

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**“Μελέτη Προσρόφησης, Διάχυσης και Διαχωρισμού Μορίων με
Μεθόδους Μοριακής Δυναμικής”**

ΤΑΜΙΩΛΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ του ΑΝΤΩΝΙΟΥ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ Ε. ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

LABORATORY OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY



Doctoral Thesis

**“Study of Adsorption, Diffusion and Separation of Gases by
Applying Molecular Dynamics Methods”**

TAMIOLAKIS A. GEORGIOS

Thesis Supervisor: FROUDAKIS E. GEORGIOS

HERAKLION 2017

Εξεταστική Επιτροπή

Φρουδάκης Γεώργιος

***Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
(επιβλέπων, μέλος τριμελούς επιτροπής)***

Τρικαλίτης Παντελεήμων

***Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
(μέλος τριμελούς επιτροπής)***

Φαράντος Σταύρος

***Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
(μέλος τριμελούς επιτροπής)***

Μπικιάρης Δημήτριος

Καθηγητής τμήματος Χημείας Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου

Στεριώτης Θεόδωρος

Α' Ερευνητής Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Στούμπος Αθανάσιος

Α' Ερευνητής Ι.Ν.Ν. ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Χαραλαμποπούλου Γεωργία

Α' Ερευνήτρια Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χημείας κ. Γεωργίου Φρουδάκη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεώργιο Φρουδάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, σε όλα τα επίπεδα, σε όλη τη διάρκεια της πορείας μου ως διδακτορικός φοιτητής. Επίσης ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις-βελτιώσεις πάνω στη διδακτορική μου διατριβή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στα νυν μέλη-συνεργάτες του εργαστηρίου της Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας: στο μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Μανώλη Κλώντζα, στην υποψήφια διδάκτορα κ. Μαριάννα Κοτζαμπασάκη, στα μέλη Ε.ΔΙ.Π. του Τμήματος Επιστήμης και Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Μανώλη Τυλλιανάκη και κ. Σταμάτη Σταματιάδη, καθώς στα πρώην μέλη του εργαστηρίου: κ. Μαρία Τσάναϊ, κ. Παρασκευή Σιγινού, κ. Νικόλαο Βασιλάκη, στο μεταδιδάκτορα κ. Ταξιάρχη Στεργιαννάκο, στη μεταδιδάκτορα κ. Μαρία Φρυσάλη, στο συνεργαζόμενο ερευνητή του Ινστιτούτου Charles Gerhardt της Γαλλίας κ. Ιωάννη Σκαρμούτσο και στο συνεργαζόμενο καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Οπτάβα κ. Γεώργιο Ψοφογιαννάκη για το πολύ καλό κλίμα και την εξαιρετική συνεργασία.

Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση και βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ηράκλειο, Ιούλιος 2017



Γεώργιος Ταμιωλάκης

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALES



Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικά Στοιχεία

Επώνυμο: Ταμιωλάκης
Όνομα: Γεώργιος
Όνομα πατρός: Αντώνιος
Ημερομηνία γέννησης: 8 Απριλίου 1977
Τόπος γέννησης: Αμαρούσιο Αττικής
Διεύθυνση κατοικίας: Ζώρζη 20 , Ηράκλειο Κρήτης
Τηλέφωνο (κατοικία): +302810322880
Τηλέφωνο (γραφείο): +302810545056
Ηλεκτρ. Ταχυδρομείο: tam@chemistry.uoc.gr

Σπουδές

- 1996 - 2000
Πτυχίο Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Βαθμός πτυχίου 7,24
- 2000- 2004
Πτυχίο μεταπτυχιακής ειδίκευσης (master) στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης
Θέμα Διατριβής: “Έγγραφή φραγμάτων περίθλασης Bragg σε ειδικές οπτικές ίνες”
- 2009-2017
Διδακτορική διατριβή στον Τομέα Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ξένες Γλώσσες

- Αγγλικά: Πτυχίο 'First Certificate' (Cambridge University), 1992
- Γερμανικά: Πτυχίο 'Grundstufe' (Goethe Institute), 1992

Ερευνητική Δραστηριότητα

- 2000-2003
Μεταπτυχιακός υπότροφος στο Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)
- 2009- 2017
Διδακτορική διατριβή στον Τομέα Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Υποτροφίες

- 2000-2003
Μεταπτυχιακός υπότροφος, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Laser, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)
- 2012-2016
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα "Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση" του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ

Συμμετοχή σε Συνέδρια, Θερινά Σχολεία και Σεμινάρια

- Cyprus Advanced HPC Workshop , 6-8 Φεβρουαρίου 2012, Λευκωσία
- Course 187 – Διεθνές Σχολείο Φυσικής "Enrico Fermi", 8-13 Ιουλίου 2013, Βαρέννα/Ιταλία
- Θερινό Σχολείο Hermes2014, 25-28 Ιουλίου 2014, Λονδίνο

- Διεθνές Συμπόσιο Προηγμένων Νανοπορωδών Υλικών, 3-4 Σεπτεμβρίου 2014, Ηράκλειο Κρήτης
- 30^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 3-4 Σεπτεμβρίου 2014, Ηράκλειο Κρήτης

Δημοσιεύσεις

1. M. Konstantaki, G. Tamiolakis, A. Argyris, A. Othonos, A. Ikiades, “Effects of Ge concentration, boron co-doping and hydrogenation on fiber Bragg grating characteristics”, *Microwave and Optical Technology Letters*, **2005**
2. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Carbon-Based Nanoporous Networks as Media for the Separation of CH₄/CO₂ Mixtures: A Molecular Dynamics Approach”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**
3. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Separation of CO₂-N₂ mixtures in 3D carbon-based porous nanotube networks: a molecular dynamics investigation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**
4. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Highly selective separation and adsorption-induced phase transition of SF₆-N₂ fluid mixtures in three-dimensional carbon nanotube networks”, *Journal of Supercritical Fluids*, **2016**

Curriculum Vitae

Personal Information

Surname: Tamiolakis
Given Name: Georgios
Father's Name: Antonios
Day of Birth: April 18rd 1977
Place of Birth: Athens
Home Address: Zorzi 20, Heraklion Crete
Tel (home): +302810322880
Tel (office): +302810545056
e-mail: tam@chemistry.uoc.gr

Education

- 1996 - 2000
B.Sc. in Physics, Department of Physics, University of Crete, Grade 7.24
- 2000- 2004
M. Sc. in Physics, Department of Physics, University of Crete
Thesis Title: "Bragg Gratings formation in special optical fibres"
- 2009-2017
PhD in Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete

Foreign Languages

- English: Degree “First Certificate” (Cambridge University), 1992
- German: Degree “Grundstufe” (Goethe Institute), 1992

Research Activity

- 2000-2003
Laboratory of the Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation of Research and Technology-Hellas (FORTH)
- 2009- 2017
PhD in Theoretical and Computational Chemistry, Chemistry Department, University of Crete

Scholarships

- 2000-2003
Graduate Scholarship, Foundation of Research and Technology-Hellas (FORTH)
- 2012-2016
Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: THALES

Participation in Conferences, Workshops & Summer Schools

- Cyprus Advanced HPC Workshop , 6-8 February 2012, Nicosia Cyprus
- Course 187 - International School of Physics “Enrico Fermi”, 8-13 July 2013, Varenna Italy
- Hermes2014 Summer School, 25-28 July 2014, London

- International symposium of advanced nanoporous materials, 3-4 September 2014
Heraklion Crete
- 30th Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, 21-24
September 2014, Heraklion Crete

Publications

1. M. Konstantaki, G. Tamiolakis, A. Argyris, A. Othonos, A. Ikiades, “Effects of Ge concentration, boron co-doping and hydrogenation on fiber Bragg grating characteristics”, *Microwave and Optical Technology Letters*, **2005**
2. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Carbon-Based Nanoporous Networks as Media for the Separation of CH₄/CO₂ Mixtures: A Molecular Dynamics Approach”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**
3. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Separation of CO₂-N₂ mixtures in 3D carbon-based porous nanotube networks: a molecular dynamics investigation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**
4. I. Skarmoutsos, G. Tamiolakis, G.E. Froudakis, “Highly selective separation and adsorption-induced phase transition of SF₆-N₂ fluid mixtures in three-dimensional carbon nanotube networks”, *Journal of Supercritical Fluids*, **2016**

Περίληψη

Η προσρόφηση και ο διαχωρισμός αερίων είναι δύο πολύ σημαντικές διαδικασίες τόσο σε βιομηχανικές όσο και περιβαντολλογικές εφαρμογές. Ειδικά για τις τελευταίες, εξαιτίας της αλόγιστης ρύπανσης της ατμόσφαιρας με τρομακτικές επιπτώσεις στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς και της ζωής στον αστικό κύκλο, λύσεις που μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση των επικίνδυνων αερίων στο περιβάλλον είναι αναγκαίες και επιτακτικές όσο ποτέ άλλοτε. Στις παραπάνω εφαρμογές τα πορώδη υλικά διαδραματίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο καθώς καλύπτουν ένα μεγάλο μέρος διαδικασιών όπως αποθήκευση, ρόφηση και διαχωρισμό αερίων. Η σύνθεση αποδοτικότερων και οικονομικά συμφερότερων πορωδών υλικών προς αποθήκευση, φιλτράρισμα και καθαρισμό αερίων, τα οποία είτε παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα της βιομηχανίας είτε ως ρυπαντές από κινητήρες, είναι μια σημαντική τεχνολογική και επιστημονική πρόκληση. Προς αυτή την κατεύθυνση πραγματοποιείται τις τελευταίες δεκαετίες έρευνα με αέρια και μίγματα αερίων αποτελούμενα από H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , O_2 , N_2 , H_2S , NO_x , SO_x κ.ά. Όσον αφορά την εξεύρεση νέων πορωδών υλικών, η φύση αποτέλεσε οδηγό δίνοντας δομές όπως οι φυσικοί ζεόλιθοι. Πρόκειται για πορώδη υλικά με εκτεταμένο δίκτυο πόρων χαμηλού βάρους με διάταξη και διάμετρο που ποικίλλει. Αυτό τους δίνει τη δυνατότητα εκλεκτικής αποθήκευσης και διαχωρισμού μικρών μορίων. Στη φιλοσοφία των ζεόλιθων σχεδιάστηκαν και παρήχθησαν τεχνητοί ζεόλιθοι για ποικίλες διεργασίες όπως καθαρισμός νερού και καταλύτες. Όμως, νέα υλικά με μεγαλύτερες ικανότητες αποθήκευσης και εκλεκτικού διαχωρισμού με ιδιότητες όπως χαμηλό βάρος είναι δυνατόν να παραχθούν. Η σκέψη του θεωρητικού μελετητή-σχεδιαστή θα κινηθεί προς σταθερές μικροπορώδης δομές, με εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ευελιξία στην επιλογή διαστάσεων και διατάξεων τους στο χώρο. Τέτοιες δομές άρχισαν να σχεδιάζονται, να συντίθενται και να μελετούνται τις τελευταίες δεκαετίες και χαρακτηρίζονται ως νανοπορώδη υλικά βασισμένα στον άνθρακα και εντάσσονται στη κατηγορία των νανοϋλικών. Δομές όπως υποστηλωμένα γραφένια, διασταυρωμένοι νανοσωλήνες, γραφένια και νανοσωλήνες με πολυμερικές αλυσίδες, οργανικά σκελετικά πλέγματα (COFs) και υβριδικά οργανικό-ανόργανα σκελετικά πλέγματα (MOFs) είναι μερικές από τις δομές που βρίσκονται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια με πολλά υποσχόμενες ιδιότητες αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων. Σε αυτήν τη διατριβή θα μελετηθεί η προσρόφηση ισομοριακών μιγμάτων CH_4/CO_2 (σημαντικών συστατικών του φυσικού αερίου) και N_2/CO_2 (κύριων συστατικών της καύσης των ορυκτών καυσίμων) σε έξι διαφορετικές νανοδομές:

- i. Δίκτυο διασταυρωμένων νανοσωλήνων (Porous Network Nanotubes – PNN).
 - ii. Το μικρότερο σε διαστάσεις μέλος της οικογένειας των IRMOFs (υποκατηγορία των MOFs), το IRMOF-1.
 - iii. Το δεύτερο μικρότερο σε διαστάσεις μέλος της οικογένειας των IRMOFs, το IRMOF-8, στο οποίο επιπλέον η οργανική του γέφυρα έχει τροποποιηθεί κατάλληλα με τρεις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες με στόχο τη βελτίωση των προσροφητικών του χαρακτηριστικών.
- Όλες οι προσομοιώσεις λαμβάνουν χώρα με τη χρήση μεθόδων μοριακής δυναμικής και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

α) Προσομοιώσεις με στόχο την επίτευξη καταστάσεων ισορροπίας όπου γίνεται η τροφοδότηση των νανοδομών από δεξαμενές που περιέχουν τα μίγματα των μορίων.

β) Προσομοιώσεις σε καταστάσεις μη ισορροπίας όπου οι νανοδομών τροφοδοτούνται πάλι από δεξαμενές που περιέχουν τα μίγματα των μορίων με στόχο τη διέλευσή τους μέσα από αυτές.

Οι υπολογισμοί περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της εκλεκτικότητας προσρόφησης και διέλευσης των νανοδομών για τα μόρια CH_4 , CO_2 και N_2 καθώς και χρήσιμες, για την κίνηση των παραπάνω μορίων εντός των νανοδομών, δυναμικές ιδιότητες με την ανάλυση των τροχιών κίνησης που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών δείχνουν πως η συμπεριφορά των μορίων είναι συνάρτηση της ισχύς της αλληλεπίδρασης που αναπτύσσουν με τα άτομα των νανοδομών, καθώς επίσης των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών.

Λέξεις κλειδιά: προσρόφηση, διέλευση, διαχωρισμός, εκλεκτικότητα, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, άζωτο, νανοδομές, νανοσωλήνες, μεταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά, μοριακή δυναμική

Abstract

Adsorption and separation of gases are two very important procedures, not only in the industrial but also in the environmental applications. Especially for the second ones, due to the imprudent pollution of the atmosphere, which causes terrible consequences on the greenhouse effect and on the urban life, it is necessary – more than never before – to find solutions in order to reduce at a great extent the dangerous gases released in the environment. In the applications above mentioned, porous materials play an important role as they cover a big part of procedures such as storage, adsorption and separation of gases. The production of more efficient and beneficial – in a financial way – porous materials, used for storage, filtration and cleanup of gases, which are produced either as intermediate industrial products or as engine pollutants, constitute an important technological and scientific challenge. Following this direction, there is a research taking place during the last decades with gases and mixtures of gases consisted of H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , O_2 , N_2 , H_2S , NO_x , SO_x etc. As far as the discovery of new porous materials is concerned, nature has been the guideline, providing structures such as the natural zeolites. These are porous materials having an extensive network of pores of low weight with arrangement and diameter that varies. This gives them the opportunity to selectively store and separate small molecules. According to the philosophy of the zeolites, artificial zeolites have been designed and produced for various operations, such as the water purification and catalysis. However, new materials are possible to be produced, which are more capable to store and selectively separate, having properties such as low weight. The theoretical researcher-designer will be oriented towards stable microporous structures, having an extended network of pores and flexibility when choosing their dimensions and arrangements in space. Such structures began to be designed, composed and studied during the last decades and have been characterized as carbon-based nanoporous materials, belonging to the category of nanomaterials. Structures such as pillard grapheme, crossed nanotubes, graphenes and nanotubes with polymeric chains, covalent organic frameworks (COFs) and hybrid metal–organic frameworks (MOFs) are some of which are in the centre of scientific interest during the last years with encouraging properties of storage and separation of gases. In this dissertation, the adsorption of equimolar mixtures of CH_4/CO_2 (important parts of natural gas) and N_2/CO_2 (main parts of the combustion of fossil fuels) will be studied using six different nanostructures:

- i. Porous Network Nanotubes (PNN).
- ii. The smaller member of the IRMOFs family (subcategory of MOFs), the IRMOF-1.

- iii. The second smaller member of the IRMOFs family, the IRMOF-8, whose organic bridge has additionally been modified appropriately with three different functional groups, aiming to improve its absorptive features.

All the simulations are carried out using molecular dynamics methods and they are separated into two major categories:

- a) Simulations which aim to achieve conditions in equilibrium, where the nanostructures are supplied by tanks which contain mixtures of the molecules.
- b) Simulations in non equilibrium conditions, where the nanostructures are also supplied by tanks which contain mixtures of the molecules, aiming to pass through them.

The calculations include the calculation of the adsorption and permeation selectivity of the nanostructures for the molecules CH₄, CO₂ and N₂, as well as useful dynamic properties for the movement of the above mentioned molecules in the nanostructures, analyzing the orbits which result from the simulations. The results from the calculations show that the behavior of the molecules is a function of the power of their interaction with the atoms of the nanostructures, as well as of their geometrical characteristics.

Keywords: adsorption, permeation, separation, selectivity, carbon dioxide, methane, nitrogen, nanostructures, nanotubes, metal-organic frameworks, molecular dynamics

Περιεχομένα

Βιογραφικό Σημείωμα	i
Curriculum Vitae.....	iv
Research Activity.....	v
Περίληψη	vii
Abstract	ix
Περιεχομένα	xi
Ευρετήριο Εικόνων.....	xiii
Ευρετήριο Πινάκων.....	xvii
Κεφάλαιο 1: “Εισαγωγή”	1
Περίληψη 1ου Κεφαλαίου	1
Ενέργεια, Ορυκτά Καύσιμα & CO ₂	2
Το φυσικό αέριο	2
Πορώδη Υλικά	5
Προσρόφηση μορίων σε πορώδη υλικά.....	7
Υπερκρίσιμα Ρευστά	7
Αντικείμενο Μελέτης – Στόχοι Διατριβής	9
Κεφάλαιο2: “Μοριακή Δυναμική - Θεωρία”	11
Περίληψη 2ου Κεφαλαίου	11
Το αρχείο συντεταγμένων.....	12
Η δομή του αρχείου συντεταγμένων	13
Η διαχείριση των συντεταγμένων	13
Εσωτερικές συντεταγμένες.....	14
Οι συναρτήσεις της ενέργειας	15
Η προσέγγιση Born-Oppenheimer	15
Εξαγωγή της ενεργούς ενεργειακής επιφάνειας.....	18
Τυπικές εμπειρικές συναρτήσεις	19
Δεσμικοί όροι (bonding terms).....	20
Μη δεσμικοί όροι (non bonding terms)	24
Η παραμετροποίηση των πεδίων δυνάμεων	28
Μέθοδοι αποκοπής για τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.....	37
Άθροισμα κατά Ewald	37
Εισαγωγή περιβάλλοντος.....	38

Ανάλυση τροχιών	40
Έλεγχος Θερμοκρασίας και Πίεσης	43
Μοριακή Μηχανική.....	46
Ειδικές Περιοριστικές Συνθήκες.....	46
Κεφάλαιο 3: “Μόρια και Νανοδομές”	49
Περίληψη 3ου Κεφαλαίου	49
Τα χαρακτηριστικά των μορίων CO ₂ , CH ₄ και N ₂	50
Τα χαρακτηριστικά των νανοδομών.....	51
Κεφάλαιο 4: “Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε Ισορροπία”	61
Περίληψη 4ου Κεφαλαίου	61
Η προσρόφηση των μορίων CO ₂ & CH ₄	62
“Τροφοδοσία με Επαναφόρτωση” για το μίγμα CO ₂ /CH ₄	69
Συντελεστής Διάχυσης <i>D</i> για το μίγμα CO ₂ /CH ₄	85
Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής <i>rdf</i> για το μίγμα CO ₂ /CH ₄	87
Συναρτήσεις και χρόνοι συσχέτισης για το μίγμα CO ₂ /CH ₄	89
Η προσρόφηση των μορίων N ₂ & CO ₂	98
“Τροφοδοσία με Επαναφόρτωση” για το μίγμα N ₂ /CO ₂	100
Εκλεκτικότητα Προσρόφησης <i>S_{ads}</i> για το μίγμα N ₂ /CO ₂	111
Συντελεστής Διάχυσης <i>D</i> για το μίγμα N ₂ /CO ₂	111
Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής <i>rdf</i> για το μίγμα N ₂ /CO ₂	113
Συναρτήσεις και χρόνοι συσχέτισης για το μίγμα N ₂ /CO ₂	115
Κεφάλαιο 5: “Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας”	125
Περίληψη 5ου Κεφαλαίου	125
Η διέλευση των μορίων CO ₂ & CH ₄	126
Η διέλευση των μορίων CO ₂ & N ₂	136
Κεφάλαιο 6: “Συμπεράσματα”	147
Περίληψη 6ου Κεφαλαίου	147
Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση.....	148
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	151

