται και ο όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών πυρήνων είναι σταθερός για κάθε γεωμετρία του μορίου. Συνεπώς η πολυηλεκτρονιακή εξίσωση Schrodinger παίρνει τη παρακάτω μορφή:

$$\hat{H}\Psi^{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi^{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Leftrightarrow$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi^{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E^{el} \Psi^{el}(r_1, \dots, r_N) \quad (2.7)$$

Στην ηλεκτρονιακή ενέργεια E^{el} προστίθεται ο όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των πυρήνων ο οποίος όπως είπαμε είναι σταθερός με αποτέλεσμα να προκύπτει η ολική ενέργεια του μορίου από την οποία μπορούμε να συμπεράνουμε ότι θα εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία του.

$$E^{tot} = E^{el} + \sum_{\alpha}^M \sum_{\alpha>\beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.8)$$

2. Η προσέγγιση Hartree-Fock (HF)

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση (2.7) που προκύπτει από την προσέγγιση Born-Oppenheimer εξακολουθεί να μην είναι επιλύσιμη λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και για την επίλυσή της εφαρμόζονται περαιτέρω προσεγγίσεις.

Μία από αυτές τις προσεγγίσεις είναι η *προσέγγιση των μοριακών τροχιακών* (molecular orbital approximation MO). Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση κάθε ηλεκτρόνιο i μπορεί να κινηθεί ανεπηρέαστο από τα υπόλοιπα με αποτέλεσμα να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει ένα μονοηλεκτρονιακό μοριακό τροχιακό (molecular orbital MO), η χωρική συνάρτηση του οποίου συμβολίζεται ως ψ_i . Λόγω του spin του ηλεκτρονίου το χωρικό μοριακό τροχιακό πολλαπλασιάζεται με το τη συνάρτηση spin α ή β και προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά spin $\varphi_{2i-1} = \psi_i \alpha(\omega)$ και $\varphi_{2i} = \psi_i \beta(\omega)$ τα οποία είναι συναρτήσεις των χωρικών συντεταγμένων του ηλεκτρονίου $x = \{r, \omega\}$.

Σε ένα μόριο τα N ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν N τροχιακά spin. Στη προσέγγιση Hartree-Fock (HF) η ολική κυματοσυνάρτηση γράφεται με τη μορφή της αντισυμμετρικής τετραγωνικής ορίζουσας Slater²² ($N \times N$).

Η ορίζουσα αυτή θα πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την ανταλλαγή των συντεταγμένων των ηλεκτρονίων. Η ανταλλαγή δυο ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την πιθανότητα αλλά οδηγεί στην αλλαγή του προσήμου της ορίζουσας. Η αλλαγή του προσήμου της κυματοσυνάρτησης αντιπροσωπεύει την απαγορευτική αρχή του Pauli

(δυο ηλεκτρόνια δεν μπορούν ποτέ να καταλαμβάνουν την ίδια κατάσταση, να έχουν δηλαδή ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς)

$$\Psi^{\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \phi_4(1) & \dots & \phi_{N-1}(1) & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \phi_4(2) & \dots & \phi_{N-1}(2) & \phi_N(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) & \phi_4(3) & \dots & \phi_{N-1}(3) & \phi_N(3) \\ \phi_1(4) & \phi_2(4) & \phi_3(4) & \phi_4(4) & \dots & \phi_{N-1}(4) & \phi_N(4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(N-1) & \phi_2(N-1) & \phi_3(N-1) & \phi_4(N-1) & \dots & \phi_{N-1}(N-1) & \phi_N(N-1) \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \phi_3(N) & \phi_4(N) & \dots & \phi_{N-1}(N) & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

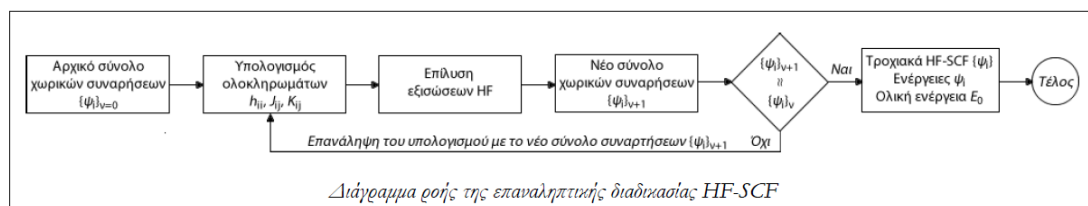
Όπου όλα τα τροχιακά spin είναι ορθοκανονικά.

$$\int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (2.9)$$

Κάθε ηλεκτρόνιο i θεωρείται ότι δεν αλληλεπιδρά με καθένα από τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια αλλά κινείται στο πεδίο των M πυρήνων και σε ένα μέσο πεδίο των υπόλοιπων $N-1$ ηλεκτρονίων. Έτσι μπορούμε να γράψουμε τον πολυηλεκτρονιακό χαμιλτώνιο τελεστή του συστήματος ως άθροισμα των N μονοηλεκτρονιακών τελεστών Fock για κάθε ηλεκτρόνιο i .

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{f}(e), \quad e = 1, 2, \dots, N \text{ ηλεκτρόνια} \quad (2.10)$$

Η συναρτησιακή εξάρτηση του τελεστή Fock από τα τροχιακά χ_i ή ψ_i η επίλυση των εξισώσεων HF επιτυγχάνεται με μια επαναληπτική διαδικασία η οποία δίνεται παρακάτω διαγραμματικά (εικόνα 12).



Εικόνα 18 Διάγραμμα ροής SCF.

Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία επιλέγεται αρχικά ένα σύνολο χωρικών συναρτήσεων $\{\phi_i\}_v$ (1ος κύκλος $v = 0$) και με βάση αυτές υπολογίζονται τα απαραίτητα ολοκληρώματα, λύνονται οι εξισώσεις HF και προκύπτει ένα σύνολο νέων χωρικών συναρτήσεων $\{\phi_i\}_{v+1}$. Τα νέα τροχιακά που προκύπτουν συγκρίνονται με τα παλιά και αν δεν είναι όμοια με βάση κάποιο κριτήριο ακρίβειας ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται με το νέο σύνολο συναρτήσεων.

Αν σε κάποιο κύκλο υπολογισμού τα νέα τροχιακά είναι όμοια με τα παλιά ο υπολογισμός ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό της ενέργειας των τροχιακών και της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας.

Κατά την εφαρμογή αυτής της επαναληπτικής διαδικασίας το ουσιαστικό ζητούμενο είναι το μέσο πεδίο HF για κάθε ηλεκτρόνιο που υπολογίζεται με βάση το σύνολο συναρτήσεων $\{\varphi_i\}_{n+1}$ να μη διαφέρει από αυτό που υπολογίζεται με το σύνολο $\{\varphi_i\}_n$, δηλαδή η διαδικασία να αποκτήσει αυτοσυνέπεια ως προς το πεδίο (Self Consistency). Γι αυτό το λόγο η διαδικασία ονομάζεται *μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου* (Self Consistent Field, SCF).

3. Ενέργεια Συσχέτισης-Ανταλλαγής

Το κύριο πρόβλημα που προκύπτει από τις εξισώσεις Hartree-Fock είναι ότι η ενέργεια που προκύπτει από αυτές είναι υψηλότερη από την πραγματική ενέργεια του συστήματος. Το πρόβλημα αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η μέθοδος Hartree-Fock υποθέτει ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα μέσο πεδίο ηλεκτρονιακό πεδίο με αποτέλεσμα να παραλείπεται τελείως η συσχετισμένη κίνηση κάθε ηλεκτρονίου με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια.

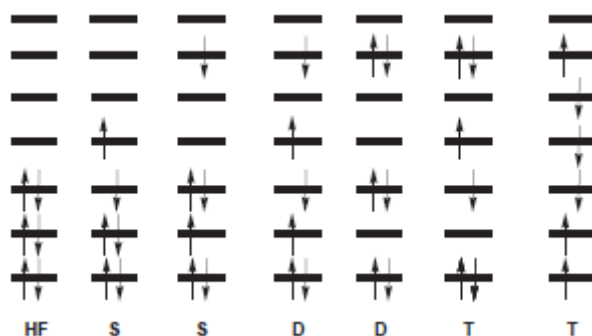
Η διαφορά της πραγματικής ενέργειας του συστήματος με την ενέργεια που προκύπτει από την θεωρία Hartree-Fock είναι:

$$E_{correlation} = E_{exact} - H_{HF} \quad (2.11)$$

Όπου ο όρος E_{exact} είναι η ακριβής ενέργεια του υπό εξέταση συστήματος και στόχος όλων των προσεγγιστικών μεθόδων είναι ο όσο το δυνατόν καλύτερος προσδιορισμός του όρου αυτού.

Η διαφορά αυτή αναπαριστά την ενέργεια συσχέτισης των ηλεκτρονίων η οποία αντιπροσωπεύει το 1% της συνολικής ενέργειας του συστήματος. Ποσοστό το οποίο αν και φαίνεται αμελητέο επηρεάζει τις ιδιότητες του συστήματος.

Ο πιο σύνηθες τρόπος να αναπαρασταθεί η συσχέτιση των ηλεκτρονίων είναι να λάβουμε υπόψη μας της διέγερση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων τα οποία βρίσκονται σε ένα ή περισσότερα κατειλημμένα τροχιακά σε εικονικά τροχιακά μεγαλύτερης ενέργειας.



Εικόνα 19 Κατανομή ηλεκτρονίων σε εικονικές καταστάσεις.

Στην παραπάνω εικόνα (εικόνα 19) φαίνεται η κατανομή των ηλεκτρονίων στις Single, Double και Triplet εικονικές καταστάσεις.

Κάθε κατάσταση μπορεί να περιγραφεί από μια ορίζουσα Slater, ο συνδυασμός των οποίων θα δώσει μια νέα, δοκιμαστική συνάρτηση η οποία θα προσεγγίζει πιο ρεαλιστικά το πραγματικό σύστημα.

$$\Psi = c_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} c_i \Phi_i \quad (2.12)$$

Το άθροισμα στην παραπάνω σχέση αναφέρεται σε όλες τις πιθανές διεγερμένες καταστάσεις και οι συντελεστές c_i καθορίζουν την συνεισφορά κάθε διεγερμένης κατάστασης στην ολική κυματοσυνάρτηση.

4. Προσέγγιση LCAO

Στην πορεία επίλυσης των εξισώσεων HF είναι απαραίτητη η εισαγωγή ενός συνόλου συναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ με συγκεκριμένη αλγεβρική μορφή τις οποίες θα υπολογίζονται τα ολοκληρώματα και θα εκτελείται ο υπολογισμός SCF.

Η κυματοσυνάρτηση κάθε μοριακού τροχιακού φ_i ενός μορίου εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός ενός πεπερασμένου πλήθους K συναρτήσεων χ_μ τα οποία έχουν κέντρο τα άτομα του μορίου και προσομοιάζουν τα ατομικά τροχιακά.

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \cdot \chi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.13)$$

Το σύνολο των K κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ καλείται *σύνολο βάσης* και η προσέγγιση αυτή ονομάζεται *προσέγγιση γραμμικού συνδυασμού (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)*. Ως ατομικές κυματοσυναρτήσεις χ_μ χρησιμοποιούνται γνωστές συναρτήσεις και η επίλυση των εξισώσεων HF σινίσταται στην εύρεση των συντελεστών $c_{\mu i}$ το πλήθος των οποίων είναι K^2 . Οι συντελεστές $c_{\mu i}$ (συντελεστές των άγνωστων μοριακών τροχιακών) πολλαπλασιάζουν τα ατομικά τροχιακά (AO) στο συνδυασμό που περιγράφει τα μοριακά τροχιακά (MO).

5. Εξισώσεις Roothaan-Hall

Η εισαγωγή της προσέγγισης LCAO στην εξίσωση ιδιοτιμών της προσέγγισης Hartree-Fock μας οδηγεί στις εξισώσεις Roothaan-Hall²³ που έχουν τη μορφή της εξίσωσης μητρών:

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot E \quad (2.14)$$

Στην εξίσωση Roothaan-Hall όλες οι μήτρες είναι τετραγωνικές με διάσταση $(K \times K)$ όπου K είναι το πλήθος των ατομικών τροχιακών $\{\chi_\mu\}$ αλλά και των μοριακών κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i\}$. Η μήτρα E καλείται μήτρα ιδιοτιμών και είναι μια διαγώνια μήτρα με στοιχεία τις ενέργειες ϵ_i των μοριακών τροχιακών. Η μήτρα C ονομάζεται μήτρα ιδιοδιανυσμάτων, η μήτρα S καλείται μήτρα ολοκληρωμάτων αλληλεπικάλυψης και μήτρα F είναι η μήτρα Fock και περιέχει τα στοιχεία μήτρας

του τελεστή Fock. Κάθε στοιχείο της μήτρας του τελεστή Fock δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (2.15)$$

Ο όρος $H_{\mu\nu}^{core}$ καλείται βασική Χαμιλτονιανή (core Hamiltonian) τα οποία είναι:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \chi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r} \right] \chi_{\nu}(r) dr \quad (2.16)$$

Και τα $J_{\mu\nu}$, $K_{\mu\nu}$ είναι τα στοιχεία μήτρας των τελεστών Coulomb και ανταλλαγής:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (2.17)$$

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (2.18)$$

Τα στοιχεία $P_{\lambda\sigma}$ είναι τα στοιχεία μήτρας πυκνότητας (density matrix) P και καθένα από αυτά προκύπτει από την άθροιση των γινόμενων των συντελεστών των ΑΟ λ και σ σε όλα τα κατειλημμένα ΜΟ.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (2.19)$$

Όπου $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ είναι τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων και ο συνολικός αριθμός αυτών των ολοκληρωμάτων αυξάνεται με τη τέταρτη δύναμη του συνολικού αριθμού των συναρτήσεων βάσεων.

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \iint \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\nu}(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(r_2) \chi_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.20)$$

Η επεξεργασία και η εκίμηση αυτών των ολοκληρωμάτων για 2 ηλεκτρόνια καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου των υπολογισμών Hartree-Fock. Οι υπολογιστικές μέθοδοι που βασίζονται στις εξισώσεις Roothaan-Hall ονομάζονται μοντέλα Hartree-Fock και η ενέργεια που προκύπτει από αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιώντας ένα ολοκληρωμένο σετ βάσεων ονομάζεται ενέργεια Hartree-Fock.

6. Σύνολα Βάσης

Η επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο ενός ab initio υπολογισμού και συνήθως πραγματοποιείται με βάση κριτήρια όπως οι μοριακές ιδιότητες που μελετώνται, η επιθυμητή ακρίβεια, η ευκολία υπολογισμού αλλά και ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος. Οι πρώτες συναρτήσεις βάσης που

χρησιμοποιήθηκαν στην υπολογιστική χημεία ήταν τα τροχιακά τύπου Slater²⁴ (STO's) λόγω της ομοιότητάς τους με το άτομο του υδρογόνου.

$$\Phi_i^{STO}(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.21)$$

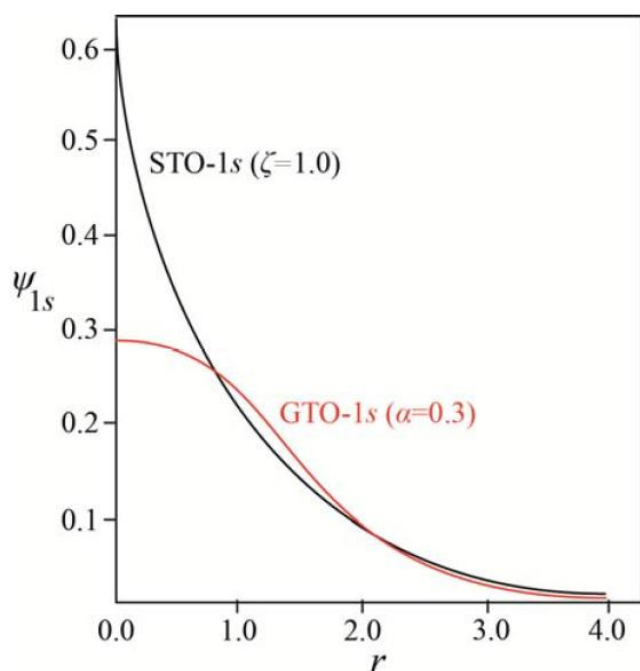
Όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης, ο εκθέτης ζ καθορίζει το μέγεθος του τροχιακού, r, θ, φ είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες και Y_{lm} η στροφορμή (καθορίζει το σχήμα του τροχιακού). Επίσης, n, l, m είναι ο κύριος, ο αζιμουθιακός και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός αντίστοιχα.

Τα τροχιακά τύπου Slater περιγράφουν καλά τις κοντινές και τις μακρινές αποστάσεις αλλά είναι ακατάλληλα για να υπολογιστούν γρήγορα τα ολοκληρώματα 2-ηλεκτρονίων. το πρόβλημα αυτό οδήγησε τους θεωρητικούς χημικούς στη χρήση των καρτεσιανών συναρτήσεων Gauss (Gaussian type Orbitals, GTO) που έχουν την μορφή:

$$\begin{aligned} \Phi_{a,i,j,k}^{Gauss}(x, y, z) &= Nx^i y^j z^k e^{-ar^2} = (2a/\pi)^{3/4} \\ &= \left[\frac{8a^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-a(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.22) \end{aligned}$$

Όπου N η σταθερά κανονικοποίησης και a είναι ο εκθέτης του τροχιακού Gauss ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος της έκτασης του τροχιακού στο χώρο. Οι παράμετροι i, j, k είναι θετικοί ακέραιοι αριθμοί το άθροισμα ($i+j+k=0,1,2,3,\dots$) των οποίων καθορίζει το τύπο του τροχιακού ως s, p, d, f, \dots .

Οι διαφορές μεταξύ των συναρτήσεων STO και GTO φαίνονται στο σχήμα 13 όπου αναπαριστάται η υπέρθεση ενός STO 1s με εκθέτη $\zeta=1.0$ και ενός GTO 1s με εκθέτη $\alpha=0.3$ ο οποίος οδηγεί στη βέλτιστη αλληλεπικάλυψη με το STO.



Εικόνα 20 Διάγραμμα GTO και STO συναρτήσεων.

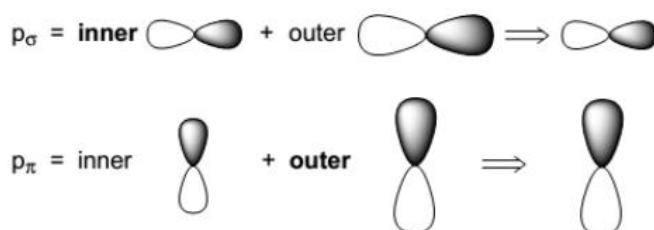
Το GTO παρουσιάζει μέγιστο για $r=0$ και έχει μηδενική κλίση σε αντίθεση με το STO που έχει μη μηδενική κλίση και περιγράφει ορθά τη συμπεριφορά του τροχιακού. Επίσης, για μεγάλες τιμές του r το GTO φθίνει ταχύτερα από το STO. Για να περιγραφεί σωστά την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και των μορίων απαιτείται η χρήση περισσότερων GTOs από STOs για κάθε ατομικό τροχιακό. Οι υπολογισμοί με βάση τα GTOs τροχιακά έχουν μικρότερο υπολογιστικό κόστος σε σύγκριση με τους υπολογισμούς που βασίζονται στα STOσ τροχιακά.

A. Minimal Basis Sets STO-nG

Τα STO-nG σετ βάσεων αποτελούν την απλούστερη δυνατή παρουσίαση των ατομικών τροχιακών. Περιλαμβάνουν μόνο τις συναρτήσεις που απαιτούνται για να συμπεριληφθούν όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου και παράλληλα να διατηρήσουν την σφαιρική τους συμμετρία. Εμφανίζουν όμως δύο σημαντικά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά τα μειονεκτήματα είναι ότι όλες οι συναρτήσεις είναι σφαιρικές είτε φτιάχνουν σετ το οποίο θα είναι σφαιρικό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα άτομα με σφαιρικότητα να περιγράφονται πιο σωστά σε σχέση με τα μη σφαιρικά συνεπώς μεταξύ διαφορετικών μοριακών συστημάτων οι υπολογισμοί να ευνοούν τα άτομα με την μεγαλύτερη σφαιρική συμμετρία. Το δεύτερο πρόβλημα είναι ότι οι συναρτήσεις αυτές είναι ατομοκεντρικές με αποτέλεσμα να περιορίζεται η σωστή περιγραφή των δεσμών. Συνεπώς, οι βάσεις αυτές είναι ακατάλληλες για αξιόπιστους υπολογισμούς.

B. Split Valence Basis Sets

Το πρώτο πρόβλημα των STO-nG σετ βάσεων μπορεί να αντιμετωπιστεί προσφέροντας δύο σετ για συναρτήσεις σθένους, μια συνάρτηση για το «εσωτερικό» σθένος και ένα για το «εξωτερικό» σθένος.



Εικόνα 21 Αναπαράσταση των STO-nG σετ βάσεων.

Αυτές οι βάσεις περιγράφουν τα τροχιακά των εσωτερικών στιβάδων με ένα σετ συναρτήσεων και τα τροχιακά σθένους με δύο σετ συναρτήσεων. Ένα απλό παράδειγμα των split-valence σετ βάσεων είναι τα 3-21G και 6-21G. Στο 3-21G κάθε τροχιακό εσωτερικού ηλεκτρονίου περιγράφεται από τρεις Gaussians και οι συναρτήσεις για το «εσωτερικό» και για το «εξωτερικό» μέρος των συναρτήσεων σθένους περιγράφονται από δύο και μία συναρτήσεις Gaussians. Αν στα τροχιακά σθένους προστεθούν επιπλέον σετ βάσεων προσδίδουν περισσότερη ευελιξία όπως για παράδειγμα το 6-311G όπου το τροχιακό σθένους περιγράφεται από τρεις μία και μία συναρτήσεις Gaussian²⁶ αντίστοιχα.

C. Συναρτήσεις πόλωσης

Η ανάπτυξη των ατομικών κλασματικών φορτίων έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός ανομοιογενούς ηλεκτρικού φορτίου στο μόριο το οποίο προκαλεί την πόλωση του ηλεκτρονιακού νέφους κάθε ατόμου με αποτέλεσμα η ηλεκτρονιακή του πυκνότητα να παραμορφώνεται. Αν το άτομο αυτό είναι το άτομο του υδρογόνου (H) η περιγραφή του από το τροχιακό 1s το οποίο έχει σφαιρική συμμετρία δεν επιτρέπει μια τέτοια παραμόρφωση. Γι αυτό το λόγο εισάγουμε στο σύνολο βάσης συναρτήσεις τύπου p οι οποίες αναμιγνύονται με συναρτήσεις τύπου s και προσδίδουν στο άτομο την δυνατότητα πόλωσης. Οι συναρτήσεις αυτές καλούνται *συναρτήσεις πόλωσης (polarization functions²⁷)*.

Για το άτομο του υδρογόνου (H) προστίθενται συναρτήσεις τύπου p ενώ για βαρύτερα άτομα ($Z > 1$) προστίθενται συναρτήσεις τύπου d και f. Οι συναρτήσεις πόλωσης συμβολίζονται με έναν αστερίσκο (*) ή δύο αστερίσκους (**) μετά την ονομασία του συνόλου βάσης. Ο απλός αστερίσκος δηλώνει την προσθήκη μιας συνάρτησης πόλωσης d στα άτομα της 2^{ης} περιόδου και ο διπλός αστερίσκος την προσθήκη μιας συνάρτησης πόλωσης p στο άτομο του υδρογόνου. Για παράδειγμα στο σύνολο βάσης 6-311G(3df,3pd) έχουν προστεθεί 3 συναρτήσεις πόλωσης p και μία συνάρτηση πόλωσης d στο άτομο του H και 3 συναρτήσεις p και μια συνάρτηση f στα υπόλοιπα άτομα.

D. Συναρτήσεις Διάχυσης

Για την καλύτερη περιγραφή μοριακών συστημάτων στα οποία υπάρχουν χαλαρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια (ανιόντα ή άτομα σε διεγερμένες καταστάσεις) αλλά και ότνα επιδιώκεται ο ακριβής υπολογισμός ιδιοτήτων όπως η πολωσιμότητα που εξαρτάται από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μορίου προστίθενται *συνάρτησεις διάχυσης (diffusion functions)*. Για το άτομο του υδρογόνου προστίθενται διάχυτες συναρτήσεις τύπου s ενώ για τα υπόλοιπα άτομα προστίθενται συναρτήσεις τύπου s και p. Για τον συμβολισμό των συναρτήσεων διάχυσης χρησιμοποιούνται τα σύμβολα (+) το οποίο δηλώνει προσθήκη συναρτήσεων τύπου s και p σε μη υδρογονοειδή άτομα και (++) το οποίο δηλώνει προσθήκη συναρτήσεων τύπου s και p σε μη υδρογονοειδή άτομα και τύπου p στο υδρογόνο. Οι συναρτήσεις διάχυσης δημιουργούν προβλήματα γραμμικής εξάρτησης μεταξύ των συναρτήσεων βάσης.

Πρόσφατες μελέτες συγκρίνουν διαφορετικά συναρτησιακά HF και GGA που σχετίζονται με διαφορετικά σύνολα βάσης. Γίνεται σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με θεωρητικούς υπολογισμούς και καταγράφεται το σχετικό σφάλμα. Τα συναρτησιακά και τα σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται σε πληθώρα χημικών μορίων, από οργανικά μόρια μέχρι και μέταλλα μετάπτωσης. Σε διάφορα λοιπόν συστήματα που περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης μελετήθηκαν πέντε GGA συναρτησιακά και υβριδικά GGA συναρτησιακά (B3LYP, BP86, PBE0, PBE και BLYP) για την αποτελεσματικότητά τους στον υπολογισμό των ιδιοτήτων μιας σειράς από διατομικά συστήματα τα οποία περιλαμβάνουν ένα μέταλλο μετάπτωσης της πρώτης περιόδου και ένα οργανικό στοιχείο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα πειραματικά δεδομένα. Έτσι στις προαναφερθείσες μελέτες ταξινομήθηκαν τα διάφορα αυτά συναρτησιακά με βάση την αποδοτικότητά τους

$$PBE0 > B3LYP > PBE \sim BP86 > BLYP$$

7. Θεωρία διαταραχών Moller-Plesset

Το 1934 οι Moller Plesset²⁸ πρότειναν μια μέθοδο ώστε να συμπεριλαμβάνεται η ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Στη μέθοδο αυτή ο χαμιλτωνιανός τελεστής ορίζεται ως εξής:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.23)$$

Όπου \hat{H}_0 είναι ο χαμιλτωνιανός τελεστής μηδενικής τάξης, \hat{V} ο τελεστής διαταραχής και λ είναι η παράμετρος που καθορίζει την τάξη της διαταραχής \hat{V} και παίρνει τις τιμές $\lambda=0 \dots 1$. Στις παρακάτω εξισώσεις (2.24) και (2.25) εκφράζονται οι ιδιοσυναρτήσεις Ψ_i και οι ιδιοτιμές E_i

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \Psi_i^{(n)} \quad (2.24)$$

Όπου $\Psi_i^{(1)}$ και $\Psi_i^{(2)}$ είναι η πρώτη και η δεύτερη διόρθωση, αντίστοιχα, στις ιδιοσυναρτήσεις.