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Επεξεργασία του φυσικού αερίου. Με (- - -) τα επιπλέον βήματα για επεξεργασία όξινου αερίου [5].....	4
Εικόνα 2: Τυπικό διάγραμμα φάσης με την υπερκρίσιμη περιοχή να παρουσιάζεται με γκρι.....	8
Εικόνα 3: Οι τρεις κύριοι τύποι των εσωτερικών συντεταγμένων.....	15
Εικόνα 4: Η περιγραφή του δεσμού με αρμονικό δυναμικό (1) και με δυναμικό Morse (2).	21
Εικόνα 5: Η περιγραφή της διέδρης γωνίας με $n=3$ και $\delta=0$	22
Εικόνα 6: Η διάταξη των ατόμων σε μια improper διέδρη γωνία στη συνήθη και out-of-plane μορφή. 23	
Εικόνα 7: Το δυναμικό Lennard-Jones με τις χαρακτηριστικές παραμέτρους ϵ και σ . Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται ο ελκτικός και απωστικός όρος.....	26
Εικόνα 8: Παράδειγμα 1-2, 1-3 και 1-4 μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε ένα άτομο υδρογόνου στο μόριο του αιθανίου όπου τίθενται περιορισμοί στους υπολογισμούς.	27
Εικόνα 9: Η εικόνα της τροχιάς στο φασικό ενός σωματιδίου που υπόκεινται σε μονοδιάστατη κίνηση αρμονικού ταλαντωτή με απόσβεση.	31
Εικόνα 10: Η εφαρμογή των εφαρμογή περιοδικών συνοριακών συνθηκών σε δύο διαστάσεις. Το κεντρικό γκρι τετράγωνο πλευράς L είναι το υπολογιστικό κουτί του συστήματος. Αν ένα άτομο εξέλθει από αυτό αναπληρώνεται από ένα όμοιό του από την αντίθετη πλευρά.....	39
Εικόνα 11: Η εφαρμογή της συνθήκης πλησιέστερου ειδώλου σε κουτί δύο διαστάσεων. Το μαύρο σωματίδιο μπορεί να αλληλεπιδρά με 7 γκρι γειτονικά σωματίδια μέσα σε κύκλο ακτίνας $\rho \leq L/2$ ανεξάρτητα αν αυτά βρίσκονται στο ίδιο τετράγωνο με αυτό ή όχι.	40
Εικόνα 12: Σε απόσταση r από το κεντρικό (μαύρο) άτομο και σε εύρος Δr περιέχονται τα κέντρα 7 (γκρι) ατόμων.	42
Εικόνα 13: Οι γωνίες Euler α , β , γ κατά την περιστροφή ενός συστήματος αξόνων xyz σε $x'y'z'$	48
Εικόνα 14: Τυπικές διαστάσεις των μορίων CO_2 , CH_4 και N_2 με βάση τις ακτίνες van der Waals των ατόμων που τα αποτελούν.	50
Εικόνα 15: Η δομή του διασταυρωμένου νανοσωλήνα και της επί οκτώ αναπαραγωγή του, διπλάσια σε κάθε της διάσταση. Στο κέντρο του δημιουργείται ένα επιπλέον κανάλι.....	51
Εικόνα 16: Η δομή του IRMOF-1. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.	51
Εικόνα 17: Η δομή του IRMOF-8. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.	52
Εικόνα 18: Η δομή του IRMOF-8-OLi. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.	53
Εικόνα 19: Η δομή του IRMOF-8-OSO ₃ H. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.	53
Εικόνα 20: Η δομή του IRMOF-8-CN ₂ N ₂ OH. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.	54
Εικόνα 21: Η αρχική δομή των IRMOFs πολλαπλασιάστηκε σε κάθε νανοδομή επί 2 σε καθεμία της διάσταση δημιουργώντας μια υπρεκυψελίδα οκταπλάσιου όγκου. Οι αναλογίες της μοναδιαίας με την οκταπλή μορφή δεν είναι στην πραγματική τους τιμή. Η παρούσα εικόνα αντιστοιχεί στο IRMOF8.....	62
Εικόνα 22: Η σήμανση των ατόμων στο MOF5.	63
Εικόνα 23: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8.	63
Εικόνα 24: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8- α	64
Εικόνα 25: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8- β	64

Εικόνα 26: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8-γ.....	65
Εικόνα 27: Η διάταξη των δεξαμενών του μίγματος των μορίων CO ₂ και CH ₄ με τη νανοδομή να βρίσκεται στο κέντρο αυτής.....	72
Εικόνα 28: Η διαδικασία της “τροφοδοσίας με επαναφόρτωση”. Το σύστημα τίθεται εκ νέου σε μοριακή δυναμική προσομοίωση (ΜΔΠ) με την εισαγωγή-επιφόρτωση (ΕΠΝΦ) νέων δεξαμενών εκατέρωθεν της περιοχής προσρόφησης όπου είναι τοποθετημένη η νανοδομή.....	73
Εικόνα 29: Η προβολή των IRMOF8 στο επίπεδο <i>yz</i> . Οι λειτουργικές ομάδες στα τροποποιημένα IRMOF8 εκτείνονται σε περιοχές του χώρου αυξάνοντας την πυκνότητά τους.....	76
Εικόνα 30: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην 1 ^η (αρχική) προσρόφηση μορίων CH ₄ και CO ₂ στο IRMOF8-β.....	77
Εικόνα 31: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο PNN.....	78
Εικόνα 32: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο MOF5.....	79
Εικόνα 33: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο IRMOF8.....	80
Εικόνα 34: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο IRMOF8-α.....	81
Εικόνα 35: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο IRMOF8-β.....	82
Εικόνα 36: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (Α) και αριθμού μορίων (Β) κατά μήκος του άξονα <i>z</i> στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH ₄ και CO ₂ στο IRMOF8-γ.....	83
Εικόνα 37: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i για τα προσροφημένα μόρια CH ₄ και CO ₂ καθώς και ο αριθμός των ατόμων των νανοδομών κατά μήκος του άξονα <i>z</i>	84
Εικόνα 38: Γραφήματα MSD συναρτήσεως του χρόνου <i>t</i> για το προσροφημένο μίγμα CH ₄ /CO ₂ στις έξι νανοδομές.....	86
Εικόνα 39: Γραφήματα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το προσροφημένο μίγμα CH ₄ /CO ₂ στις έξι νανοδομές.....	88
Εικόνα 40: Γραφήματα των continuous residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CH ₄ /CO ₂ στις έξι νανοδομές.....	91
Εικόνα 41: Γραφήματα των intermittent residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CH ₄ /CO ₂ στις έξι νανοδομές.....	92
Εικόνα 42: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CH ₄ στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH ₄ /CO ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.....	94
Εικόνα 43: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CO ₂ στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH ₄ /CO ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.....	95
Εικόνα 44: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του CO ₂ στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH ₄ /CO ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.....	96

Εικόνα 45: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του CO ₂ στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH ₄ /CO ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	97
Εικόνα 46: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην 1 ^η (αρχική) προσρόφηση μορίων CO ₂ και N ₂ στο IRMOF8.	103
Εικόνα 47: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο PNN.	104
Εικόνα 48: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο MOF5.	105
Εικόνα 49: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο IRMOF8.	106
Εικόνα 50: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο IRMOF8-α.	107
Εικόνα 51: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο IRMOF8-β.	108
Εικόνα 52: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO ₂ και N ₂ στο IRMOF8-γ.	109
Εικόνα 53: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i για τα προσροφημένα μόρια N ₂ και CO ₂ καθώς και ο αριθμός των ατόμων των νανοδομών κατά μήκος του άξονα z.	110
Εικόνα 54: Γραφήματα MSD συναρτήσει του χρόνου t για το προσροφημένο μίγμα μορίων CO ₂ /N ₂ στις έξι νανοδομές.	112
Εικόνα 55: Γραφήματα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το προσροφημένο μίγμα CO ₂ /N ₂ στις έξι νανοδομές.	114
Εικόνα 56: Γραφήματα των continuous residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CO ₂ /N ₂ στις έξι νανοδομές.	116
Εικόνα 57: Γραφήματα των intermittent residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CO ₂ και N ₂ στις έξι νανοδομές.	117
Εικόνα 58: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του N ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) το μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	119
Εικόνα 59: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του N ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	120
Εικόνα 60: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του N ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	121
Εικόνα 61: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CO ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	122

Εικόνα 62: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του CO ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	123
Εικόνα 63: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του CO ₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO ₂ /N ₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.	124
Εικόνα 64: Η διάταξη της δεξαμενής του μίγματος των μορίων CO ₂ και CH ₄ με τη νανοδομή να βρίσκεται στο κέντρο αυτής και τα φράγματα στα άκρα της υπολογιστικής κυψελίδας.	128
Εικόνα 65: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και CH ₄ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο PNN.	130
Εικόνα 66: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και CH ₄ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο MOF5.	131
Εικόνα 67: Ο αριθμός των μορίων CH ₄ και CO ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8.	132
Εικόνα 68: Ο αριθμός των μορίων CH ₄ και CO ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-α.	133
Εικόνα 69: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και CH ₄ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-β.	134
Εικόνα 70: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και CH ₄ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-γ.	135
Εικόνα 71: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο PNN.	140
Εικόνα 72: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο MOF5.	141
Εικόνα 73: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8.	142
Εικόνα 74: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-α.	143
Εικόνα 75: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-β.	144
Εικόνα 76: Ο αριθμός των μορίων CO ₂ και N ₂ που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-γ.	145

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Πίνακας με τα τυπικά όρια περιεκτικότητας συστατικών του φυσικού αερίου	3
Πίνακας 2: Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μορίων CO ₂ , CH ₄ και N ₂ που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία.	50
Πίνακας 3: Οι έξι βέλτιστες ενέργειες αλληλεπίδρασης των υποκατεστημένων βενζολίων με τις αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες.....	52
Πίνακας 4: Υπολογισμοί PLD και LCD για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.....	54
Πίνακας 5: Υπολογισμοί PLD και LCD με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.....	55
Πίνακας 6: Υπολογισμοί ελεύθερου όγκου (void volume) για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.	56
Πίνακας 7: Υπολογισμοί ελεύθερου όγκου (void volume) με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.	56
Πίνακας 8: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.....	57
Πίνακας 9: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.....	57
Πίνακας 10: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατ’ όγκο για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.	58
Πίνακας 11: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατ’ όγκο με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.	58
Πίνακας 12: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατά μάζα για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.	59
Πίνακας 13: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατά μάζα με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.	59
Πίνακας 14: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις προσρόφησης των μορίων CO ₂ και CH ₄	62
Πίνακας 15: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του PNN	65
Πίνακας 16: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του MOF5.....	65
Πίνακας 17: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8.....	66
Πίνακας 18: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-α	66
Πίνακας 19: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-β	67
Πίνακας 20: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-γ	68
Πίνακας 21: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες της πλήρωσης των νανοδομών με μόρια CO ₂ και CH ₄	70
Πίνακας 22: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του μόριο του CH ₄ με βάση το OPLS-AA.....	70
Πίνακας 23: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του μόριο του CO ₂ με βάση το TraPPE.....	71
Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην προσρόφηση με μόρια CO ₂ και CH ₄	71
Πίνακας 25: Αριθμός επαναφορτώσεων <i>N</i> και ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να φτάσουν τα συστήματα σε ισορροπία οι δεξαμενές των μιγμάτων CO ₂ /CH ₄ με τις νανοδομές.....	75
Πίνακας 26: Τιμές της εκλεκτικότητας προσρόφησης για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO ₂ /CH ₄	85
Πίνακας 27: Τιμές του συντελεστή διάχυσης <i>D</i> για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO ₂ /CH ₄ όπως προέκυψαν από τη σχέση του Einstein από τα γραφήματα της εικόνας 38.....	85

Πίνακας 28: Τιμές της ακτίνας αποκοπής r^* για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH_4/CO_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα της εικόνας 39.....	87
Πίνακας 29: Τιμές για τους χρόνους t_{resC} και t_{resI} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH_4 και CO_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 40 & 41.	90
Πίνακας 30: Τιμές τους χρόνους tV , $tV_{ }$ και tV_{\perp} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH_4/CO_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 42 έως 45.	93
Πίνακας 31: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις προσρόφησης των μορίων CO_2 και N_2	98
Πίνακας 32: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες της πλήρωσης των νανοδομών με μόρια CO_2 και N_2	99
Πίνακας 33: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των όμοιων ατόμων στο μόριο του N_2	99
Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην προσρόφηση με μόρια CO_2 και N_2	100
Πίνακας 35: Αριθμός επαναφορτώσεων N και ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να φτάσει το ολικό σύστημα σε ισορροπία για τα μίγματα των μορίων CO_2/N_2	101
Πίνακας 36: Τιμές τις εκλεκτικότητας προσρόφησης για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2	111
Πίνακας 37: Τιμές του συντελεστή διάχυσης D για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τη σχέση του Einstein από τα γραφήματα της εικόνας 54.....	111
Πίνακας 38: Τιμές της ακτίνας αποκοπής r^* για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα της εικόνας 55.	113
Πίνακας 39: Τιμές τους χρόνους t_{resC} και t_{resI} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 56 & 57.....	115
Πίνακας 40: Τιμές για τους χρόνους tV , $tV_{ }$ και tV_{\perp} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 58 έως 63.....	118
Πίνακας 41: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις διέλευσης των μορίων CO_2 και CH_4	126
Πίνακας 42: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες των προσομοιώσεων διέλευσης των μορίων CO_2 και CH_4 μέσα από τις νανοδομές.	127
Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις διέλευσης με μόρια CO_2 και CH_4 μέσα από τις νανοδομές.....	128
Πίνακας 44: Τιμές τις εκλεκτικότητας διέλευσης S_{tr} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2 και CH_4 στη μέγιστη και χρονικά τελική τιμή της.	129
Πίνακας 45: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις διέλευσης των μορίων CO_2 και N_2	136
Πίνακας 46: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες των προσομοιώσεων διέλευσης των μορίων CO_2 και N_2 μέσα από τις νανοδομές.	137
Πίνακας 47: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις διέλευσης με μόρια CO_2 και N_2 μέσα από τις νανοδομές.....	138
Πίνακας 48: Τιμές τις εκλεκτικότητας διέλευσης S_{per} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 στη μέγιστη και χρονικά τελική τιμή της.	139



κεφάλαιο I



Κεφάλαιο 1:“Εισαγωγή”

Περίληψη 1ου Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά, με συντομία, στα ορυκτά καύσιμα και στο φυσικό αέριο, συστατικά των οποίων είναι τα προς μελέτη μόρια. Επιπλέον γίνεται αναφορά στα πορώδη υλικά καθώς οι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν ανήκουν σε αυτή την κατηγορία υλικών καθώς επίσης και στην υπερκρίσιμη κατάσταση που μπορεί να βρεθεί η ύλη. Τέλος παρουσιάζεται με συντομία το περιεχόμενο των επόμενων κεφαλαίων της παρούσας διατριβής.

Ενέργεια, Ορυκτά Καύσιμα & CO₂

Τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος (>85%) της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης. Η ενέργεια αυτή παράγεται με την καύση τους με αποτέλεσμα την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων βλαβερών για την ανθρώπινη υγεία και τη σημαντικών για την κλιματική αλλαγή στον πλανήτη γη μορίων [1]. Ως κυριότερος “ένοχος” έχει στοχοποιηθεί το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) το οποίο ευθύνεται για την αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση που παρατηρείται στον πλανήτη από τον 20^ο αιώνα και έπειτα [2]. Από τη στιγμή που η ανθρωπότητα συνεχίζει να χρησιμοποιεί την καύση των ορυκτών καυσίμων παρόλο τις βλαβερές επιπτώσεις που έχει στη ζωή στη γη, η μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι αναγκαία [3]. Αυτό μπορεί να γίνει σε αρκετά μεγάλο βαθμό (>80%) αν οι ρυπογόνες μονάδες εξοπλιστούν με κατάλληλα συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂ (Carbon Capture and Storage – CCS) [3]. Τα CCS περιλαμβάνουν 3 βασικά στάδια:

- i. Το διαχωρισμό του CO₂ από τα άλλα εκπεμπόμενα αέρια όπως H₂O και N₂.
- ii. Τη μεταφορά του CO₂ σε προσωρινό χώρο αποθήκευσης.
- iii. Τη μεταφορά του CO₂ σε μόνιμο χώρο αποθήκευσης.

Περίπου τα 2/3 συνολικού κόστους των παραπάνω αντιστοιχεί στο διαχωρισμό. Αυτό σημαίνει πως η δημιουργία νέων υλικών χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης διαχωρισμού (αλλά και αποθήκευσης) του CO₂ αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική ερευνητική πρόκληση.

Το φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία τις τελευταίες δεκαετίες. Τα μεγάλα κοιτάσματα φυσικού αερίου στη Ρωσία, στη Μέση Ανατολή, στη Βόρεια Ευρώπη, στη λεκάνη της Μεσογείου αλλά και στην Αμερική, μεταφέρονται μέσα από δίκτυα αγωγών εκατοντάδων χιλιάδων χιλιομέτρων στις χώρες-καταναλωτές και συμβάλλουν αποφασιστικά στην ομαλή παροχή μεγάλων ποσών ενέργειας. Το φυσικό αέριο αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας τόσο για τον οικιακό όσο και για το βιομηχανικό τομέα εξαιτίας της ευκολίας χρήσης και της καθαρότητάς του ως καύσιμο. Τα κοιτάσματα φυσικού αερίου σε περιοχές απομακρυσμένες από τον αναπτυσσόμενο και βιομηχανικό κόσμο είναι αξιοποιήσιμα με την προϋπόθεση ότι η τιμή αγοράς κάνει βιώσιμη τη διαδικασία υδροποίησης και μεταφοράς του με ειδικά πλοία στις χώρες κατανάλωσης. Το φυσικό αέριο χαρακτηρίζεται ως “ξηρό” ,δηλαδή καθαρό μεθάνιο, και “υγρό μεθάνιο”, δηλαδή με κυμαινόμενες αναλογίες βαρύτερων υδρογονανθράκων. Το φυσικό αέριο που παράγεται από τις γεωτρήσεις εμπεριέχει συστατικά όπως μοριακό άζωτο διοξείδιο του άνθρακα , νερό, υδρόθειο, ευγενή αέρια και βαρύτερους υδρογονάνθρακες τα οποία θα πρέπει να απομακρυνθούν. Με αυτό το τρόπο αυξάνεται η περιεκτικότητα του φυσικού αερίου σε μεθάνιο και γίνεται εμπορικά διαθέσιμο. Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα μορίων υδρογονανθράκων με κυμαινόμενες ποσότητες άλλων μορίων που θεωρούνται ως ακαθαρσίες. Το κύριο συστατικό του, όμως, είναι το μεθάνιο. Τυπικά ποσοστά των συστατικών του φυσικού αερίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

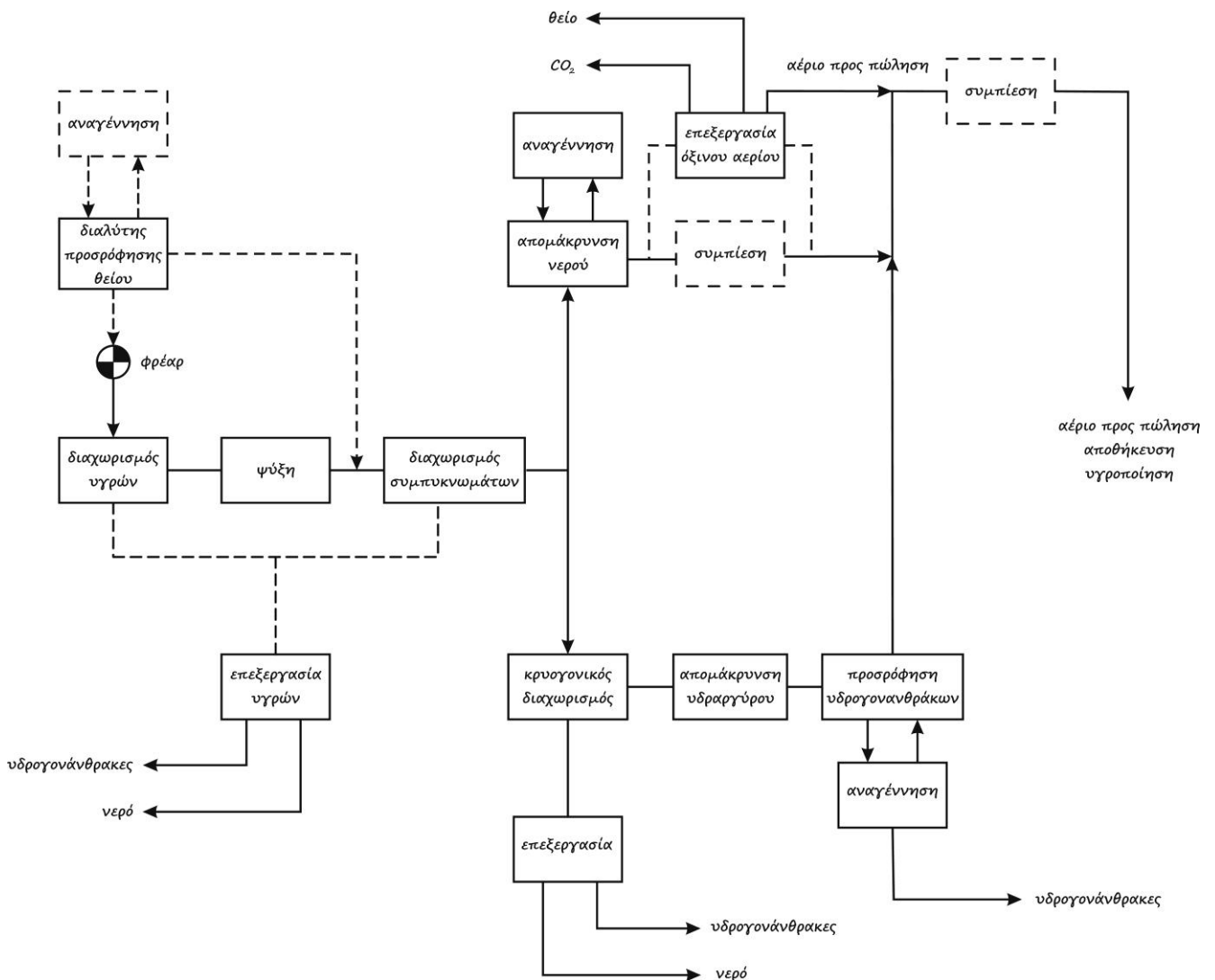
Πίνακας 1: Πίνακας με τα τυπικά όρια περιεκτικότητας συστατικών του φυσικού αερίου