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (2.25)$$

Αντίστοιχα $E_i^{(1)}$ και $E_i^{(2)}$ οι διορθώσεις στην ενέργεια. Στις παρακάτω εξισώσεις δίνονται η μηδενική και οι τρεις πρώτες τάξεις διορθώσεις της ενέργειας:

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} dr \quad (2.26)$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(0)} dr \quad (2.27)$$

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(1)} dr \quad (2.28)$$

$$E_i^{(3)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(2)} dr \quad (2.29)$$

Συνεπώς, για να προσδιοριστούν οι διορθώσεις της ενέργειας πρέπει πρώτα να προσδιοριστούν οι αντίστοιχες διορθώσεις στις ιδιοσυναρτήσεις. Στην προσέγγιση αυτή ο Χαμιλτώνιος τελεστής μηδενικής τάξης ορίζεται σαν το άθροισμα ενός τελεστή Fock (f_i) για N ηλεκτρόνια (εξίσωση 2.30). Επίσης, μπορεί να οριστεί η ενέργεια μηδενικής τάξης $E_i^{(0)}$ (εξίσωση 2.31) ως το άθροισμα των τροχιακών ενεργειών (ε_i) για τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά:

$$\hat{H}_o = \sum_{i=0}^N f_i \quad (2.30)$$

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=0}^{\text{κατ/μένα}} \varepsilon_i \quad (2.31)$$

Ο τελεστής διαταραχής \hat{V} θα δίνεται ως την διαφορά του πραγματικού χαμιλτώνιου τελεστή και το χαμιλτώνιου τελεστή μηδενικής τάξης \hat{H}_o

$$\hat{V} = \sum_{i=0}^{\text{κατ/μενα}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=0}^{\text{κατ/μενα}} \sum_j J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \quad (2.32)$$

Όπου J_{ij} και K_{ij} είναι οι τελεστές Coulomb και ανταλλαγής για δύο ηλεκτρόνια i και j και r_{ij} η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων.

Η διόρθωση πρώτης τάξης $E_0^{(1)}$ στην μηδενικής τάξης ενέργεια $E_0^{(0)}$ ή αλλιώς MP1 είναι:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_o | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_o + \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_{HF} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι η διόρθωση πρώτης τάξης στην μηδενικής τάξης ενέργεια παράγει την ενέργεια Hartree-Fock, δηλαδή η MP1 δεν βελτιώνει την ενέργεια που υπολογίζεται από την μέθοδο Hartree-Fock. Είναι λοιπόν φανερό ότι για να βελτιωθεί η ενέργεια που υπολογίζεται από την θεωρία των διαταραχών (θεωρία Moller-Plesset) θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον διόρθωση δεύτερης τάξης, MP2, για να προκύψει ικανοποιητική προσέγγιση στην ενέργεια συσχέτισης. Συνεπώς, η δεύτερης τάξης στην ενέργεια δίνεται από την εξής σχέση:

$$E_i^{(2)} = \sum_{i=0}^{occupied} \sum_{j>i} \sum_a^{virtual} \sum_{b>a} \frac{[ij|ab - ia|jb]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.34)$$

Οι υπολογισμοί που βασίζονται στη θεωρία διαταραχών είναι ιδιαίτερα απαιτητικοί σε υπολογιστική ισχύ. Συνήθως λοιπόν χρησιμοποιείται σε υπολογισμούς ενός σημείου ενώ για υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα η γεωμετρία αρχικά βελτιστοποιείται με χαμηλότερου επιπέδου θεωρία όπως η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT) η οποία θα αναλυθεί παρακάτω εκτενέστερα. Οι Moller-Plesset υπολογισμοί χρησιμοποιούνται ως επι το πλῆστον για τον υπολογισμό ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως οι van der Waals αλληλεπιδράσεις σε μεγάλα συστήματα.

2.1.2 Διόρθωση Επικάλυψης Συναρτήσεων Βάσης (BSSE)

Οι μελέτες των μη ασθενών αλληλεπιδράσεων εμφανίζουν ένα πρόβλημα που οφείλεται στην λαθεμένη περιγραφή του μοριακού συστήματος καθώς και των μονομερών μορίων που το αποτελούν. Η πηγή αυτού του προβλήματος είναι ο πεπερασμένος αριθμός συναρτήσεων των συνόλων βάσεων που χρησιμοποιούνται. Τα άτομα των μονομερών πλησιάζουν και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αλληλοεπικαλύπτονται οι συναρτήσεις βάσης τους.

Τα μονομερή λοιπόν δανείζονται συναρτήσεις από τα πλησιέστερα άτομα που τα περιβάλλουν αυξάνοντας αποτελεσματικά το σετ βάσεων τους με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του διμερούς συστήματος όπως η ενέργεια να βελτιώνονται. Δηλαδή, η ενέργεια του συστήματος των δύο μονομερών είναι υπερκτιμημένη σε αντίθεση με τις υπολογιζόμενες ενέργειες των απομονωμένων μονομερών. Το σφάλμα αυτό ονομάζεται διόρθωση επικάλυψης συναρτήσεων βάσης (basis set superposition error BSSE)²⁹ και εμφανίζεται εντονότερα σε υπολογισμούς με μικρό σετ βάσεων. Η υπολογιζόμενη ενέργεια που ορίζεται ως τη διαφορά ενέργειας του διμερούς συστήματος από τα απομονωμένα μονομερή θα είναι υπερεκτιμημένη.

$$\Delta E_{bind} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.35)$$

Όπου ο όρος E_{AB} αναφέρεται στην ενέργεια του διμερούς συστήματος και E_A , E_B οι ενέργειες των απομονωμένων μονομερών A και B αντίστοιχα.

Έχουν προταθεί δύο μέθοδοι στην επίλυση αυτού του προβλήματος, η πρώτη μέθοδος είναι η Chemical Hamiltonian Approach (CHA) και αποτρέπει εξαρχής την ανάμιξη των συναρτήσεων βάσης μεταξύ των μονομερών αντικαθιστώντας τους συμβατικούς χαμιλτονιανούς συντελεστές με όρους που περιέχουν προβολές. Η δεύτερη μέθοδος η οποία είναι και η πιο δημοφιλής είναι η counterpoise correction (CP). Η μέθοδος αυτή η οποία προτάθηκε από τους Boys και Bernardi³⁰ υπολογίζει την διορθωμένη ενέργεια ως εξής:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^B(B) \quad (2.36)$$

Όπου $E_{AB}^{AB}(AB)$ είναι η ενέργεια του διμερούς, $E_A^A(A)$ και $E_B^B(B)$ η γεωμετρία των απομονωμένων μονομερών. Επίσης, οι όροι $E_{AB}^A(A)$ και $E_{AB}^B(B)$ είναι οι ενέργειες των μονομερών στην γεωμετρία που έχουν όταν βρίσκονται στο διμερές και τέλος οι όροι $E_{AB}^{AB}(A)$ και $E_{AB}^{AB}(B)$ είναι οι ενέργειες των μονομερών στην γεωμετρία που έχουν όταν βρίσκονται στο διμερές με επιπλέον συναρτήσεις βάσεων του άπυκτου μονομερούς.

Στη περίπτωση όπου τα μονομερή δεν παρουσιάζουν παραμόρφωση κατά τον σχηματισμό του διμερούς η εξίσωση (2.34) γίνεται:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] + [E_{AB}^A(A) - E_A^A(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)] \quad (2.37)$$

Ή αλλιώς

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{int}^{CP}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (2.38)$$

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

2.1.3 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT)

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η *θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας* ή αλλιώς *Density Functional Theory (DFT)*²⁹. Η DFT θεωρία αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση της θεωρίας της ηλεκτρονιακής δόμησης όπου κυριαρχικό ρόλο κατέχει η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ και όχι η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση.

Σε αντίθεση με την προσέγγιση Hartree-Fock η οποία επικεντρώνεται την εύρεση της κατάλληλης κυματοσυνάρτησης η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας επικεντρώνεται στην εύρεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορεί να προκύψει είτε από πειραματικά είτε θεωρητικά δεδομένα και χρησιμοποιώντας το κατάλληλο χαμιλτόνιο τελεστή είναι δυνατή η πλήρης περιγραφή της ενέργειας του συστήματος. Το βασικό μειονέκτημα της θεωρίας αυτής είναι η αποτυχία στην περιγραφή των δυνάμεων διασποράς.

Το 1964 οι Hohenberg και Kohn ανέπτυξαν και δημοσίευσαν δύο θεωρήματα πάνω στα οποία βασίστηκε και η θεωρία DFT. Σύμφωνα με το πρώτο τους θεώρημα όλες οι ιδιότητες των μορίων στην βασική τους κατάσταση (πχ η ενέργεια) μπορούν να προσδιοριστούν από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της βασικής ενέργειας $\rho_o(x, y, z)$

$$\rho_o(x, y, z) \rightarrow E_o \quad (2.39)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση η ενέργεια της βασικής κατάστασης E_o είναι συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της βασικής κατάστασης $\rho_o(x, y, z)$

$$E_o = F[\rho_o] = E[\rho_o] \quad (2.40)$$

Συνεπώς η ενέργεια του συστήματος στη βασική του κατάσταση είναι το άθροισμα της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, της δυναμικής ενέργειας λόγω έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου και της δυναμικής ενέργειας λόγω άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Η ενέργεια της βασικής κατάστασης δίνεται από τον εξής τύπο:

$$E_o = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] + E_{Ne}[\rho_o] \quad (2.41)$$

Οι όροι $T[\rho_o]$ και $E_{ee}[\rho_o]$ είναι ανεξάρτητοι των μεγεθών N , R και Z δηλαδή του αριθμού των ηλεκτρονίων, την απόσταση ηλεκτρονίου-πυρήνα και του ατομικού αριθμού αντίστοιχα. Ενώ ο όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου $E_{Ne}[\rho_o]$ εξαρτάται από αυτά τα μεγέθη. Έτσι, η προηγούμενη σχέση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$E_o[\rho_o] = T[\rho_o] + E_{ee}[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r}) V_{Ne} d(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Οι ανεξάρτητοι αυτοί όροι μπορούν να συγκεντρωθούν σε έναν όρο, την συνάρτηση Hohenberg-Kohn η οποία αν ήταν επακριβώς γνωστή θα επέτρεπε τον υπολογισμό της ενέργειας της βασικής κατάστασης.

$$F_{HK}[\rho_o] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.43)$$

Ο όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω άπωσης των ηλεκτρονίων $E_{ee}[\rho]$ μπορεί να χωριστεί σε δύο όρους, τον όρο Coulomb και τον όρο που περιλαμβάνει όλες τις μη κλασσικές συνεισφορές στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου.

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{nci}[\rho] \quad (2.44)$$

Το δεύτερο θεώρημα των Hohenberg-Kohn είναι ανάλογο με το θεώρημα των παραλλαγών. Το θεώρημα αυτό υποστηρίζει πως μια δοκιμαστική συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\tilde{\rho}(r)$ θα δώσει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από την πραγματική ενέργεια της βασικής κατάστασης. Η δοκιμαστική αυτή συνάρτηση ικανοποιεί τις βασικές οριακές συνθήκες όπως $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ και $\int \tilde{\rho}(r) \cdot dr = N$

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια που προκύπτει από τις δοκιμαστικές αυτές συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κινούνται κάτω από το δυναμικό των ατομικών πυρήνων. Το δυναμικό αυτό καλείται «εξωτερικό δυναμικό» V_{ext} και αποτελεί το άνω όριο της ακριβής ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης E_o .

$$E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \geq E_{exact} \quad (2.45)$$

Διαχωρίζουμε την ολική ενέργεια $E[\tilde{\rho}]$ σε κινητική $T[\tilde{\rho}]$ και σε δυναμική ενέργεια. Η δυναμική ενέργεια αποτελείται από την ενέργεια που προκύπτει από την έλξη πυρήνων-ηλεκτρονίων $E_{Ne}[\tilde{\rho}]$ και από την ενέργεια που προκύπτει από την άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου $E_{ee}[\tilde{\rho}]$

Συνεπώς το δεύτερο θεώρημα μπορεί να αναπαρισστεί ως εξής:

$$E_{ext}[\tilde{\rho}] \geq E_o[\rho_o] \quad (2.46)$$

Όπου η $E_o[\rho_o]$ είναι η πραγματική ενέργεια της βασικής κατάστασης από την αντίστοιχη πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

I. Εξισώσεις Kohn-Sham

Το 1965 οι Kohn και Sham αντιλήφθηκαν ότι τα περισσότερα προβλήματα που προκύπτουν από την θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σχετίζονται με την πενιχρή περιγραφή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων. Προσπάθησαν λοιπόν να υπολογίσουν ακριβώς όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας και να πλησιάσουν προσεγγιστικά το υπόλοιπο μέρος της και έτσι πρότειναν την ιδέα ενός αναφορικού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{J}(r)] \cdot \rho(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.47)$$

Όπου ο όρος $T_S[\rho]$ αναπαριστά κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων του αναφορικού συστήματος των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με πυκνότητα ρ την πυκνότητα των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων του πραγματικού συστήματος. Επίσης, ο όρος $\hat{J}(r)$ αναφέρεται στην απωστική δύναμη Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και ο όρος \hat{V}_{ext} είναι το εξωτερικό δυναμικό το οποίο αναφέρεται παραπάνω.

$$\hat{J}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r_1 - r_2|} dr_1 \quad (2.48)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} \quad (2.49)$$

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.50)$$

Τα r_1 και r_2 αναπαριστούν τις συντεταγμένες των δύο ηλεκτρονίων. Ο όρος $E_{xc}[\rho]$ περιλαμβάνει όλες τις άλλες συνεισφορές στην ενέργεια που δεν συμπεριλαμβάνονται στους προηγούμενους όρους. Οι συνεισφορές αυτές στην ενέργεια περιλαμβάνουν τον όρο της ενέργειας συσχέτισης-ανταλλαγής των ηλεκτρονίων (exchange-correlation energy):

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] + J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nci}[\rho] \quad (2.51)$$

Ο χαμιλιτώνιος τελεστής ηλεκτρονίων του αναφορικού συστήματος των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων είναι:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (2.52)$$

Όπου ο όρος $V_S(\vec{r}_i)$ είναι το δραστικό (effective) δυναμικό του αναφορικού συστήματος των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

$$V_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.53)$$

Η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού V_S μπορεί να συνδέσει το αναφορικό σύστημα με το πραγματικό σύστημα και έτσι να προκύψει η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_S .

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho_o(\vec{r}) \quad (2.54)$$

Όπου φ_i είναι το Kohn-Sham χωρικό τροχιακό και \hat{f}^{KS} ο τελεστής Kohn-Sham που ορίζεται από την εξίσωση (2.56).

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.55)$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (2.56)$$

Γνωρίζοντας τις διάφορες συνεισφορές της εξίσωσης (2.54) αποκτούμε μια αντίληψη του δραστικού δυναμικού V_S το οποίο προσθέτουμε στις μονοηλεκτρονιακές εξισώσεις (2.56) οι οποίες καθορίζουν τα τροχιακά και συνεπώς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης.

Οι εξισώσεις Kohn-Sham μπορούν να προκύψουν αν εφαρμόσουμε το θεώρημα μεταβολών στην θεωρία DFT. Συνεπώς, είναι ακριβείς δηλαδή για δεδομένη γνωστή συνάρτηση πυκνότητας $\rho_o(r)$ και γνωστό συναρτησιακό αναταλλαγής συσχέτισης δίνουν ακριβή ενέργεια σε αντίθεση με τις εξισώσεις Hartree-Fock. Οι εξισώσεις Hartree-Fock δεν μπορούν να εξάγουν την πραγματική ενέργεια του συστήματος χωρίς την χρήση διορθωτικών μεθόδων (θεωρία διαταραχών) για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής συσχέτισης

II. Συναρτησιακό Συσχέτισης-Ανταλλαγής

Ο όρος V_S δηλαδή το δραστικό δυναμικό της εξίσωσης (2.56) χρειάζεται περαιτέρω συζήτηση και κατ' επέκτασιν ο όρος της ενέργειας συσχέτισης-ανταλλαγής E_{xc} . Η

ενέργεια συσχέτισης ανταλλαγής $E_{XC}[\rho]$ περιλαμβάνει όλες τις μη-κλασσικές συνεισφορές στην δυναμική ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Επίσης, ο όρος αυτός εμπεριέχει την διαφορά της κινητικής ενέργειας του αναφορικού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων και της κινητικής ενέργειας του πραγματικού συστήματος.

Βασικός στόχος επομένως των σύγχρονων θεωριών του συναρτησιακού της πυκνότητας είναι η εύρεση καλύτερων και ακριβέστερων προσεγγίσεων των δύο αυτών όρων.

III. Local Density Approximation (LDA)

Η πρώτη προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε ήταν η *προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας* (*local density approximation*) (LDA). Η local density approximation είναι η πιο απλή προσέγγιση του συναρτησιακού $E_{XC}[\rho]$ η οποία εφαρμόζεται σε ένα ομογενές ηλεκτρονιακό αέριο δηλαδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα θα μεταβάλλεται πολύ αργά συναρτήσει της θέσης. Στην προσέγγιση αυτή το συναρτησιακό της ενέργειας-ανταλλαγής E_{XC}^{LDA} ανά σωματίδιο μπορεί να υπολογιστεί με μεγάλη ακρίβεια.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \cdot E_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.57)$$

Μια ειδική περίπτωση της LDA είναι η μέθοδος X_α του Slater στην οποία το μέρος της συσχέτισης αγνοείται και λαμβάνεται υπόψη μόνο το μέρος της ανταλλαγής.

$$E_{XC}^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right) \alpha \int [\rho(r)]^{-\frac{4}{3}} dr \quad (2.58)$$

Όπου η παράμετρος α είναι εμπειρική παράμετρος και οι τιμές της κυμαίνονται από 1 έως $\frac{2}{3}$ και δίνει λογικά αποτελέσματα όταν το σύστημα αποτελείται από άτομα.

IV. Local spin density approximation (LSDA)

Η προσέγγιση LSDA είναι παρόμοια με την προσέγγιση LDA τα ηλεκτρόνια όμως με σπίν α και β ορίζονται σε διαφορετικά Kohn-Sham τροχιακά και σε διαφορετικές συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ^α και ρ^β αντίστοιχα. Η προσέγγιση αυτή πλεονεκτεί έναντι της προσέγγισης LDA στο γεγονός ότι μπορεί να διαχειριστεί συστήματα με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια όπως ρίζες και συστήματα των οποίων η γεωμετρία απέχει πολύ από την γεωμετρία ισορροπίας.

V. Generalized Gradient Approximation (GGA)

Το μοντέλο του ομογενούς ηλεκτρονιακού νέφους που χρησιμοποιεί η προσέγγιση LDA αν και έχει μεγάλη απήχηση στη φυσική στερεάς κατάστασης δεν δίνει ορθά

αποτελέσματα στην υπολογιστική χημεία καθώς έχει σοβαρές αδυναμίες. Οι αδυναμίες αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός ατόμου ή ενός μορίου διαφέρει σημαντικά σε συνάρτησι με την θέση.

Την λύση στις αδυναμίες αυτές την έδωσε η εισαγωγή στην ενέργεια συσχέτισης ανταλλαγής E_{XC} της παραγώγου της πυκνότητας φορτίου $\nabla\rho(r)$ ώστε να ληφθεί υπόψη και η ανομοιογένεια της πραγματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Πλέον, οι περισσότεροι DFT υπολογισμοί χρησιμοποιούν συναρτησιακά ανταλλαγής συσχέτισης (GGA). Τα συναρτησιακά αυτά είναι το άθροισμα των συναρτησιακών της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης:

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.59)$$

Παρακάτω παρατίθενται μερικά παραδείγματα GGA συναρτησιακών:

- **B** είναι ένα συναρτησιακό ανταλλαγής που αναπτύχθηκε από τον Becke. Το συναρτησιακό αυτό είναι μια διόρθωση στην παράγωγο της ενέργειας της LSDA προσέγγισης. Περιλαμβάνει μια μόνο παράμετρο προσαρμοσμένη κατάλληλα στα ατομικά χαρακτηρισικά των ευγενών αερίων.
- **P86** είναι ένα συναρτησιακό συσχέτισης που αναπτύχθηκε από τον Perdew. Το διάσημο αυτό συναρτησιακό είναι μια διόρθωση στην παράγωγο της ενέργειας της LSDA προσέγγισης. Περιλαμβάνει μια μόνο εμπειρική παράμετρο προσαρμοσμένη κατάλληλα στο άτομο του Νέου (Ne)
- **PW91** είναι ένα συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής που αναπτύχθηκε από τους Perdew, Wang και Becke και είναι μια βελτίωση του P86 συναρτησιακού.
- **LYP** είναι ένα συναρτησιακό συσχέτισης
- **PBE** είναι ένα συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής το οποίο αναπτύχθηκε από τους Perdew, Burke και Ernzerhof.

VI. Υβριδικά συναρτησιακά

Τα συναρτησιακά που παρατίθενται παραπάνω παρουσιάζουν ένα πρόβλημα το οποίο σχετίζεται με την ελλιπή περιγραφή της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και συγκεκριμένα της ενέργειας ανταλλαγής. Γνωρίζουμε όμως ότι στην προσέγγιση HF ο όρος αυτός περιγράφεται ακριβώς. Συνεπώς, μια εναλλακτική προσέγγιση είναι να χρησιμοποιηθούν υβριδικά συναρτησιακά DFT και HF.

Σύμφωνα με την θεωρία HF η ηλεκτρονιακή ενέργεια εκφράζεται ως:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.60)$$

Από την εξίσωση (#) προκύπτει ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής:

$$E_X = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (K_{ij}) \quad (2.61)$$

Το κύριο στοιχείο των υβριδικών αυτών συναρτησιακών προέρχεται από τα GGA συναρτησιακά και γι αυτό συνήθως λέγονται και GGA υβριδικά συναρτησιακά. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι:

- **B3** είναι ένα συναρτησιακό ανταλλαγής το οποίο αναπτύχθηκε από τον Becke. Είναι ένας συνδυασμός από LSDA και GGA συναρτησιακά.
- **PBE0** είναι ένα συναρτησιακό το οποίο αναπτύχθηκε από τους Adamo και Barone. (??Αποτελείται από 75% GGA συναρτησιακό ανταλλαγής και 25% HF ???)
- **B97 και B98** αναπτύχθηκε από τους Becke και Becke και Schmider αντίστοιχα. Τα συναρτησιακά αυτά περιλαμβάνουν ένα όρο ανταλλαγής το οποίο προέρχεται από την θεωρία HF.

Συνεπώς, για να περιγραφεί σωστά ο όρος της ενέργειας συσχέτισης-ανταλλαγής είναι απαραίτητο να συνδυαστούν συναρτησιακά συσχέτισης και ανταλλαγής όπως τα B1B95, B1LYP και B3P86 συναρτησιακά. Ένα τέτοιο συναρτησιακό το οποίο είναι πολύ γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι το B3LYP. Το συναρτησιακό αυτό είναι ένα μίγμα από LDA και GGA συναρτησιακά τα οποία λαμβάνονται από τις θεωρίες DFT και HF.

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.62)$$

Όπου $a_0 = 0,20$, $a_X = 0,72$ και $a_C = 0,81$ είναι τρεις εμπειρικές παράμετροι οι οποίοι ρυθμίζονται έτσι ώστε η υπολογιζόμενη ενέργεια να ταιριάζει όσο το δυνατόν περισσότερο με τις μοριακές ενέργειες ατομοποίησης.

2.1.4 Ημιεμπειρικές μέθοδοι

Ένας ημιεμπειρικός υπολογισμός παραλείπει την επίλυση των ολοκληρωμάτων των ηλεκτρονίων η τα υπολογίζει προσεγγιστικά. Τα σφάλματα που δημιουργούνται από τις παραλείψεις αυτές διορθώνονται με παραμετροποίηση, με προσαρμογή καμπυλών ορισμένων παραμέτρων με σκοπό τα αποτελέσματα των υπολογισμών να συγκλίνουν με τα πειραματικά δεδομένα.

Η ακρίβεια των ημιεμπειρικών υπολογισμών εξαρτάται από το πόσο συμπίπτει το υπό μελέτη σύστημα με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την παραμετροποίηση. Αν το ποσοστό αυτό είναι μεγάλο τότε ο υπολογισμός είναι μεγάλης ακρίβειας υπολογισμός διαφορετικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ιδιαίτερα φτωχά.

Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται επιτυχώς για την περιγραφή οργανικών και σχετικά μικρών βιολογικών συστημάτων και έχουν δοκιμαστεί και για ανόργανα συστήματα. Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Πρώτη είναι εκείνη που περιορίζεται στα π ηλεκτρόνια και δεύτερη εκείνη που αναφέρεται σε όλα τα ηλεκτρόνια σθενους.

2.2 Μέθοδοι Μείωσης του Υπολογιστικού Χρόνου

2.2.1 Resolution of the Identity Προσέγγιση (RI)

Οι μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης είναι εξαιρετικά απαιτητικές σε υπολογιστική ισχύ για μεγάλα μοριακά συστήματα. Πρέπει συνεπώς να μειωθεί ο χρόνος αυτός χωρίς βέβαια να ελαττωθεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Αυτό επιτεύχθηκε από την προσέγγιση Resolution of the Identity (RI)³⁰. Είναι γνωστό ότι ένα μεγάλο μέρος της υπολογιστικής ισχύος σε έναν DFT υπολογισμό καταναλώνεται για τον υπολογισμό των Coulomb ολοκληρωμάτων. Τα ολοκληρώματα αυτά έχουν την εξής μορφή:

$$J = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) \quad (2.63)$$

Τα ολοκληρώματα Coulomb είναι τεσσάρων κέντρων και η λύση τους αυξάνεται γεωμετρικά με τον παράγοντα N^4 σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Αντίθετα, ο όρος της ενέργειας συσχέτισης ανταλλαγής αυξάνεται γραμμικά με το μέγεθος του συστήματος:

$$E_{XC} = \int f(p, \nabla_p, \dots) d\tau \quad (2.64)$$

Για να μειωθεί ο χρόνος υπολογισμού των ολοκληρωμάτων Coulomb εισάγονται βοηθητικές συναρτήσεις βάσεων με βάση τις οποίες ο όρος της πυκνότητας αναπτύσσεται ως εξής:

$$\rho(r) \approx \bar{\rho}(r) = \sum_a c_a a(r) \quad (2.65)$$

Ο όρος $a(r)$ αναφέρεται στις βοηθητικές συναρτήσεις βάσης. Τα μοριακά τροχιακά μπορούν να αναπαρασταθούν με όρους συναρτήσεων βάσης ν και μ και να δώσουν την πυκνότητα ως εξής:

$$\rho(r) = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \nu(r) \mu(r) \quad (2.66)$$

Η πυκνότητα φορτίου θα είναι:

$$(\rho|\sigma) = \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \sigma(r_2) d\tau \quad (2.67)$$

Οι συντελεστές c_α θα δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$(\rho - \bar{\rho}|\rho - \bar{\rho}) = \min \quad (2.68)$$

Η οποία οδηγεί στο γραμμικό σύστημα των εξισώσεων:

$$\sum_{\nu\mu} (\alpha|\beta) c_\beta = \gamma_\alpha \quad (2.69)$$

Όπου:

$$\gamma_\alpha = \sum_{\nu\mu} (\alpha|\nu\mu) D_{\nu\mu} \quad (2.70)$$

Η εξίσωση (2.68) είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την αντικατάσταση:

$$(\nu\mu|\kappa\lambda) \approx \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu|\alpha) \cdot (\alpha|\beta)^{-1} (\beta|\kappa\lambda) \quad (2.71)$$

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

Τα ολοκληρώματα Coulomb από τις εξισώσεις (2.65) και (2.71) γίνονται:

$$J = \frac{1}{2} (\rho|\rho) \geq \bar{J} = \frac{1}{2} (\bar{\rho}|\bar{\rho}) = \frac{1}{2} (\rho|\bar{\rho}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_\alpha \gamma_\alpha \quad (2.72)$$

Η αναπαράσταση μήτρας του τελεστή Coulomb γίνεται:

$$J_{\nu\mu} \approx \bar{J}_{\nu\mu} = \sum_{\alpha} (\nu\mu|\alpha) c_\alpha \quad (2.73)$$

Η εξίσωση (2.71) έχει λύση εαν το βοηθητικό σετ βάσης είναι γραμμικά ανεξάρτητο όπου η μήτρα $(\alpha|\beta)$ θα είναι αυστηρά θετική. Για να επιτευχθεί μεγάλη ακρίβεια θα πρέπει το βοηθητικό σετ βάσης να είναι αρκετά ευπροσάρμοστο. Προκύπτουν όμως τα εξής δύο προβλήματα:

- I. Για να επιτευχθεί σταθερή αριθμητική επίλυση της εξίσωσης (2.69) θα πρέπει να είναι δυνατόν να οριστεί ένα επαρκώς βοηθητικό σύνολο βάσης.
- II. Η διάσταση N_j του βοηθητικού συνόλου βάσης πρέπει να παραμείνει σε μικρές τιμές έτσι ώστε να είναι εφικτοί οι υπολογισμοί αφού πρέπει το $(\alpha|\beta)$ να κρατηθεί στη μνήμη.