Συστατικό	περιεκτικότητα
μεθάνιο	0,75 – 0,99
αιθάνιο	0,01 – 0,15
προπάνιο	0,01 – 0,10
n-βουτάνιο	0,00 – 0,02
ισοβουτάνιο	0,00 – 0,01
πεντάνιο	0,00 – 0,01
εξάνιο	0,00 – 0,01
επτάνιο και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες	0,00 – 0,001
άζωτο	0,01 – 0,15
διοξείδιο του άνθρακα	0,00 – 0,30
Υδροθείο	0,00 – 0,30
ήλιο	0,00 – 0,05

Το φυσικό αέριο απαντάται, συνήθως, μαζί με υγρούς υδρογονάνθρακες όπως συμπυκνώματα ελαφριών υδρογονανθράκων και αργό πετρέλαιο. Δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια διαφόρων εποχών της ιστορίας της γης και συγκεντρώθηκε από τους χώρους δημιουργίας σε υπόγειους ταμιευτήρες σε πορώδη πετρώματα ή ρηγματώσεις με ποικίλους γεωλογικούς σχηματισμούς. Το φυσικό αέριο ανακτάται μέσω φρεάτων που ορύσσονται σε αυτούς του ταμιευτήρες. Τα εκτιμώμενα αποθέματα φυσικού αερίου είναι της τάξης των εκατοντάδων Gm^3 . Σε πολλές περιοχές το φυσικό αέριο όπως εξορύσσεται από τους ταμιευτήρες περιέχει μεγάλες ποσότητες υδροθείου ή/και διοξειδίου του άνθρακα. Η συγκέντρωση του υδροθείου σε εμπορεύσιμο φυσικό αέριο πρέπει να είναι κάτω από 3ppm εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς του. Είναι πολύ διαβρωτικό σε συνδυασμό με το νερό και όταν καίγεται παράγει διοξείδιο του θείου που είναι επίσης τοξικό και διαβρωτικό. Η απομάκρυνση του υδροθείου γίνεται αποκλειστικά σε κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Επίσης το διοξείδιο του άνθρακα είναι ανεπιθύμητο σε μεγάλες ποσότητες καθώς κάνει τη μεταφορά του φυσικού αερίου πιο δαπανηρή και μπορεί να έχει διαβρωτική δράση. Όμως, σε ορισμένες συνθήκες η περιεκτικότητά του μπορεί να γίνει ανεκτή ακόμα και σε επίπεδα της τάξης του 1%. Το διοξείδιο του άνθρακα μαζί με νερό προκαλεί διάβρωση σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα καθώς και σε άλλα μέταλλα. Το φυσικό αέριο μπορεί να περιέχει υδράργυρο ο οποίος προκαλεί διάβρωση στους αγωγούς σε εναλλάκτες θερμότητας από αλουμίνιο, σε μετρητικά συστήματα και βάνες. Λόγω της τοξικότητάς του ο υδράργυρος πρέπει να αφαιρείται. Αν το φυσικό αέριο περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες είναι οικονομικά σημαντική η ανάπτυξή τους με τη μορφή υγραερίου (LPG) και αερίου συμπυκνώματος. Ακόμη, όμως, και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των υδρογονανθράκων μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητη συμπίκνωση στους αγωγούς και

να δημιουργήσουν προβλήματα σε πλαστικούς αγωγούς και σε συσκευές ελέγχου. Το φυσικό αέριο, λοιπόν, για να είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμο καθώς επίσης η μεταφορά του να είναι ασφαλής και οικονομικά συμφέρουσα θα πρέπει να απαλλαγεί-καθαριστεί από τις ακαθαρσίες και επικίνδυνες προσμίξεις. Επίσης, η απομάκρυνση βαρύτερων υδρογονανθράκων ανεξάρτητα αν αυτοί είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμοι είναι επιβεβλημένη. Οι δύο στόχοι που θα πρέπει να ικανοποιηθούν κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου είναι:

- 1) η επίτευξη των απαιτούμενων ποιοτικών κριτηρίων
- 2) η ανάπτυξη των παραπροϊόντων



Εικόνα 1: Επεξεργασία του φυσικού αερίου. Με (- - -) τα επιπλέον βήματα για επεξεργασία όξινου αερίου [5].

Η επεξεργασία του φυσικού αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα στο φρέαρ και σε κεντρικές εγκαταστάσεις. Η εξεργασία στο φρέαρ είναι απαραίτητα όταν το αέριο δεν μπορεί να μεταφερθεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας με αγωγό χωρίς να υπάρχει κίνδυνος. Αυτή τη

διαδικασία περιλαμβάνει συχνά αφυδάτωση έτσι ώστε το νερό να μην μπορεί να συμπυκνωθεί κατά τη διαδρομή από το φρέαρ στις σχετικές εγκαταστάσεις. Η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων μορίων και η αφαίρεση των βαρύτερων υδρογονανθράκων πραγματοποιείται στις σχετικές εγκαταστάσεις. Το βασικό διάγραμμα της ροής του φυσικού αερίου παρουσιάζεται στην παραπάνω εικόνα 1. Όσο αφορά την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και θειούχων συστατικών του φυσικού αερίου αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με διεργασίες φυσικής και χημικής απορρόφησης όπου απομακρύνονται μεγάλες ποσότητες ακαθαρσιών. Για την αφαίρεση μικρών ποσοτήτων υδρόθειου ή και διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να γίνει χρήση διαδικασιών προσρόφησης. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιείται ο ενεργός άνθρακας και ζεολιθικά μοριακά κόσκινα. Οι ζεόλιθοι είναι κατάλληλοι για εκλεκτικούς διαχωρισμούς λόγω του εξαιρετικά ομοιόμορφου μεγέθους των πόρων και της υψηλής προσροφητικής ικανότητας που διαθέτουν [4], [5].

Πορώδη Υλικά

Στερεά τα οποία παρουσιάζουν πόρους ή κανάλια με διαστάσεις ικανές έτσι ώστε να επιτρέπουν τη διάχυση μικρών ή μεγάλων μορίων αναφέρονται ως πορώδη στερεά [4]. Τα περισσότερα πορώδη στερεά έχουν πορώδες από 0,2 έως 0,95. Τα πορώδη στερεά έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς αποτελούν ιδανικά υλικά για αποθήκευση, διαχωρισμό, κατάλυση, για μοριακούς ανιχνευτές κ.ά. Χωρίζονται, ανάλογα με τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό τους, σε δύο μεγάλες κατηγορίες [6]:

- a. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα άμορφα πορώδη στερεά που δεν διαθέτουν καθορισμένη δομή. Ένα παράδειγμα είναι τα οργανικά πολυμερή τα οποία έχουν τυχαίες δομές και παρουσιάζουν κοιλότητες ή κανάλια με μεγάλο εύρος όσον αφορά τις διαστάσεις.
- b. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα οργανωμένα πορώδη υλικά τα οποία διαφέρουν από τα άμορφα καθώς χαρακτηρίζονται από καλά καθορισμένες δομές με διαστάσεις και τοπολογίες οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν με σχετική αξιοπιστία.

Επιπλέον ανάλογα με τη διάσταση των πόρων στο εσωτερικό τους χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες [6]:

- i. Μικροπορώδη με μέγεθος πόρων μικρότερο των 2nm
- ii. Μεσοπορώδη με μέγεθος μεταξύ 2nm και 50nm
- iii. Μακροπορώδη με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο των 50nm

Η ανάγκη για τη δημιουργία νέων πορωδών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα επιλεκτικής δέσμευσης και διαχωρισμού μορίων ωθεί διαχρονικά την επιστημονική κοινότητα στον σχεδιασμό και στην κατασκευή νέων υλικών με πολλά υποσχόμενες δυνατότητες. Η πρόοδος τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο έχει οδηγήσει τις τελευταίες δεκαετίες στη ραγδαία ανάπτυξη ενός νέου κλάδου των υλικών,

τα νανουλικά [7]. Τα πορώδη στερεά των οποίων το μέγεθος των πόρων είναι μικρότερο από 100nm ανήκουν στην κατηγορία των νανοϋλικών και χαρακτηρίζονται ως νανοπορώδη. Η επανάσταση στα νανοπορώδη υλικά πραγματοποιήθηκε στα τέλη του 20^{ου} αιώνα όταν οι ερευνητικές ομάδες των Kitawaga [8] & Yaghi [9] κατάφεραν να μελετήσουν πειραματικά προσρόφηση μορίων σε πορώδη υλικά. Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία τρισδιάστατων υλικών είναι τα μεταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (metal organic frameworks, MOFs), τα οποία αποτελούν αντικείμενο έρευνας τα τελευταία 20 χρόνια [10]. Η ιστορία των MOFs ξεκινάει με τη δημιουργία της χημείας συναρμογής ή διευθέτησης με πρωτοπόρο των A.Werner ο οποίος το 1893 πρότεινε δομές στις οποίες ένα μέταλλο μετάπτωσης συναρμόζεται από ουδέτερους ή ανιονικούς υποκαταστάτες η δημιουργία αυτών των σύνθετων δομών συναρμογής οδήγησε στη δημιουργία υπερμοριακών δομών τα οποία ονομάζονται πολυμερή συναρμογής. Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1964 από τον J. C. Bailar [10]. Τα πολυμερή συναρμογής ουσιαστικά αποτελούνται από δύο κύριες δομικές μονάδες: τους συνδέτες και τις γέφυρες. Οι γέφυρες αποτελούνται από οργανικά μόρια και έχουν μεγάλη ποικιλία στη δομή και στο μέγεθος τους, το οποίο δίνει τη δυνατότητα να δημιουργούνται εξαιρετικά μεγάλου αριθμού δομές. Στους συνδέτες χρησιμοποιούνται συνήθως μέταλλα μετάπτωσης των οποίων ο αριθμός συναρμογής εκτείνεται από το 2 έως το 7, δίνοντας τη δυνατότητα για τη δημιουργία διάφορων γεωμετριών όπως γραμμική, t και γ μορφή, τετραεδρική, οκταεδρική και πολλές άλλες. Σε πολλές περιπτώσεις αντι για τη χρήση ενός μεταλλικού ιόντος χρησιμοποιούνται μεταλλικές πλειάδες (metal cluster), με τα οποία μπορεί να καθοριστεί η τοπολογία του MOFs. Τα MOFs μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα άκαμπτα και τα εύκαμπτα. Στα άκαμπτα MOFs το πλέγμα τους καθορίζεται από μόνιμο πορώδες, ενώ στα εύκαμπτα μπορεί να μεταβληθεί με την αλλαγή της πίεσης ή/και της θερμοκρασίας ή με την εισαγωγή μορίων. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των MOFs, σε σύγκριση με τη μεγάλη και πιο διαδεδομένη οικογένεια των ζεολίθων, είναι ότι οι διαστάσεις, η τοπολογία των πόρων και των καναλιών που δημιουργούνται μπορεί να μεταβάλλεται αλλάζοντας τις οργανικές γέφυρες που συνδέουν τα μεταλλικά κέντρα. Επίσης, ένα άλλο πλεονέκτημα τους είναι πως οι ιδιότητες των επιφανειών των πόρων μπορούν να αλλάξουν με την εισαγωγή διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στις οργανικές γέφυρες χωρίς να μεταβληθεί η αρχιτεκτονική του πλέγματος. Η πιο γνωστή κατηγορία υλικών τύπου MOF περιλαμβάνει τα υλικά τύπου IRMOF (isorecticular metal organic frameworks). Οι δομές των IRMOFs προήλθαν από τη στοχευμένη σκελετική στρατηγική της δικτυωτής σύνθεσης (reticular synthesis). Τα IRMOFs περιλαμβάνουν γραμμικές οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις οκταεδρικά συναρμοσμένες μεταλλικές πλειάδες. Αυτό οδηγεί σε σκελετικά υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από την ίδια κυβική τοπολογία. Η οργανική γέφυρα αποτελείται από αρωματικό ή πολυ-αρωματικό μόριο και είναι συνδεδεμένη με δύο καρβονυλικές ομάδες τοποθετημένες σε συμμετρικά αντίθετες θέσεις. Η μεταλλική πλειάδα έχει μοριακό τύπο Zn_4O^{+6} . Στη διάταξη αυτή ένα κεντρικό άτομο του οξυγόνου είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου, το καθένα από τα οποία είναι συναρμοσμένο με τρία οξυγόνα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες των οργανικών γεφυρών. Ο συνδυασμός της μεταλλικής πλειάδας με τις έξι συνολικά οργανικές γέφυρες σχηματίζουν την κυβική τοπολογία των IRMOFs δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο σκελετικό και πορώδες νανοϋλικό. Για την ιστορία το πρώτο IRMOF που δημιουργήθηκε ήταν το IRMOF-1 ή MOF5

με την οικογένεια να μεγαλώνει με την πάροδο των ετών δημιουργώντας ένα μεγάλο αριθμό δομών [9].

Προσρόφηση μορίων σε πορώδη υλικά

Η προσρόφηση ενός αερίου από ένα πορώδες υλικό οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων του στερεού. Η προσρόφηση μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες: χημική προσρόφηση (irreversible chemisorption) και φυσική προσρόφηση (physisorption) [9]. Η διαδικασία της χημικής προσρόφησης περιλαμβάνει τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ των προσροφόμενων μορίων και της επιφάνειας του στερεού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μονού στρώματος από προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του πορώδους υλικού. Στην φυσική προσρόφηση οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με τη χημική προσρόφηση και είναι κυρίως δυνάμεις Van der Waals και αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων. Σε αυτή τη διαδικασία, από τη στιγμή που δε σχηματίζεται χημικός δεσμός, τα μόρια μπορούν να κινηθούν σε μεγάλο εύρος της επιφάνειας του πορώδους υλικού και δεν είναι αυστηρά τοποθετημένα γύρω από κάποια περιοχή έλξης. Στη φυσιορόφηση μπορούν να δημιουργηθούν πολλαπλές στρώσεις των προσροφόμενων μορίων γύρω από την επιφάνεια του πορώδους υλικού. Η προσροφητική ικανότητα ενός πορώδους υλικού εξαρτάται και από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά όπως:

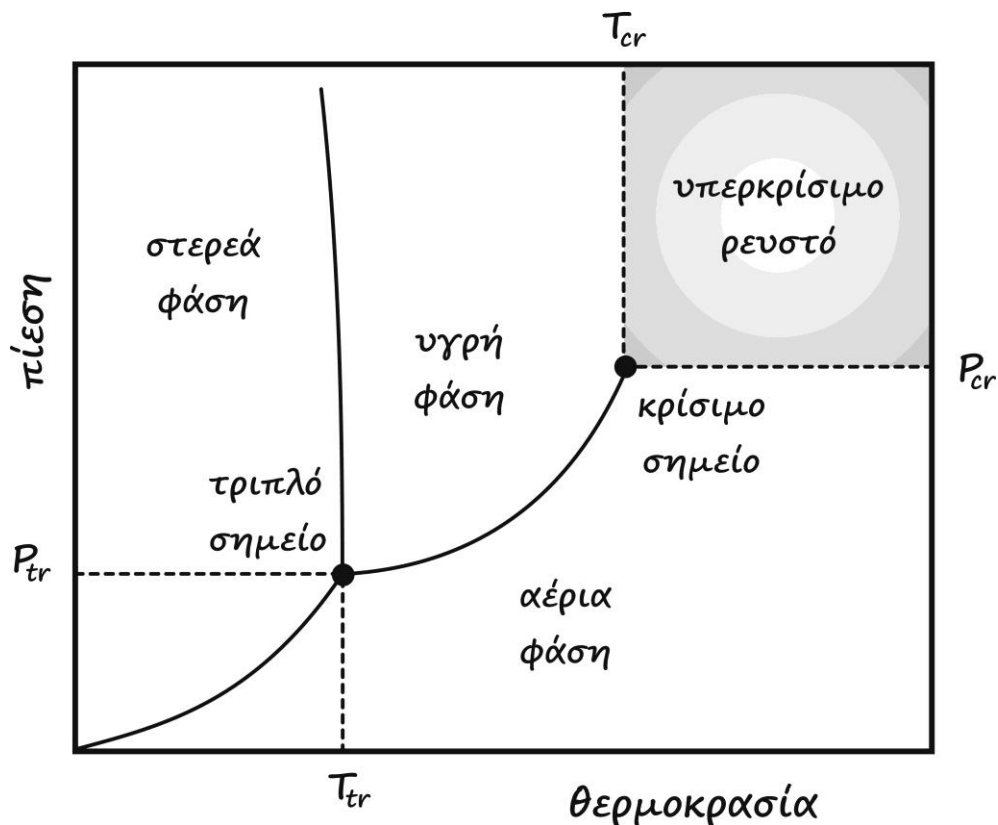
- 1) Η ειδική επιφάνεια
- 2) Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων

Μικρά μόρια όπως CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2 κ.ά. είναι δυνατόν να αποθηκευτούν - διαχωριστούν σε νανοπορώδη υλικά με μεγάλη απόδοση [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18].

Υπερκρίσιμα Ρευστά

Η ύλη απαντάται σε τρεις βασικές καταστάσεις: την υγρή, τη στερεή και την αέρια φάση [19]. Ως φάση χαρακτηρίζεται κάθε μακροσκοπικά ομοιογενής περιοχή ενός συστήματος. Ένα μοριακό σύστημα μπορεί να βρεθεί σε μια από τις παραπάνω τρεις φάσεις ανάλογα με τις θερμοδυναμικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες υπόκεινται. Στη γενική του μορφή ένα διάγραμμα P, T στο οποίο διακρίνονται οι περιοχές του χώρου που επικρατεί κάθε φάση, παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα της εικόνας 2. Για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης παρατηρείται συνύπαρξη δύο φάσεων. Π.χ. τα σημεία που βρίσκονται πάνω στην καμπύλη ισορροπίας που διαχωρίζει τα υγρά από τα αέρια, αντιπροσωπεύουν καταστάσεις όπου τα μόρια βρίσκονται σε ισορροπία ανάμεσα σε υγρή και αέρια φάση. Αντίστοιχα υπάρχει η καμπύλη εξάχνωσης όπου το στερεό διέρχόμενο αυτής περνάει στην αέρια φάση καθώς επίσης και η καμπύλη που διαχωρίζει τα στερεά από τα υγρά. Δύο πολύ χαρακτηριστικά σημεία του διαγράμματος είναι:

- i. Το τριπλό σημείο όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις (τριπλό σημείο).
- ii. Το κρίσιμο σημείο. Ένα ρευστό το οποίο βρίσκεται σε συνθήκες θερμοκρασιών υψηλότερες από τις τιμές του κρίσιμου σημείου T_{tr} χαρακτηρίζεται ως υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid). Ορίζοντας αυστηρά το υπερκρίσιμο ρευστό, αυτό χαρακτηρίζει ένα μοριακό σύστημα στο οποίο η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη της κρίσιμης θερμοκρασίας και η πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης πίεσης P_{tr} . Όμως, εξαιτίας των πολύ ενδιαφέροντων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα ρευστά ακόμα και σε πιέσεις μικρότερες της κρίσιμης πίεσης, υπερκρίσιμα ρευστά χαρακτηρίζονται τα μοριακά συστήματα στα οποία η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη της κρίσιμης [20]. Στο παρακάτω διάγραμμα P,T της εικόνας 2 παρουσιάζεται η υπερκρίσιμη περιοχή του χώρου των φάσεων για ένα μοριακό σύστημα.



Εικόνα 2: Τυπικό διάγραμμα φάσης με την υπερκρίσιμη περιοχή να παρουσιάζεται με γκρι.

Στα υπερκρίσιμα ρευστά έχει δοθεί τις τελευταίες δεκαετίες ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα εξαιτίας των πολύ ενδιαφέροντων φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν [20]. Τα υπερκρίσιμα ρευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες σε μια πληθώρα από χημικές διεργασίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν κατά μεγάλο ποσοστό την πυκνότητά τους έχοντας πολύ μικρές μεταβολές στην πίεση. Ο συντελεστής της ισόθερμης συμπίεστικότητας παρουσιάζει πολύ μεγάλες τιμές, με μικρές μεταβολές στην πίεση να προκαλούν πολύ μεγάλες μεταβολές

στην πυκνότητά του. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να ρυθμιστεί η διαλυτική τους ικανότητα αρά και η ταχύτητα των αντιδράσεων που επηρεάζουν σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Τα υπερκρίσιμα ρευστά τα οποία βρίσκονται κοντά στις κρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παρουσιάζουν υψηλές τοπικές διακυμάνσεις στην πυκνότητά τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν περιοχές υψηλής και χαμηλής πυκνότητας σε μικροσκοπική κλίμακα. Επιπλέον οι υπερκρίσιμες θερμοδυναμικές καταστάσεις ενός θερμοδυναμικού συστήματος αποτελούμενο από τα παραπάνω μόρια ευνοούν σημαντικά την προσρόφηση [21], [22], [23].