Η ερευνητική ομάδα του Dr. Reinhart Ahlrichs³¹ κατάφερε να κατασκευάσει βελτιστοποιημένα βοηθητικά σύνολα βάσης περιορίζοντας τον υπολογιστικό χρόνο χωρίς να θυσιάσει η ακρίβεια των υπολογισμών.

Η βάση SVP αναφέρεται ότι δίνει υπολογισμούς μεγάλης ακρίβειας και μοιάζει ιδιαίτερα με την βάση 6-31G* η οποία χρησιμοποιείται στο πρόγραμμα υπολογιστικής χημείας Gaussian. Η βάση αυτή η οποία και χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή αναφέρεται ότι υπολογίζει ενέργειες με ακρίβεια της τάξης των 0,1mH ή 0,26 kJ/mol για τα άτομα. Τα μήκη δεσμών υπολογίζονται με ακρίβεια 0,1pm, οι γωνίες δεσμών με ακρίβεια 0,1° και τη διπολική ροπή με ακρίβεια 0,01 Debye.

2.2.2 Προσέγγιση Συσσωματωμάτων (Cluster Approximation)

Συνήθως τα μοριακά συστήματα τα οποία μελετώνται στην θεωρητική χημεία είναι πολυπληθή σε άτομα καθιστώντας έτσι την υπολογιστική μελέτη τους από πρώτες αρχες εξαιρετικά δαπανηρή και πολλές φορές τελείως ανέφικτη. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η προσέγγιση των συσσωματωμάτων (cluster approximation³²) η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στο κλάδο της υπολογιστικής χημείας. Κατά την προσέγγιση αυτή επιλέγεται ένα μικρό κομμάτι από το προς μελέτη υλικό στο οποίο εξετάζονται όλες οι ιδιότητές του. Κατά την κατάτμηση του υλικού προκύπτουν ακόρεστοι δεσμοί οι οποίοι τερματίζονται με κατάλληλα άτομα όπως υδρογόνα.

Η προσέγγιση των συσσωματωμάτων έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την μελέτη διαφόρων μορίων με νανοσωλήνες. Με ανάλογο τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υλικά τύπου MOF τμηματίζοντας το υλικό στην οργανική και ανόργανη δομική μονάδα του. Η κατάτμηση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία δύο μικρότερων μοριακών μοντέλων τα οποία πλέον μπορούν να μελετηθούν με ab initio μεθόδους δηλαδή μεθόδους από πρώτες αρχες. Από αυτές τις μεθόδους θα προκύψουν οι μοριακές ιδιότητες οι οποίες είναι παρόμοιες με τις ιδιότητες του αρχικού μοντέλου.

Συμπερασματικά, η προσέγγιση αυτή περιορίζει σημαντικά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο καθώς πλέον μελετώνται συστήματα που αποτελούνται από εκατοντάδες άτομα και όχι από εκατομμύρια άτομα όπως το αρχικό μοντέλο.

2.3 Εμπειρικές Μέθοδοι Προσθήκης Διαμοριακών Αλληλεπιδράσεων

Αν και η DFT περιλαμβάνει προσεγγιστικά τον ηλεκτρονικό συσχετισμό αποτυγχάνει να περιγράψει την ενέργεια διασποράς μέσω του φορμαλισμού Kohn-Sham. Αυτό συμβαίνει διότι οι μη-τοπικές, μεγάλης κλίμακας ηλεκτρονικοί συσχετισμοί εμφανίζουν μηδενική κάλυψη (overlap) για τις ηλεκτρονικές πυκνότητες δύο διαφορετικών μορίων. Πολλές εναλλακτικές DFT μέθοδοι έχουν προταθεί για την λύση αυτού του προβλήματος αλλά οι περισσότερες καταλήγουν να είναι αρκετά πολύπλοκες.

Μια εμπειρική και υψηλής ακρίβειας μέθοδος που προτάθηκε από τον Grimme είναι η DFT-D³³ (D:dispersion) η οποία προσθέτει στην DFT ενέργεια μια διόρθωση για την ενέργεια διασποράς.

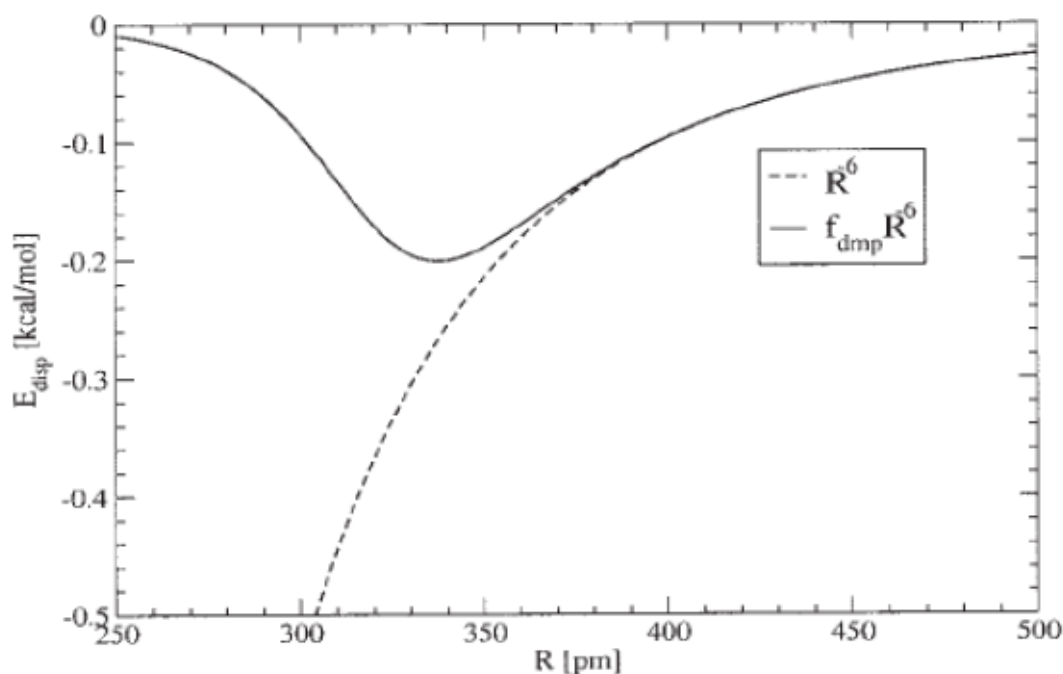
$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.74)$$

Όπου C_6^{ij} είναι ο συντελεστής διασποράς για τα ηλεκτρόνια i και j , s_6 είναι ο γενικός παράγοντας διαβάθμισης και R_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων. Η διόρθωση αυτή E_{disp} είναι ανεξάρτητη της μεθόδου και δεν έχει καμία φυσική σημασία. Η εισαγωγή της συνάρτησης απόσβεσης f_{dmp} γίνεται για να έχει η E_{disp} την σωστή συμπεριφορά για μικρές αποστάσεις R .

$$f_{dmp} = \frac{1}{1 + e^{-a(R/R_0-1)}} \quad (2.75)$$

Όπου R_0 είναι το άθροισμα των ατομικών ακτίνων van der Waals.

Στην παρακάτω εικόνα 15 φαίνεται ότι χωρίς την χρήση της συναρτήσεως απόσβεσης f_{dmp} η ενέργεια διασποράς μειώνεται όσο τα δύο άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους που αναπαριστάται από την καμπύλη με την διακεκομμένη γραμμή. Αντιθέτως μετά την εισαγωγή της f_{dmp} λαμβάνεται η σωστή καμπύλη ενέργειας.



Εικόνα 22 Ενέργεια Διασποράς με και χωρίς την χρήση συναρτήσεως απόσβεσης.

Ο Grimme στη πρώτη δημοσιευμένη εργασία του (αναφορά) υπολογίζει τον συντελεστή διασποράς C_6^{ij}

$$C_6^{ij} = 2 \frac{C_6^i \cdot C_6^j}{C_6^i + C_6^j} \quad (2.76)$$

Όπου C_6 είναι οι ατομικοί συντελεστές οι οποίοι για την συγκεκριμένη έκδοση ήταν μόνο για έξι άτομα (H, C, N, O, F και Ne). Επίσης, ο γενικός παράγοντας είχε βελτιστοποιηθεί στην τιμή 0,6.

Η δεύτερη έκδοση της DFT-D η οποία αναφέρεται και ως D2³⁴ έχει τρεις βασικές διαφορές. Αρχικά υπολογίζει με διαφορετικό τρόπο τον συντελεστή διασποράς:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i \cdot C_6^j} \quad (2.77)$$

Όπου οι ατομικοί συντελεστές υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$C_6^a = 0.05 N I_p^a a^a \quad (2.78)$$

Όπου a^a αντιστοιχεί στην ατομική στατική διπολική πολωσιμότητα και I_p είναι τα ατομικά ιοντικά δυναμικά τα οποία υπολογίζονται μέσω της θεωρίας DFT με το PBE0 συναρτησιακό. Και N είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων της κάθε σειράς του περιοδικού πίνακα.

Δύο ακόμη διαφορές της μεθόδου DFT-D από την DFT είναι ότι συμπεριλαμβάνει πολύ μεγαλύτερο αριθμό ατομικών τροχιακών (H-Xe) και η τιμή του γενικού παράγοντα s_6 για την μέθοδο DFT-D είναι 0.75.

Τέλος, η πιο πρόσφατη διόρθωση για την ενέργεια διασποράς είναι η DFT-D3^{35,36,37}. Η διόρθωση αυτή προσθέτει ένα επιπλέον όρο R_8^{ij} προσαρμόζοντας τον συντελεστή διασποράς και τη συνάρτηση απόσβεσης. Η διόρθωση της ενέργειας θα δίνεται από την σχέση:

$$E_{disp}^{D3} = - \sum_{n=6,8} S_n \sum_{i,j>1}^N \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n + f_{dmp}^n} \quad (2.79)$$

Ενώ η συνάρτηση απόσβεσης είναι:

$$f_{dmp} = a_1 \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}} + a_2 \quad (2.80)$$

2.4 Μέθοδοι Μοριακών Προσομοιώσεων Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Οι μέθοδοι από πρώτες αρχές είναι αδύνατον να μελετήσουν ιδιότητες μοριακών συστημάτων που αποτελούνται από χιλιάδες άτομα. Μια μέθοδος που επιτρέπει την μελέτη τέτοιων συστημάτων είναι αυτή των μοριακών προσομοιώσεων.

Η μέθοδος των μοριακών προσομοιώσεων χρησιμοποιεί δεδομένα τα οποία έχουν εξαχθεί από *ab initio* υπολογισμούς σε μεμονωμένα μέρη των προς μελέτη μοριακών συστημάτων. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μελέτη των προσροφητικών ικανοτήτων των σκελετικών πορωδών υλικών καθώς και για την κατανόηση των δομικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων όπως η ειδική επιφάνεια, ο όγκος, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων του υλικού.

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων είναι η μεγαλοκανονική Monte Carlo (Grand Canonical Monte Carlo GCMC)³⁸ η οποία αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo. Το στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιείται διατηρεί σταθερό το χημικό δυναμικό μ , ο όγκος του συστήματος V και η θερμοκρασία του T (μ, V, T) επιτρέποντας το συνολικό αριθμό των σωματιδίων N να μεταβάλλεται. Η μεταβολή του αριθμού των ατόμων N καθιστά την μέθοδο αυτή ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των προσροφητικών ικανοτήτων ενός αερίου σε ένα μέσο αρκεί να είναι γνωστά το χημικό δυναμικό μ , η επιθυμητή θερμοκρασία T και πίεση P .

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας σε ένα μίγμα ορίζεται ως η μερική μοριακή ενέργεια Gibbs.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P,n} \quad (2.81)$$

Το χημικό δυναμικό μπορεί να προσδιοριστεί είτε απευθείας από την αντίστοιχη καταστατική εξίσωση είτε από τη μέθοδο Widom³⁹. Από την μέθοδο Widom προσδιορίζεται το επιπρόσθετο χημικό δυναμικό μ_{exc} (excess chemical potential⁴⁰) το οποίο είναι η διαφορά του χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μ_{ideal} από το χημικό δυναμικό πραγματικού αερίου μ_{real} .

$$\mu_{exc} = \mu_{real} - \mu_{ideal} \quad (2.82)$$

Οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού του χημικού δυναμικού μπορεί να δώσουν διαφορετικές τιμές του χημικού δυναμικού αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προκύπτουν και διαφορετικές τιμές για το συνολικό αριθμό των σωματιδίων που προσροφώνται.

Κατά την διάρκεια των GCMC προσομοιώσεων πραγματοποιούνται τέσσερις κινήσεις. Οι κινήσεις αυτές είναι η δημιουργία του επιλεγμένου μορίου, η καταστροφή του, η μετακίνησή του και η περιστροφή του. Λόγω της διαδικασίας δημιουργίας και καταστροφής είναι δυνατή η μεταβολή του αριθμού των σωματιδίων στο σύστημα. Πρέπει να σημειωθεί ο αριθμός των κινήσεων δημιουργίας και ο αριθμός των κινήσεων καταστροφής πρέπει να είναι ίδιος.

Η θέση στην οποία θα εισαχθεί το σωματίδιο μέσα στον όγκο V του συστήματος εοιλέγεται τυχαία και στην συνέχεια υπολοίζεται και η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Η δυναμική ενέργεια είναι το άθροισμα των αλληληπιδράσεων του νεοεισαχθέντος σωματιδίου με τα ήδη υπάρχοντα σωματίδια του κουτιού προσομοίωσης. Αν η εισαγωγή του σωματιδίου οδηγεί σε δυναμική ενέργεια μικρότερη από αυτή που είχε το σύστημα πριν την εισαγωγή του, τότε η εισαγωγή του νέου μορίου είναι αποδεκτή. Αν δεν είναι μικρότερη τότε υπολογίζεται η πιθανότητα να δεχτούμε αυτή την εισαγωγή από την εξίσωση:

$$P_{creation} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (2.83)$$

Ο όρος N αναφέρεται στον αριθμό των σωματιδίων πριν την εισαγωγή του νέου σωματιδίου, U_o και U_n είναι οι δυναμικές ενέργειες πριν και μετά την εισαγωγή του νέου σωματιδίου, και Z είναι η απόλυτη δραστηριότητα (absolute activity) που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$Z = \Lambda^{-1} \exp \frac{\mu}{k_b T} \quad (2.84)$$

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

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{k_b T m}} \quad (2.85)$$

Παρόμοια διαδικασία χρησιμοποιείται και για την κίνηση της καταστροφής του εισαχθέντος σωματιδίου από το κουτί προσομοίωσης. Μετά την τυχαία διαγραφή ενός σωματιδίου μέσα από το κουτί υπολογίζεται η νέα δυναμική ενέργεια του νέου συστήματος και μετά υπολογίζεται η πιθανότητα αποδοχής της διαγραφής του σωματιδίου από την εξίσωση (2.86).

$$P_{destruction} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (2.86)$$

Όπου και πάλι ελέγχεται με τη χρήση ενός τυχαίου αριθμού και στην περίπτωση που είναι μεγαλύτερη από αυτόν τον αριθμό τότε η κίνηση της διαγραφής είναι αποδεκτή. Όλες οι κινήσεις (δημιουργία, διαγραφή, μετακίνηση και περιστροφή) πραγματοποιούνται και διαχειρίζονται μέσω του αλγορίθμου Metropolis. Η μετακίνηση ενός σωματιδίου μέσα στο κουτί μπορεί να γίνει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Μόνη προϋπόθεση είναι η νέα θέση να βρίσκεται εντός μια νοητής σφαίρας με κέντρο την παλιά θέση και να μην ξεπερνά σε μήκος μια μέγιστη τιμή η οποία έχει οριστεί από το πρόγραμμα. Η τιμή που έχει οριστεί αυξομειώνεται τυχαία κατά την διάρκεια της προσομοίωσης ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη πιθανότητα αποδοχής της μετακίνησης. Με αυτό τον τρόπο οι μικρές μετατοπίσεις γίνονται πιο εύκολα αποδεκτές ενώ οι μεγάλες μετατοπίσεις είναι πιθανότερο να απορριφθούν. Επίσης, επιλογή του σωματιδίου που θα μετακινηθεί είναι τυχαία.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται και για την κίνηση της περιστροφής. Μετά από κάθε μετατόπιση ή περιστροφή ενός σωματιδίου υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια που προκύπτει από αυτή την μεταβολή και η πιθανότητα αποδοχής της μεταβολής υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$P_{displacement/rotation} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (2.87)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των δοκιμών που πραγματοποιούνται σε ένα σύστημα είναι της τάξης των μερικών εκατομμυρίων και οι μισές από αυτές τις δοκιμές είναι αποδεκτές.

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα των προσομοιώσεων GCMC είναι η ακριβής περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Για την περιγραφή των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι δυναμικού και οι αντίστοιχες παράμετροι για κάθε σωματίδιο. Στη περίπτωση προσρόφησης ενός αερίου σε μια επιφάνεια θα πρέπει να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του αερίου που προσροφούνται. Επίσης, θα πρέπει να υπολογιστούν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αερίου και των ατόμων της επιφάνειας προσρόφησης. Τα δυναμικά που περιγράφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τις van der Waals και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb. Οι van der Waals⁴¹ αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από διάφορα δυναμικά όπως το δυναμικό Lennard-Jones⁴² (L-J) το οποίο για δύο άτομα *i* και *j* έχει τη μορφή:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.88)$$

Ο όρος ε_{ij} είναι το ελάχιστο της συνάρτησης του δυναμικού, σ_{ij} είναι η απόσταση των ατόμων όταν η ενέργεια του δυναμικού είναι μηδέν και r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων.

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.88) αναφέρεται σε αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση όπου λόγω της άπωσης των ηλεκτρονιακών νεφών επικρατούν οι απωστικές δυνάμεις. Ο δεύτερος όρος αναφέρεται σε αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση όπου λόγω διασποράς επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις. Οι παράμετροι δυναμικού ε και σ των ατόμων ενός συστήματος λαμβάνονται είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από δυναμικά γενικής χρήσης DREIDING⁴³, OPLS-AA⁴⁴. Τα δυναμικά αυτά περιλαμβάνουν παραμέτρους για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Ένας άλλος τρόπος να ληφθούν οι παράμετροι ε και σ είναι από υπολογισμούς από πρώτες αρχές με προσαρμογή των δεδομένων αυτών στην εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό L-J⁴⁵. Αν όμως είναι διαθέσιμες μόνο οι τιμές των παραμέτρων σ και ε από δυναμικά γενικής χρήσης, τότε αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των ε_{ij} και σ_{ij} οι οποίες δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.89)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (2.90)$$

Χρησιμοποιώντας όμως τις τιμές που προέρχονται από τα δυναμικά γενικής χρήσης προκύπτει ένα μείζον πρόβλημα το οποίο είναι η αδυναμία τους να περιγράψουν σωστά τις αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες στη δομή τους. ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα που λόγω της καμπυλότητάς τους οι αλληλεπιδράσεις τους με ένα πιθανό αέριο δεν περιγράφονται ικανοποιητικά. Ως εκ τούτου απαιτείται η τροποποίηση των παραμέτρων αυτών για την σωστή περιγραφή του εκάστοτε συστήματος. Ένας άλλος παράγοντας που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σύστημα είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες θα εξαρτώνται από το αν το σύστημα εμφανίζει διπολικές ή μεγαλύτερες ηλεκτρικές ροπές. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ δύο ατόμων δίνονται από το δυναμικό Coulomb:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r} \quad (2.91)$$

Ο όρος ε_0 ορίζεται ως η διηλεκτρική σταθερά του κενού και q_i, q_j τα μερικά φορτία των ατόμων i και j και r η μεταξύ τους απόσταση.

Αυτός ο τρόπος υπολογισμού των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων είναι πιο εύκολος υπολογιστικά και τα μερικά φορτία μπορούν να υπολογιστούν από πρώτες αρχές. Άλλος τρόπος προσδιορισμού αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η χρήση των ηλεκτρικών ροπών που προέρχονται από την ανάπτυξη σε σειρά ενός σημείου της μοριακής κατανομής φορτίου (one point multipole expansion)

Ένα άλλο μείζον θέμα που αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και του προσροφούμενου σωματιδίου είναι οι διορθώσεις στο διατομικό δυναμικό λόγω κβαντικών φαινομένων. Οι διορθώσεις αυτές είναι απαραίτητες όταν το σύστημα βρίσκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (77K) και όταν το περιβάλλον είναι πολύ περιορισμένο σε χώρο. Τα κβαντικά αυτά φαινόμενα στις προσομοιώσεις GCMC προσδιορίζονται με βάση τον φορμαλισμό Feynman και Hibbs (anaofra)

$$U_{FH} = U_{cl} + \left(\frac{\hbar^2}{24 \cdot \mu \cdot k_b T} \right) \nabla^2 \cdot U_{cl} \quad (2.92)$$

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

Για να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις GCMC είναι η μοριακή δομή του προσροφούμενου σωματιδίου και του προσροφητή και το δυναμικό που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Στην περίπτωση που υπάρχει καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή, το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιείται μπορεί να προέλθει κατευθείαν από τα κρυσταλλικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Αποτελέσματα- Ανάλυση

Αποτελεσμάτων

3.1 Υπολογιστική μέθοδος

Όλες οι γεωμετρίες των διμερών συστημάτων, δηλαδή των συστημάτων του υδρόθειου με τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους βελτιστοποιήθηκαν με δύο μεθόδους, την DFT και MP2. Επίσης, οι βελτιστοποιήσεις των διμερών συστημάτων πραγματοποιήθηκαν χωρίς κάποιο περιορισμό στη συμμετρία. Για την βελτίωση του υπολογιστικού χρόνου χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση RI και το συναρτησιακό συσχέτισης ανταλλαγής που χρησιμοποιήθηκε στους DFT υπολογισμούς ήταν το PBE (αναφορά). Το σύνολο συναρτήσεων βάσης και το αντίστοιχο εξωτερικό σύνολο βάσεων που χρησιμοποιήθηκε για την προσέγγιση RI ήταν το def2-TZVPP.

Είναι γνωστό ότι οι αλληλεπιδράσεις του υδρόθειου με τέτοια συστήματα είναι συνήθως ασθενείς, τύπου van der Waals (VDW) και γι αυτό τον λόγο συμπεριλήφθηκαν στους DFT υπολογισμούς και ημιεμπειρικές διορθώσεις όπως έχουν προταθεί από την ερευνητική ομάδα του Grimme (αναφορά) καθώς και η συνάρτηση απόσβεσης BJ (DFTD3-BJ). Ακόμη, όλες οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν με διόρθωση του σφάλματος BSSE χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία Counterpoise Correction (CP) η οποία προτάθηκε από τους Boys and Bernardi.

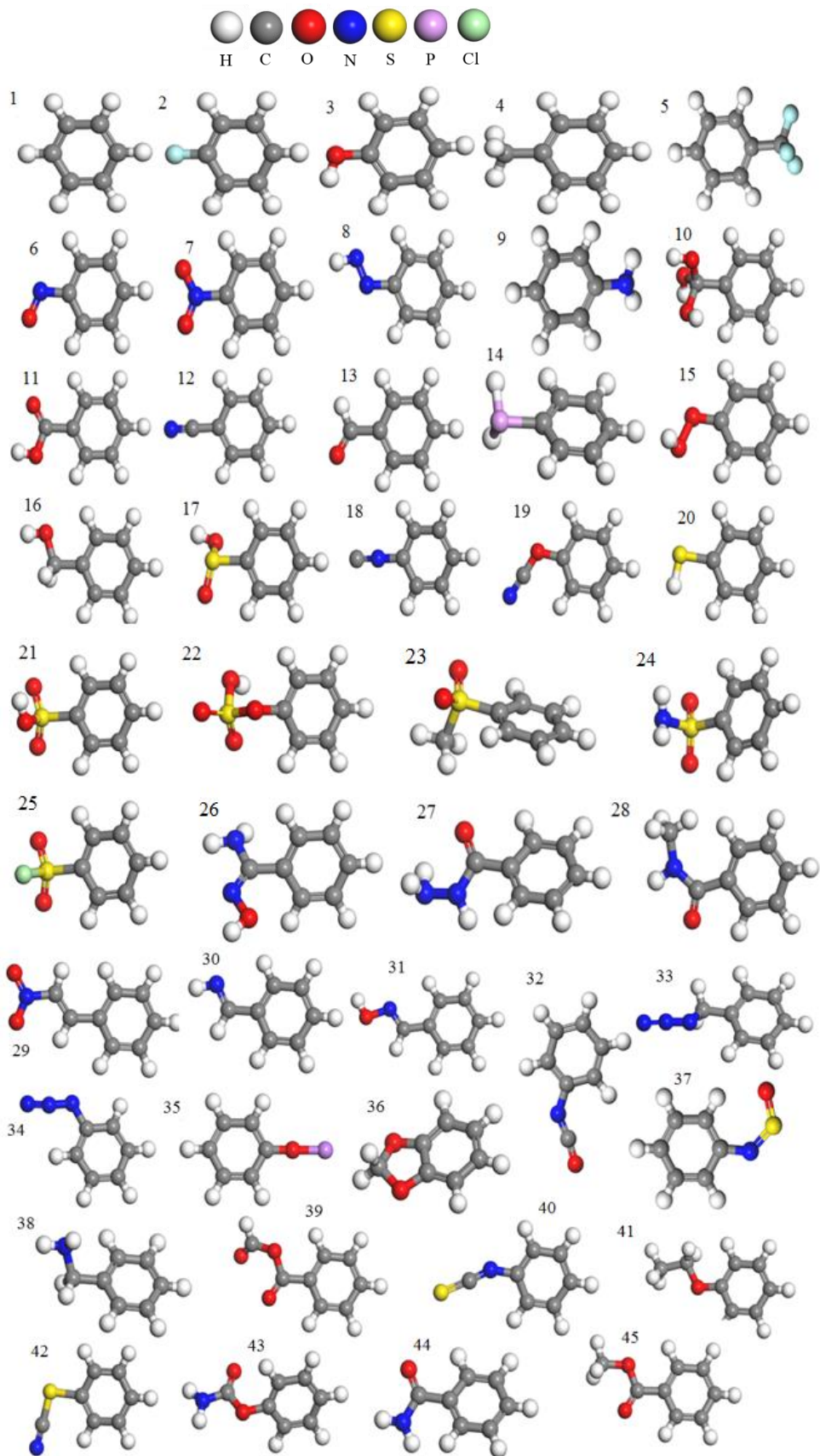
3.2 Υποκατεστημένοι Βενζολικοί Δακτύλιοι

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του H₂S με μια πληθώρα από κατάλληλα επιλεγμένους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους. Συγκεκριμένα, υποκαταστάθηκε το ένα υδρογόνο του βενζολικού δακτυλίου με 44 διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες αποτελούνται από ογκωδη και μη, από πολικές και μη ομάδες και περιλαμβάνουν άτομα όπως *C, N, O, P, S, Cl, F, Li*.

Στον πίνακα 2 αναπαριστάται ο μοριακός τύπος των οργανικών υποκαταστατών που μελετήθηκαν και στην *Εικόνα 23* η γεωμετρία τους.

Πίνακας 2 Οι σαράντα πέντε οργανικοί υποκαταστάτες.

1) C ₆ H ₆	16) C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	31) C ₆ H ₅ -CHNOH
2) C ₆ H ₅ -F	17) C ₆ H ₅ -SOOH	32) C ₆ H ₅ -NCO
3) C ₆ H ₅ -OH	18) C ₆ H ₅ -NC	33) C ₆ H ₅ -CH ₂ N ₃
4) C ₆ H ₅ -CH ₃	19) C ₆ H ₅ -OCN	34) C ₆ H ₅ -N ₃
5) C ₆ H ₅ -CF ₃	20) C ₆ H ₅ -SH	35) C ₆ H ₅ -OLi
6) C ₆ H ₅ -NO	21) C ₆ H ₅ -SO ₃ H	36) C ₆ H ₅ -O ₂ CH ₂
7) C ₆ H ₅ -NO ₂	22) C ₆ H ₅ -OSO ₃ H	37) C ₆ H ₅ -NSO
8) C ₆ H ₅ -NNH	23) C ₆ H ₅ -SO ₂ CH ₃	38) C ₆ H ₅ -CH ₂ NH ₂
9) C ₆ H ₅ -NH ₂	24) C ₆ H ₅ -SO ₂ NH ₂	39) C ₆ H ₅ -COOCHO
10) C ₆ H ₅ -C(OH) ₃	25) C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl	40) C ₆ H ₅ -NCS
11) C ₆ H ₅ -COOH	26) C ₆ H ₅ -CNH ₂ NOH	41) C ₆ H ₅ -OC ₂ H ₅
12) C ₆ H ₅ -CN	27) C ₆ H ₅ -CONHNH ₂	42) C ₆ H ₅ -SCN
13) C ₆ H ₅ -CHO	28) C ₆ H ₅ -CONHCH ₃	43) C ₆ H ₅ -OCONH ₂
14) C ₆ H ₅ -PH ₂	29) C ₆ H ₅ -CHCHNO ₂	44) C ₆ H ₅ -CONH ₂
15) C ₆ H ₅ -OOH	30) C ₆ H ₅ -CHNH	45) C ₆ H ₅ -COOCH ₃



Εικόνα 23 Βελτιστοποιημένες δομές των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων.

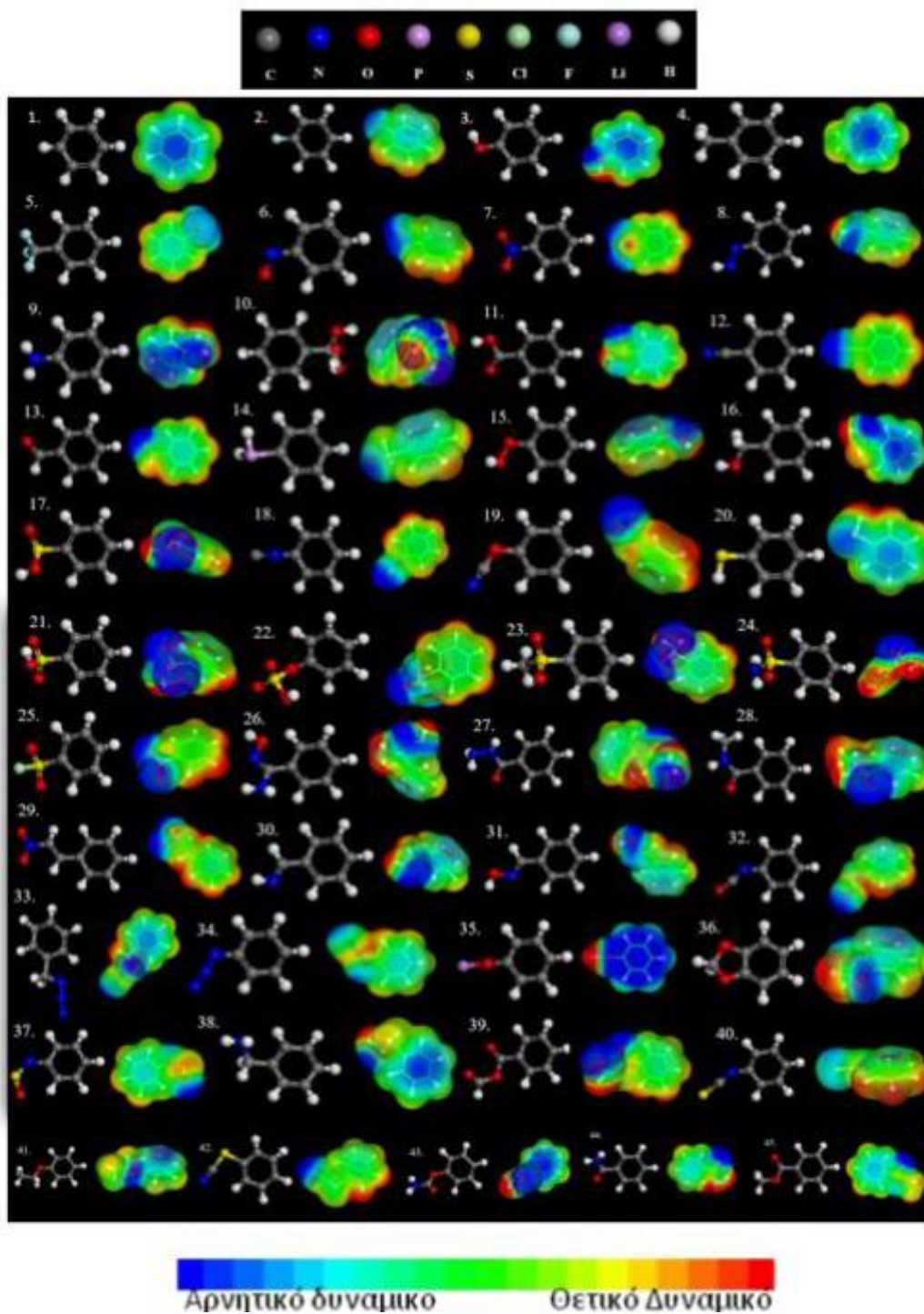
3.3 Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού (Electrostatic Potential Maps)

Από τους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού (Potential Electrostatic Maps) μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για τις πιθανές θέσεις μέγιστης αλληλεπίδρασης των υποκατάστατων με διάφορα αέρια όπως το υδρόθειο. Μέσω των χαρτών γίνονται αντιληπτοί οι χώροι σε περίσσεια και σε έλλειψη ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Ένα πολύ απλό παράδειγμα αποτελεί το βενζόλιο που όπως είναι γνωστό είναι ένα επίπεδο μόριο και λόγω της συζηγίας το νέφος ηλεκτρονίων τοποθετείται πάνω και κάτω από το επίπεδο. Συνεπώς, το υδρόθειο τοποθετείται πάνω από το δακτύλιο με το ένα του υδρογόνο να στρέφεται και να πλησιάζει ελαφρά το δακτύλιο. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώνεται και από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή οι οποίοι παρατίθενται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο.

Οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού (Εικόνα 24) υπολογίστηκαν και για τους σαράντα πέντε οργανικούς υποκαταστάτες. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το TURBOMOLE 6.01 με επίπεδο θεωρίας/σύνολο βάσης και με τη διόρθωση επικάλυψης των συναρτήσεων BSSE MP2/def2-TZVPP +BSSE και οι χάρτες σχεδιάστηκαν με το πρόγραμμα απεικόνισης gOpenMol. Οι τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού κυμαίνονται από +0.03 έως -0.03 Hartree/mol. Στην εικόνα# με κόκκινο απεικονίζονται οι περιοχές με τιμές ηλεκτροστατικού δυναμικού μεγαλύτερου ή ίσου με το θετικό, ενώ με μπλε απεικονίζονται εκείνες με δυναμικό μεγαλύτερο ή ίσο με το αρνητικό.

Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι το δυναμικό των οργανικών υποκαταστατών ως επί πλῆστον δεν επηρεάζεται από τις λειτουργικές αυτές ομάδες όπως μπορούμε να δούμε συγκριτικά με το βενζόλιο (σύστημα 1.). Εξάιρεση αποτελεί το φαινοξειδιο του λιθίου (ομάδα -OLi) η οποία επηρεάζει έντονα το δακτύλιο με αποτέλεσμα να αποκτά έντονα αρνητικό ηλεκτροστατικό δυναμικό, το οποίο οφείλεται στο ενισχυμένο θετικό ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργεί το άτομο του λιθίου. Επίσης, η ομάδα SO₃H (σύστημα 21.) επηρεάζει το δακτύλιο καθώς φαίνεται να χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με το βενζόλιο. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η ομάδα αυτή λειτουργεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζουν και οι ομάδες -COOH -CONH₂ δηλαδή τα συστήματα 11. και 44. αντίστοιχα.



Εικόνα 24 Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού των σαράντα πέντε υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων.

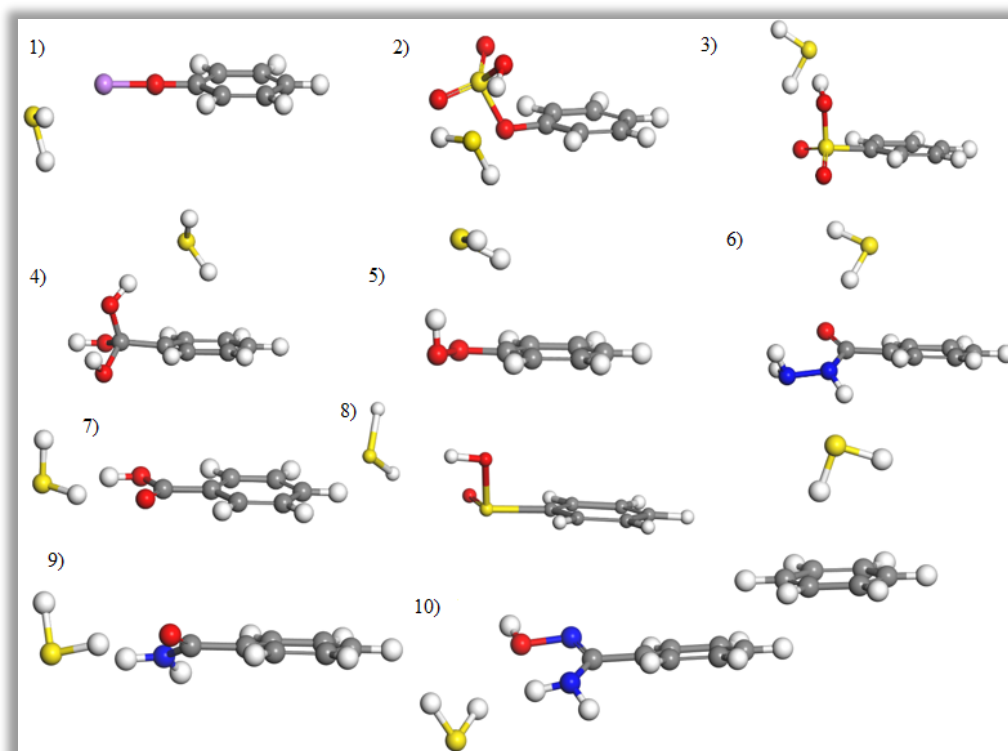
3.4 Αποτελέσματα DFT Υπολογισμών

Οι DFT υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την προσέγγιση RI και η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των οργανικών υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε χωρίς περιορισμούς συμμετρίας. Για να βρεθεί η βέλτιστη γεωμετρία εξετάστηκαν πολλές διαφορετικές αρχικές θέσεις και γεωμετρίες του υδρόθειου γύρω από το δακτύλιο και από την εκάστοτε λειτουργική ομάδα. Για να βρεθεί η βέλτιστη γεωμετρία του διμερούς και η ενέργεια αλληλεπίδρασής του, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RI-PBE-D3/def2-TZVPP+BSSE.

Στους παρακάτω τέσσερις πίνακες φαίνονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όλων των οργανικών υποκαταστατών που μελετήθηκαν κατά μειωμένης ενέργειας αλληλεπίδρασης σε σύγκριση πάντα με το βενζόλιο. Η ενέργεια αυτή κυμαίνεται από -11.2 kcal/mol έως -3.1 kcal/mol. Επίσης, παρατίθενται οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους τροποποιημένους βενζολικούς δακτυλίους.

Πίνακας 3 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -11.2 kcal/mol έως -6.8 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -OLi	-11.2
2) C ₆ H ₅ -OSO ₃ H	-9.2
3) C ₆ H ₅ -SO ₃ H	-8.4
4) C ₆ H ₅ -C(OH) ₃	-7.1
5) C ₆ H ₅ -OOH	-7.1
6) C ₆ H ₅ -CONH ₂	-7.1
7) C ₆ H ₅ -COOH	-7.0
8) C ₆ H ₅ -SOOH	-6.9
9) C ₆ H ₅ -CONH ₂	-6.9
10) C ₆ H ₅ -CNH ₂ NOH	-6.8
C ₆ H ₆	-3.1



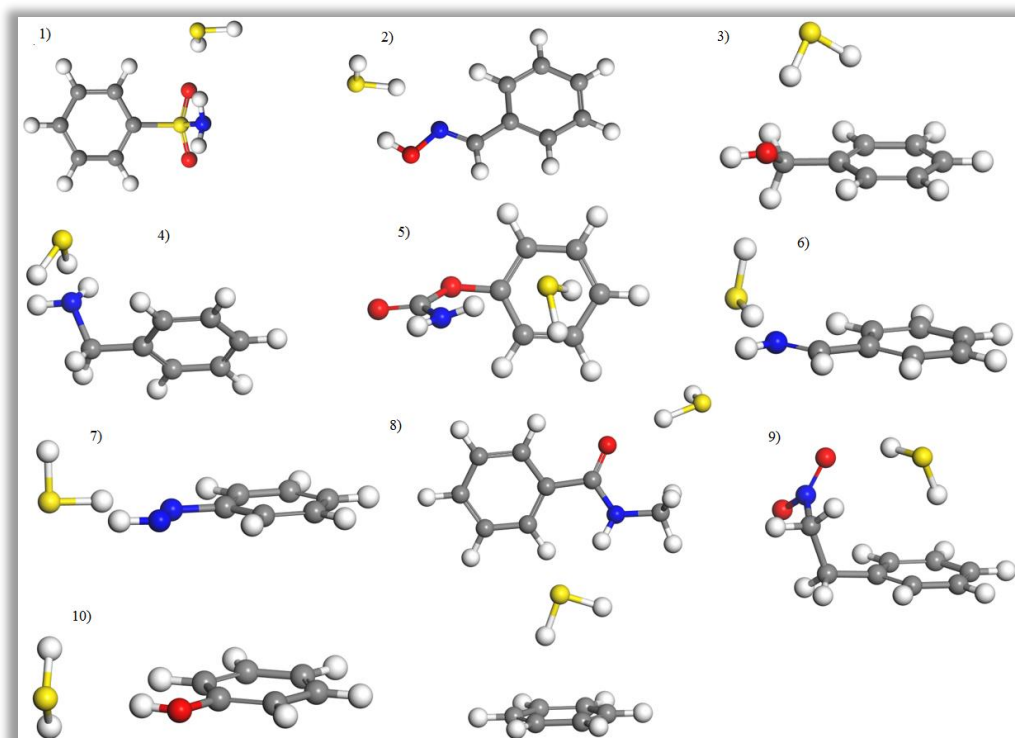
Εικόνα 25 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -11.2 kcal/mol έως -6.8 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Το σύστημα 1), υδρόθειο-φαινοξείδιο του λιθίου, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης -11.2 kcal/mol. Η αυξημένη αυτή ενέργεια αλληλεπίδρασης οφείλεται στο αυξημένο μερικό φορτίο του λιθίου. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν δημοσιεύσεις (αναφορά ευη) οι οποίες επιβεβαιώνουν την σύνθεση οργανικού υποκαταστάτη που περιλαμβάνει την ομάδα αυτή.

Στον πίνακα 3 και στην Εικόνα 25 φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα πρώτους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -11.2 kcal/mol έως -6.8 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-PBE-D3/def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 4 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -6.4 kcal/mol έως -5.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -SO ₂ NH ₂	-6.4
2) C ₆ H ₅ -CHNOH	-6.4
3) C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	-6.1
4) C ₆ H ₅ -CH ₂ NH ₂	-6.0
5) C ₆ H ₅ -OCONH ₂	-5.9
6) C ₆ H ₅ -CHNH	-5.5
7) C ₆ H ₅ -NNH	-5.3
8) C ₆ H ₅ -CONHCH ₃	-5.3
9) C ₆ H ₅ -CHCHNO ₂	-5.1
10) C ₆ H ₅ -OH	-5.1
C ₆ H ₆	-3.1



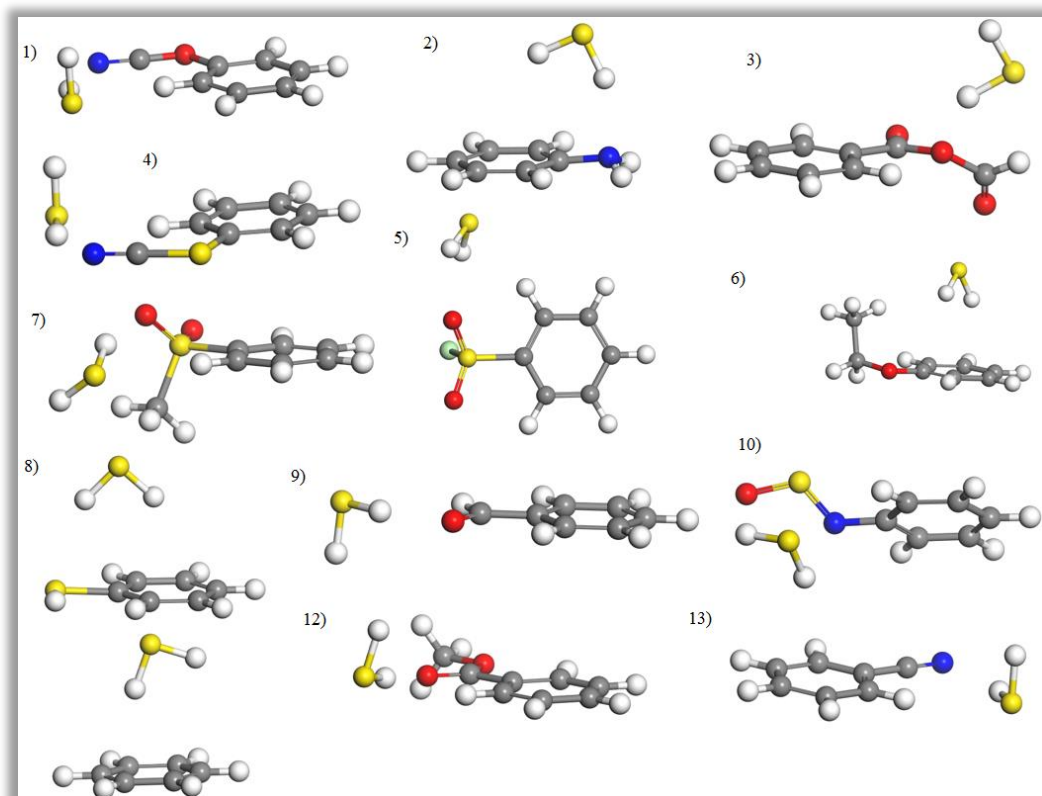
Εικόνα 26 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -6.4 kcal/mol έως -5.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 4 και στην *Εικόνα 26* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα επόμενους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες

κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -6.4 kcal/mol έως -5.1 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-PBE-D3/def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 5 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.6 kcal/mol έως -4.0 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -OCN	-4.6
2) C ₆ H ₅ -NH ₂	-4.5
3) C ₆ H ₅ -COOCHO	-4.5
4) C ₆ H ₅ -SCN	-4.3
5) C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl	-4.3
6) C ₆ H ₅ -OC ₂ H ₅	-4.2
7) C ₆ H ₅ -SO ₂ CH ₃	-4.2
8) C ₆ H ₅ -SH	-4.1
9) C ₆ H ₅ -CHO	-4.2
10) C ₆ H ₅ -NSO	-4.1
11) C ₆ H ₅ -NCS	-4.1
12) C ₆ H ₅ -COOCH ₃	-4.1
13) C ₆ H ₅ -CN	-4.0
C ₆ H ₆	-3.1

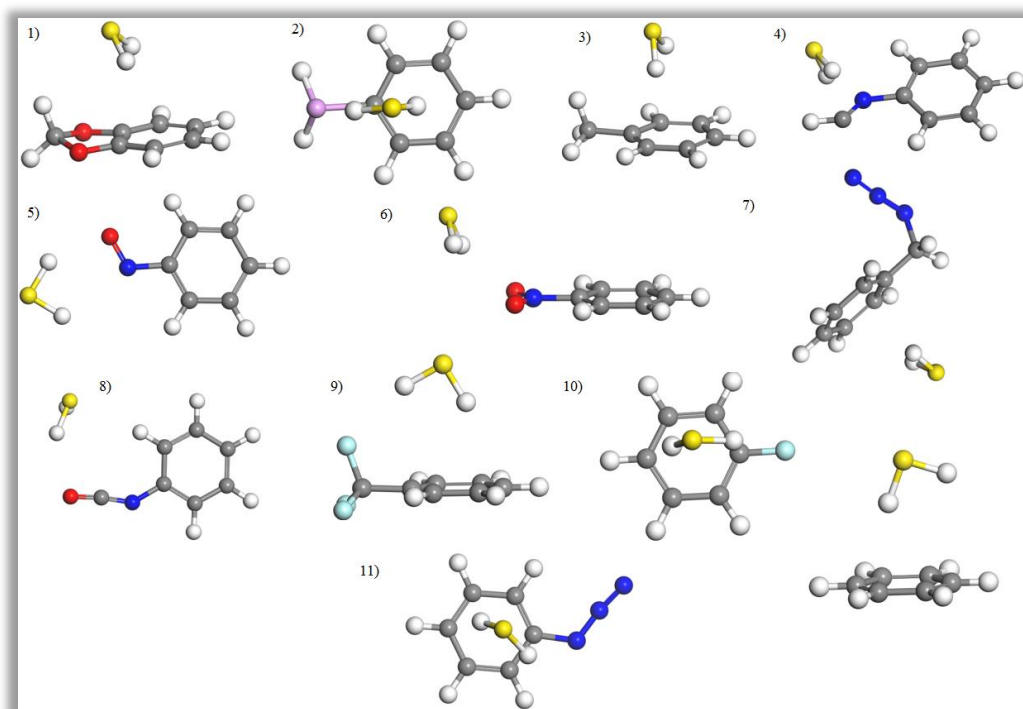


Εικόνα 27 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.6 kcal/mol έως -4.0 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 5 και στην *Εικόνα 27* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους δέκα τρεις επόμενους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -4.6 kcal/mol έως -4.0 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-PBE-D3/def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 6 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους δέκα τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol έως -3.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -O ₂ CH ₂	-3.9
2) C ₆ H ₅ -PH ₂	-3.8
3) C ₆ H ₅ -CH ₃	-3.7
4) C ₆ H ₅ -NC	-3.4
5) C ₆ H ₅ -NO	-3.3
6) C ₆ H ₅ -NO ₂	-3.3
7) C ₆ H ₅ -CH ₂ N ₃	-3.3
8) C ₆ H ₅ -NCO	-3.2
9) C ₆ H ₅ -CF ₃	-3.1
10) C ₆ H ₅ -F	-3.1
11) C ₆ H ₅ -N ₃	-3.1
C ₆ H ₆	-3.1



Εικόνα 28 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol έως -3.1 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 6 και στην *Εικόνα 28* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα τελευταίους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι

υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -4.6 kcal/mol έως -4.0 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-PBE-D3/def2-TZVPP+BSSE.

Βλέπουμε από τα παραπάνω αποτελέσματα ότι οι περισσότεροι τροποποιημένοι οργανικοί υποκαταστάτες αυξάνουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδρόθειου και του υποκαταστάτη.

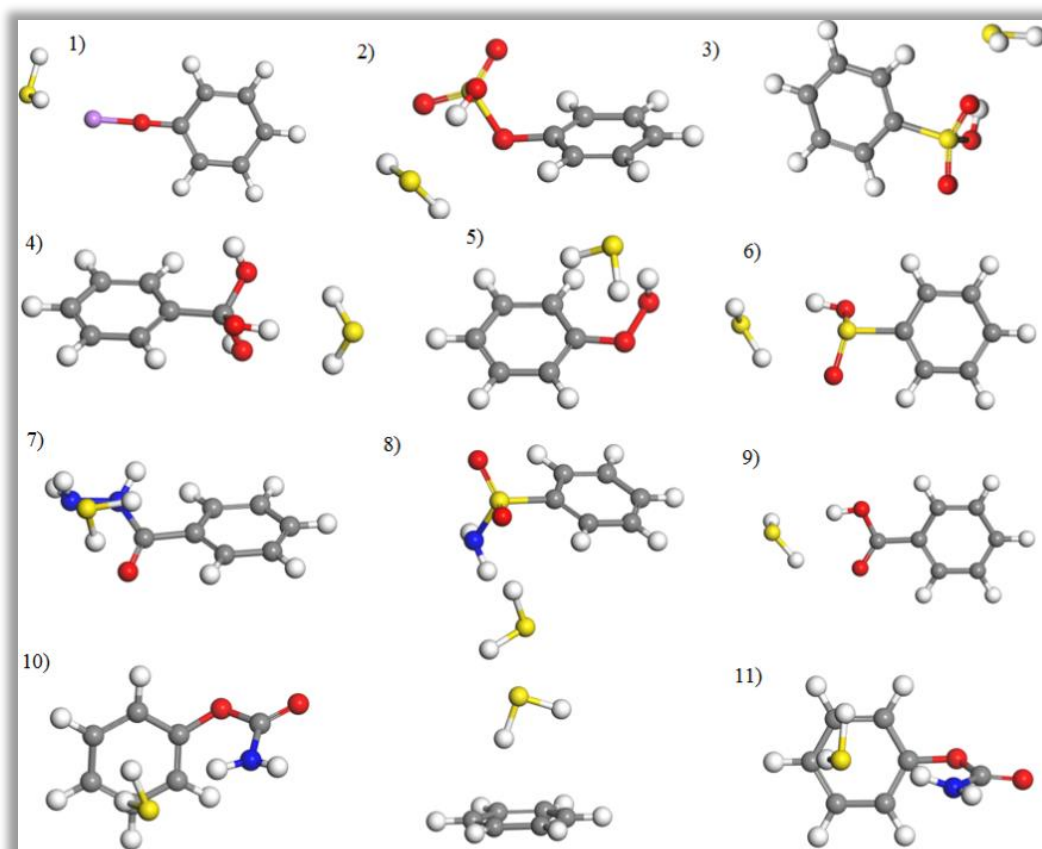
3.5 Αποτελέσματα MP2 Υπολογισμών

Οι MP2 υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την προσέγγιση RI και η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των οργανικών υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε χωρίς περιορισμούς συμμετρίας. Όπως είπαμε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο για να βρεθεί η βέλτιστη γεωμετρία εξετάστηκαν πολλές διαφορετικές αρχικές θέσεις και γεωμετρίες του υδρόθειου γύρω από το δακτύλιο και από την εκάστοτε λειτουργική ομάδα. Για να βρεθεί η βέλτιστη γεωμετρία του διμερούς και η ενέργεια αλληλεπίδρασής του, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος MP2/def2-TZVPP+BSSE.

Στους παρακάτω τέσσερις πίνακες φαίνονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όλων των οργανικών υποκαταστατών που μελετήθηκαν κατά μειωμένης ενέργειας αλληλεπίδρασης σε σύγκριση πάντα με το βενζόλιο. Η ενέργεια αυτή κυμαίνεται από -10.1 kcal/mol έως -2.6 kcal/mol. Επίσης, παρατίθενται οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους τροποποιημένους βενζολικούς δακτυλίους.