Αντικείμενο Μελέτης – Στόχοι Διατριβής

Ο βασικός στόχος της παρούσας διατριβής είναι η θεωρητική-υπολογιστική μελέτη σε επίπεδο προσομοίωσης των δυναμικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν μίγματα μορίων, των οποίων η συγκέντρωση είναι σημαντική είτε σαν συστατικά του φυσικού αερίου είτε σαν παράγωγα της καύσης ορυκτών καυσίμων, όσον αφορά τη φυσική τους προσρόφηση από κρυσταλλικά νανοπορώδη υλικά τα οποία βρίσκονται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια. Στο παραπάνω πλαίσιο επιλέχθηκαν προς μελέτη δύο διαφορετικά μοριακά μίγματα σε υπερκρίσιμες συνθήκες:

α) Μίγμα αποτελούμενο από μόρια μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ως κύρια συστατικά του φυσικού αερίου.

β) Μίγμα αποτελούμενο από μόρια αζώτου (N_2) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ως κύρια συστατικά της καύσης ορυκτών καυσίμων.

Όσον αφορά τα πορώδη υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα, αυτά περιλαμβάνουν έξι νανοδομές των οποίων τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν συσχέτιση μεταξύ τους. Έχουν κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τόσο σε θεωρητικό όσο και πειραματικό επίπεδο ως προς τις προσροφητικές τους δυνατότητες σε μικρά μόρια.

Τα κεφάλαια που ακολουθούν περιλαμβάνουν:

i) Στο 2ο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ανάπτυξη της θεωρίας των μοριακών προσομοιώσεων και των μεθόδων που ακολουθεί η μοριακή δυναμική η οποία είναι το κύριο θεωρητικό εργαλείο που θα χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις.

ii) Στο 3ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μορίων και νανοδομών καθώς επίσης παρουσιάζονται αποτελέσματα υπολογισμών σε γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τελευταίων.

iii) Στο 4ο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο κύριος όγκος των αποτελεσμάτων των μοριακών προσομοιώσεων της παρούσας διατριβής. Περιλαμβάνει την πλήρωση των έξι νανοδομών με μόρια από κάθε μίγμα, την επίτευξη κατάστασης δυναμικής ισορροπίας, τη δημιουργία του φασικού χώρου, τον υπολογισμό της εκλεκτικότητας διέλευσης, της κατανομής των μορίων στις επιφάνειες των νανοδομών καθώς επίσης και των δυναμικών ιδιοτήτων που σχετίζονται με την κίνηση των μορίων εντός αυτών.

iv) Στο 5ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη της διέλευσης των μορίων των δύο διαφορετικών μιγμάτων μέσα από τις έξι νανοδομές, οι οποίες δρουν σαν φίλτρα. Γίνεται μελέτη της ικανότητας διέλευσης των μορίων και διαχωρισμού τους από τις νανοδομές.



κεφάλαιο II



Κεφάλαιο2: “Μοριακή Δυναμική - Θεωρία”

Περίληψη 2ου Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της διατριβής, δηλαδή της μαθηματικής θεώρησης που σχετίζεται με τις προσομοιώσεις της μοριακής δυναμικής.

Το αρχείο συντεταγμένων

Για να πραγματοποιηθεί μία οποιαδήποτε είδους μοντελοποίηση ενός συστήματος ατόμων-μορίων είναι πρώτα απαραίτητο να καθορισθεί η σύστασή του, δηλαδή ο αριθμός και ο τύπος των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται. Για υπολογισμούς σε πολύ μικρά συστήματα (έως μερικές δεκάδες άτομα) μια απλή λίστα ατόμων μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική. Σε μεγαλύτερα, όμως, συστήματα (μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες άτομα) η παραπάνω αποτύπωση των ατόμων δεν είναι αρκετή. Σε αυτή την περίπτωση τα άτομα κατηγοριοποιούνται έτσι ώστε να είναι ευκολότερη η διαχείριση τους από τα προγράμματα προσομοίωσης καθώς επίσης και τα προγράμματα ανάλυσης των αποτελεσμάτων [22], [23]. Ένα απλό παράδειγμα: ας υποθέσουμε ότι σε ένα πορώδες υλικό έχουν αποθηκευτεί μόρια υδρογόνου H_2 . Θα πρέπει να θεωρήσουμε τα μόρια του υδρογόνου ως ένα υποσύστημα και το πλέγμα του πορώδες υλικού ως ένα δεύτερο έτσι ώστε ο χειρισμός του συστήματος να είναι πιο αποτελεσματικός. Με τη μέθοδο της κατηγοριοποίησης το συνολικό σύστημα διαιρείται σε υποσυστήματα έχοντας καθένα από αυτά το δικό του όνομα. Τα άτομα σε κάθε υποσύστημα καθορίζονται ξεχωριστά έτσι στο παραπάνω παράδειγμα τα υδρογόνα του μορίου μπορούν να ονομαστούν ως $H1$ και $H2$ ενώ τυχόν υδρογόνα στο στερεό ως $HS1$, $HS2$ κ.ο.κ. Με αυτό τον τρόπο τα άτομα του συστήματος χαρακτηρίζονται με το ονόμα τους από το υποσύστημα στο οποίο ανήκουν. Ένα σημαντικό στοιχείο στις μοριακές προσομοιώσεις είναι το σύνολο (set) των συντεταγμένων. Αυτές καθορίζουν τη θέση των ατόμων στο χώρο δίνοντας παράλληλα τη φύση των ατόμων του συστήματος. Με τη χρήση συντεταγμένων γίνεται γνωστή η μοριακή του δομή του συστήματος ενώ καθίσταται δυνατό να εξαρθούν πληροφορίες για της φυσικές και χημικές ιδιότητες του, οι οποίες είναι και ο στόχος μίας μοριακής προσομοίωσης. Η δημιουργία του set των συντεταγμένων για ένα συγκεκριμένο μοριακό σύστημα είναι ο κύριος στόχος σημαντικών πειραματικών τεχνικών, όπως περίθλασης ακτίνων X και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Από αυτές τις τεχνικές προέκυψαν (και προκύπτουν) τράπεζες δεδομένων (πχ protein data bank - PDB) οι οποίες έχουν αποθηκευτεί τα set των συντεταγμένων μίας πλειάδας τύπων μοριακών συστημάτων. Υπάρχουν διάφορα συστήματα συντεταγμένων με τα οποία καθορίζονται οι θέσεις των ατόμων. Το πιο σύνηθες είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες, όπου η θέση του ατόμου στον τρισδιάστατο χώρο καθορίζεται από τις x , y , z προβολές του στους αντίστοιχους άξονες. Άλλες δομές αποτυπώνονται με κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες όπου η θέση των ατόμων στο σύστημα καθορίζεται από τη συμμετρία του

κρυστάλλου. Στην περίπτωση των εσωτερικών (internal) συντεταγμένων η θέση ενός ατόμου καθορίζεται από τη θέση ως τα γειτονικά του άτομα (από 1 έως 3).

Η δομή του αρχείου συντεταγμένων

Ο απλούστερος τρόπος για να καθοριστεί η δομή του συστήματος και οι συντεταγμένες των σωματιδίων είναι να χρησιμοποιηθεί ένα αρχείο συντεταγμένων (ένα απλό txt file). Σε αυτό εμπεριέχεται ο αριθμός των σωματιδίων (N), ο τύπος τους (atom type), η κατηγοριοποίηση τους και οι συντεταγμένες τους. Επιπλέον πληροφορίες μπορούν να περιέχουν τη συνδεσιμότητα μεταξύ των ατόμων, την ταχύτητα και την επιτάχυνση τους. Υπάρχουν πολλές και διαφορετικές διαμορφώσεις (format) αρχείων συντεταγμένων.

Η διαχείριση των συντεταγμένων

Οι συντεταγμένες των σωματιδίων σε ένα μοριακό σύστημα δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες είναι ο αριθμός και ο τύπος των δεσμών μεταξύ των ατόμων. Ένας αυστηρός προσδιορισμός των δεσμών απαιτεί μια ανάλυση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων καθώς και της χημικής συμπεριφοράς του σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Από τη στιγμή που οι δεσμοί είναι γνωστοί είναι πολύ εύκολο να καθοριστούν επιπλέον χαρακτηριστικά συνδεσιμότητας (connectivity) των ατόμων όπως γωνίες δεσμών και δίεδρες (dihedral) γωνίες. Αν r_i είναι το τρισδιάστατο διάνυσμα το οποίο περιέχει τις x, y, z καρτεσιανές συντεταγμένες ενός ατόμου i και j τότε η απόσταση r_{ij} μεταξύ δύο ατόμων i και j υπολογίζεται ως εξής:

$$r_{ij} = |r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

Οι αλγόριθμοι για την εύρεση δεσμών λειτουργούν υπολογίζοντας τις αποστάσεις μεταξύ δύο ατόμων ενός συστήματος ελέγχοντας αν βρίσκεται μέσα σε μια συγκεκριμένη απόσταση. Η απόσταση αυτή είναι ένας τυπικός μέσος όρος μήκους δεσμών για κάθε χημικό στοιχείο και είναι μια εμπειρική παράμετρος που επιλέγεται από τον χρήστη. Αν ένα σύστημα αποτελείται

από N άτομα ο συνολικός αριθμός των δυνατών ζευγών των ατόμων n_{pair} υπολογίζεται ως εξής:

$$n_{pair} = (N-1) + (N-2) + \dots + 1 + 0 = \sum_{i=1}^N (N-i) = \frac{1}{2} N(N-1)$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, ο αριθμός των ζευγών είναι κατά προσέγγιση ίσος με το τετράγωνο του αριθμού των σωματιδίων, δηλαδή $n_{pair} \approx O(N^2)$. Αυτό είναι ενδεικτικό του υπολογιστικού κόστους που απαιτείται συναρτήσει του n_{pair} καθώς αυξάνεται το N .

Εσωτερικές συντεταγμένες

Το σύνολο των δεσμών, γωνιών και διέδρων αποτελεί την αρχή της ανάλυσης της μοριακής δομής του συστήματος, εικόνα 3. Η συνδεσιμότητα των ατόμων καθορίζεται πλήρως και διατηρείται αναλλοίωτη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης με την προϋπόθεση ότι δεν αλλάζει η χημική τους κατάσταση, δηλαδή δεν υπάρχει σπάσιμο ή δημιουργία δεσμών. Για να ερευνηθούν οι διαφορές σε δομές συστημάτων με παρόμοιες συνδεσιμότητες είναι πολύ σημαντικό να υπολογιστούν οι τιμές των εσωτερικών συντεταγμένων. Η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων δίνεται η r_{ij} . Η γωνία θ_{ijk} καθορίζεται από τρία άτομα i, j, k ως εξής:

$$\theta_{ijk} = \arccos(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^T \hat{\mathbf{r}}_{ij})$$

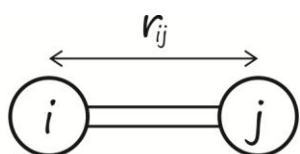
όπου $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$. Όσον αφορά τη διέδρη γωνία ϕ_{ijkl} ένας τρόπος για να οριστεί είναι ο παρακάτω:

$$\phi_{ijk} = \pm \arccos(\hat{\mathbf{a}}^T \hat{\mathbf{b}})$$

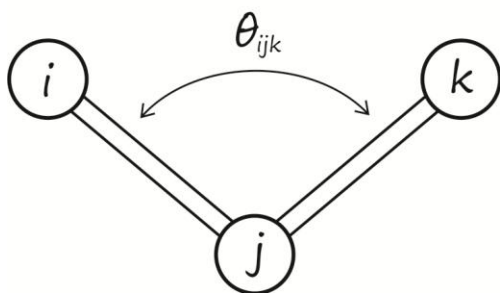
όπου τα διανύσματα \mathbf{a} και \mathbf{b} ορίζονται ως εξής:

$$\mathbf{a} = \mathbf{r}_{ij} - (\mathbf{r}_{ij}^T \hat{\mathbf{r}}_{kj}) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{kj}$$

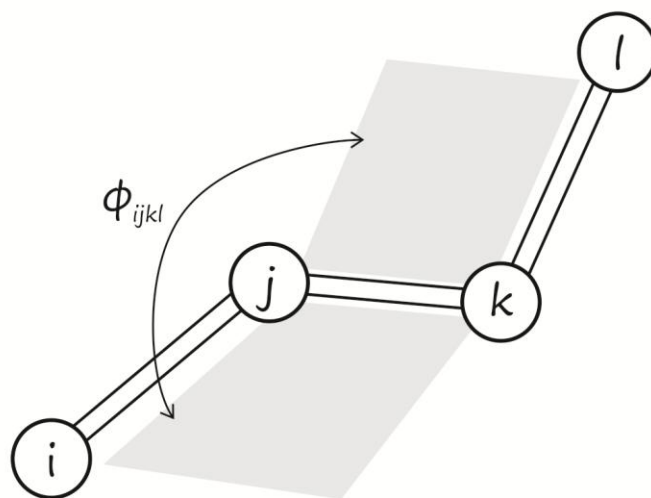
$$\mathbf{b} = \mathbf{r}_{lk} - (\mathbf{r}_{lk}^T \hat{\mathbf{r}}_{kj}) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{kj}$$



μήκος δεσμού



γωνία δεσμών



δίεδρη γωνία

Εικόνα 3: Οι τρεις κύριοι τύποι των εσωτερικών συντεταγμένων

Οι συναρτήσεις της ενέργειας

Οι προηγούμενες παράγραφοι είναι αφιερωμένες στο χειρισμό του set των συντεταγμένων. Είναι πολύ χρήσιμες στο διαχωρισμό μεταξύ διαφορετικών δομών αλλά οι πληροφορίες που μας δίνουν για το ποια δομή είναι πιο σταθερή να ανιχνευτεί πειραματικά, είναι φτωχή. Για να γίνει αυτό είναι απαραίτητο να ερευνηθεί η εσωτερική σταθερότητα της δομής η οποία καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη δυναμική της ενέργειας. Οι σχετικές διαφορές ενέργειας μεταξύ δύο διαφορετικών δομών θα καθορίσουν ποια δομή είναι πιο σταθερή άρα ποια έχει και τη μεγαλύτερη πιθανότητα να παρατηρηθεί πειραματικά.

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η κβαντική μηχανική είναι μια πλήρης θεωρία η οποία αναπτύχθηκε στις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα με στόχο να καλύψει την αδυναμία της κλασικής μηχανικής να περιγράψει ατομικά και μοριακά φαινόμενα τα οποία είχαν παρατηρηθεί πειραματικά. Το μεγάλο της, όμως, μειονέκτημα είναι πως η ακριβής επίλυση των ατομικών-μοριακών συστημάτων και η εξαγωγή αναλυτικών τύπων είναι αδύνατη με εξαίρεση ορισμένες ελάχιστες περιπτώσεις. Το 1929 ο Dirac είχε αναφέρει χαρακτηριστικά τα εξής:

“Οι φυσικοί νόμοι οι οποίοι είναι απαραίτητοι για τη μαθηματική θεώρηση ενός μεγάλου τμήματος της φυσικής και ολόκληρης της χημείας, είναι πλήρως γνωστοί και η δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι η ακριβής εφαρμογή αυτών των νόμων οδηγεί σε εξισώσεις εξαιρετικά περίπλοκες για να λυθούν. Για το λόγο αυτό, είναι επιθυμητό να αναπτυχθούν προσεγγιστικές μέθοδοι στην κβαντική μηχανική οι οποίες να μπορούν να οδηγήσουν στην κατανόηση των κυρίων χαρακτηριστικών σύνθετων ατομικών συστημάτων χωρίς να απαιτείται υπερβολικός υπολογισμός.”

Μια από τις εξισώσεις στις οποίες ο Dirac απευθυνόταν, η οποία ουσιαστικά καθορίζει με ακρίβεια τη συμπεριφορά ενός μοριακού συστήματος είναι η χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger [24], η οποία έχει την παρακάτω μορφή:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Σε αυτή την εξίσωση \hat{H} είναι ο χαμιλτονιανός τελεστής ο οποίος δρα στην κυματοσυνάρτηση του συστήματος Ψ . \hbar είναι η σταθερά του Planck ενώ t είναι ο χρόνος. Πιο συγκεκριμένα η κυματοσυνάρτηση Ψ είναι γενικά μια συνάρτηση των συντεταγμένων θέσης όλων των σωματιδίων στο σύστημα, του χρόνου και του spin. Η κυματοσυνάρτηση Ψ δίνει τη συνολική εικόνα για τη δομή του συστήματος και είναι ο απόλυτος στόχος λύνοντας την εξίσωση. Η κυματοσυνάρτηση Ψ είναι σημαντική επειδή το $|\Psi^2|$ δίνει την πυκνότητα πιθανότητας για ένα σωματίδιο στο σύστημα. Η πιθανότητα ένα σωματίδιο να βρεθεί σε ένα εύρος από x έως $x+\Delta x$ (όπου Δx πολύ μικρό) στο χρόνο t , είναι $|\Psi^2| \cdot \Delta x$. Στην κβαντική μηχανική είναι δυνατόν να γνωρίζουμε μόνο την πιθανότητα ένα σωματίδιο να έχει συγκεκριμένες τιμές για μια ιδιότητά του σε αντίθεση με την κλασσική μηχανική όπου οι ακριβείς τιμές για τις ιδιότητες ενός σωματιδίου είναι δυνατόν υπολογιστούν. Ενώ η κυματοσυνάρτηση είναι άκρως σημαντική, η συμπεριφορά της καθορίζεται από τον χαμιλτονιανό τελεστή του συστήματος. Ο τελεστής αυτός είναι άθροισμα δύο άλλων τελεστών: του τελεστή της κινητικής ενέργειας K και του τελεστή της δυναμικής ενέργειας V . Ο πρώτος καθορίζει την κινητική ενέργεια του συστήματος, δηλαδή της ενέργειας λόγω της κίνησης των σωματιδίων, και ο δεύτερος την ενέργεια εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων και των σωματιδίων με το

περιβάλλον. Σε ορισμένες περιπτώσεις το σύστημα μπορεί να υπάρξει στη λεγόμενη στάσιμη κατάσταση κατά την οποία η κυματοσυνάρτηση, άρα και η πιθανότητα κατανομής των σωματιδίων, δεν έχουν εξάρτηση από το χρόνο t . Σε αυτή την περίπτωση η χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger καταλήγει σε μια πιο απλή μορφή: στη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

όπου E η ενέργεια της στάσιμης κατάστασης η οποία είναι σταθερή. Τα ατομικά και μοριακά συστήματα αποτελούνται από δύο κύρια είδη σωματιδίων: τα ηλεκτρόνια και τους ατομικούς πυρήνες. Η διαφορά των τελευταίων στη μάζα (~1836 φορές μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων) οδηγεί τα ηλεκτρόνια και τον πυρήνα να έχουν εντελώς διαφορετική κίνηση στο χώρο. Αυτό σημαίνει πως, σε μια πρώτη προσέγγιση, η δυναμική τους μπορεί να μελετηθεί ξεχωριστά. Αυτή είναι η βάση της προσέγγισης των Born & Oppenheimer, η οποία αποτελείται συνοπτικά από τα εξής βήματα: Αρχικά, η κίνηση των ηλεκτρονίων προσδιορίζεται λύνοντας την ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger. Οι πυρηνικές συντεταγμένες θεωρούνται σταθερές και η κυματοσυνάρτηση που προκύπτει δίνει την κατανομή των ηλεκτρονίων μόνο. Η ενέργεια που προκύπτει από την λύση της παραπάνω εξίσωσης δεν είναι πλέον σταθερή αλλά είναι συνάρτηση των πυρηνικών θέσεων. Το επόμενο βήμα είναι να αντιμετωπιστεί της κίνηση των πυρήνων χρησιμοποιώντας την ενέργεια που υπολογίστηκε από την λύση του ηλεκτρονιακού προβλήματος ως ένα ενεργό δυναμικό (effective potential) για την αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρήνων. Η ηλεκτρονιακή εξίσωση είναι η εξής:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi_{el}$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο τελεστής της κινητικής ενέργειας των πυρήνων έχει παραληφθεί και η κυματοσυνάρτηση Ψ_{el} δίνει την κατανομή μόνο των ηλεκτρονίων. Καθώς οι πυρήνες είναι σταθεροί, η κυματοσυνάρτηση Ψ_{el} και η ενέργεια E_{el} εξαρτώνται παραμετρικά από τις συντεταγμένες των πυρήνων και έτσι η διαφορετική διαμόρφωση της δομής θα οδηγήσει σε διαφορετική ηλεκτρονιακή δομή άρα και διαφορετική ηλεκτρονιακή ενέργεια. Επειδή η E_{el} , για την οποία όπως θα δούμε παρακάτω μας ενδιαφέρει άμεσα, είναι συνάρτηση της θέσης όλων των πυρήνων του συστήματος, αποτελεί μια πολυδιάστατη συνάρτηση και έχει συνήθως

πολύ σύνθετη μορφή. Η συνάρτηση αυτή αποτελεί τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια του συστήματος και στην ουσία καθορίζει τις ενεργές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων, αρα και της κίνησής τους στο χώρο.