Πίνακας 7 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -10.1 kcal/mol έως -4.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -OLi	-10.1
2) C ₆ H ₅ -OSO ₃ H	-7.1
3) C ₆ H ₅ -SO ₃ H	-6.4
4) C ₆ H ₅ -C(OH) ₃	-6.2
5) C ₆ H ₅ -OOH	-5.4
6) C ₆ H ₅ -SOOH	-5.4
7) C ₆ H ₅ -CONHNH ₂	-5.4
8) C ₆ H ₅ -SO ₂ NH ₂	-5.1
9) C ₆ H ₅ -COOH	-4.9
10) C ₆ H ₅ -CNH ₂ NOH	-4.9
11) C ₆ H ₅ -OCONH ₂	-4.9
C ₆ H ₆	-3.1

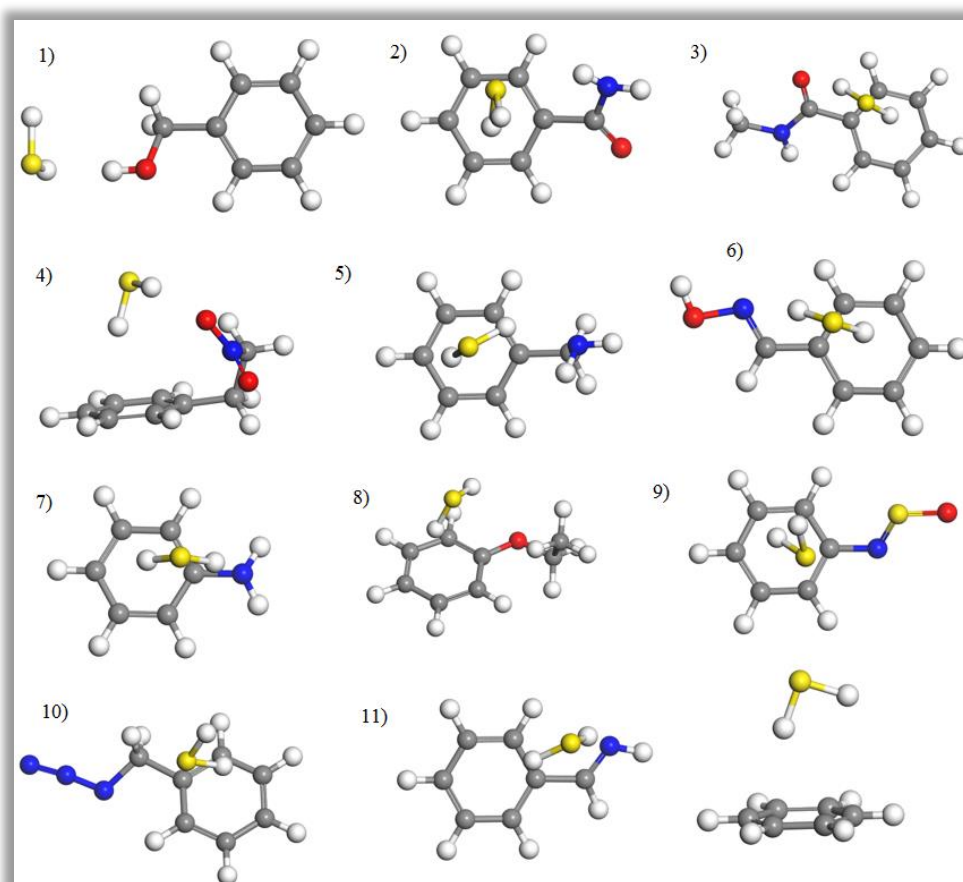


Εικόνα 29 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -10.1 kcal/mol έως -4.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 7 και στην *Εικόνα 29* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα τελευταίους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -10.1 kcal/mol έως -4.9 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-MP2 /def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 8 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.8 kcal/mol έως -3.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	-4.8
2) C ₆ H ₅ -CH ₂ NH ₂	-4.6
3) C ₆ H ₅ -CONHCH ₃	-4.6
4) C ₆ H ₅ -CHCHNO ₂	-4.5
5) C ₆ H ₅ -CONH ₂	-4.4
6) C ₆ H ₅ -CHNOH	-4.4
7) C ₆ H ₅ -NH ₂	-4.3
8) C ₆ H ₅ -OC ₂ H ₅	-4.1
9) C ₆ H ₅ -NSO	-4.1
10) C ₆ H ₅ -CH ₂ N ₃	-4.1
11) C ₆ H ₅ -CHNH	-3.9
C ₆ H ₆	-3.1

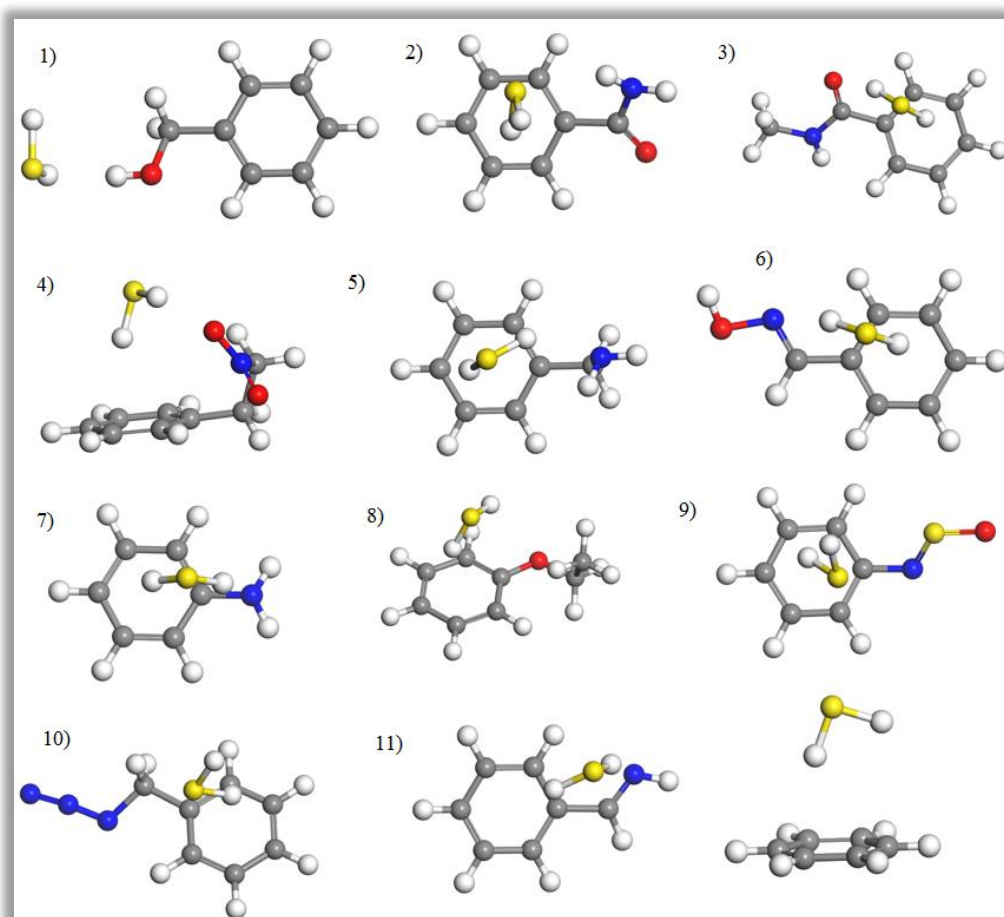


Εικόνα 30 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -4.8 kcal/mol έως -3.9 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 8 και στην *Εικόνα 30* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα τελευταίους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -4.8 kcal/mol έως -3.9kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-MP2 /def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 9 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol έως -3.4 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -O ₂ CH ₂	-3.9
2) C ₆ H ₅ - SO ₂ CH ₃	-3.9
3) C ₆ H ₅ -COOCHO	-3.9
4) C ₆ H ₅ -SH	-3.8
5) C ₆ H ₅ -CH ₃	-3.8
6) C ₆ H ₅ -OH	-3.7
7) C ₆ H ₅ -OCN	-3.7
8) C ₆ H ₅ -NNH	-3.6
9) C ₆ H ₅ -PH ₂	-3.6
10) C ₆ H ₅ -SCN	-3.4
11) C ₆ H ₅ -COOCH ₃	-3.4
C ₆ H ₆	-3.1

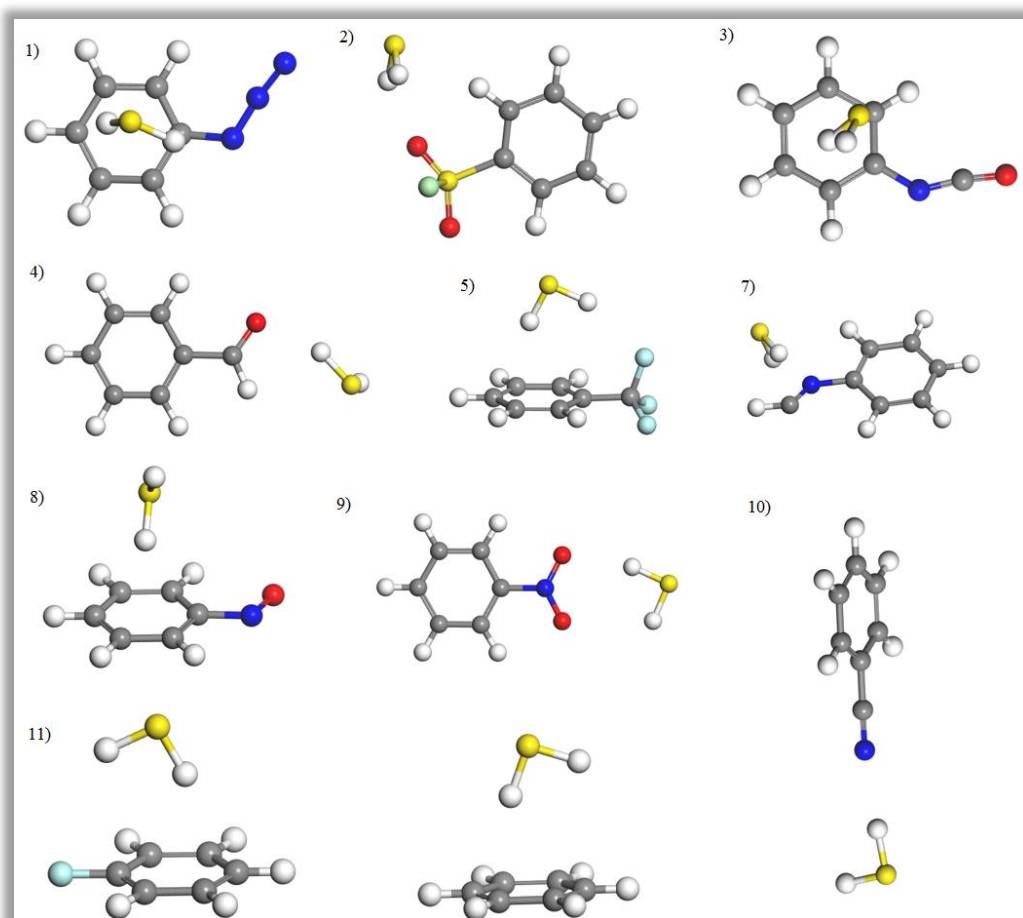


Εικόνα 31 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.9 kcal/mol έως -3.4 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 9 και στην *Εικόνα 31* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα τελευταίους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -3.9 kcal/mol έως -3.4 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-MP2 /def2-TZVPP+BSSE.

Πίνακας 10 Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.3 kcal/mol έως -2.6 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Οργανικός Υποκαταστάτης	Ενέργεια Αλληλεπίδρασης Kcal/mol
1) C ₆ H ₅ -N ₃	-3.3
2) C ₆ H ₅ -SO ₂ Cl	-3.3
3) C ₆ H ₅ -NCO	-3.2
4) C ₆ H ₅ -CHO	-3.1
5) C ₆ H ₅ -CF ₃	-3.1
6) C ₆ H ₅ -NCS	-3.1
7) C ₆ H ₅ -NC	-3.0
8) C ₆ H ₅ -F	-2,9
9) C ₆ H ₅ -NO	-2.7
10) C ₆ H ₅ -CN	-2.6
11) C ₆ H ₅ -NO ₂	-2.6
C ₆ H ₆	-3.1



Εικόνα 32 Οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους με ενέργειες αλληλεπίδρασης από -3.3 kcal/mol έως -2.6 kcal/mol σε σύγκριση με το βενζόλιο.

Στον πίνακα 10 και στην *Εικόνα 32* φαίνονται τόσο οι ενέργειες αλληλεπίδρασης όσο και οι βέλτιστες γεωμετρίες για τους έντεκα τελευταίους τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Τόσο στον πίνακα όσο και στην εικόνα φαίνονται οι υποκαταστάτες κατά μειωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης, η οποία κυμαίνεται από -3.3 kcal/mol έως -2.6 kcal/mol. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο RI-MP2 /def2-TZVPP+BSSE.

Συμπεράσματα DFT και MP2

Παρατηρούμε, όπως και στις DFT υπολογισμούς, έτσι και στους MP2, οι περισσότεροι τροποποιημένοι οργανικοί υποκαταστάτες αυξάνουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδρόθειου και του υποκαταστάτη.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι μερικές διαφορές που εμφανίζονται μεταξύ των DFT και των MP2 υπολογισμών οφείλονται στις αυξημένες ενέργειες αλληλεπίδρασης στις οποίες καταλήγουν οι DFT υπολογισμοί με αποτέλεσμα η ίδια γεωμετρία να παρουσιάζει διαφορετικές ενέργειες στις δύο μεθόδους. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι οι DFT υπολογισμοί οδηγούν σε μεγαλύτερες τιμές για τις ενέργειες αλληλεπίδρασης σε σχέση με τις coupled cluster υπολογισμούς CCSD, οι οποίες θεωρούνται οι πιο ακριβείς υπολογισμοί για μικρά συστήματα.

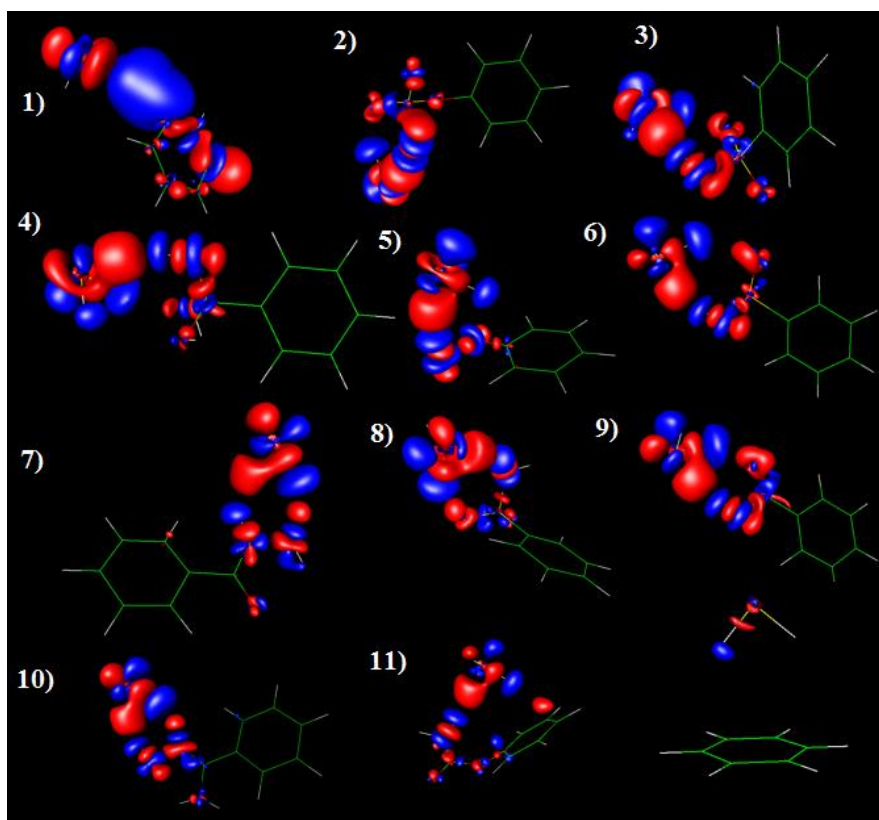
Ένα ακόμη φαινόμενο το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί τόσο στους DFT όσο και στους MP2 υπολογισμούς είναι ότι το σύστημα του υδρόθειου με το φαινυλοφθεικό οξύ παρουσιάζει ενεργειακή διαφορά με το σύστημα του υδρόθειου με το βενζυνοσουλφονικό οξύ καθώς η προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου μεταξύ του δακτυλίου και της λειτουργικής ομάδας δημιουργεί μια γωνία. Η γωνία αυτή ενισχύει την αλληλεπίδραση του υδρόθειου με τον βενζολικό δακτύλιο και την λειτουργική ομάδα. Η αύξηση αυτή είναι στα 3.0 kcal/mol.

3.6 Χάρτες Ανακατανομής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας

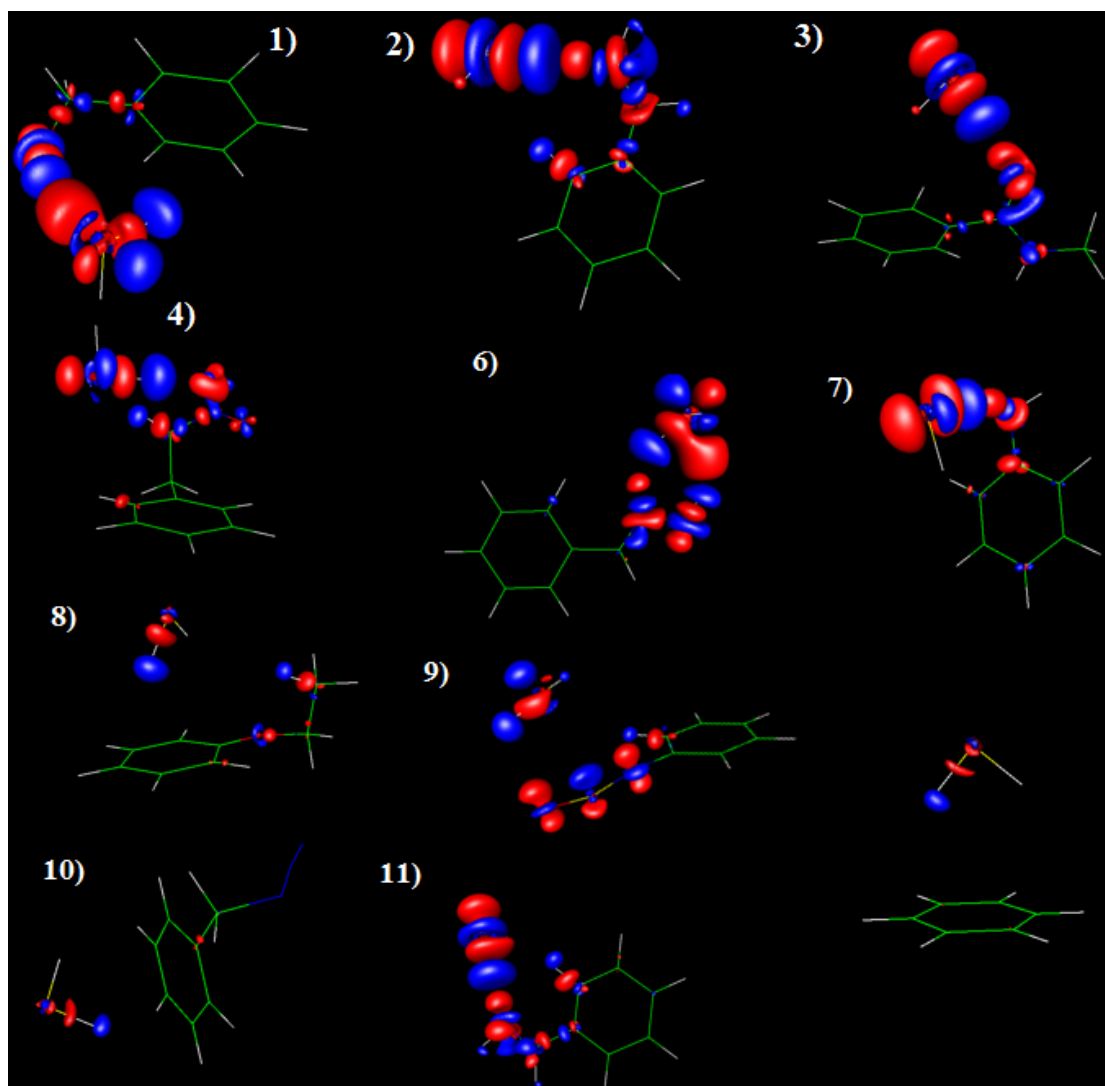
Αφού ολοκληρώθηκαν οι DFT και οι *ab initio* υπολογισμοί και αφού βρέθηκαν οι βέλτιστες γεωμετρίες των διμερών συστημάτων μελετήθηκαν οι χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση των αλληλεπιδράσεων του υδροθείου με τους υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους.

Οι χάρτες υπολογίστηκαν στις βέλτιστες γεωμετρίες των διμερών συστημάτων δηλαδή στις τελικές γεωμετρίες με την υψηλότερη, κατά απόλυτη τιμή, ενέργεια αλληλεπίδρασης. Το επίπεδο θεωρίας που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι το MP2/def2-TZVPP.

Παρακάτω παρατίθενται οι χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τα διμερή συστήματα κατά σειρά μειωμένης ενέργειας αλληλεπίδρασης. Με κόκκινο χρώμα αναπαριστώνται οι περιοχές οι οποίες κερδίζουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά την αλληλεπίδραση του υδροθείου με τον οργανικό υποκαταστάτη και με μπλε οι περιοχές που χάνουν.



Εικόνα 33 Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους υπολογισμένη με τη μέθοδο MP2-def2-TZVPP.



Εικόνα 34 Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τους έντεκα υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους υπολογισμένη με τη μέθοδο MP2-def2-TZVPP.

3.7 Αποτελέσματα GCMC Προσομοιώσεων

Ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την μελέτη της προσρόφησης διαφόρων αερίων όπως και το υδρόθειο σε νανοπορώδη υλικά είναι οι GCMC προσομοιώσεις. Από αυτές προκύπτουν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης του αερίου υδρόθειου σε διάφορες θερμοδυναμικές συνθήκες σε νανοπορώδη υλικά τύπου MOF. Η σημασία τους έγκειται στο γεγονός ότι οι ισόθερμες καμπύλες που προκύπτουν από τα διάφορα υλικά μπορούν να συγκριθούν, να βελτιωθούν οι προσροφητικές τους ικανότητες και να βρεθεί το κατάλληλο υλικό για την προσρόφηση του υδρόθειου.

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις GCMC προσομοιώσεις. Το νανοπορώδες υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το IRMOF-8 η δομή του οποίου εξάγεται από πειραματικά δεδομένα και η μοναδιαία κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε είναι περιοδική. Η κρυσταλλική δομή του υλικού αυτού πάρθηκε κατευθείαν από κρυσταλλικά δεδομένα και χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις

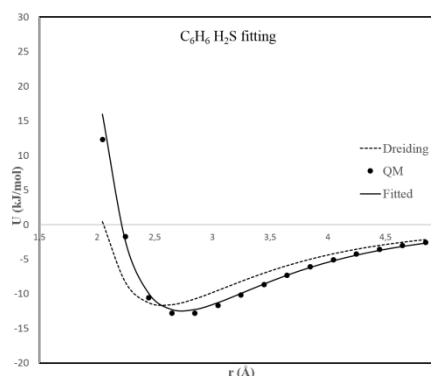
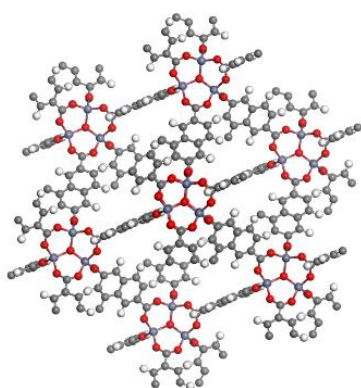
GCMC. Πραγματοποιήθηκαν, λοιπόν, προσομοιώσεις GCMC σε τέσσερα τροποποιημένα υλικά τα IRMOF-8-OSO₃H, IRMOF-8-SO₃H, IRMOF-C(OH)₃, IRMOF-8-OOH και στο μη τροποποιημένο υλικό το IRMOF-8.

Στα υποκατεστημένα υλικά στο μόριο του ναφθαλενίου έχει γίνει αντικατάσταση του ενός υδρογόνου με την κατάλληλη, κάθε φορά, λειτουργική ομάδα. Η επιλογή του IRMOF-8 έγινε εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους του σε σχέση με το βενζολικό δακτύλιο με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του υλικού και η αλληλεπίδραση του υδροθείου με το υλικό λόγω της συζυγίας του.

Οι προσομοιώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για θερμοδυναμικές συνθήκες πίεσης μέχρι 80 bar και θερμοκρασία 300K. Όπως ήδη έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2 η μεγαλοκανονική συλλογή διατηρεί σταθερό το χημικό δυναμικό (μ), τον ογκο (V) και τη θερμοκρασία (T). Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων του αερίου με την επιφάνεια του υλικού χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι σ_{ij} και ϵ_{ij} οι οποίοι υπολογίζονται από το δυναμικό Lennard-Jones των πεδίων δυνάμεων DREIDING. Για τα άτομα των λειτουργικών ομάδων οι παράμετροι του δυναμικού σ_{ij} και ϵ_{ij} προκύπτουν από την σάρωση της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας (Potential Energy Surface, PES). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με επίπεδο θεωρίας RI-MP2 /def2-TZVPP+BSSE και δημιουργήθηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες σάρωσης (PES scan). Συνεπώς, οι παράμετροι σ_{ij} και ϵ_{ij} προκύπτουν από την προσαρμογή της καμπύλης δυναμικού με τις παραμέτρους του πεδίου δυναμικού DREIDING στα σημεία της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας που υπολογίστηκαν από τους MP2 υπολογισμούς. Τέλος, υπολογίστηκαν τα φορτία όλων των ατόμων των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων και χρησιμοποιήθηκαν στις GCMC προσομοιώσεις.

Στις παρακάτω υποενότητες παρουσιάζονται αναλυτικά οι ισόθερμες καμπύλες, τόσο οι ογκομετρικές καμπύλες όσο και οι βαρυμετρικές, του υδροθείου με κάθε ένα από τα τροποποιημένα υλικά IRMOF-8. Επίσης, παρατίθενται οι τρισδιάστατες δομές των υλικών αυτών, η προσαρμογή (fitting) του δυναμικού που υπολογίστηκε για να προσδιοριστούν οι παράμετροι σ_{ij} και ϵ_{ij} . Τέλος, παρουσιάζεται η ισοστερική ενέργεια αλληλεπίδρασης (isosteric heat of adsorption Q_{st}) για κάθε ένα από τα συστήματα τροποποιημένου υλικού IRMOF-8 υδροθείου.

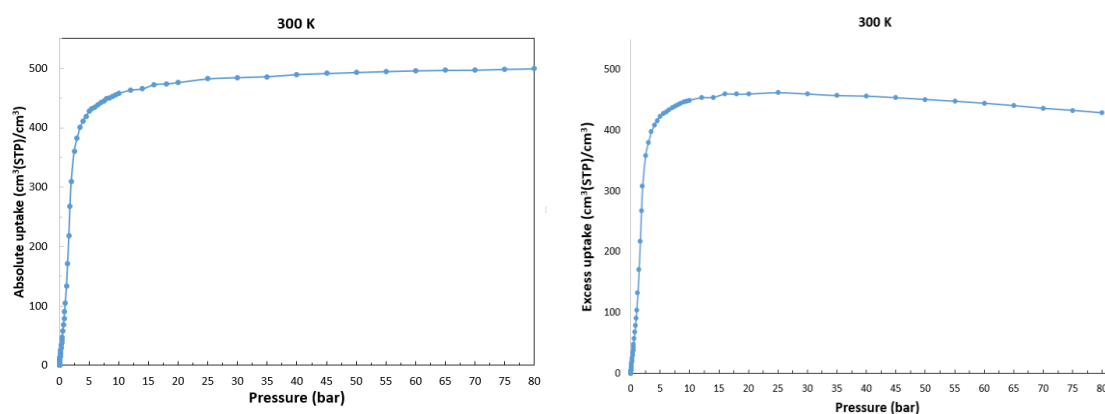
3.7.1 IRMOF-8



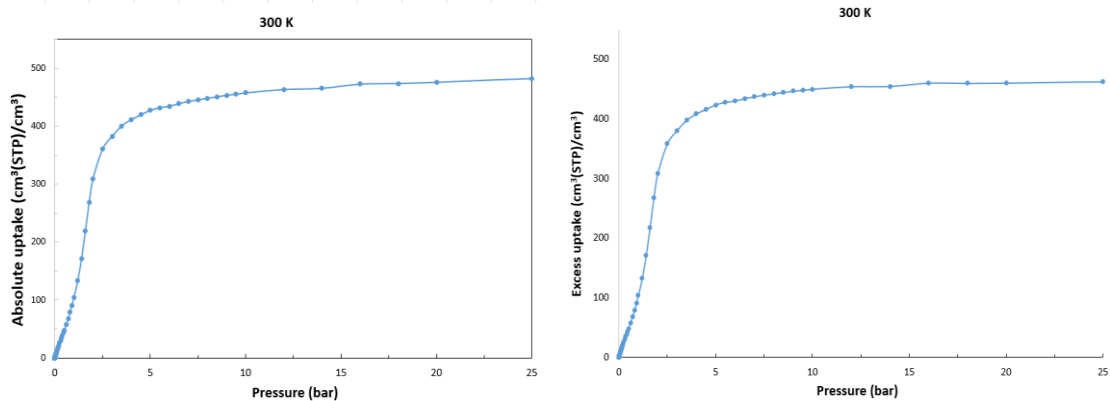
Εικόνα 35 Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8 και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.

Στην *Εικόνα 35* φαίνεται η τρισδιάστατη δομή του υλικού IRMOF-8 ισοδομικό υλικό του MOF-5 και το διάγραμμα Morse και η προσαρμογή η οποία υπολογίστηκε για το υλικό αυτό. Ο χημικός τύπος του υλικού αυτού είναι $Zn_4O(C_{12}H_6O_4)_3$. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται η συνολική και η πλεονάζουσα ογκομετρική προσρόφηση του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Τα διαγράμματα της *Εικόνας 36* αναφέρονται σε πιέσεις 0bar έως 80bar, τα διαγράμματα της *Εικόνας 37* αναφέρονται σε πιέσεις 0 bar έως 25bar. Η πλεονάζουσα ή αλλιώς περίσσεια προσρόφηση είναι η επιπλέον προσροφούμενη ποσότητα αερίου στη δεξαμενή με το μέταλλο-οργανικό σκελετικό υλικό σε σχέση με την ίδια δεξαμενή αλλά με την απουσία του υλικού.

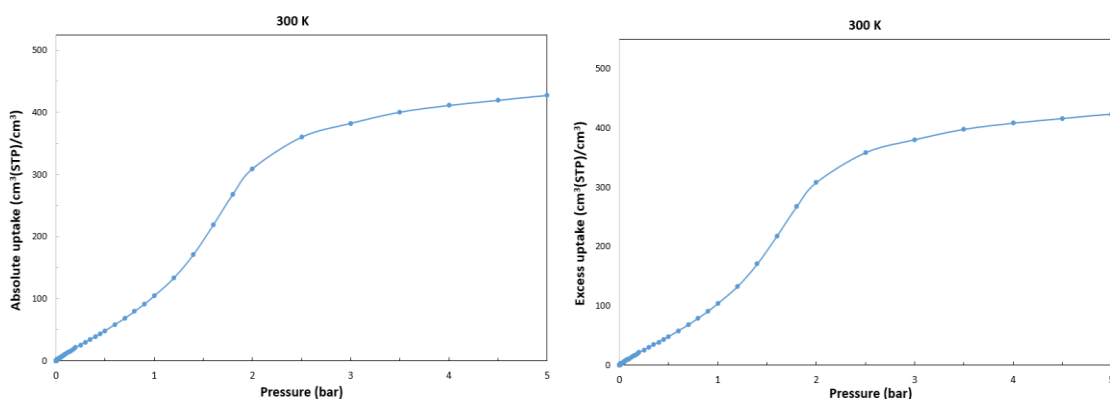
Σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 80bar η ογκομετρική προσρόφηση είναι ίση $499.27 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ με ενώ η πλεονάζουσα $462.06 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.



Εικόνα 36 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 80 bar.

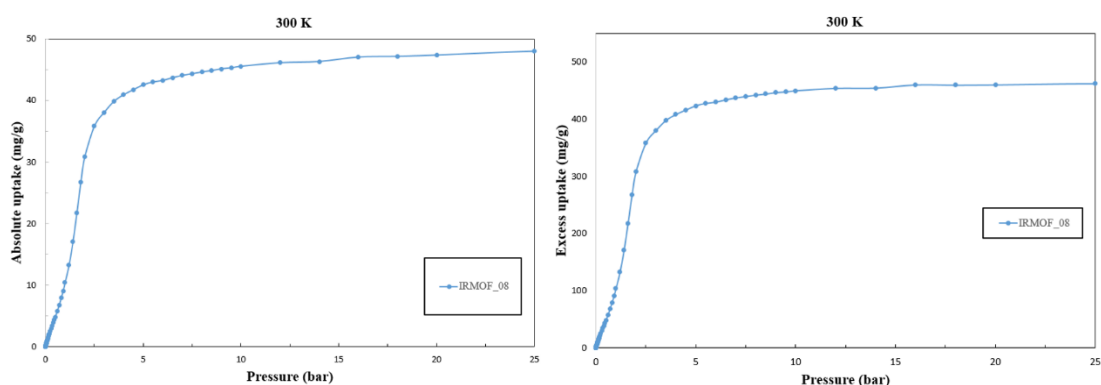


Εικόνα 37 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.



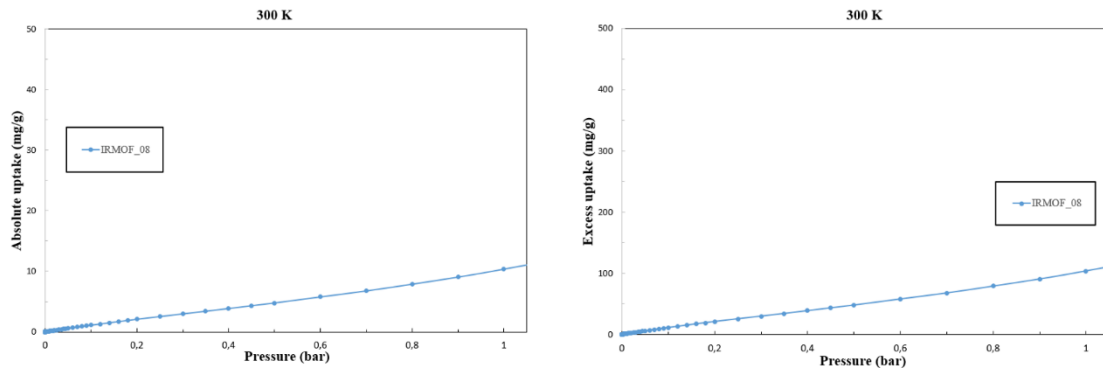
Εικόνα 38 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 5bar.

Στο παραπάνω διάγραμμα (*Εικόνα 38*) η καμπύλη που εμφανίζεται συμβαίνει διότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ H_2S και framework. Συνεπώς, το υλικό γεμίζει με υδρόθειο σιγά-σιγά λόγω του φαινομένου της φυσιορόφησης.



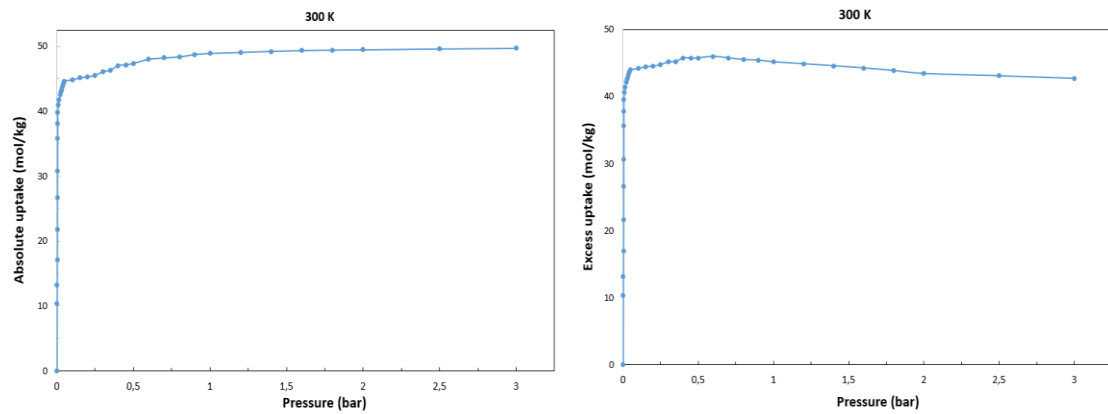
Εικόνα 39 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (*Εικόνα 39*, *Εικόνα 40*) της συνολικής και πλεονάζουσας σταθμικής προσρόφησης του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Η συνολική σταθμική προσρόφηση σε πίεση 80 bar είναι 1693.28mg/g ενώ η πλεονάζουσα είναι 1455,11mg/g.



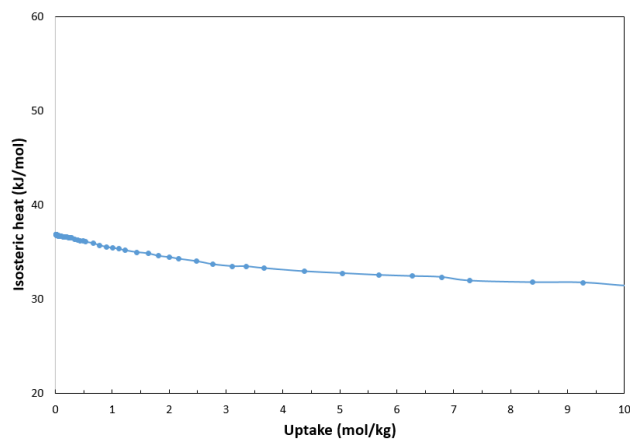
Εικόνα 40 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.

Ακόμη, στην *Εικόνα 41* παρουσιάζονται τα διαγράμματα συνολικής και πλεονάζουσας προσρόφησης (σε mol/kg) στους 300K. Σε θερμοκρασία 300K και 80bar η συνολική προσρόφηση είναι 50.09 mol/kg και η πλεονάζουσα 46.96 mol/kg.



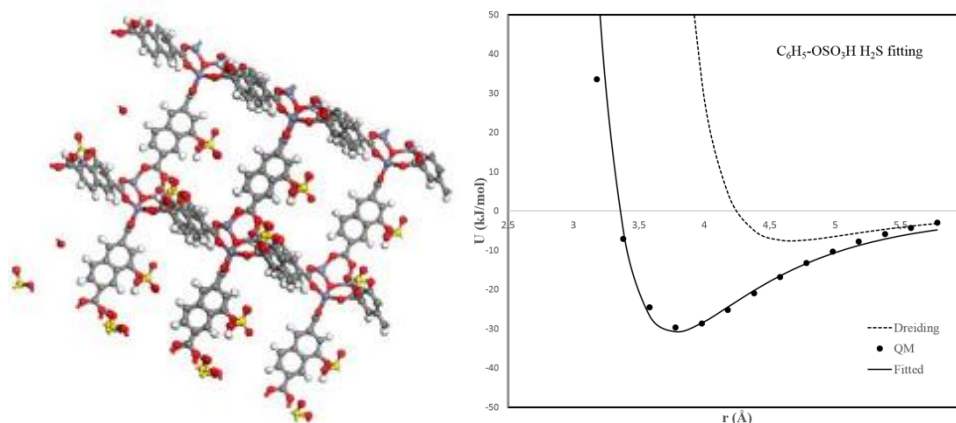
Εικόνα 41 Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8 σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.

Τέλος, στην *Εικόνα 42* παρατίθεται η ισοστερική ενέργεια αλληλεπίδρασης του υλικού με το υδρόθειο, η οποία ισονται με 36.73 KJ/mol σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 0bar έως 15bar



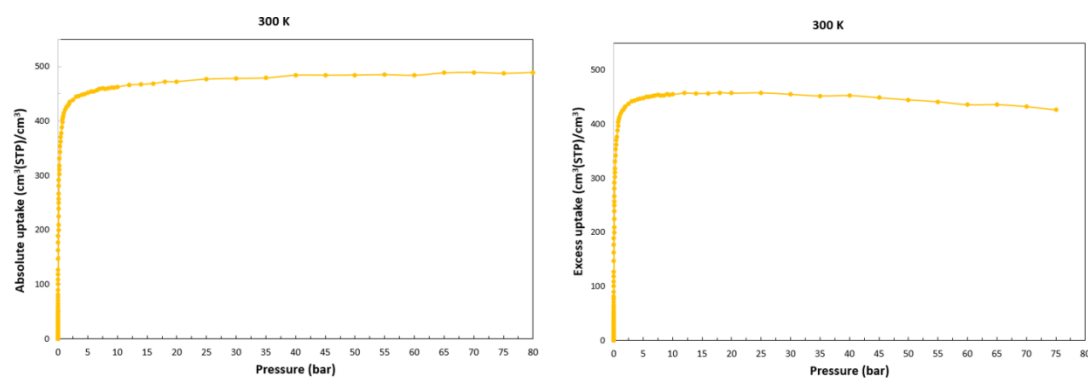
Εικόνα 42 Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8 με το υδρόθειο.

3.7.2 IRMOF-8-OSO₃H

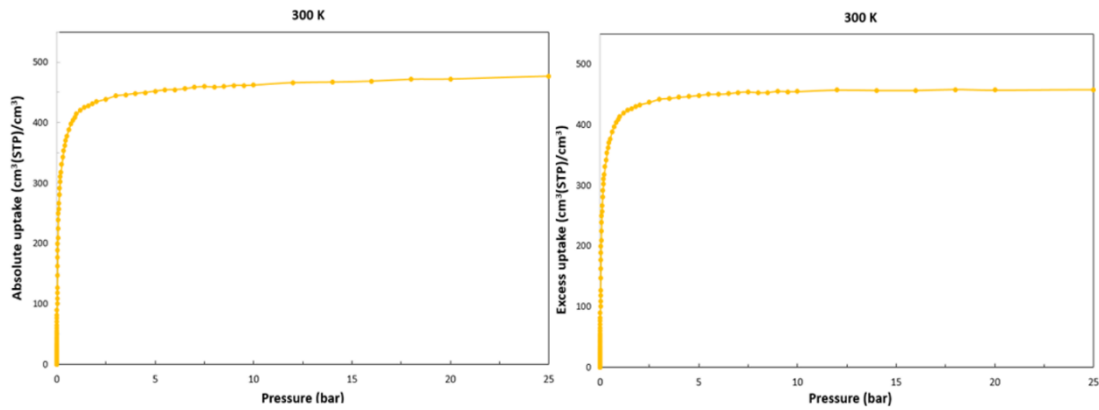


Εικόνα 43 Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-OSO₃H και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.

Στην *Εικόνα 43* φαίνεται η τρισδιάστατη δομή του υλικού IRMOF-8-OSO₃H και το διάγραμμα Morse και η προσαρμογή η οποία υπολογίστηκε για το υλικό αυτό. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται η συνολική και η πλεονάζουσα ογκομετρική προσρόφηση του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Τα διαγράμματα της *Εικόνας 44* αναφέρονται σε πιέσεις 0bar έως 80bar και τα διαγράμματα της *Εικόνας 45* αναφέρονται σε πιέσεις 0 bar έως 25bar. Σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 80bar η ογκομετρική προσρόφηση είναι ίση 496.82 cm³/cm³ με ενώ η πλεονάζουσα 457.79 cm³/cm³.

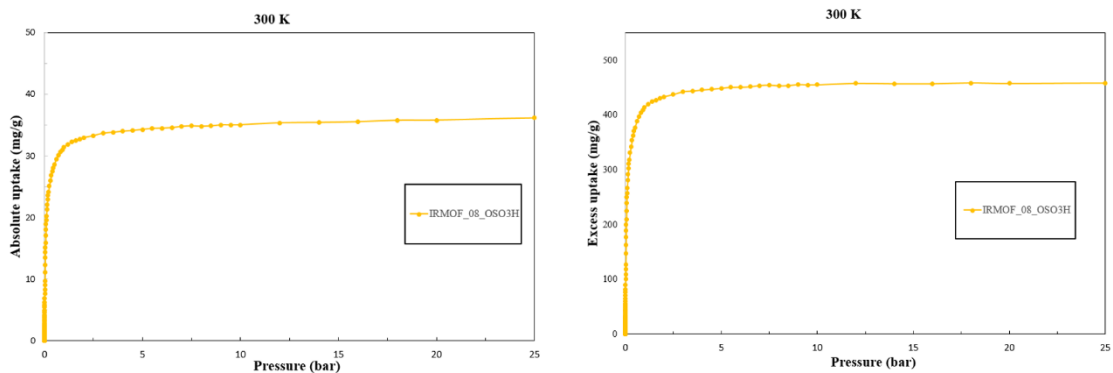


Εικόνα 44 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.

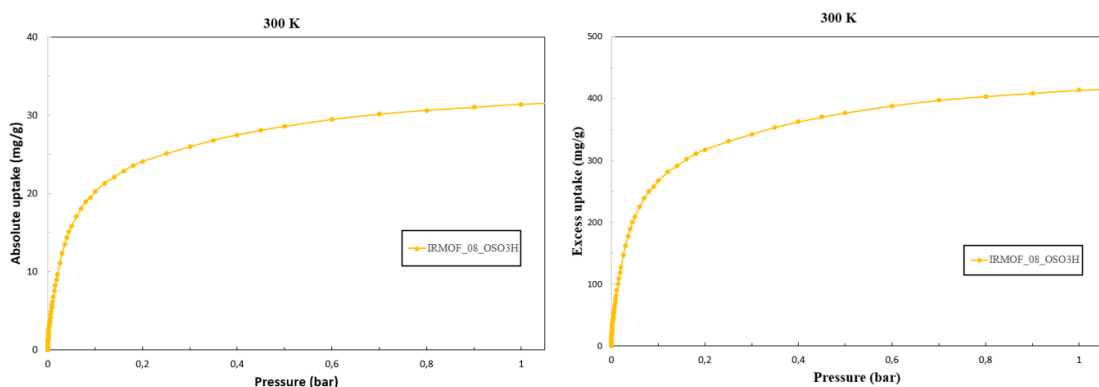


Εικόνα 45 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (*Εικόνα 46, Εικόνα 47*) της συνολικής και πλεονάζουσας σταθμικής προσρόφησης του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Η συνολική σταθμική προσρόφηση σε πίεση 80 bar είναι 1262.49 mg/g ενώ η πλεονάζουσα είναι 1182.16 mg/g.

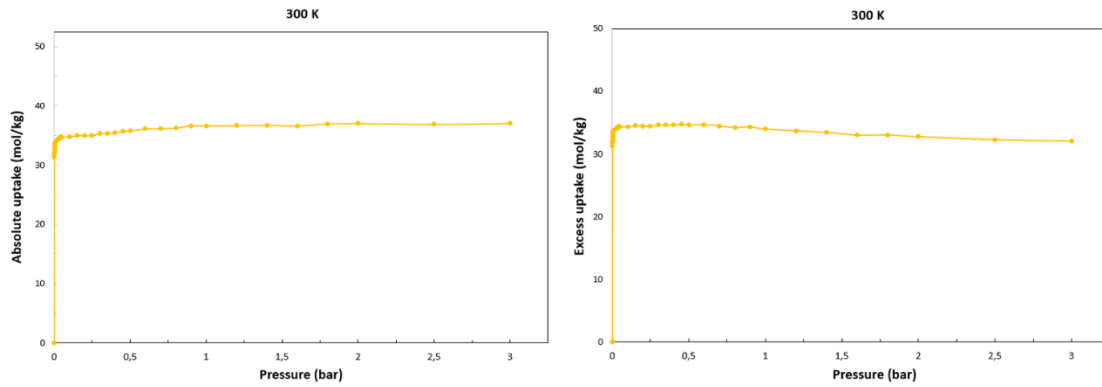


Εικόνα 46 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.



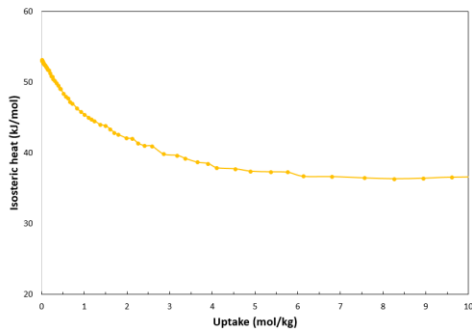
Εικόνα 47 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OSO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.

Ακόμη, στην *Εικόνα 48* παρουσιάζονται τα διαγράμματα συνολικής και πλεονάζουσας προσρόφησης (σε mol/kg) στους 300K. Σε θερμοκρασία 300K και 80bar η συνολική προσρόφηση είναι 37.04 mol/kg και η πλεονάζουσα 34.72 mol/kg.



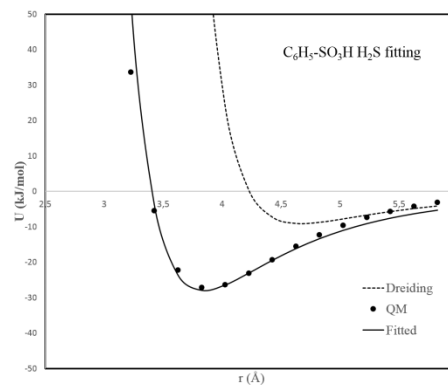
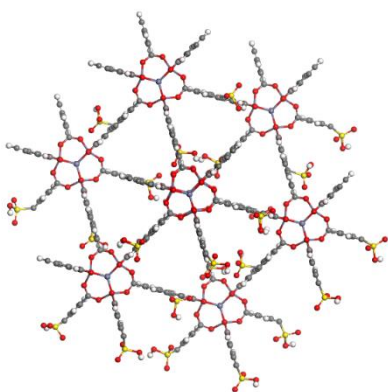
Εικόνα 48 Αριστερά η συνολική προσρόφιση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφιση του IRMOF-8-OSO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.

Τέλος, στην *Εικόνα 49* παρατίθεται η ισοστερική ενέργεια αλληλεπίδρασης του υλικού με το υδρόθειο, η οποία ισονται με 54.01 KJ/mol σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 0bar έως 15bar.



Εικόνα 49 Η ισοστερική ενέργεια προσρόφισης του IRMOF-8-OSO₃H με το υδρόθειο.

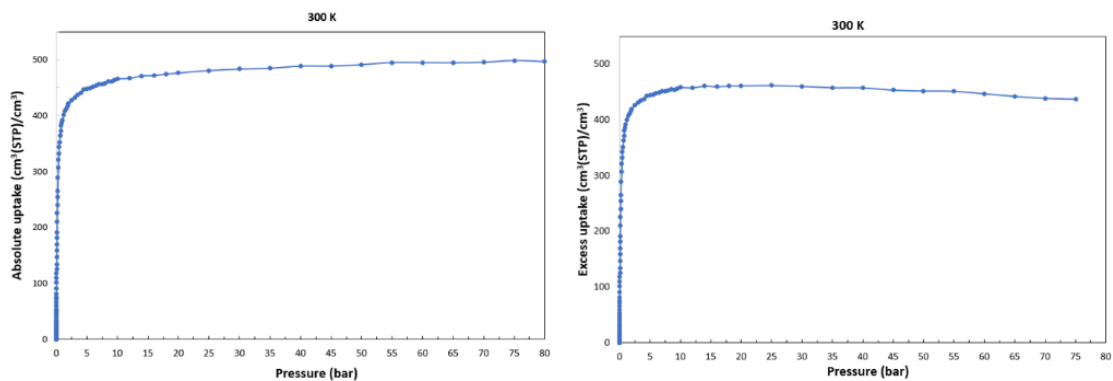
3.7.3 IRMOF-8-SO₃H



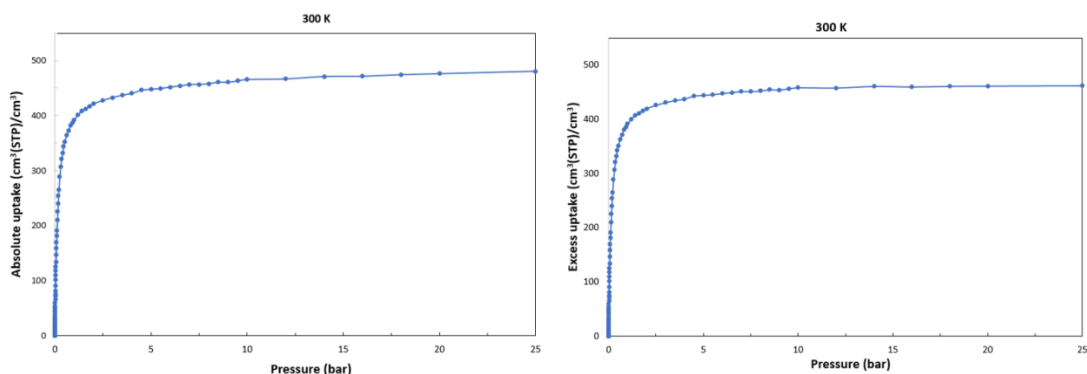
Εικόνα 50 Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-SO₃H και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.

Στην *Εικόνα 50* φαίνεται η τρισδιάστατη δομή του υλικού IRMOF-8-SO₃H και το διάγραμμα Morse και η προσαρμογή η οποία υπολογίστηκε για το υλικό αυτό. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται η συνολική και η πλεονάζουσα ογκομετρική προσρόφιση του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Τα διαγράμματα της *Εικόνας*

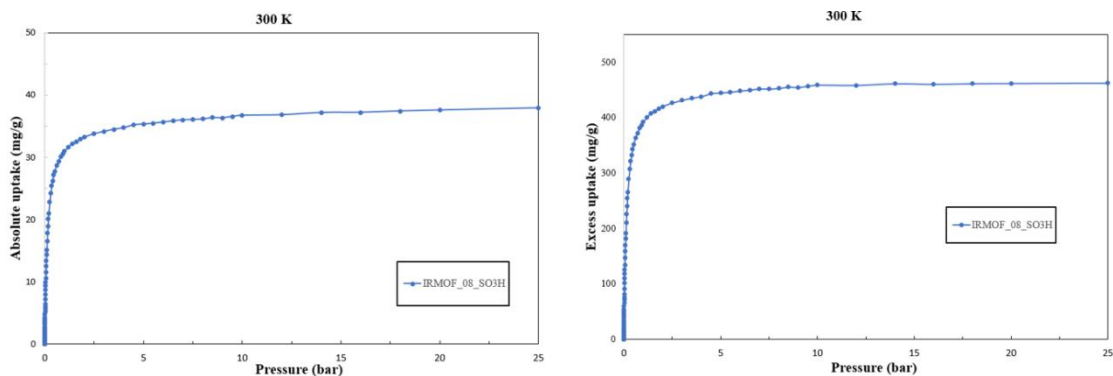
51 αναφέρονται σε πιέσεις 0bar έως 80bar και τα διαγράμματα της *Εικόνας 52* αναφέρονται σε πιέσεις 0 bar έως 25bar. Σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 80bar η ογκομετρική προσρόφηση είναι ίση $496.82 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ με ενώ η πλεονάζουσα $461.06 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.



Εικόνα 51 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.

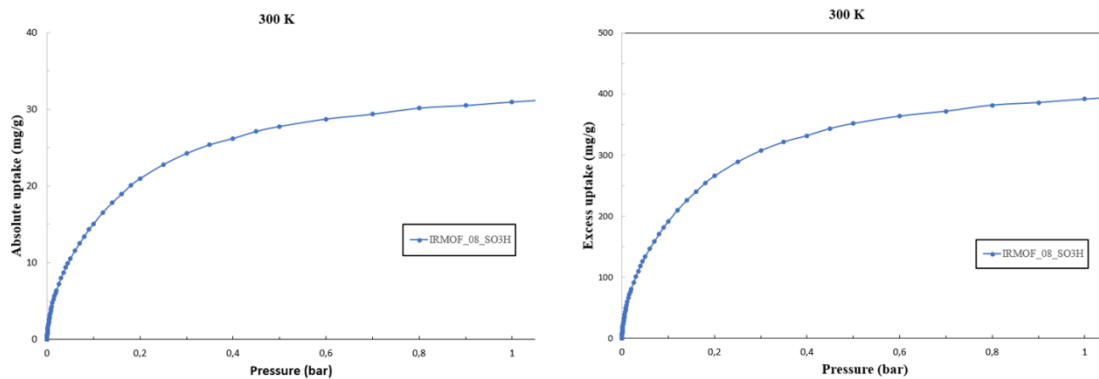


Εικόνα 52 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.