Εξαγωγή της ενεργούς ενεργειακής επιφάνειας

Ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα στις μοριακές προσομοιώσεις είναι πως θα εξαχθούν αξιόπιστες τιμές της ηλεκτρονιακής ενέργειας του συστήματος σαν συνάρτηση των πυρηνικών συντεταγμένων. Διάφορες στρατηγικές έχουν ακολουθηθεί. Η πιο ακριβής και θεμελιώδης προσέγγιση για τον υπολογισμό αυτών των ενεργειών αυτών είναι η χρήση της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε κάθε διαμόρφωση των πυρήνων στο χώρο. Η εξίσωση Schrödinger δεν είναι δυνατόν να λυθεί επακριβώς, εκτός από πολύ ελάχιστες περιπτώσεις, οπότε γίνεται χρήση προσεγγιστικών θεωριών όπως η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset, η θεωρία coupled cluster και θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονικής πυκνότητας (DFT) [26]. Οι μέθοδοι αυτοί ονομάζονται μέθοδοι από πρώτες αρχές (ab initio) και προσπαθούν να λύσουν την εξίσωση Schrödinger με όσο γίνεται λιγότερες προσεγγίσεις. Αν και οι παραπάνω μέθοδοι δίνουν πολύ ακριβή αποτελέσματα, στις περισσότερες των περιπτώσεων, έχουν μεγάλο υπολογιστικό κόστος και περιορίζονται σε ένα σχετικά μικρό αριθμό ατόμων (έως 10^3). Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί κατηγορίες με λιγότερο απαιτητικές μεθόδους. Μια από αυτές τις κατηγορίες προσπαθεί να απλοποιήσει τους ab initio υπολογισμούς χωρίς να απεμπολήσει τον κβαντομηχανικό τους χαρακτήρα. Οι ημιεμπειρικές (semi-empirical) αυτές μέθοδοι έχουν τον ίδιο φορμαλισμό με τους ab initio αλλά υπολογίζουν τα απαιτητικά, σε υπολογιστική ισχύ, ολοκληρώματα με μικρότερη προσέγγιση ή αντικαθιστώντας τα με εμπειρικές συναρτήσεις. Φυσικά, επειδή έχουν πραγματοποιηθεί αυτές οι απλοποιήσεις, θα πρέπει να ελεγχθούν αν τα αποτελέσματα που παράγουν είναι σωστά. Αυτό σημαίνει πως με τις τιμές των εμπειρικών παραμέτρων που χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα των υπολογισμών θα πρέπει να έχουν ικανοποιητική συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα ή με μεγαλύτερης ακρίβειας ab initio κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Παρόλη τη σημαντική απλοποίηση και εξοικονόμηση υπολογιστικού κόστους, η ικανότητά τους σε αριθμό ατόμων που μπορούν να προσομοιωθούν αυξάνεται μόνο κατά περίπου μία τάξη μεγέθους σε σχέση με τους ab initio. Μία δεύτερη και ακόμα πιο φθηνά υπολογιστικά προσέγγιση, είναι να χρησιμοποιηθούν εξ ολοκλήρου εμπειρικές συναρτήσεις. Επιλέγοντας κατάλληλες αναλυτικές μορφές της

συνάρτησης, η οποία αναπαριστά την ενεργειακή επιφάνεια τους συστήματος, γίνεται προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων της έτσι ώστε να υπάρξει ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα ή με πιο ακριβείς *ab initio* υπολογισμούς. Πολλοί και διαφορετικοί τύποι εμπειρικών συναρτήσεων έχουν χρησιμοποιηθεί. Θα πρέπει να τονιστεί ότι συχνά γίνεται επικάλυψη των παραπάνω μεθόδων. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε υβριδικές μεθόδους (*hybrid methods*) οι οποίες συνδυάζουν κβαντομηχανικά και εμπειρικά δυναμικά. Για παράδειγμα υπάρχουν μέθοδοι οι οποίοι αντιμετωπίζουν τα σ-ηλεκτρόνια ενός απλού δεσμού του συστήματος με εμπειρικές συναρτήσεις και τα απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια της δομής με κβαντομηχανικές τεχνικές. Άλλες μέθοδοι χρησιμοποιούν κβαντομηχανικές προσεγγίσεις για τη μελέτη ενός μέρους του συστήματος που είναι επιβεβλημένο να μελετηθεί με αυτόν τον τρόπο, π.χ. ενός ενεργού κέντρου μίας δομής, και εμπειρικές συναρτήσεις για την περιγραφή του υπόλοιπου συστήματος των ατόμων [26], [27].

Τυπικές εμπειρικές συναρτήσεις

Διάφοροι όροι έχουν χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των εμπειρικών συναρτήσεων. Η ονοματολογία που έχει χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνει τους όρους: εμπειρικές συναρτήσεις ενέργειας (*empirical energy functions*), συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας (*potential energy functions*), εμπειρικά δυναμικά (*empirical potentials*) και πεδία δυνάμεων (*force fields*). Ο τελευταίος όρος είναι τα τελευταία χρόνια ο πιο σύνηθες και χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από την φασματοσκοπία δόνησης στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και αρχές της δεκαετίας του 1970. Αυτοί οι τύποι των πεδίων δυνάμεων είναι κατάλληλοι για τη μελέτη ενός μοριακού συστήματος κοντά στη θέση ισορροπίας, ενώ διαφορετικές προσεγγίσεις θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση των χημικών αντιδράσεων. Αυτό σημαίνει πως η χρήση των εμπειρικών δυναμικών δεν είναι η κατάλληλη για την περιγραφή των χημικών αντιδράσεων. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες εμπειρικών συναρτήσεων. Οι περισσότερες εμπειρικές συναρτήσεις περιέχουν όρους οι οποίοι χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: αυτούς που περιγράφουν τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις (*bonding interactions*) και σε αυτούς που περιγράφουν τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (*non-bonding interactions*) μεταξύ των ατόμων ή μορίων [26], [27].

Δεσμικοί όροι (bonding terms)

Οι δεσμικοί όροι της συνάρτησης της ενέργειας χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη συνδεσιμότητα μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο [26], [27]. Σε ένα τυπικό πεδίο δυνάμεων η δεσμική (bonding ή covalent) δυναμική ενέργεια V_{cov} αποτελείται από ένα άθροισμα όρων με την περιγραφή του δεσμού, της γωνίας και των δίδρωων γωνιών ως εξής:

$$V_{cov} = V_{bond} + V_{angle} + V_{proper} + V_{improper}$$

Για την ενέργεια του δεσμού γίνεται συνήθως χρήση αρμονικής συνάρτησης δυναμικού ως εξής:

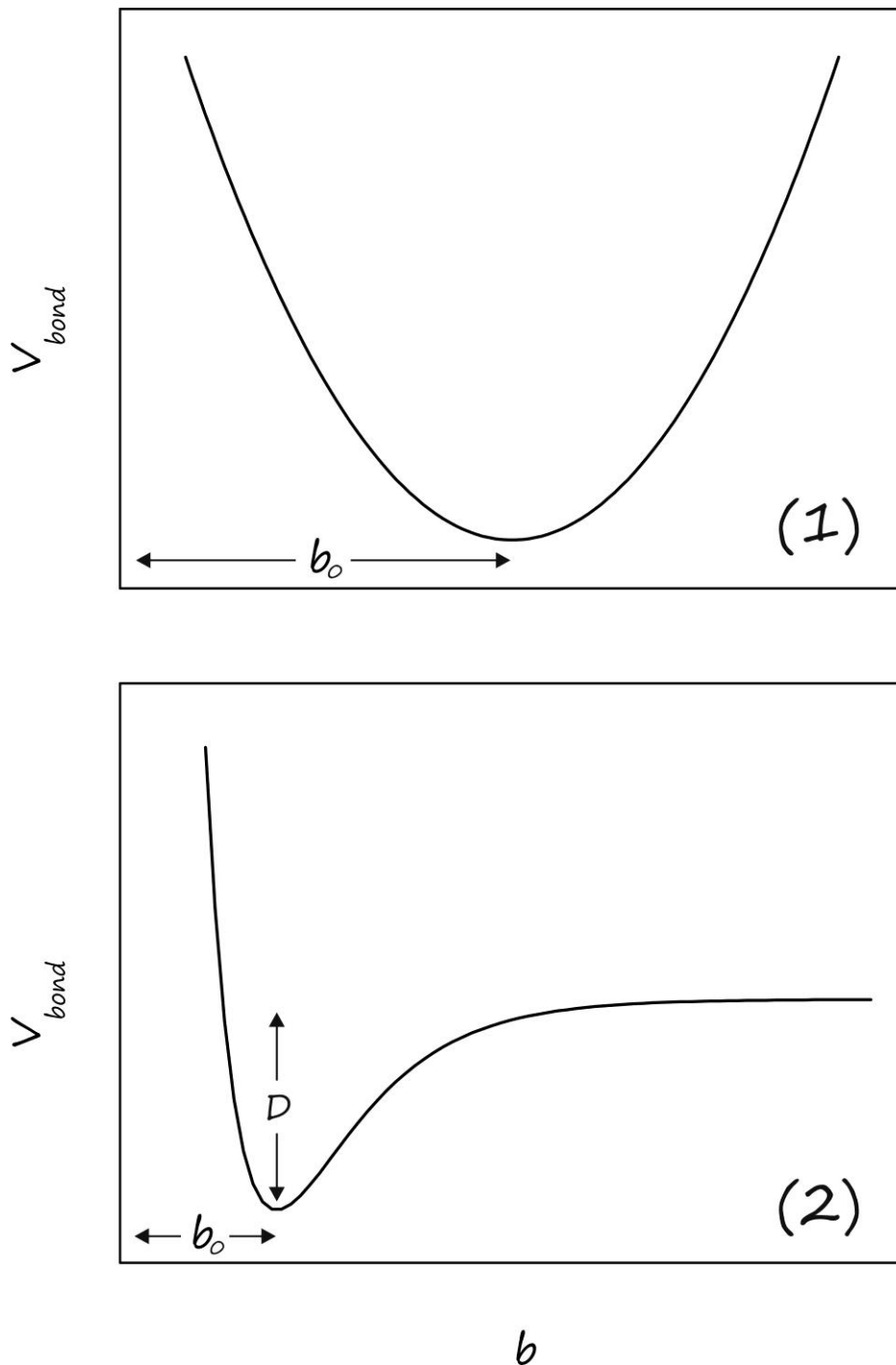
$$V_{bond} = \sum_{\text{δεσμοί}} \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2$$

Όπου k_b η σταθερά του ελατηρίου, b το εκάστοτε μήκος του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων και b_0 η απόσταση ισορροπίας του δεσμού. Η αρμονική περιγραφή του δεσμού είναι ικανοποιητική για τις περισσότερες των περιπτώσεων. Ένα μειονέκτημά της, όμως, είναι πως εξαιτίας της αρμονικής της περιγραφής, εικόνα 4, θα αυξάνεται χωρίς περιορισμό όσο απομακρύνεται το b από το b_0 . Έτσι, για μεγάλες αποκλίσεις, η χρήση μίας διαφορετικής συνάρτησης είναι πιο ορθή, με το κενό αυτό να καλύπτεται ικανοποιητικά από το δυναμικό Morse, εικόνα 4, όπου μία του μορφή δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$V_{Morse} = \sum_{\text{δεσμοί}} D \cdot (\exp[-a(b-b_0)] - 1)^2 - D$$

Όπου D είναι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού και a το βάθος του πηγαδιού. Ο όρος που περιγράφει την ενέργεια της γωνίας είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να μιμείται την ενέργεια της γωνίας των δεσμών καθώς αυτή απομακρύνεται από την θέση ισορροπίας. Η πιο συνήθης προσέγγιση είναι η αρμονική:

$$V_{angle} = \sum_{\text{γωνίες}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$



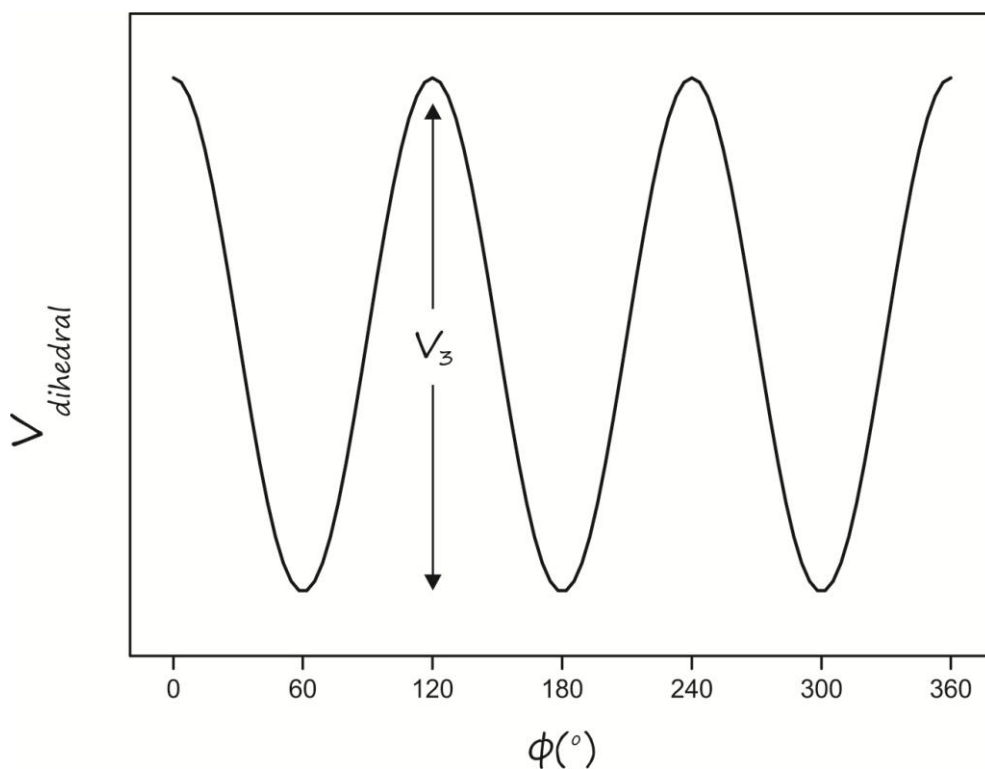
Εικόνα 4: Η περιγραφή του δεσμού με αρμονικό δυναμικό (1) και με δυναμικό Morse (2).

όπου k_θ η σταθερά του ελατηρίου, θ η γωνία και θ_0 η γωνία της θέσης ισορροπίας. Ο τρίτος όρος περιγράφει πως αλλάζουν οι ενέργειες ενός μορίου κατά την περιστροφή γύρω από ένα δεσμό, εικόνα 6. Αυτό δίνει την ενέργεια της εσωτερικής (proper) δίδερης γωνίας και σε αντίθεση με τους παραπάνω όρους η αρμονική μορφή δεν είναι ικανοποιητική. Αυτό

οφείλεται στο γεγονός ότι μια δίδρη γωνία ενός μορίου μπορεί να έχει εύρος από 0 έως 2π χωρίς μεγάλες διαφορές στην ενέργεια, δηλαδή τα φράγματα δυναμικού είναι σχετικά μικρά. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί με περιοδική (τριγωνομετρική) συνάρτηση δυναμικού ως εξής:

$$V_{dihedral} = \sum_{\text{δίδρες}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \delta)]$$

όπου n η περιοδικότητα της γωνίας (που καθορίζει πόσα ολικά μέγιστα και ελάχιστα υπάρχουν από 0 έως 2π), δ η φάση και V_n το πλάτος.



Εικόνα 5: Η περιγραφή της δίδρης γωνίας με $n=3$ και $\delta=0$.

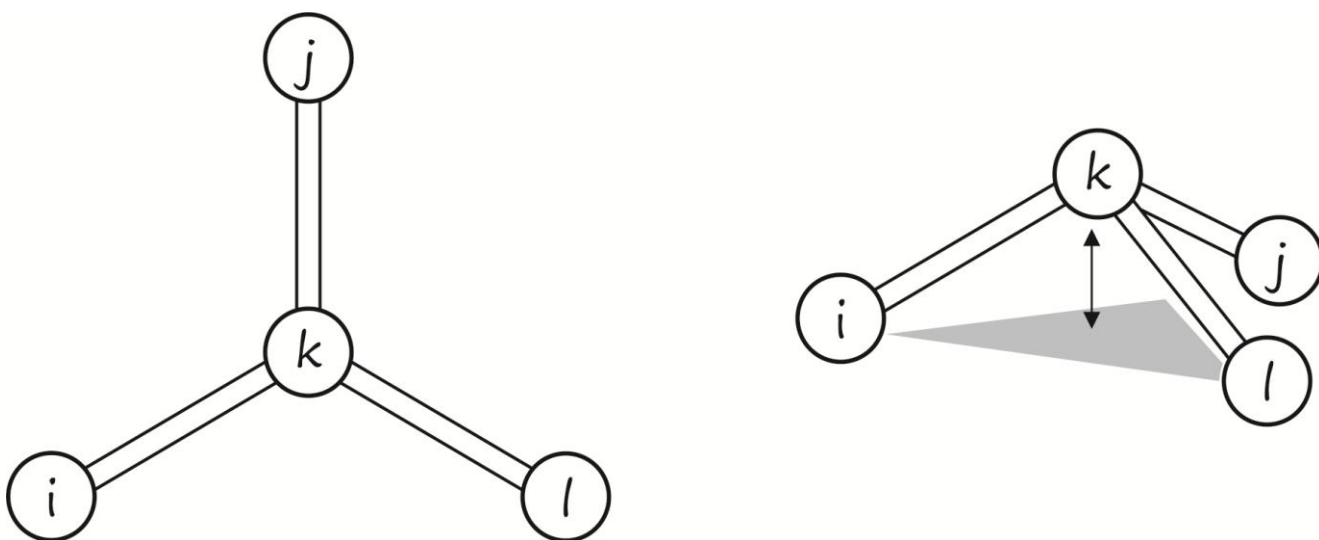
Σε αρκετά πεδία δυνάμεων πολλαπλοί όροι με διαφορετικές περιοδικότητες έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της ενέργειας της δίδρης γωνίας. Ο τέταρτος όρος είναι πιο ο σύνθετος και περιγράφει την ενέργεια σε μια out-of-plane κίνηση. Σε planar groups όπως sp^2 υβριδισμένοι άνθρακες σε καρβοξυλομάδες και αρωματικά συστήματα, βρέθηκε πως η χρήση των “συμβατικών” δίδρων όρων δεν είναι ικανή να περιγράψει τη διατήρηση του planarity των ομάδων αυτών κατά τη διάρκεια των υπολογισμών. Η συνήθης τακτική για

να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα είναι να οριστούν οι εξωτερικές (improper) δίεδρες γωνίες, εικόνα 6, οι οποίες διαφέρουν από τις proper δίεδρες γωνίες στο ότι τα άτομα που ορίζουν τη δίεδρη γωνία, $i-j-k-l$, δεν συνδέονται με αυτή τη σειρά. Παρόλα αυτά ο υπολογισμός της improper γωνίας παραμένει ο ίδιος. Ορισμένα πεδία δυνάμεων χρησιμοποιούν την παρακάτω μορφή για την improper γωνία ω :

$$V_{improper} = \sum_{\substack{\text{εξωτερικές} \\ \text{δίεδρες}}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\omega - \delta)]$$

ενώ άλλα υιοθετούν την αρμονική μορφή

$$V_{improper} = \sum_{\substack{\text{εξωτερικές} \\ \text{δίεδρες}}} \frac{1}{2} k_\omega (\omega - \omega_0)^2$$



Εικόνα 6: Η διάταξη των ατόμων σε μια improper δίεδρη γωνία στη συνήθη και out-of-plane μορφή.

όπου k_ω η σταθερά της δύναμης και ω_0 η γωνία στη θέση ισορροπίας. Μια εναλλακτική αναπαράσταση της δίεδρης γωνίας είναι με βάση την εκτός επιπέδου (out-of-plane) κίνηση ενός μορίου. Σε αυτή την περίπτωση η γωνία αντικαθίσταται από την απόσταση ως ανεξάρτητη μεταβλητή του δυναμικού, εικόνα 6. Οι παραπάνω τέσσερις όροι της V_{cov} είναι

επαρκείς στα περισσότερα πεδία δυνάμεων, ώστε να περιγράψουν τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν όροι μεγαλύτερης τάξης, πέραν του αρμονικού, για καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μη δεσμικοί όροι (non bonding terms)

Οι μη δεσμικοί όροι χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων διαφορετικών μορίων ή μεταξύ ατόμων τα οποία δεν είναι άμεσα ενωμένα στο ίδιο μόριο [26], [27]. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων που προκύπτουν εξαιτίας της ηλεκτρονιακής κατανομής διαφορετικών ατόμων. Η θεωρία αυτών των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων είναι καλά ορισμένη και έχει οδηγήσει στην κατηγοριοποίηση αυτών των αλληλεπιδράσεων. Σε μικρές αποστάσεις (μικρότερη από $\sim 2\text{\AA}$) οι αλληλεπιδράσεις είναι κατά κύριο λόγο απωστικές εξαιτίας της άπωσης των ηλεκτρονιακών νεφών. Επίσης δημιουργείται άπωση λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, ενός καθαρά κβαντομηχανικού φαινομένου ανάλογο του οποίου δεν υπάρχει στην κλασική φυσική. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις υπάρχουν διάφορα είδη αλληλεπιδράσεων. Η πρώτη και πολύ σημαντική είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Μια δεύτερη κατηγορία οφείλονται στις ασθενείς δυνάμεις Van der Waals με σημαντικότερη τις δυνάμεις διασποράς που σχετίζονται με τις διακυμάνσεις του ηλεκτρονιακού φορτίου μεταξύ δύο ατόμων (δυνάμεις London). Τέλος, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις λόγω πόλωσης που οφείλονται στη διαταραχή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ενός μορίου κατά την αλληλεπίδραση του με γειτονικά άτομα. Με βάση τα παραπάνω οι το δεσμικό δυναμικό V_{nb} αποτελείται από τρεις όρους:

$$V_{nb} = V_{electr} + V_{LJ} + V_{polar}$$

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό V_{electr} περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της κατανομής δύο φορτίων ο υπολογισμός του οποίου γίνεται με τη χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών. Η ηλεκτροστατική ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$V_{electr} = \sum_{\zeta \epsilon \nu \xi \eta ij} K \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

όπου q_i, q_j τα φορτία των ατόμων i και j και r_{ij} η απόσταση μεταξύ των κέντρων των ατόμων.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα φορτία των ατόμων είναι σταθερά και δεν αλλάζουν κατά τη διάρκεια των υπολογισμών. Είναι δυνατόν να αναπαρασταθεί η κατανομή των φορτίων σε διαφορετικές θέσεις από το κέντρο των ατόμων περιγράφοντας με ικανοποιητικότερο τρόπο υψηλότερης τάξης διπολικές ροπές. Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση περιγράφει τις δυνάμεις λόγω διασποράς και προσπαθεί να αναπαραστήσει την απωστική δύναμη σε μικρές αποστάσεις και την ελκτική σε μεγαλύτερες. Ο όρος αυτός μπορεί να περιγραφεί από το δυναμικό Lennard-Jones (LJ), το οποίο στη μορφή 12-6 είναι ως εξής:

$$V_{LJ} = \sum_{\text{ζεύγη } ij} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}}$$

Όπου A_{ij}, B_{ij} θετικές σταθερές που εξαρτώνται από τον τύπο των ατόμων i και j . Ο απωστικός όρος της συνάρτησης οφείλεται στο $\frac{1}{r_{ij}^{12}}$ και ο ελκτικός στο $-\frac{1}{r_{ij}^6}$. Ο ελκτικός όρος έχει προκύψει από τη θεωρία που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ επαγόμενων διπόλων. Η επιλογή του εκθέτη του δεύτερου όρου ορίζονται σαν το διπλάσιο του 6 για τεχνικούς λόγους. Η πιο σύνηθες μορφή του Lennard-Jones, εικόνα 7, κάνει χρήση της παραμέτρου ϵ_{ij} και της θέσης σ_{ij} δίνοντας την παρακάτω μορφή στο δυναμικό:

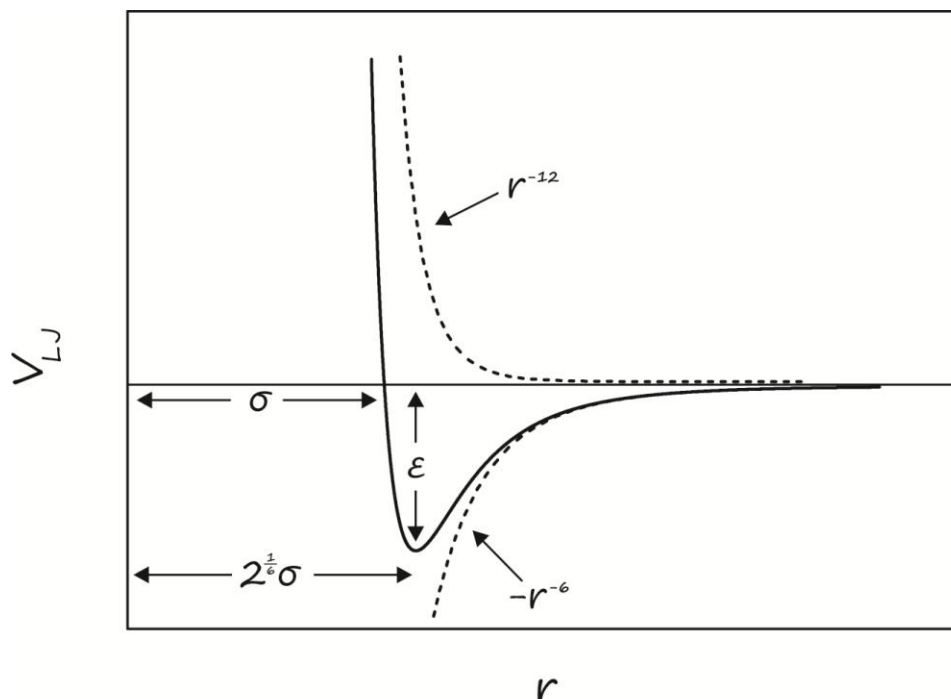
$$V_{LJ} = \sum_{\text{ζεύγη } ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Οι εκάστοτε παράμετροι ϵ_{ij} και σ_{ij} εξαρτώνται και από τα δύο άτομα. Με βάση τους κανόνες επιλογής (combination rules) των Lorentz και Barthelot δύναται να καθοριστούν οι τιμές τους από τις παραμέτρους του ενός ατόμου. Για το ϵ_{ij} ο πιο συνηθής επιλογή είναι αυτή του γεωμετρικού συνδυασμού:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}$$

ενώ για τις παραμέτρους σ_{ij} γίνεται χρήση είτε αριθμητικού είτε γεωμετρικού συνδυασμού:

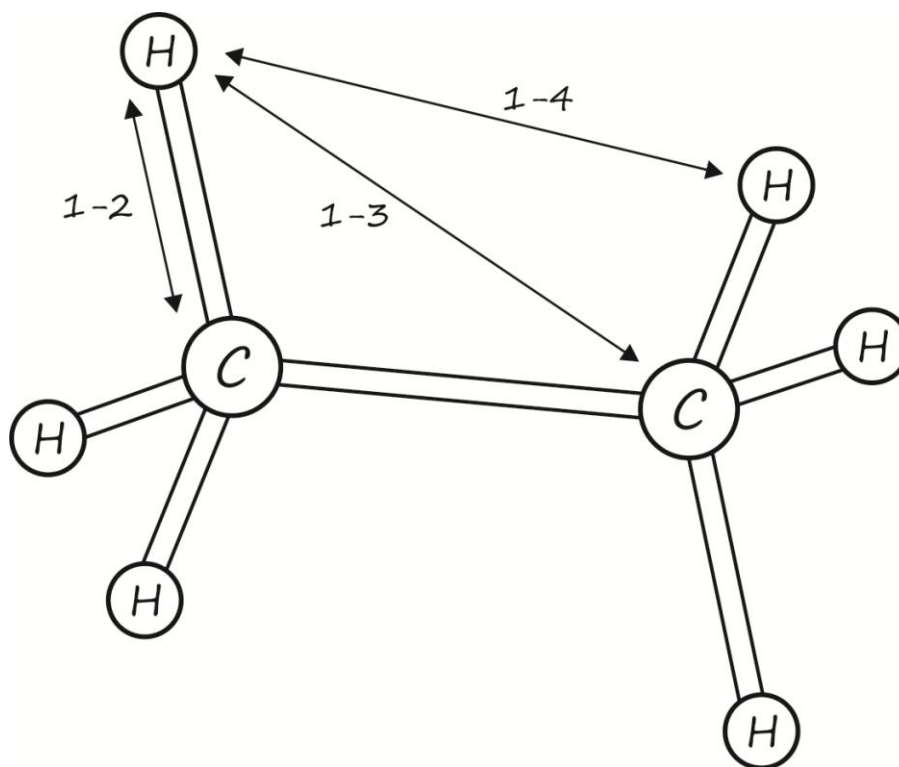
$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \text{ή} \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}}$$



Εικόνα 7: Το δυναμικό Lennard-Jones με τις χαρακτηριστικές παραμέτρους ϵ και σ . Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται ο ελκτικός και απωστικός όρος.

Εκτός του δυναμικού LJ, δημοφιλείς επιλογές είναι τα δυναμικά τύπου Buckingham και Morse. Ο τρίτος τύπος των μη δεσμικών όρων είναι ο πιο δύσκολος να καθοριστεί και παραλείπεται στα περισσότερα πεδία δυνάμεων. Παρόλα αυτά οι αλληλεπιδράσεις λόγω πόλωσης είναι σημαντικές σε πολλά συστήματα και η χρήση τους θα είναι ένα σημαντικό αντικείμενο μελέτης για τις μελλοντικές (και με μεγαλύτερες απαιτήσεις) μοριακές προσομοιώσεις. Οι ηλεκτροστατικές και Lennard-Jones ενέργειες είναι γνωστές ως pairwise additive. Αυτό σημαίνει η ενέργεια κάθε αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο ατόμων μπορεί να υπολογιστεί ξεχωριστά και είναι ανεξάρτητη από τις υπόλοιπες. Η ενέργεια λόγω πόλωσης, όμως, δηλαδή η ισχύς του επαγόμενου διπόλου σε κάθε άτομο εξαρτάται από τις επαγόμενες ροπές όλων των άλλων ατόμων, που σημαίνει ότι η ενέργεια αυτή έχει χαρακτήρα πολλών σωμάτων (many body). Γι αυτό το λόγο, ο υπολογισμός της ενέργειας λόγω πόλωσης κοστίζει πολύ περισσότερο υπολογιστικά. Ένα επιπλέον σημείο που θα πρέπει να τονιστεί στον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών και των Lennard-Jones αλληλεπιδράσεων είναι ποια ζεύγη αλληλεπιδράσεων θα πρέπει να συμπεριληφθούν στις εξισώσεις. Για άτομα τα οποία είναι αρκετά μακριά μεταξύ τους, οι αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται ως ορίζουν οι συναρτήσεις. Όμως, για σωματίδια τα οποία έχουν δεσμό μεταξύ τους ή χωρίζονται από λίγους μόνο δεσμούς υπάρχουν δύο ζητήματα. Πρώτον, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι σχετικά πολύ ισχυρές επειδή οι ενδοατομικές τους αποστάσεις είναι μικρές, και δεύτερον

εξαιτίας του γεγονότος ότι υπάρχουν ήδη οι δεσμικοί όροι (δεσμοί, γωνίες και δίεδρες) μεταξύ των ατόμων που περιγράφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις. Για να παρακαμφθεί αυτό το πρόβλημα οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που αφορούν άτομα που σχετίζονται με δεσμούς, γωνίες και δίεδρες περιορίζονται ή μηδενίζονται στους υπολογισμούς, εικόνα 8.



Εικόνα 8: Παράδειγμα 1-2, 1-3 και 1-4 μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε ένα άτομο υδρογόνου στο μόριο του αιθανίου όπου τίθενται περιορισμοί στους υπολογισμούς.

Ο αριθμός και ο τύπος αυτής της εξαίρεσης των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων από τους υπολογισμούς της ενέργειας διαφέρει μεταξύ των διαφόρων πεδίων δυνάμεων. Η εξαίρεση αυτών των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που συνδέονται με δεσμό (1-2 αλληλεπιδράσεις) και σε αυτές μεταξύ δύο δεσμών (1-3 αλληλεπιδράσεις) είναι κοινοί για όλα τα πεδία δυνάμεων. Η αντιμετώπιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που χωρίζονται με τρεις δεσμούς (1-4 αλληλεπιδράσεις) διαφέρει. Σε κάποια πεδία δυνάμεων εξαιρείται εντελώς και σε κάποια άλλα συμπεριλαμβάνεται αλλά η ισχύς τους περιορίζεται κατά ένα παράγοντα (π.χ. 0,5) ή ειδικά επιλεγμένα 1-4 set φορτίων ή παραμέτρων Lennard-Jones χρησιμοποιούνται. Ο λόγος αυτής της διαφορετικής αντιμετώπισης των 1-4 αλληλεπιδράσεων οφείλεται στο γεγονός ότι ο συνδυασμός των όρων της δίεδρης γωνίας, των 1-4 ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, και των αλληλεπιδράσεων που περιγράφονται

από τους όρους του δυναμικού Lennard-Jones καθορίζουν τα ενεργειακά φράγματα στην περιστροφή γύρω από τους δεσμούς.

Η παραμετροποίηση των πεδίων δυνάμεων

Ένα πολύ σημαντικό και κρίσιμο ζήτημα στη δημιουργία ενός πεδίου δυνάμεων είναι ο αριθμός και ο προσδιορισμός των διαφορετικών παραμέτρων που απαιτούνται ώστε το μοντέλο των μορίων που περιγράφουν να είναι ικανοποιητικό. Ανεξάρτητα από το πόσο καλές είναι οι τεχνικές προσομοίωσης που θα χρησιμοποιηθούν, η επιτυχία των αποτελεσμάτων τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ακρίβεια με την οποία έχει μελετηθεί η ενεργειακή δυναμική επιφάνεια [26], [27]. Οι συναρτήσεις, λοιπόν, της ενέργειας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Η παραμετροποίηση, δηλαδή ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των συναρτήσεων, είναι ένα σύνθετο πρόβλημα βελτιστοποίησης με πολλές ανεξάρτητες παραμέτρους αλλά και παραμέτρους οι οποίες ενδέχεται να έχουν συσχέτιση μεταξύ τους. Η διαδικασία της παραμετροποίησης είναι γενικά μια χρονοβόρα διαδικασία. Μία γενική προσέγγιση είναι να χρησιμοποιηθούν αρχικά χοντροειδής υποθετικές τιμές για τις παραμέτρους που χρειάζεται να βελτιστοποιηθούν ή παράμετροι από ήδη υπάρχοντα πεδία δυνάμεων και με τη χρήση αυτών να υπολογιστούν οι ιδιότητες του συστήματος οι οποίες θα συγκριθούν με τις πειραματικές. Αυτοί οι παράμετροι τροποποιούνται συνεχώς και η διαδικασία της σύγκρισης επαναλαμβάνεται έως ότου τα θεωρητικά με τα πειραματικά αποτελέσματα να έλθουν σε συμφωνία. Είναι εξαιρετικά πολύπλοκο και καθόλου πρακτικό να γίνει προσπάθεια βελτιστοποίησης όλων των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων για όλα τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ταυτόχρονα. Έτσι, το πρόβλημα της παραμετροποίησης κατακερματίζεται σε απλούστερα μέρη. Ο τρόπος που γίνεται αυτό διαφέρει μεταξύ των ερευνητικών ομάδων που αναπτύσσουν τα πεδία δυνάμεων. Παρόλα αυτά υπάρχει μια κοινή φιλοσοφία η οποία καθορίζει αυτές τις στρατηγικές. Πρώτον, οι τιμές των παραμέτρων πρέπει να είναι χημικά αποδεκτές το οποίο εξαρχής περιορίζει το εύρος της τιμής των παραμέτρων. Για παράδειγμα, καθώς η ακτίνα ενός ατόμου είναι της τάξης του 1\AA οι τιμές για τις ακτίνες στο δυναμικό Lennard-Jones θα πρέπει να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Ομοίως, το βάθος του πηγαδιού σε μία αλληλεπίδραση Van der Waals είναι της τάξης των μερικών $kcal/mol$ το οποίο είναι ενδεικτικό της τιμής που θα κυμανθεί το ϵ στο δυναμικό Lennard-Jones. Δεύτερον, τα άτομα

σε ένα μόριο έχουν διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το χημικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Οι άνθρακες σε ένα μόριο αλκανίου μπορούν, με ικανοποιητική ακρίβεια, να θεωρηθούν ότι είναι του ίδιου τύπου (atom type). Θα είναι, όμως, διαφορετικοί και θα χρειαστούν διαφορετικοί παράμετροι σε άνθρακες καρβονυλικών, καρβοξυλικών ομάδων ή αρωματικών δακτυλίων. Σε γενικές γραμμές, σκοπός είναι η μείωση του αριθμού των διαφορετικών atom types σε ένα πεδίο δυνάμεων ώστε να περιοριστεί ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων χωρίς να γίνονται μεγάλες θυσίες στην ακρίβεια. Τέλος, ορισμένες ιδιότητες εξαρτώνται από συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων περισσότερο από κάποιες άλλες. Αυτό οδηγεί τη διαδικασία βελτιστοποίησης των διαφορετικών παραμέτρων ξεχωριστά χρησιμοποιώντας υποσύνολα των πειραματικών δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα:

A) Αποστάσεις δεσμών και γωνιών στη θέση ισορροπίας: Ο μεγαλύτερος όγκος δεδομένων αυτών των παραμέτρων προκύπτει πειραματικά κάνοντας χρήση τεχνικών όπως περίθλασης ακτίνων X, φασματοσκοπία μικροκυμάτων και περίθλαση ηλεκτρονίων. Σε περίπτωση που απαιτείται υψηλή ακρίβεια θα πρέπει να ληφθούν υπόψη φαινόμενα όπως η θερμική κίνηση ώστε να γίνουν διορθώσεις πριν τη διαδικασία παραμετροποίησης. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί. Η παραμετροποίηση είναι καλύτερο να γίνεται σε σχετικά μικρά μόρια καθώς σε μεγαλύτερα μόρια ενδεχομένως να υπάρχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις όπως στερεοχημικές παρεμποδίσεις και δεσμοί υδρογόνου.

B) Σταθερές για δεσμούς και γωνίες: Ο πιο συνήθης τρόπος για να εξαχθούν αυτοί οι παράμετροι είναι με συσχέτιση των αποτελέσματα από ανάλυση κανονικών τρόπων (normal mode) ταλάντωσης σε συγκεκριμένα μόρια, με πειραματικά ή θεωρητικά αποτελέσματα αρμονικών συχνοτήτων. Σε μικρά μόρια ή σε μόρια με υψηλή συμμετρία η ύπαρξη μίας παραμέτρου είναι αρκετή ενώ σε μεγαλύτερα μόρια η διαδικασία είναι πιο περίπλοκη καθώς απαιτούνται περισσότεροι από μία παράμετροι.

Γ) Παράμετροι διέδρων γωνιών: Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των παραμέτρων αυτών είναι δύσκολο να μετρηθούν πειραματικά αλλά σχετικά απλό να υπολογιστούν με τη χρήση κβαντομηχανικών μεθόδων. Αυτό γίνεται περιορίζοντας τη διέδρη γωνία σε συγκεκριμένες τιμές και βελτιστοποιώντας τους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας του μορίου έτσι ώστε η ενέργεια στο πλήρως ισορροπημένο μόριο να είναι συνάρτηση της γωνίας. Το κύριο πρόβλημα σε αυτή τη διαδικασία είναι το γεγονός πως οι ενέργειες στροφής δεν καθορίζονται μόνο από τις ενέργειες των διέδρων γωνιών γύρω από ένα δεσμό αλλά επίσης από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Δ) Φορτία ατόμων: Η κατανομή των φορτίων σε ένα μόριο μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά και θεωρητικά, όπως η μέτρηση των διπολικών ροπών και οι πυκνότητες των ηλεκτρονίων με τη χρήση περίθλασης ακτίνων Χ ή κβαντομηχανικών υπολογισμών. Μία άλλη προσέγγιση είναι να υπολογιστεί με κβαντομηχανικές μεθόδους το ηλεκτροστατικό δυναμικό (electrostatic potential - ESP) σε διάφορα σημεία γύρω από το μόριο. Γενικά, οι περισσότεροι παράμετροι για τα atom types μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικά μόρια. Αυτό δεν συμβαίνει αναγκαστικά και για τα φορτία. Σε μερικά πεδία δυνάμεων όπως το AMBER [29] τα φορτία πρέπει να επαναπροσδιοριστούν χρησιμοποιώντας δεδομένα ESP για κάθε διαφορετικό μόριο. Σε άλλα όπως το OPLS-AA [30] κάποιο σύνολο φορτίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όμοιες χημικές ομάδες σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Αυτό συμβαίνει γιατί στο συγκεκριμένο πεδίο δυνάμεων οι παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν προσπαθώντας να αναπαράγουν πειραματικές ιδιότητες υγρών αποτελούμενα από οργανικά μόρια παρά κάνοντας χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών.

Ε) Παράμετροι Lennard-Jones: Αυτοί οι παράμετροι είναι ίσως οι πιο δύσκολοι να υπολογιστούν καθώς οι ενέργειες αλληλεπίδρασης που προσπαθούν να περιγράψουν έχουν εξάρτηση από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ενδεχομένως από ενέργειες λόγω στροφής. Γενικά, οι παράμετροι Lennard-Jones εξάγονται κάνοντας χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών.