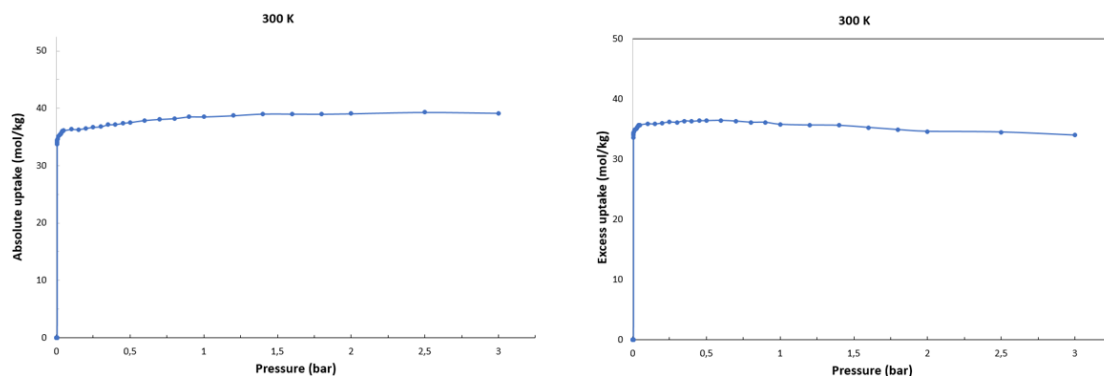
Εικόνα 53 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (*Εικόνα 53, Εικόνα 54*) της συνολικής και πλεονάζουσας σταθμικής προσρόφησης του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Η συνολική σταθμική προσρόφηση σε πίεση 80 bar είναι 1339.98 mg/g ενώ η πλεονάζουσα είναι 1240.80 mg/g .



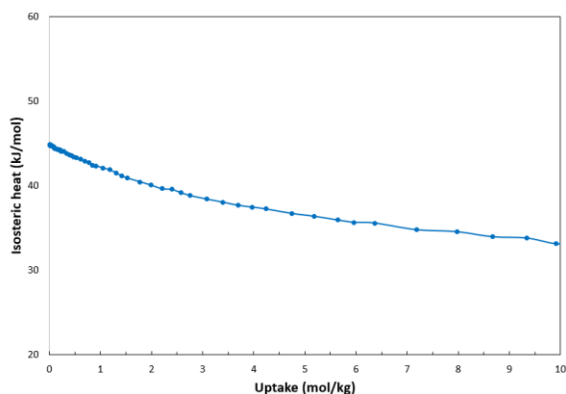
Εικόνα 54 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.

Ακόμη, στην *Εικόνα 55* παρουσιάζονται τα διαγράμματα συνολικής και πλεονάζουσας προσρόφησης (σε mol/kg) στους 300K. Σε θερμοκρασία 300K και 80bar η συνολική προσρόφηση είναι 45.15 mol/kg και η πλεονάζουσα 36.41 mol/kg.



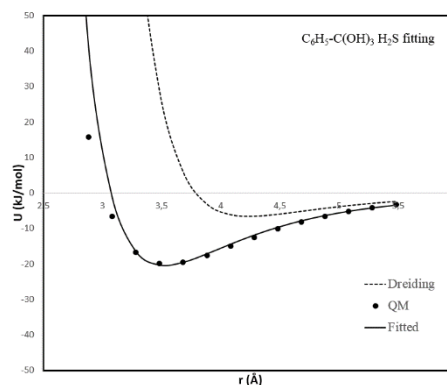
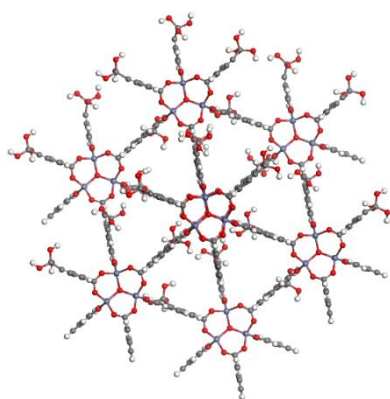
Εικόνα 55 Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-SO₃H σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.

Τέλος, στην *Εικόνα 56* παρατίθεται η ισοστερική ενέργεια αλληλεπίδρασης του υλικού με το υδρόθειο, η οποία ισουται με 44.63 kJ/mol σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 0bar έως 15bar.

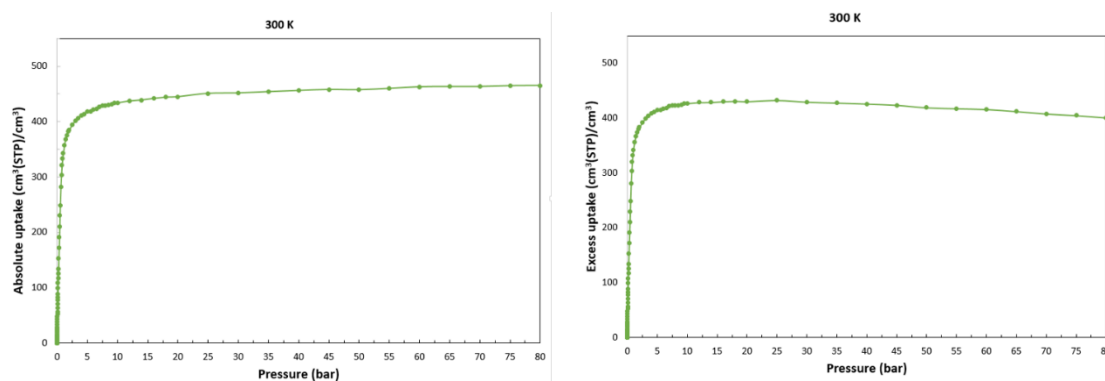


Εικόνα 56 Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8-SO₃H με το υδρόθειο.

3.7.4 IRMOF-8-C(OH)₃



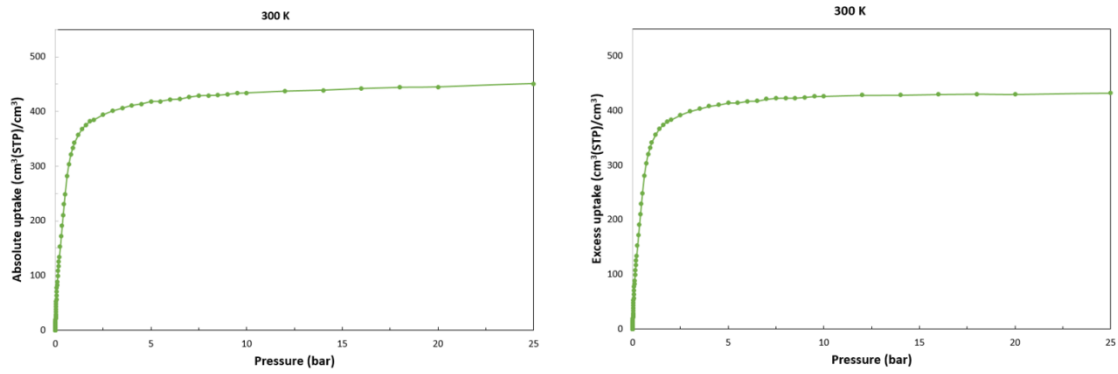
Εικόνα 57 Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-C(OH)₃ και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.



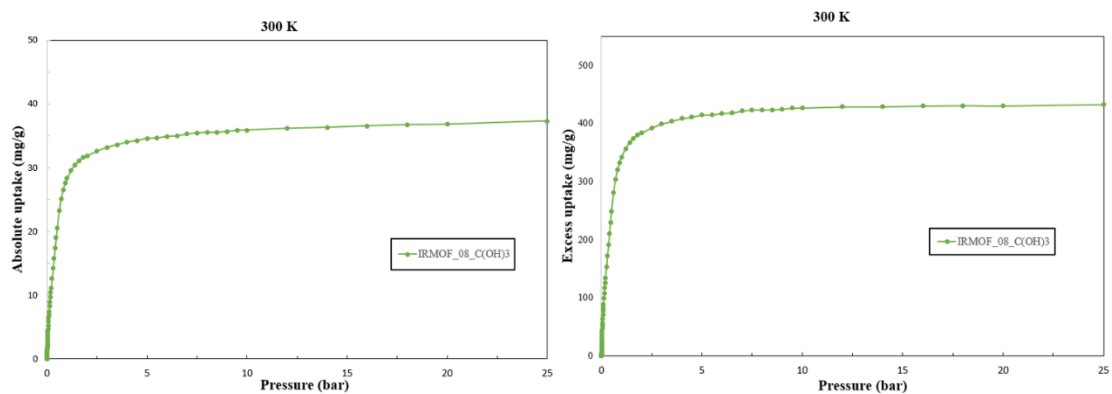
Εικόνα 58 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH)₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.

Στην *Εικόνα 57* φαίνεται η τρισδιάστατη δομή του υλικού IRMOF-8-C(OH)₃ και το διάγραμμα Morse και η προσαρμογή η οποία υπολογίστηκε για το υλικό αυτό. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται η συνολική και η πλεονάζουσα ογκομετρική προσρόφηση του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Τα διαγράμματα της *Εικόνας 58* αναφέρονται σε πιέσεις 0bar έως 80bar και τα διαγράμματα της *Εικόνας 59* αναφέρονται σε πιέσεις 0 bar έως 25bar. Σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 80bar η ογκομετρική προσρόφηση είναι ίση $465.16 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ με ενώ η πλεονάζουσα $423.29 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

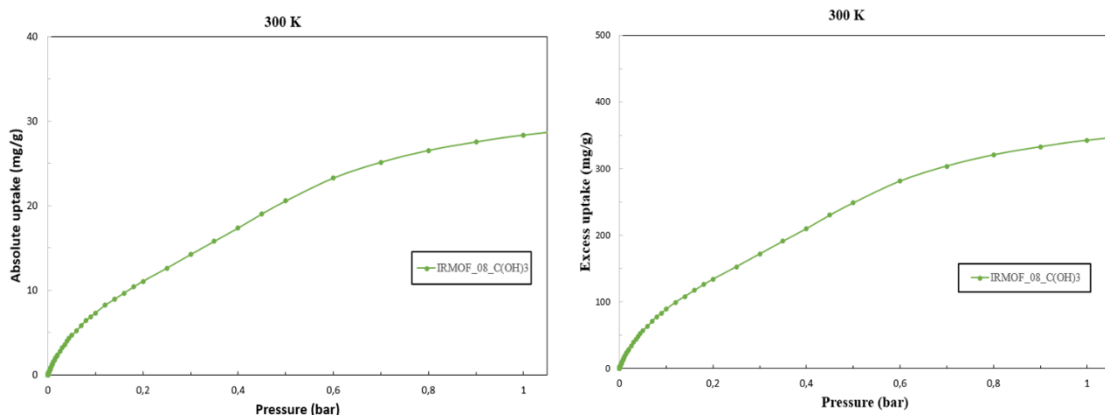
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (*Εικόνα 60*, *Εικόνα 61*) της συνολικής και πλεονάζουσας σταθμικής προσρόφησης του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Η συνολική σταθμική προσρόφηση σε πίεση 80 bar είναι 1310.85 mg/g ενώ η πλεονάζουσα είναι 1218.21 mg/g .



Εικόνα 59 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH)₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.

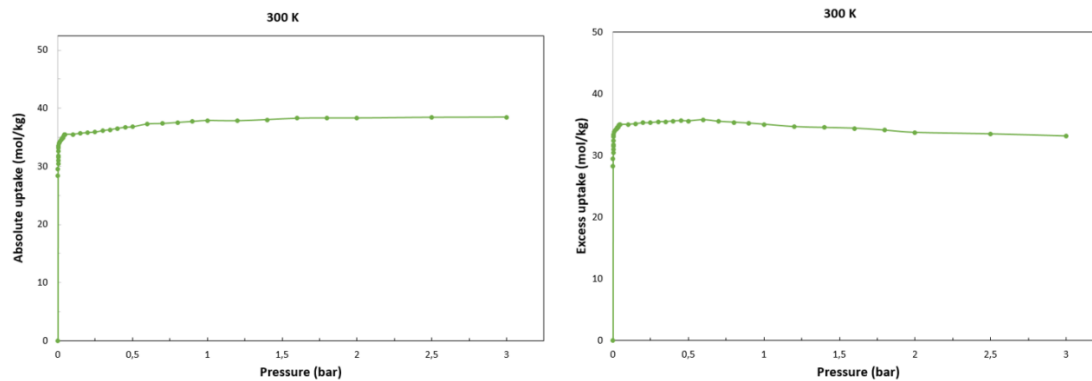


Εικόνα 60 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH)₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.

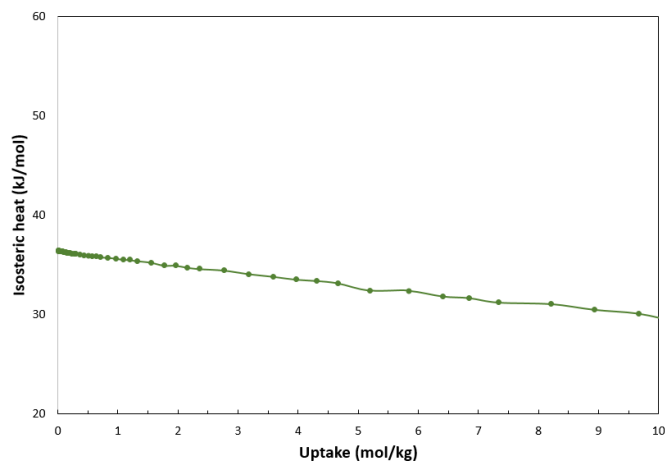


Εικόνα 61 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-C(OH)₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.

Ακόμη, στην *Εικόνα 62* παρουσιάζονται τα διαγράμματα συνολικής και πλεονάζουσας προσρόφησης (σε mol/kg) στους 300K. Σε θερμοκρασία 300K και 80bar η συνολική προσρόφηση είναι 38.46 mol/kg και η πλεονάζουσα 35.74 mol/kg.



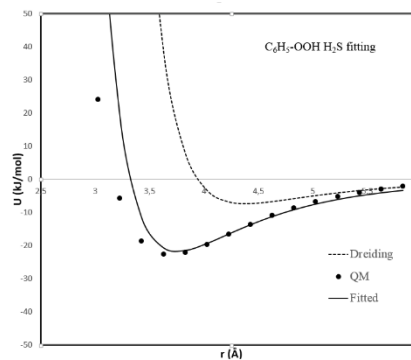
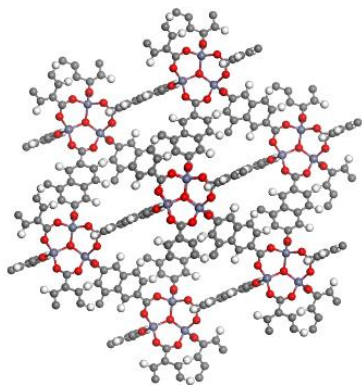
Εικόνα 62 Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-C(OH)₃ σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.



Εικόνα 63 Η ισοθερμική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8-C(OH)₃ με το υδρόθειο

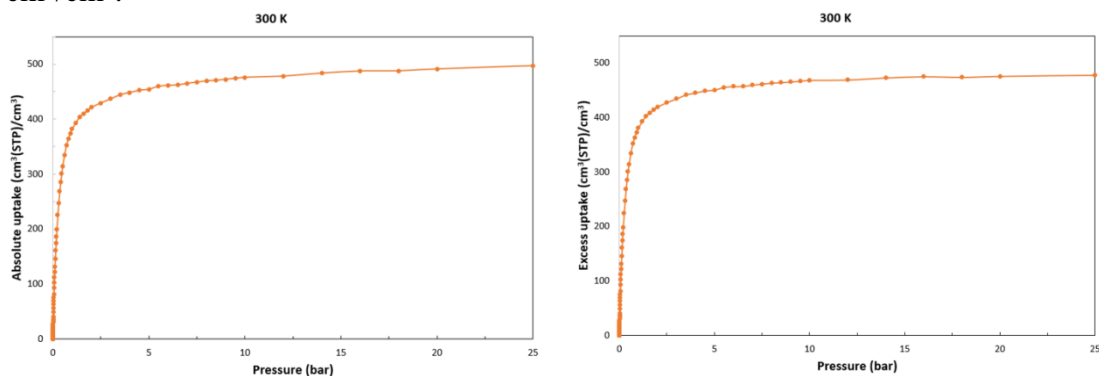
Τέλος, στην *Εικόνα 63* παρατίθεται η ισοθερμική ενέργεια αλληλεπίδρασης του υλικού με το υδρόθειο, η οποία ισουται με 37.54 KJ/mol σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 0bar έως 15bar.

3.7.5 IRMOF-8-OOH

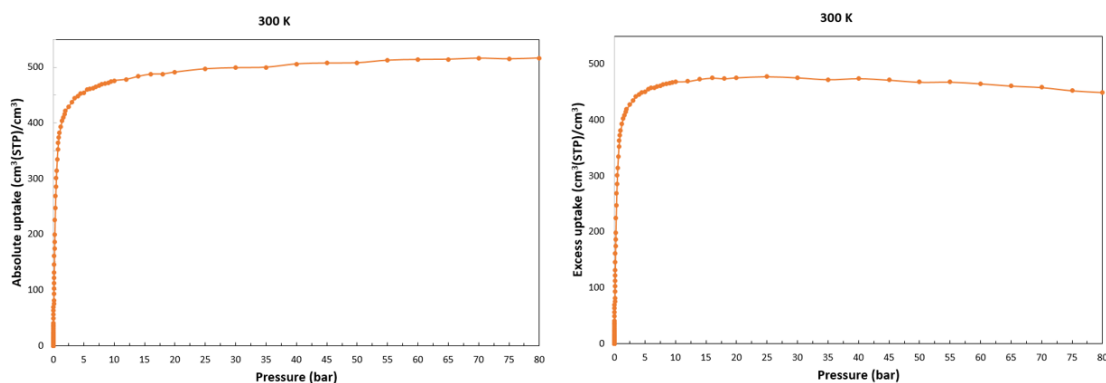


Εικόνα 64 Αριστερά η κρυσταλλική δομή για το υλικό IRMOF-8-OOH και δεξιά το διάγραμμα δυναμικού Morse και το αντίστοιχο fitting.

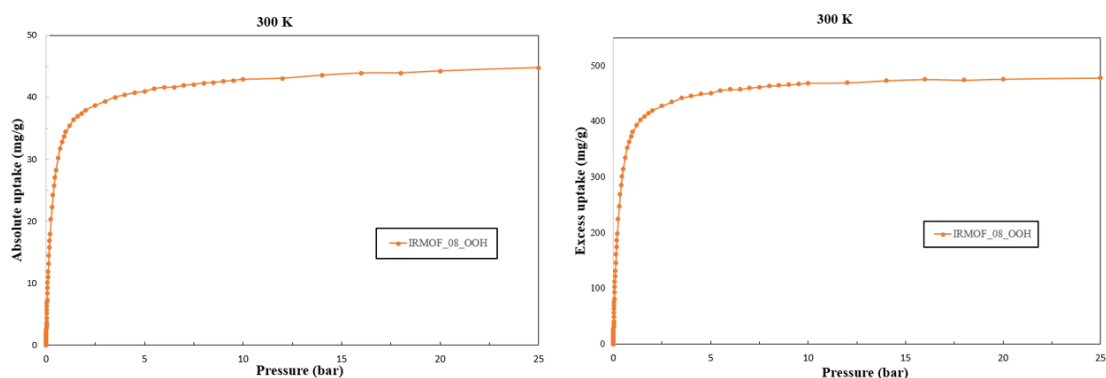
Στην *Εικόνα 64* φαίνεται η τρισδιάστατη δομή του υλικού IRMOF-8-OOH και το διάγραμμα Morse και η προσαρμογή η οποία υπολογίστηκε για το υλικό αυτό. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται η συνολική και η πλεονάζουσα ογκομετρική προσρόφηση του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Τα διαγράμματα της *Εικόνας 65* αναφέρονται σε πιέσεις 0bar έως 80bar και τα διαγράμματα της *Εικόνας 66* αναφέρονται σε πιέσεις 0 bar έως 25bar. Σε θερμοκρασία 300K και σε πίεση 80bar η ογκομετρική προσρόφηση είναι ίση $516.55 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ με ενώ η πλεονάζουσα $477.83 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.



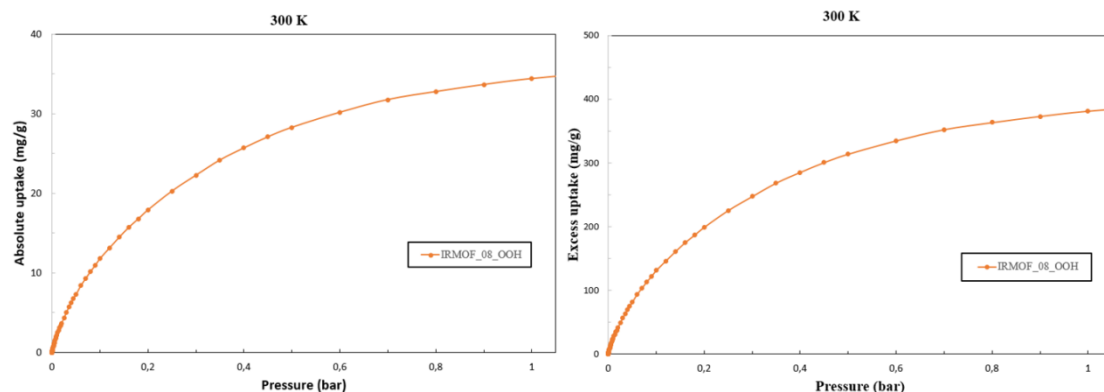
Εικόνα 65 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 80bar.



Εικόνα 66 Αριστερά η συνολική ογκομετρική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.

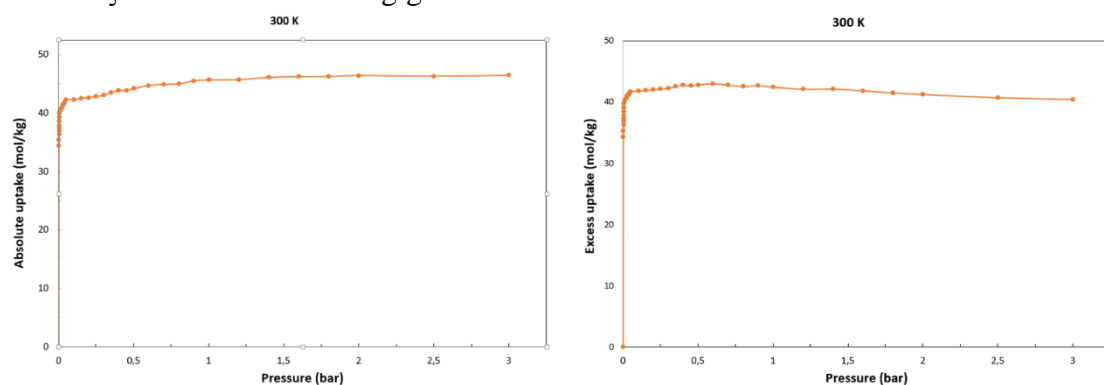


Εικόνα 67 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 25bar.



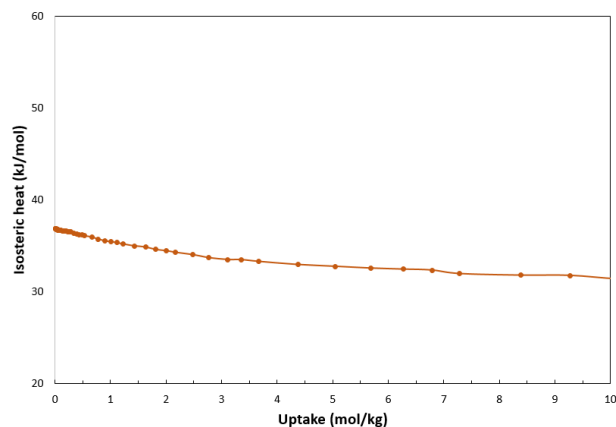
Εικόνα 68 Αριστερά η συνολική σταθμική προσρόφηση και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 1bar.

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα (Εικόνα 67, Εικόνα 68) της συνολικής και πλεονάζουσας σταθμικής προσρόφησης του υδρόθειου σε θερμοκρασία 300K. Η συνολική σταθμική προσρόφηση σε πίεση 80 bar είναι 1584.74 mg/g ενώ η πλεονάζουσα είναι 964.06 mg/g.



Εικόνα 69 Αριστερά η συνολική προσρόφηση mol/kg και δεξιά η πλεονάζουσα προσρόφηση του IRMOF-8-OOH σε υδρόθειο από 0bar έως 3bar.

Ακόμη, στην Εικόνα 69 παρουσιάζονται τα διαγράμματα συνολικής και πλεονάζουσας προσρόφησης (σε mol/kg) στους 300K. Σε θερμοκρασία 300K και 80bar η συνολική προσρόφηση είναι 46.49 mol/kg και η πλεονάζουσα 43.01 mol/kg.

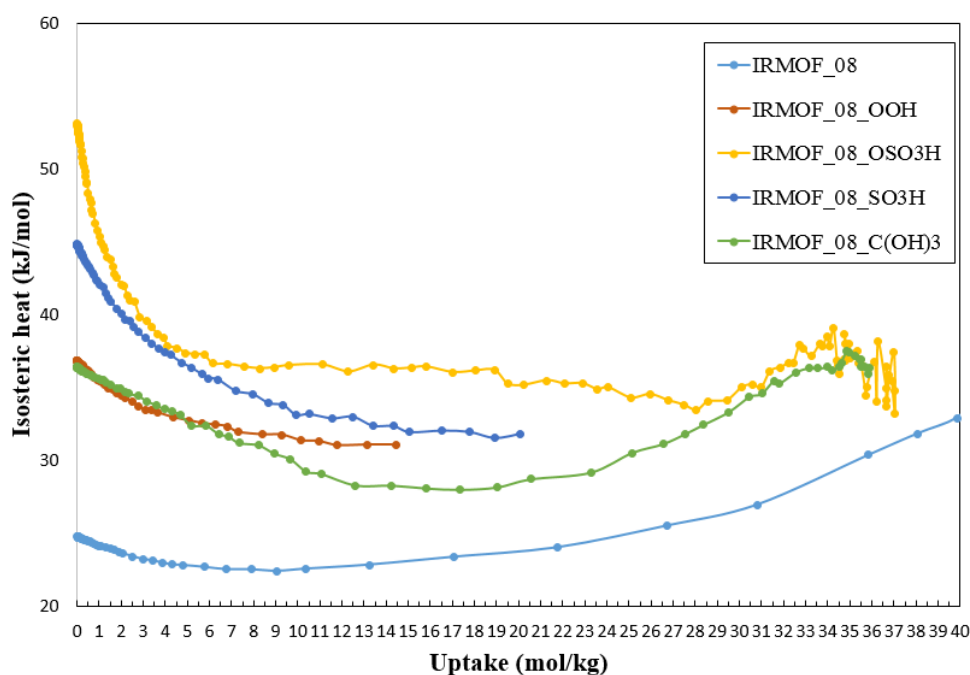


Εικόνα 70 Η ισοθερμική ενέργεια προσρόφησης του IRMOF-8- OOH με το υδρόθειο

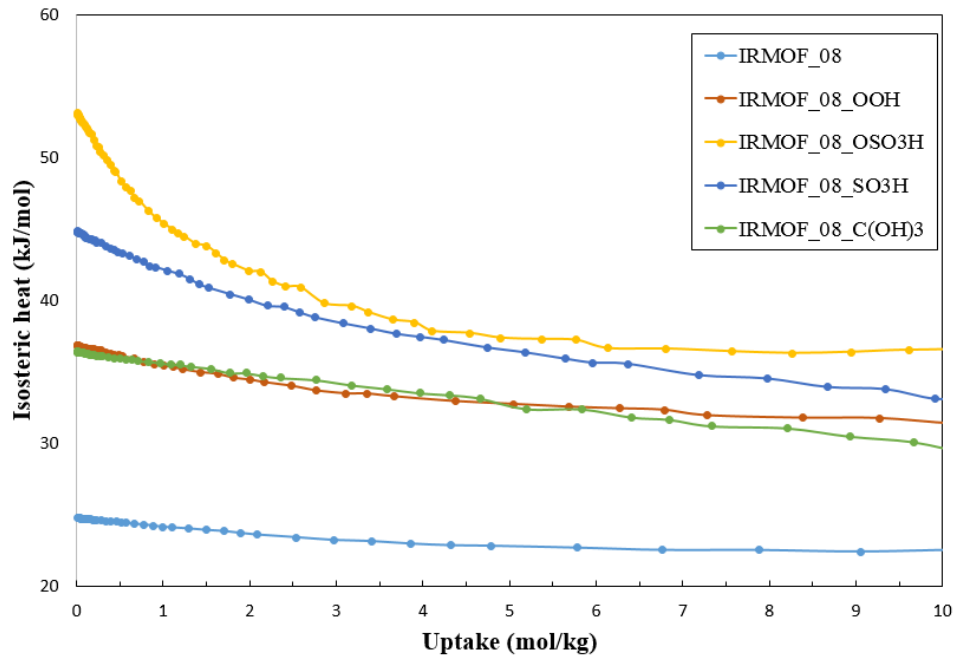
Τέλος, στην *Εικόνα 70* παρατίθεται η ισοστερική ενέργεια αλληλεπίδρασης του υλικού με το υδρόθειο, η οποία ισουται με 38.14 KJ/mol σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 0bar εως 15bar.