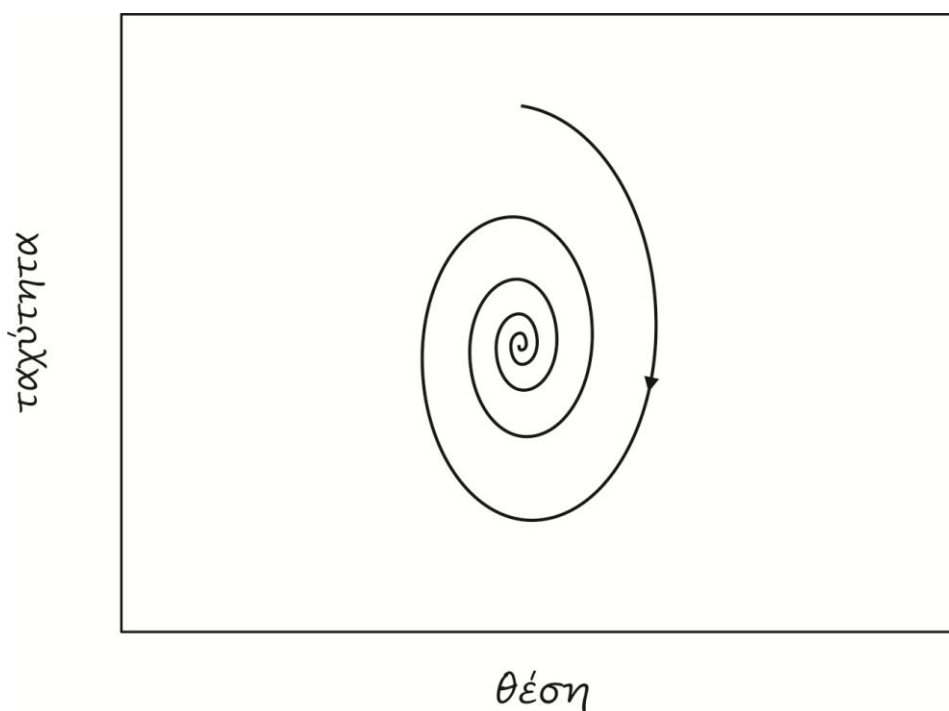
Στις παραπάνω παραγράφους έγινε αναφορά στις μεθόδους για τον υπολογισμό και την παραμετροποίηση των συναρτήσεων που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων οι οποίες στο σύνολό τους καθορίζουν την ενεργειακή επιφάνεια του συστήματος. Ο μαθηματικός φορμαλισμός και οι τεχνικές που ακολουθούνται στη μελέτη ενός μοριακού συστήματος παρουσιάζεται στις παρακάτω παραγράφους.

Μοριακή Δυναμική

Η ιδέα πίσω από τη μελέτη ενός συστήματος με τη χρήση μοριακής δυναμικής προσομοίωσης (molecular dynamics simulation) βασίζεται σε μια ιδιαίτερα διαδεδομένη λογική της κλασικής φυσικής: η συμπεριφορά ενός συστήματος μπορεί να υπολογιστεί αν είναι γνωστό ένα σύνολο αρχικών συνθηκών για τα σωματίδια που το αποτελούν συν τις δυνάμεις αλληλεπιδράσεις. Ο Laplace το 1814 ανέφερε χαρακτηριστικά τα εξής:

“Δοθέντος ενός ευφυούς νου ο οποίος θα μπορούσε να κατανοήσει όλες τις δυνάμεις με τις οποίες η φύση κινείται και την αντίστοιχη κατάσταση των όντων που την αποτελούν – ένας νους τόσο επαρκής ώστε να υποβάλλει αυτά τα δεδομένα για ανάλυση – θα μπορούσε να περιγράψει με την ίδια εξίσωση την κίνηση των μεγαλύτερων σωμάτων του σύμπαντος αλλά και εκείνων των ελαφρύτερων ατόμων. Γι αυτόν τίποτα δεν θα ήταν αβέβαιο και το μέλλον, όπως και το παρελθόν, θα ήταν ολοζώντανο στα μάτια του.”

Ο απώτερος στόχος μίας μοριακής προσομοίωσης είναι ο καθορισμός του φασικού χώρου, εικόνα 9, δηλαδή των θέσεων και των ορμών ή ταχυτήτων σε κάθε επιθυμητή χρονική στιγμή, καθώς οι εκάστοτε μακροσκοπικές ποσότητες μπορούν να υπολογιστούν εκ των υστέρων με τη χρήση των σχέσεων της στατιστικής μηχανικής.



Εικόνα 9: Η εικόνα της τροχιάς στο φασικό ενός σωματιδίου που υπόκειται σε μονοδιάστατη κίνηση αρμονικού ταλαντωτή με απόσβεση.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η περιγραφή της δυναμικής ενός συστήματος με τη χρήση κβαντομηχανικών μεθόδων είναι αδύνατη για μεγάλο αριθμό ατόμων ($>10^3$), οπότε η περιγραφή του με κλασσικό τρόπο είναι, προς το παρόν, η μόνη εφικτή διέξοδος. Η κλασσική ανάλυση ενός συστήματος παραβλέπει τα κβαντομηχανικά φαινόμενα όπως το φαινόμενο της σήραγγας ή την ενέργεια μηδενικού σημείου με αποτέλεσμα να αδυνατεί να περιγράψει φαινόμενα, όπως οι χημικές αντιδράσεις. Όμως, σε ένα σύνολο φαινομένων όπου οι

αλληλεπιδράσεις χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλές ενέργειες, παρέχει ικανοποιητική ακρίβεια. Υπάρχουν διάφοροι μαθηματικοί φορμαλισμοί για τη δυναμική ανάλυση ενός συστήματος με κλασικούς μεθόδους. Ένας από αυτούς ξεκινά με τον ορισμό της κλασικής χαμιλτονιανής H του συστήματος. Αυτή ισούται με την ολική ενέργεια του συστήματος, δηλαδή το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας, ως εξής:

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2 \cdot m_i} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}_i)$$

Όπου \mathbf{p}_i η ορμή του σωματιδίου i και $V(\mathbf{r}_i)$ το ενεργό δυναμικό, δηλαδή οι εμπειρικές συναρτήσεις της ενέργειας. Η χαμιλτονιανή είναι συνάρτηση $6N$ μεταβλητών, $3N$ για την ορμή και $3N$ για τη μετατόπιση των σωματιδίων. Κάνοντας χρήση της χαμιλτονιανής μπορούν να εξαχθούν οι μεταβλητές της κίνησης (ορμή και θέση) ως εξής:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{f}_i$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = -\frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

όπου \mathbf{f}_i η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο. Οι παραπάνω εξισώσεις είναι πρώτης τάξης.

Κάνοντας χρήση του γεγονότος ότι:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = m_i \mathbf{v}_i$$

$$\mathbf{v}_i = \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t}$$

καταλήγουμε στο νόμο του Νεύτωνα για την κίνηση ενός σωματιδίου στο χώρο:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i$$

Για τη μελέτη της δυναμικής ενός συστήματος η παραπάνω εξίσωση θα πρέπει να λυθεί για κάθε σωματίδιο. Αναλυτική λύση για το παραπάνω μαθηματικό πρόβλημα δεν υπάρχει καθώς σε προβλήματα αλληλεπίδρασης τριών σωματιδίων και άνω η αναλυτική μορφή της λύσης είναι γενικά μη εφικτή. Ο μόνος τρόπος για τη μαθηματική επίλυση είναι η χρήση αλγορίθμων οι οποίοι λύνουν προσεγγιστικά τις διαφορικές εξισώσεις. Οι αλγόριθμοι αυτοί

κάνουν χρήση αρχικών συνθηκών, όπου δίνονται αρχικές τιμές για την θέση και την ταχύτητα των σωματιδίων, ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις για ένα συγκεκριμένο χρονικό βήμα. Για υψηλής ακρίβειας λύσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Παρόλα αυτά έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την επίλυση διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης, όπως της εξίσωσης του Νεύτωνα. Μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος είναι ο κανόνας του Störmer η οποία συνήθως αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως μέθοδος Verlet, καθώς ο Verlet ήταν από τους πρώτους που την χρησιμοποίησε σε μοριακές προσομοιώσεις [28]. Στη βασική μέθοδος Verlet οι θέσεις R υπολογίζονται στο χρονικό σημείο t και οι ταχύτητες v στο $t+\Delta t$. Όσον αφορά τις θέσεις $R(t)$ προκύπτουν ως ανάπτυγμα χρονοσειράς ως εξής:

$$R(t+\Delta t) = R(t) + \dot{R}(t)\Delta t + \ddot{R}(t)\frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3)$$

$$R(t-\Delta t) = R(t) - \Delta t\dot{R}(t) + \frac{\Delta t^2}{2}\ddot{R}(t) - O(\Delta t^3)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις και το νόμο του Νεύτωνα, προκύπτει η θέση του σωματιδίου για $t+\Delta t$, καθώς και της ταχύτητας του στο χρονικό σημείο t :

$$R(t+\Delta t) = 2R(t) - R(t-\Delta t) + \ddot{R}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \cong 2R(t) - R(t-\Delta t) + \frac{F(t)}{M}\Delta t^2$$

$$v(t) = \dot{R}(t) \cong \frac{1}{\Delta t}[R(t+\Delta t) - R(t-\Delta t)]$$

Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να ολοκληρωθούν ικανοποιητικά. Όμως, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι ταχύτητες στο χρόνο t είναι γνωστές μόνο αν οι θέσεις στο χρόνο $t+\Delta t$ υπολογιστούν υπάρχει πρόβλημα στην αρχή της προσομοίωσης δηλαδή όταν $t=0$. Μια μικρή τροποποίηση των παραπάνω εξισώσεων οδηγεί στη μέθοδο Velocity Verlet (VV) [28] η οποία παρακάμπτει την παραπάνω αδυναμία της βασικής μεθόδου Verlet. Οι σχέσεις που προκύπτουν σε αυτή την περίπτωση είναι οι παρακάτω:

$$R(t+\Delta t) = R(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2M} \Delta t^2$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{[F(t)+F(t+\Delta t)]}{2M} \Delta t$$

Θα πρέπει να τονιστεί πως γίνεται χρήση μίας μεγάλης ποικιλίας Verlet-οειδών (Verlet-like) αλγορίθμων. Μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος είναι η μέθοδος leap-frog Verlet (LFV) [28] κατά την οποία οι θέσεις υπολογίζονται στο πλήρες χρονικό βήμα, δηλαδή σε χρόνο $t+\Delta t$ ενώ οι ταχύτητες στο μισό χρονικό βήμα δηλαδή σε χρόνο $t+\Delta t/2$. Σε αυτή την περίπτωση οι σχέσεις έχουν την παρακάτω μορφή:

$$v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)}{M} \Delta t$$

$$R(t+\Delta t) = R(t) + v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t$$

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) \right]$$

Σε κάθε περίπτωση οι αλγόριθμοι ολοκλήρωσης θα πρέπει να ικανοποιούν με την ακρίβειά τους τις βασικές συνθήκες διατήρησης σε ένα σύστημα όπως διατήρηση ορμής M , στροφορμής L και ενέργειας. Από τη στιγμή που καθοριστεί ο αλγόριθμος επίλυσης των εξισώσεων κίνησης, η διαδικασία που ακολουθείται για την πραγματοποίηση μίας μοριακής δυναμικής προσομοίωσης συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

- 1) Καθορισμός σύστασης του συστήματος. Αυτό περιλαμβάνει τον αριθμό N και τον τύπο των ατόμων καθώς και τα δυναμικά αλληλεπίδρασης.
- 2) Ο ορισμός των θέσεων και των ταχυτήτων για $t=0$
- 3) Καθορισμός του χρονικού βήματος Δt της ολοκλήρωσης καθώς και του αριθμού των βημάτων της ολοκλήρωσης N_{step} . Το γινόμενο $\Delta t \cdot N_{step}$ καθορίζει τη διάρκεια της προσομοίωσης.

4) Πραγματοποίηση της προσομοίωσης. Ενώ οι αρχικές θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων είναι γνωστές οι δυνάμεις την χρονική στιγμή $t=0$ πρέπει να υπολογιστούν. Ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα ολοκλήρωσης (βασικός αλγόριθμος Verlet):

α) Υπολογισμός των θέσεων $t+\Delta t$

β) Υπολογισμός των δυνάμεων την χρονική στιγμή $t+\Delta t$

γ) Υπολογισμός των ταχυτήτων την χρονική στιγμή $t+\Delta t$

δ) Αξιοποίηση των αποτελεσμάτων έχοντας γνωστές τις θέσεις και τις ταχύτητες την χρονική στιγμή $t+\Delta t$. Σε αυτή τη διαδικασία συμπεριλαμβάνονται οι υπολογισμοί των ενεργειών αλληλεπίδρασης και η αποθήκευση των θέσεων και των ταχυτήτων ώστε να δημιουργηθεί το αρχείο των τροχιών της μοριακής δυναμικής.

ε) Αύξηση του χρόνου κατά χρονικό βήμα Δt και επιστροφή στο βήμα (α).

5) Ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Υπάρχουν διάφορα ζητήματα που προκύπτουν από τα παραπάνω βήματα της προσομοίωσης. Το πρώτο και πολύ σημαντικό είναι η τιμή της μεταβλητής Δt η οποία παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Γενικά, θα ήταν επιθυμητό το Δt να είναι όσο μεγαλύτερο γίνεται έτσι ώστε ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης να μεγαλώνει, αλλά όχι τόσο μεγάλο ώστε να επηρεάζει αρνητικά την ακρίβειά της. Ο παράγοντας που επηρεάζει τη μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει το Δt είναι η φύση της υψηλότερης συχνότητας κίνησης που μπορεί να υπάρχει στο σύστημα. Αυτή συνήθως σχετίζεται με την κίνηση του ελαφρύτερου ατόμου δηλαδή του υδρογόνου, π.χ. οι ταλαντώσεις δεσμών μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου. Οι τιμές αυτές των συχνοτήτων ταλάντωσης είναι της τάξης των 3000cm^{-1} δηλαδή της τάξης των μερικών fs. Αυτό σημαίνει ότι το Δt θα πρέπει να είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μικρότερο από την παραπάνω τιμή. Συνήθως στην πράξη το ανώτερο του όριο περιορίζεται στο 1fs. Σε συστήματα που απαιτείται μικρότερη ακρίβεια για την περιγραφή της κίνησης των σωματιδίων, μεγαλύτερα Δt μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Ένα δεύτερο σημείο είναι ο υπολογισμός των αρχικών ταχυτήτων v_i των ατόμων. Ο πιο

βολικός τρόπος για τον υπολογισμό τους είναι να συσχετιστούν με την θερμοκρασία τους συστήματος που θέτει ο χρήστης κατά την έναρξη της προσομοίωσης. Με βάση τη στατιστική θερμοδυναμική οι ταχύτητες των ατόμων σε ένα κλασσικό σύστημα ακολουθούν την κατανομή Maxwell-Boltzmann. Αν T η θερμοκρασία του συστήματος, η πιθανότητα κάθε προβολής της ταχύτητας ενός σωματίδιο i του συστήματος να έχει τιμή από v έως $v+\Delta v$ είναι:

$$f(v)dv = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_i v^2}{2k_B T}} dv$$

Οι τιμές των ταχυτήτων μπορούν να υπολογιστούν θεωρώντας ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές Gauss ακολουθώντας την κατανομή της παραπάνω εξίσωσης η οποία έχει μέση τιμή μηδέν και τυπική απόκλιση $\sqrt{\frac{k_B T}{m_i}}$. Με αυτό το τρόπο η θερμοκρασία του συστήματος δεν θα είναι ακριβώς T γιατί οι τιμές των ταχυτήτων έχουν προσδιοριστεί τυχαία. Αυτό μπορεί να λυθεί μεταβάλλοντας (scale) τις ταχύτητες ομοιόμορφα έτσι ώστε η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος να αντιστοιχεί στην επιθυμητή τιμή. Αυτή με βάση τη στατιστική θερμοδυναμική ισούται με:

$$T = \frac{2}{N_{df} k_B} K$$

Με βάση την παραπάνω σχέση μπορεί να καθοριστεί η στιγμιαία (οπότε και η αρχική) θερμοκρασία του συστήματος από τη στιγμή που οι αρχικές ταχύτητες είναι γνωστές. Η ποσότητα N_{df} είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Για ένα μόριο ο αριθμός αυτός ισούται με $3N-6$ ($3N-5$ αν το μόριο είναι γραμμικό) και κάθε βαθμός ελευθερίας συνεισφέρει κατά μέσο όρο $\sqrt{\frac{k_B T}{2}}$ στην ενέργεια. Για συστήματα που περιλαμβάνουν πολλά σωματίδια τότε $3N-6 \approx 3N$.

Μέθοδοι αποκοπής για τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις δηλαδή το άθροισμα των ηλεκτροστατικών και Van der Waals υπόκεινται σε περιορισμούς όσον αφορά το εύρος υπολογισμού τους. Το κυριότερο πρόβλημα είναι ο υπολογισμός των συναρτήσεων για μεγάλες αποστάσεις r (long range) καθώς οι συναρτήσεις των δυναμικών εκτείνονται στο άπειρο. Για μεγάλα r η πιο διαδεδομένη τακτική που ακολουθείται είναι η μέθοδος της αποκοπής (cut off ή truncation method), όπου οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων μετά από ένα όριο (κρίσιμη απόσταση) r_c ρυθμίζονται. Υπάρχουν διάφοροι μαθηματικοί τρόποι για την υλοποίηση της παραπάνω μεθόδου. Ο απλούστερος τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί μια απότομη αποκοπή των αλληλεπιδράσεων από κάποια απόσταση και μετά. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι η συνάρτηση αποκοπής $S(r)$ έχει την παρακάτω μορφή:

$$S(r) = \begin{cases} 1 & \text{για } r \leq r_c \\ 0 & \text{για } r > r_c \end{cases}$$

Το πρόβλημα με αυτή την επιλογή αποκοπής είναι πως η ενέργεια αλλά και η παράγωγος της δεν είναι συνεχείς συναρτήσεις των ατομικών συντεταγμένων. Επίπλέον θα υπάρξουν απότομα άλματα κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας ή κατά την κίνηση των ατόμων στην προσομοίωση κατά τη διέλευσή τους από την r_c . Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά αποτελέσματα. Ένας εναλλακτικός τρόπος αποκοπής είναι να χρησιμοποιηθούν συνεχείς συναρτήσεις έτσι ώστε οι συναρτήσεις να είναι συνεχείς και παραγωγίσιμες έως ότου μηδενιστούν. Παραδείγματα τέτοιων συναρτήσεων είναι η switch function και η swift function οι οποίες, όπως και οι παράγωγοί τους, είναι συνεχείς και παραγωγίσιμες [29].

Άθροισμα κατά Ewald

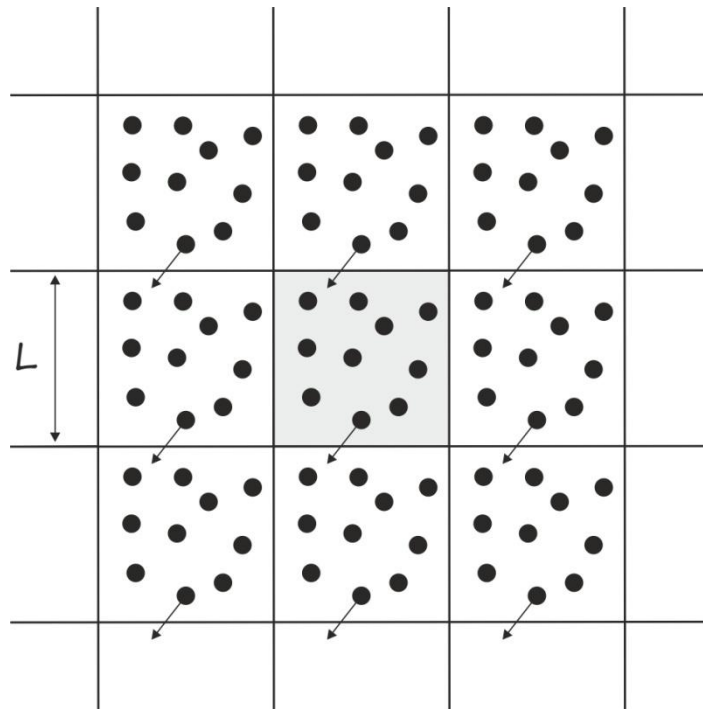
Με τις μεθόδους αποκοπής και την εισαγωγή περιοδικών συστημάτων παραλείπονται από τους υπολογισμούς αλληλεπιδράσεις οι οποίες συνεισφέρουν στη συνολική ενέργεια του συστήματος. Όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις που περιγράφονται από το δυναμικό Lennard-Jones η προσέγγιση είναι αρκετά καλή εξαιτίας του γεγονότος ότι η συνάρτηση για

μεγάλα r φθίνει αρκετά γρήγορα, ανάλογα του $1/r^6$. Όμως, στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όπου το δυναμικό Coulomb φθίνει κατά $1/r^2$, σημαίνει πως σε αυτή την περίπτωση εισάγονται μεγάλα σφάλματα στον υπολογισμό της ενέργειας. Για τον περιορισμό αυτών των σφαλμάτων έχουν ακολουθηθεί διάφοροι μέθοδοι με πιο αποτελεσματική το άθροισμα κατά Ewald [30]. Σε αυτή την τεχνική, στα φορτία, τα οποία στις μοριακές προσομοιώσεις είναι εντοπισμένα σε ένα σημείο (δηλαδή μαθηματικά είναι συναρτήσεις δέλτα), γίνεται χρήση γκαουσιανών (Gaussian) συναρτήσεων κατανομής φορτίων (Gaussian νέφη φορτίων). Με τη χρήση μετασχηματισμού Fourier το άθροισμα για τον υπολογισμό της ενέργειας για μεγάλες αποστάσεις γίνεται στον αντίστροφο χώρο (reciprocal space). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος σε μια προσομοίωση όπου υπάρχουν φορτισμένα άτομα οφείλεται στον υπολογισμό του αθροίσματος κατά Ewald.