3.7.6 Συνοπτικά GCMC Αποτελέσματα

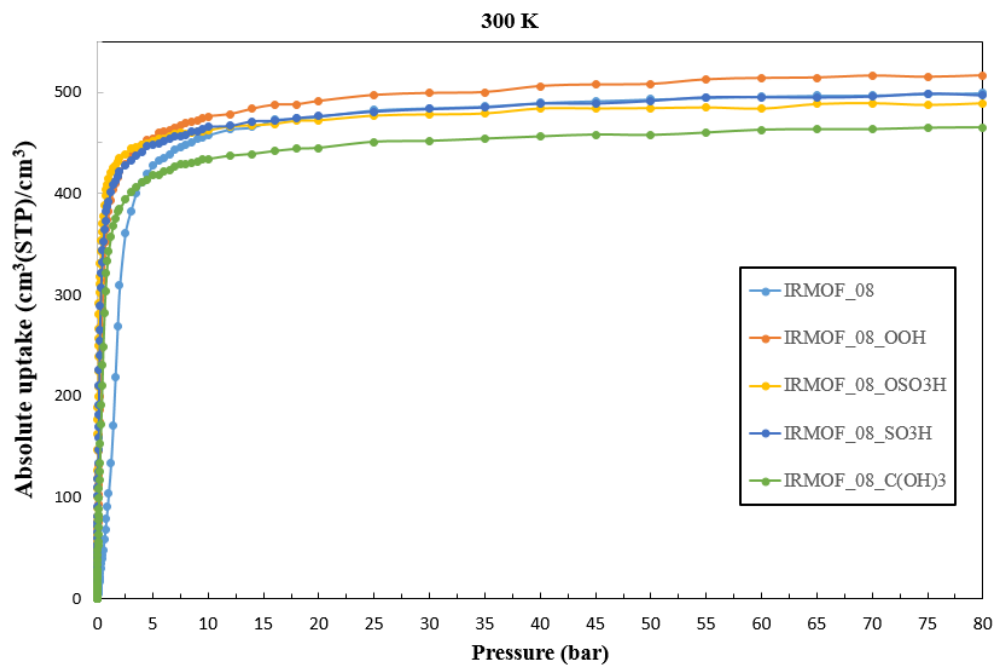
Στα παρακάτω διαγράμματα παρατίθενται τα συνολικά αποτελέσματα για το αρχικό υλικό IRMOF-8 και για τα τροποποιημένα υλικά IRMOF-8-OSO₃H, IRMOF-8-SO₃H, IRMOF-C(OH)₃, IRMOF-8-OOH. Συγκεκριμένα, στην *Εικόνα 71* φαίνεται το διάγραμμα της ισοστερικής προσρόφησης των πέντε αυτών υλικών σε υδρόθειο σε θερμοκρασία 300K και σε πιέσεις από 0bar εως 80bar και στην *Εικόνα 72* η μεγένθυση του παραπάνω διαγράμματος σε πιέσεις από 0bar εως 25bar. Τη μεγαλύτερη ισοστερική ενέργεια εμφανίζει το υλικό IRMOF-8-OSO₃H με τιμή ίση με 54.01 KJ/mol.



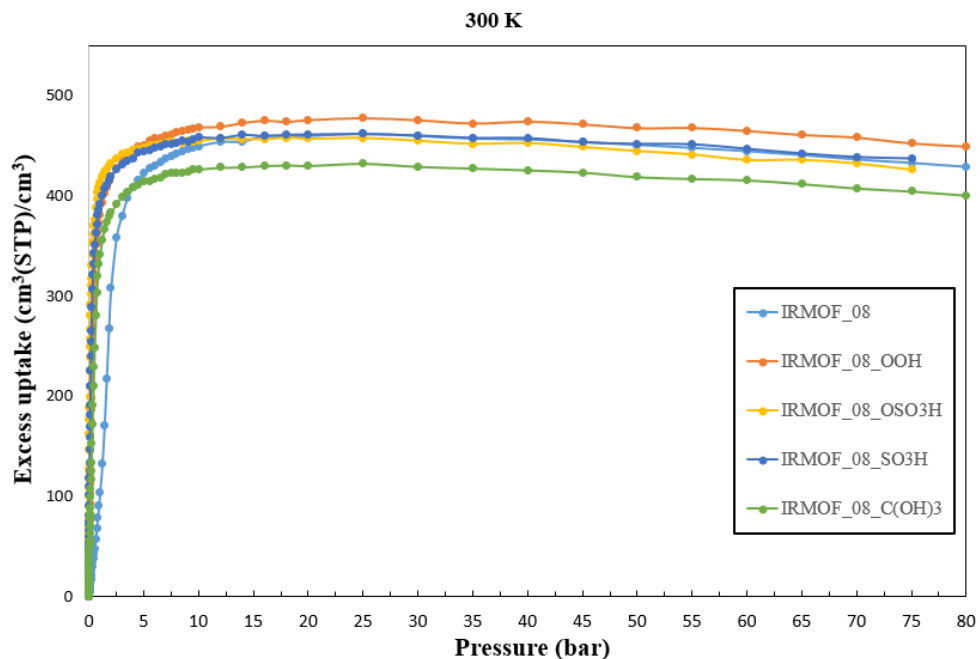
Εικόνα 71 Η ισοστερική ενέργεια προσρόφησης των υλικών IRMOF-8 με το υδρόθειο.



Εικόνα 72 Μεγένθυση του διαγράμματος ισοθερμικής ενέργειας προσρόφησης των υλικών IRMOF-8 με το υδρόθειο.

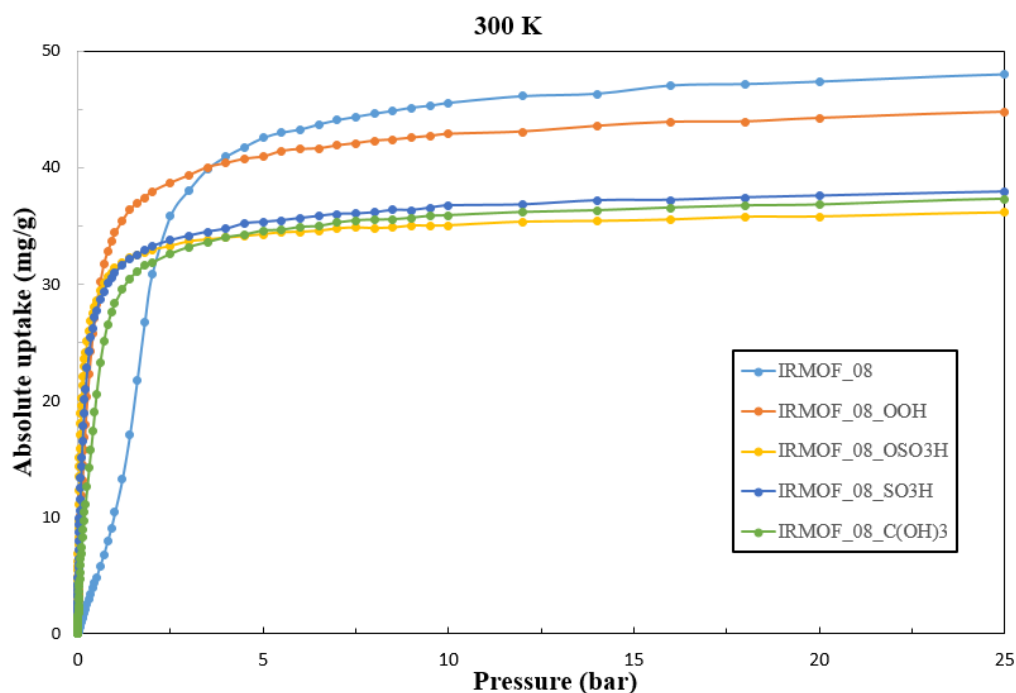


Εικόνα 73 Η συνολική ογκομετρική προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

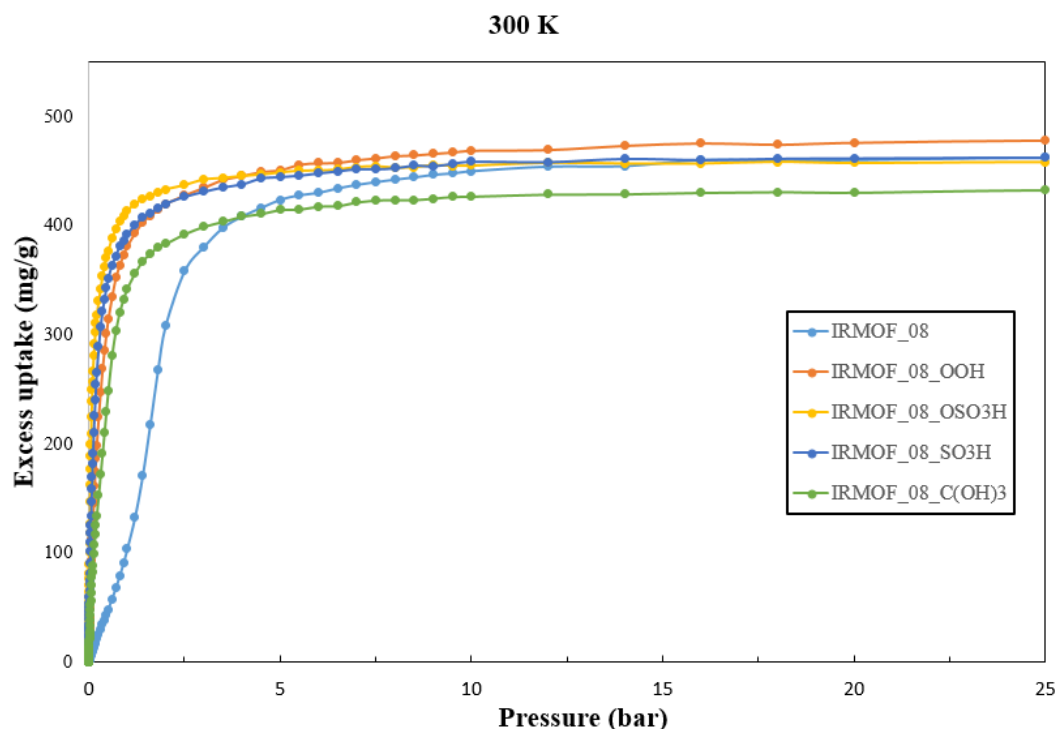


Εικόνα 74 Η ογκομετρική πλεονάζουσα προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

Ακόμη, στις παραπάνω εικόνες *Εικόνα 73*, *Εικόνα 74* φαίνονται τα διαγράμματα της συνολικής και πλεονάζουσας, αντίστοιχα, ογκομετρικής προσρόφησης των πέντε αυτών υλικών σε υδρόθειο σε θερμοκρασία 300K και σε πιέσεις από 0bar έως 80bar. Το τροποποιημένο υλικό IRMOF-8-OOH εμφανίζει τη μεγαλύτερη ογκομετρική προσρόφηση με τιμή $516.55 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ και πλεονάζουσα προσρόφηση με τιμή $477.83 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα τροποποιημένα υλικά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές προσρόφησης.



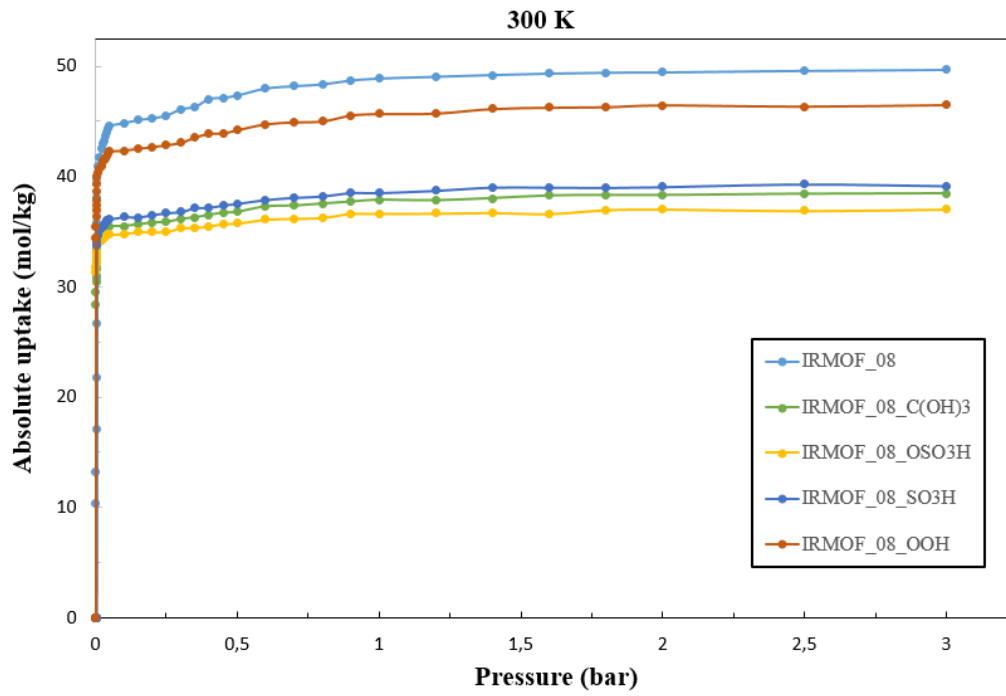
Εικόνα 75 Η συνολική σταθμική προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.



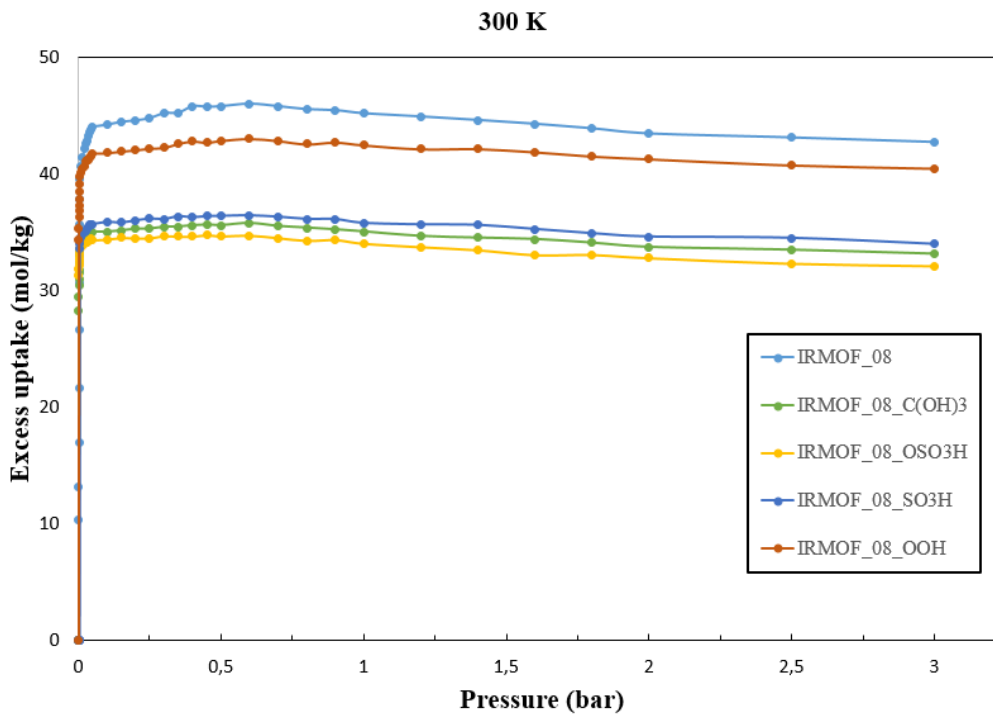
Εικόνα 76 Η σταθμική πλεονάζουσα προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

Επιπρόσθετα, στις παραπάνω εικόνες (*Εικόνα 75*, *Εικόνα 76*) φαίνονται τα διαγράμματα της συνολικής και πλεονάζουσας, αντίστοιχα, σταθμικής προσρόφησης των υλικών σε υδρόθειο σε θερμοκρασία 300K και σε πιέσεις από 0bar έως 3bar. Το τροποποιημένο υλικό IRMOF-8-OOH εμφανίζει τη μεγαλύτερη σταθμική προσρόφηση με τιμή 1584.74 mg/g και πλεονάζουσα προσρόφηση με τιμή 964.06 mg/g. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα τροποποιημένα υλικά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές προσρόφησης.

Τέλος, στις παρακάτω εικόνες (*Εικόνα 77*, *Εικόνα 78*) φαίνονται τα διαγράμματα της συνολικής και πλεονάζουσας αντίστοιχα mol/kg προσρόφησης των υλικών σε υδρόθειο σε θερμοκρασία 300K και σε πιέσεις από 0bar έως 3bar. Το τροποποιημένο υλικό IRMOF-8-OOH εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση mol/kg με τιμή 46.49 mol/kg και πλεονάζουσα προσρόφηση με τιμή 43.01 mol/kg. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα τροποποιημένα υλικά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές προσρόφησης.



Εικόνα 77 Η συνολική mol/kg προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.



Εικόνα 78 Η πλεονάζουσα mol/kg προσρόφηση των υλικών IRMOF-8 σε υδρόθειο στους 300K.

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση σαράντα τεσσάρων υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων και του μη υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου με το μόριο του υδρόθειου με δύο διαφορετικές μεθόδους, την MP2/def2-TZVPP +BSSE και την RI-PBE-D3/def2-TZVPP +BSSE με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης γεωμετρίας του συστήματος και της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Τα πέντε συστήματα με τη μεγαλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογισμένα με τη μέθοδο MP2/def2-TZVPP +BSSE είναι τα α) C₆H₅-OLi-H₂S, β) C₆H₅-OSO₃H-H₂S, γ) C₆H₅-SO₃H-H₂S, δ) C₆H₅-C(OH)₃-H₂S, ε) C₆H₅-OOH-H₂S με ενέργειες αλληλεπίδρασης -10.1kcal/mol, -7.1kcal/mol, -6.4 kcal/mol, -6.2kcal/mol, -5.4kcal/mol αντίστοιχα. Ενώ με τη μέθοδο RI-PBE-D3/def2-TZVPP +BSSE τα πέντε συστήματα με τη μεγαλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι τα α) C₆H₅-OLi-H₂S, β) C₆H₅-OSO₃H-H₂S, γ) C₆H₅-SO₃H-H₂S, δ) C₆H₅-C(OH)₃-H₂S, ε) C₆H₅-OOH-H₂S με ενέργειες αλληλεπίδρασης -11.2kcal/mol, -9.2kcal/mol, -8.4 kcal/mol, -7.1kcal/mol, -7.1kcal/mol αντίστοιχα.

Με αναφορά την βιβλιογραφία αλλά και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η υπολογιστική μέθοδος MP2 έρχεται σε μεγαλύτερη συμφωνία με τη μέθοδο CCSD(T) και επιτυγχάνει την χρυσή τομή μεταξύ υπολογιστικού χρόνου και ακρίβειας σε σχέση με την DFT μέθοδο.

Επιπρόσθετα, κατασκευάστηκαν οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού για τους σαρανταπέντε οργανικούς υποκαταστάτες με στόχο την εύρεση των κατάλληλων θέσεων που πρέπει να τοποθετηθεί το μόριο του υδρόθειου για να επιτευχθεί η μέγιστη αλληλεπίδραση. Ακόμη, κατασκευάστηκαν οι χάρτες ανακατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα συστήματα των υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων με υδρόθειο στη βέλτιστη γεωμετρία του με στόχο την καλύτερη κατανόηση και ανάλυση της αλληλεπίδρασης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν GCMC προσομοιώσεις για τους τέσσερις υποκατεστημένους βενζολικών δακτυλίων με τη μεγαλύτερη ενέργεια αλληλεπίδρασης τοποθετημένους στο υλικό IRMOF-8 για τη πλήρη μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας σε υδρόθειο. Από τις προσομοιώσεις αυτές εξήχθησαν διαγράμματα για τη συνολική ογκομετρική και σταθμική προσρόφηση, την λειτουργική ογκομετρική χωρητικότητα σε θερμοκρασία 300K και εύρος πιέσεων 5-80bar. Επίσης, από τις προσομοιώσεις αυτές προέκυψαν τα διαγράμματα mol/gr και ισοστερικής ενέργειας προσρόφησης και για τα τέσσερα τροποποιημένα υλικά. Το υλικό C₆H₅-OSO₃H εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή της λειτουργικής χωρητικότητας, ενώ όλα τα τροποποιημένα υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές λειτουργικής χωρητικότητας σε σχέση με το μη υποκατεστημένο υλικό IRMOF-8

Βιβλιογραφία

1. Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος , Τεχνολογία Πετρελαίου και φυσικού Αερίου.
2. Natural Gas Explained, Independent Statistics & Analysis.
3. Natural Gas, Wikipedia.
4. Natural Gas Composition, Oil and Gas Blog, Croft Systems.
5. Hydrogen Sulfide, National Center for Biotechnology Information, Open Chemistry Database
6. Ali Demir Sezer and Erdal Cevher. (n.d.). World's largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher The Visible Light Activity of the TiO₂ and TiO₂ : V⁴⁺ Photocatalyst.
7. Ramdin, M., Balaji, S. P., Vicent-Luna, J. M. J. M., Jose, J., Loos, T. W. De, Vlugt, T. J. H., ... de Loos, T. W. (2014). Solubility of the Precombustion Gases CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂, and H₂S in the Ionic Liquid [bmim][Tf₂N] from Monte Carlo Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), 23599–23604. <http://doi.org/10.1021/jp5080434>
8. Phoebe K.Allan, Paul S. Wheatley, David Aldous, M.Infas Mohideen, Sebastian Vaesen and Russell E. Morris, Metal-organic frameworks for the storage and delivery of biologically active hydrogen sulfide, *Dalton Transactions*, 2012, DOI: 10.1039/c2dt12069k
9. Yaghi, O. M. & Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401–10402 (1995).
10. Yaghi, O. M., Richardson, D. A., Li, G., Davis, C. E. & Groy, T. L. PREPARED FROM CLUSTERS AND METAL-ORGANIC BUILDING BLOCKS. **371**, 15–19
11. Zhou, H.-C. “Joe,” & Kitagawa, S. (2014). Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5415–5418. <http://doi.org/10.1039/C4CS90059F>
12. Zhu, Q.-L., & Xu, Q. (2014). Metal-organic framework composites. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5648–5512. <http://doi.org/10.1039/c3cs60472a>
13. Yaghi, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **423**, 705–714 (2003).
14. Song, L. *et al.* Mesoporous metal–organic frameworks: design and applications. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7508 (2012).
15. Eddaoudi, M., Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. & Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs - SUPPLEMENT.pdf. **469**, (2012).
16. Limousin, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* **22**, 249–275 (2007).
17. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
18. Υπολογιστική Χημεία, Μιχάλης Π. Σιγάλας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, 2014
19. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry. Angewandte Chemie International Edition* (2007). doi:10.1007/s00214-013-1372-6

20. Odoh, S. O., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. & Gagliardi, L. Quantum-Chemical Characterization of the Properties and Reactivities of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **115**, 6051–6111 (2015)
21. Nesbet, R. K. Ground State Electronic Wave Function of Methane. *J. Chem. Phys.* **32**, 1114–1122 (1960).
22. Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).
23. Διατριβή, Ι. Α., Προσροφησης, Μ., Σε, Υ. Ρ. & Υλικά, Ν. Ο. Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας Τομέας Φυσικοχημείας Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή. (2009).
24. Møller, C. & Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).
25. Hernández-Laguna, A., Maruan, J., McWeeny, R. & Wilson, S. *Quantum Systems in Chemistry and Physics. PhD Proposal 1*, (1998).
26. Thanthiriwatte, K. S. Coupled-Cluster Theory. *Lect. Ser. Electron. Struct. Theory, Summer 2010* 1–41 (2010).
27. Kieninger, M., Suhai, S. & Mayer, I. The chemical Hamiltonian approach in density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **230**, 485–490 (1994).
28. Mayer, I. The chemical Hamiltonian approach for treating the BSSE problem of intermolecular interactions. *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 41–63 (1998).
29. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry. Angewandte Chemie International Edition* (2007). doi:10.1007/s00214-013-1372-6
30. Rutkowska-Zbik, D., Grybos, R. & Tokarz-Sobieraj, R. DFT investigation of molybdenum (oxo)carbide formation from MoO₃. *Struct. Chem.* **23**, 1417–1424 (2012).
31. 64. Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O. & Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119–124 (1997).
32. 65. ΦΡΥΣΑΛΗ ΜΑΡΙΑ Υπεύθυνος Καθηγήτης : ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015. (2015).
33. 66. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).
34. 67. Steffen, C. *et al.* TmoleX--A Graphical User Interface for TURBOMOLE. *J. Comput. Chem.* **31**, 2967–2970 (2010).
35. 68. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
36. Smith, D. G. A., Burns, L. A., Patkowski, K. & Sherrill, C. D. Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2197–2203 (2016).
37. Tylianakis, E. & Froudakis, G. E. Grand Canonical Monte Carlo method for gas adsorption and separation. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6**, 335–348 (2009).
38. Widom, B. Some Topics in the Theory of Fluids. *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963).
39. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. & Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087–1092 (1953).
40. Jones, J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **106**, 463–477 (1924).

41. Mayo, S. L., Olafson, B. D., Iii, W. a G., Eb, E. & El, E. a E. T. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **101**, 8897–8909 (1990).
42. Rappé, A. K. K., Casewit, C. J. J., Colwell, K. S. S., Goddard III, W. A. & Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024–10035 (1992).
43. B. C. & Siepmann*, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 3. Explicit-Hydrogen Description of Normal Alkanes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5370–5379 (1999).
44. Ran, J. & Wong, M. W. Saturated hydrocarbon-benzene complexes: Theoretical study of cooperative CH/ π interactions. *J. Phys. Chem. A* **110**, 9702–9709 (2006).
45. Remya, K. & Suresh, C. H. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small non-covalent dimers? A benchmark study using gaussian09. *J. Comput. Chem.* **34**, 1341–1353 (2013).
46. Tsuzuki, S. CH/ π interactions. *Annu. Reports Sect. 'C' (Physical Chem.* **108**, 69 (2012).
47. Smith, D. G. a & Patkowski, K. Supporting Information for ‘Interactions between methane and polycyclic aromatic hydrocarbons : a high accuracy benchmark study’. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, (2013).
48. Qiu, N. X., Xue, Y., Guo, Y., Sun, W. J. & Chu, W. Adsorption of methane on carbon models of coal surface studied by the density functional theory including dispersion correction (DFT-D3). *Comput. Theor. Chem.* **992**, 37–47 (2012).
49. Cosmologic. T URBOMOLE Tutorial. (2012).
50. Bergman, D. L., Laaksonen, L. & Laaksonen, A. Visualization of solvation structures in liquid mixtures. *J. Mol. Graph. Model.* **15**, 301–306 (1997).
51. Himsl, D., Wallacher, D. & Hartmann, M. Improving the hydrogen-adsorption properties of a hydroxyModified MIL-53(A1) structural analogue by lithium doping. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 4639–4642 (2009).