Εισαγωγή περιβάλλοντος

Απώτερος σκοπός μίας μοριακής προσομοίωσης είναι η περιγραφή πραγματικών συστημάτων (αέρια, υγρά, στερεά) της ύλης. Η πραγματική ύλη, σε σύγκριση με τα θεωρητικά υπολογιστικά συστήματα μίας μοριακής προσομοίωσης, είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη. Είναι, λοιπόν, προφανές πως η προσπάθεια προσομοίωσης τέτοιων συστημάτων θα απαιτούσε αριθμό ατόμων της τάξης 10^{23} το οποίο, με τις σημερινές υπολογιστικές δυνατότητες, είναι ανέφικτο. Είναι, όμως, εφικτό να μελετηθεί ένα μικρό μέρος της και να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι οι οποίες να προσδιορίζουν το υπόλοιπο σύστημα ή το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για την παραπάνω θεώρηση με την πιο διαδεδομένη να είναι η εφαρμογή περιοδικών συννοριακών συνθηκών (periodic boundary conditions - pbc) [26], [27]. Σε αυτό το μοντέλο επιλέγεται να προσομοιωθεί ένα μικρό μέρος του συστήματος υποθέτοντας άπειρες (στην πράξη ένα μεγάλο αριθμό) περιοδικών εικόνων του κεντρικού κουτιού προσομοίωσης στο οποίο βρίσκονται τα μόρια του εκάστοτε συστήματος, εικόνα 10. Με αυτόν τον τρόπο αναπαράγεται το πραγματικό σύστημα το οποίο στην πράξη είναι τάξης μεγέθους μεγαλύτερο από το υπολογιστικό. Η μέθοδος pbc είναι ικανοποιητική στις περισσότερες των περιπτώσεων αλλά έχει και ορισμένα μειονεκτήματα. Το πρώτο από αυτά είναι το γεγονός ότι λόγω της περιοδικότητας το σύστημα θεωρείται ως πολλαπλάσιο του κεντρικού μικρού

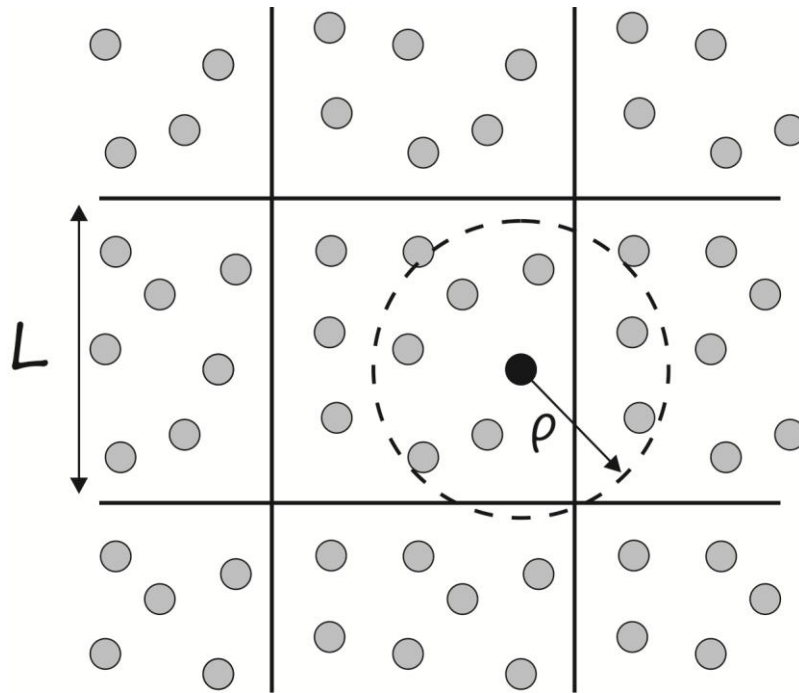
υποσυστήματος το οποίο προφανώς δεν είναι αληθές καθώς (ειδικά σε στερεά) αποκλείονται σε μεγάλο βαθμό οι μικροσκοπικές ή μακροσκοπικές του ατέλειες.



Εικόνα 10: Η εφαρμογή των εφαρμογή περιοδικών συνοριακών συνθηκών σε δύο διαστάσεις. Το κεντρικό γκρι τετράγωνο πλευράς L είναι το υπολογιστικό κουτί του συστήματος. Αν ένα άτομο εξέλθει από αυτό αναπληρώνεται από ένα όμοιο του από την αντίθετη πλευρά.

Δεύτερον, η μέθοδος καταλήγει να είναι υπολογιστικά ακριβής στην περίπτωση των μεγάλων μορίων π.χ. βιολογικών. Αν θεωρήσουμε μια πρωτεΐνη μέσα σε ένα διάλυμα θα πρέπει το υπολογιστικό κουτί που την εσωκλείσει να έχει όγκο πολύ μεγαλύτερο από τη διάσταση της. Αυτό σημαίνει ότι θα απαιτηθεί πολύτιμος υπολογιστικός χρόνος για την προσομοίωση του διαλύτη. Σε ένα σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται η $rho c$ θα πρέπει η κεντρική μορφή του συστήματος να έχει κατάλληλο σχήμα ώστε επαναλαμβανόμενη να γεμίζει το χώρο χωρίς να δημιουργούνται κενά και ασυνέχειες. Η πιο απλή επιλογή είναι το κυβικό κουτί με τις επιλογές να επεκτείνονται σε ορθορομβικά, τρικλινή, εξαγωνικά, κολοβά οκτάεδρα και διάφορες μορφές δωδεκαεδρικών κουτιών, τα οποία επιλέγονται ανάλογα με τη γεωμετρία και τη συμμετρία του συστήματος. Η πιο προφανής συνέπεια της εφαρμογής της $rho c$ είναι όταν τα άτομα εξέρχονται της υπολογιστικής κυψελίδας της προσομοίωσης. Τότε όμοια άτομα ίδιας ταχύτητας θα εισέλθουν σε αυτό από την περιοδική τους εικόνα, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα της εικόνας 10. Από τη στιγμή που αναπαριστάται το σύστημα με κεντρική και περιοδικές εικόνες θα πρέπει να εφαρμοστούν τεχνικές οι οποίες να προσδιορίζουν τις ενέργειες των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Μία από αυτές είναι η συνθήκη πλησιέστερου

ειδώλου (minimum image conversion). Σε αυτήν, ένα σωματίδιο θα αλληλεπιδρά το πολύ με τη κοντινότερη περιοδική εικόνα ενός άλλου ατόμου στο σύστημα. Αυτό σημαίνει ότι το πάνω όριο αποκοπής των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων περιορίζεται στο μισό του μήκος του κουτιού, όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 11. Αυτό επιβάλλεται έτσι ώστε να αποφευχθούν οι πολλαπλοί υπολογισμοί της αλληλεπίδρασης ενός ατόμου με ένα άλλο άτομο.



Εικόνα 11: Η εφαρμογή της συνθήκης πλησιέστερου ειδώλου σε κουτί δύο διαστάσεων. Το μαύρο σωματίδιο μπορεί να αλληλεπιδρά με 7 γκρι γειτονικά σωματίδια μέσα σε κύκλο ακτίνας $\rho \leq L/2$ ανεξάρτητα αν αυτά βρίσκονται στο ίδιο τετράγωνο με αυτό ή όχι.

Ανάλυση τροχιών

Από τη στιγμή που έχουν δημιουργηθεί τα αρχεία των τροχιών, δηλαδή αυτά που περιέχουν τις θέσεις και τις ταχύτητες όλων των σωματιδίων του συστήματος, ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η αποθήκευση γίνεται ανά χρόνο Δt , ο οποίος καθορίζεται από τον χρήστη. Είναι πολλαπλάσιο του χρονικού βήματος Δt της προσομοίωσης και στις περισσότερες των περιπτώσεων αρκετά μεγαλύτερος του. Οι πιο απλοί υπολογισμοί περιέχουν τη θερμοκρασία, την πίεση, τον όγκο του συστήματος, την κινητική ενέργεια και τις ενέργειες λόγω δυναμικών αλληλεπιδράσεων για κάθε Δt . Η μέση τιμή μίας ποσότητας A υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n_t N} \sum_{n=1}^{n_t} \sum_{i=1}^N A_{i,n}$$

όπου N ο αριθμός των σωματιδίων ενδιαφέροντος και n_t ο αριθμός των τροχιών τη χρονική στιγμή που έχει οριστεί ο υπολογισμός. Οι διακυμάνσεις $\sigma(A) = \delta A$ δίνονται από τη σχέση:

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Επίσης, ένα σημαντικό μέρος της ανάλυσης αφιερώνεται στον υπολογισμό των συναρτήσεων συσχέτισης όπως η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C_{AA}(t)$ μίας ποσότητας A

$$C_{AA}(t) = \frac{\langle \delta A(t) \cdot \delta A(0) \rangle}{\sigma(A)} = \frac{\langle A(t) \cdot A(0) \rangle - \langle A \rangle^2}{\sigma(A)}$$

ή της συσχέτισης δύο διαφορετικών ιδιοτήτων A και B (cross correlation) $C_{AB}(t)$ ως εξής:

$$C_{AB}(t) = \frac{\langle \delta A(t) \cdot \delta B(0) \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} = \frac{\langle A(t) \cdot B(0) \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)}$$

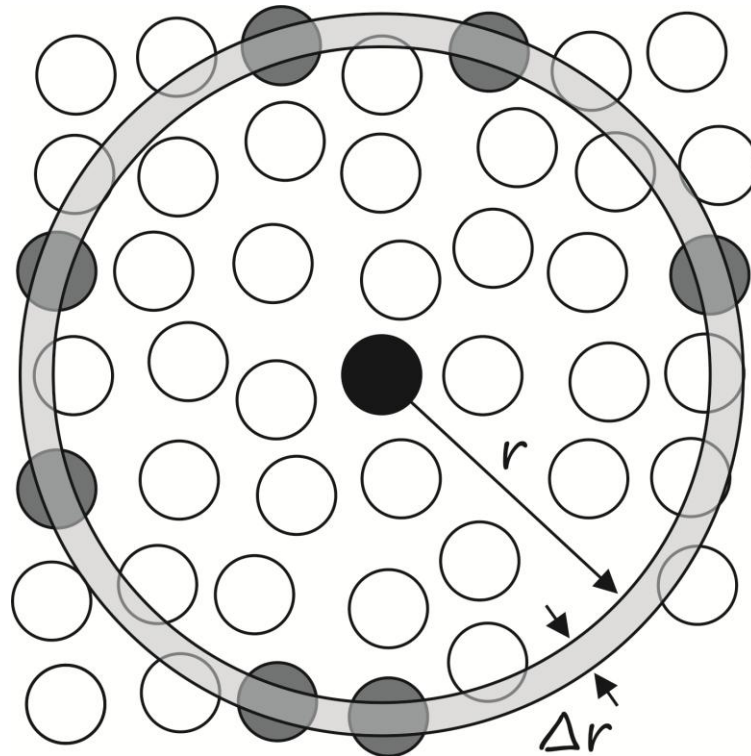
Επίσης, δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν από τα δεδομένα των τροχιών. Η πρώτη περιλαμβάνει τον υπολογισμό για μια ομάδα ατόμων i , της σταθεράς διάχυσης D_i η οποία υπολογίζεται από τη σχέση του Einstein για χρόνο t ως εξής:

$$D_i = \frac{1}{6t} \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle$$

Μια δεύτερη ιδιότητα είναι η ακτινική συνάρτηση κατανομής (radial distribution function ή $g(r)$) ο υπολογισμός της οποίας είναι πολύ σημαντικός στη μελέτη ρευστών καθώς πολλές θερμοδυναμικές ποσότητες εξαρτώνται από αυτόν. Η $g(r)$ για δύο άτομα i και j δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle$$

όπου r_{ij} το διάνυσμα μεταξύ των δύο ατόμων, V ο όγκος του συστήματος και δ η συνάρτηση δέλτα του Dirac. Στην ανάλυση των αποτελεσμάτων μίας μοριακής προσομοίωσης αντί για τη συνάρτηση δέλτα χρησιμοποιείται συνάρτηση πολύ μικρού εύρους, όπως φαίνεται στην εικόνα 12. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ιστογράμματος κατανομής αντί συνεχούς συνάρτησης.



Εικόνα 12: Σε απόσταση r από το κεντρικό (μαύρο) άτομο και σε εύρος Δr περιέχονται τα κέντρα 7 (γκρι) ατόμων.

Στις τρεις διαστάσεις η ποσότητα $\frac{\rho}{N-1}g(r)V(r,\Delta r)$, όπου $\rho = \frac{N}{V}$ η αριθμητική πυκνότητα του συστήματος και $V(r,\Delta r)$ ο όγκος του σφαιρικού φλοιού, δίνει την πιθανότητα το κέντρο ενός ατόμου να βρίσκεται σε ένα σφαιρικό κέλυφος ακτίνας r και πάχους dr με το κέντρο του φλοιού να βρίσκεται στο άτομο ενδιαφέροντος. Με τη χρήση της $g(r)$ είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο αριθμός n των ατόμων που βρίσκονται σε ένα εύρος $[r_1, r_2]$ με βάση την παρακάτω σχέση:

$$n = \frac{N}{V} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr$$

Έλεγχος Θερμοκρασίας και Πίεσης

Σε ένα απομονωμένο σύστημα ο αριθμός σωματιδίων N η ενέργεια του E και συνήθως ο όγκος του V παραμένουν σταθερά. Σε αυτές τις θερμοδυναμικές συνθήκες η προσομοίωση υπόκειται σε μικροκανονική συλλογή ή NVE. Είναι προφανές πως οι μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις σε αυτή τη συλλογή είναι αρκετά εύκολο να πραγματοποιηθούν, αλλά είναι επίσης προφανές ότι οι προσομοιώσεις θα πρέπει να μιμούνται τις πειραματικές συνθήκες που βρίσκονται τα μόρια. Γι αυτό το λόγο, η παραπάνω συλλογή δεν είναι η καταλληλότερη επιλογή. Στα πραγματικά πειράματα οι συνθήκες που επικρατούν είναι συνήθως υπό σταθερή θερμοκρασία ή/και σταθερή πίεση. Οι συλλογές που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε μία μοριακή προσομοίωση είναι οι παρακάτω:

- Κανονική ή NVT συλλογή όπου ο αριθμός των σωματιδίων, ο όγκος και η θερμοκρασία του συστήματος διατηρούνται σταθερά.
- Ισόθερμης-Ισοβαρής ή NPT συλλογή όπου ο αριθμός των σωματιδίων, η πίεση και η θερμοκρασία του συστήματος διατηρούνται σταθερά.
- Ισοβαρής-Ισοενθαλπική ή NPH συλλογή όπου ο αριθμός των σωματιδίων, η πίεση και η ενθαλπία του συστήματος διατηρούνται σταθερά.
- Μεγαλοκανονική ή μ VT συλλογή όπου ο το χημικό δυναμικό, ο αριθμός των σωματιδίων και η θερμοκρασία του συστήματος διατηρούνται σταθερά.

Η βασική ιδέα πίσω από την εφαρμογή μίας συλλογής είναι ότι το σύστημα που θα προσομοιωθεί δεν είναι απομονωμένο αλλά αλληλεπιδρά, έρχεται σε επαφή ή συζεύγεται (coupling) με ένα εξωτερικό περιβάλλον [26], [27]. Στην περίπτωση της μικροκανονικής συλλογής η ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή και η θερμοκρασία έχει μεγάλες διακυμάνσεις. Όταν στο σύστημα εφαρμοστεί η κανονική συλλογή αυτό σημαίνει ότι συζεύγεται με ένα εξωτερικό λουτρό θερμότητας. Η ενέργεια μπορεί να εισέλθει και να εξέλθει από το σύστημα. Με τη μεταφορά αυτή της ενέργειας τροποποιούνται (scale) οι ταχύτητες των σωματιδίων το οποίο επιτρέπει στον αλγόριθμο να ελέγχει τη θερμοκρασία. Οι εξισώσεις κίνησης σε αυτή την περίπτωση παράγουν τροχιές διαφορετικές από αυτές που παράγονται με βάση την εξίσωση του Νεύτωνα, καθώς σε αυτές τα μόνα φυσικά μεγέθη που

διατηρούνται σταθερά είναι η ενέργεια, η ορμή και η στροφορμή του συστήματος. Για να επιτευχθεί αυτό, η εξίσωση του Νεύτωνα τροποποιείται εισάγοντας “δυνάμεις τριβής” μέσω του παράγοντα $\chi(t)$ ως εξής:

$$\dot{v}(t) = \frac{f(t)}{m} - \chi(t)v(t)$$

Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις όσον αφορά τη μορφή $\chi(t)$. Η πιο απλή είναι η μορφή κατά την οποία:

$$\chi(t) = \left(\frac{T_{ext}}{T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

όπου T η προς διόρθωση θερμοκρασία και T_{ext} η επιθυμητή εξωτερική θερμοκρασία του λουτρού θερμότητας. Για καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας ο Berendsen [37] πρότεινε θερμοστάτη ο οποίος έχει την παρακάτω μορφή:

$$\chi(t) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{\Lambda}{K(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

όπου $\Lambda = \frac{N_{df}}{2} K_B T_{ext}$ η ενέργεια του θερμοστάτη, N_{df} οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος και τ_T η σταθερά σύζευξης (temperature relaxation time). Όταν η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή η δύναμη τριβής γίνεται αρνητική. Τα άτομα επιβραδύνονται, η κινητική τους ενέργεια μειώνεται με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να μειώνεται. Αν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την επιθυμητή, η δύναμη τριβής γίνεται θετική και ενέργεια μεταφέρεται μέσω της αύξησης της ταχύτητας των ατόμων. Η σταθερά σύζευξης τ_T καθορίζει την ισχύ με την οποία το σύστημα είναι συζευγμένο με το εξωτερικό λουτρό. Η επιλογή της τιμής αυτής είναι πολύ κρίσιμη. Για μεγάλες τιμές της τ_T η σύζευξη είναι ασθενής και η θερμοκρασία του συστήματος θα καθορίζεται με αργό τρόπο σε σχέση με την θερμοκρασία του λουτρού θερμότητας. Για μικρές τιμές του τ_T η σύζευξη είναι ισχυρή και η δυναμική του συστήματος μεταβάλλεται με πιο βίαιο τρόπο. Στην περίπτωση του δημοφιλούς θερμοστάτη των Nosé-Hoover [52] ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{2K(t) - 2\Lambda}{q_{mass}}$$

όπου η παράμετρος $q_{mass} = 2\Lambda\tau_T^2$ ονομάζεται μάζα του θερμοστάτη και καθορίζει την ισχύ της σύζευξης. Μεγάλες τιμές της παραμέτρου αυτής δίνουν χαμηλή σύζευξη, το οποίο οδηγούν σε μικροκανονική συλλογή. Για μικρές τιμές της παραμέτρου η σύζευξη είναι ισχυρή και οδηγεί το σύστημα σε χαμηλή θερμοδυναμική ισορροπία. Αντίστοιχες παρεμβάσεις με τον έλεγχο της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται για τον έλεγχο της πίεσης. Στον βαροστάτη Berendsen ικανοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_{ext} - P(t)}{\tau_p}$$

με τη διόρθωση στον όγκο σε ιστροπικό μέσο να πραγματοποιείται κατά ένα παράγοντα $n(t)$ και στις συντεταγμένες κατά $n(t)^{1/3}$. Έχει την παρακάτω μορφή:

$$n(t) = 1 - \frac{\beta}{\tau_p} [P_{ext} - P(t)]$$

όπου β η συμπιεστότητα υπό σταθερή θερμοκρασία και τ_p η σταθερά σύζευξης (barostat relaxation time). Στον βαροστάτη Berendsen η ορμή διατηρείται αλλά όχι η ενέργεια του συστήματος. Στην περίπτωση του βαροστάτη Nosé-Hoover (σε συνδυασμό με τον θερμοστάτη του) ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{2K(t) - p_{mass} n(t)^2 - 2\Lambda - k_B T_{ext}}{p_{mass}}$$

$$\frac{dn(t)}{dt} = 3V(t) \frac{P_{ext} - P(t)}{p_{mass}} - \chi(t)n(t)$$

$$p_{mass} = (N_{df} + 3k_B T_{ext} \tau_p^2)$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = 3n(t)V(t)$$

όπου $V(t)$ ο μεταβλητός όγκος του συστήματος και p_{mass} η “μάζα” του βαροστάτη.

Μοριακή Μηχανική

Ο υπολογισμός της ενεργειακής επιφάνειας ενός μοριακού συστήματος (πιο συγκεκριμένα της δυναμικής ενέργειας καθώς σε αυτό το επίπεδο της θεωρίας όλες οι ταχύτητες είναι μηδενικές) δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

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

Αυτή είναι μια συνάρτηση των θέσεων όλων των ατόμων του συστήματος δηλαδή είναι μια συνάρτηση N διαστάσεων. Η πιο απλή περίπτωση είναι ένα σύστημα αποτελούμενο από δύο άτομα στον κενό. Η γεωμετρία αυτού του συστήματος καθορίζεται αποκλειστικά από την απόσταση των δύο ατόμων οπότε η δυναμική ενεργειακή του επιφάνεια είναι συνάρτηση μόνο μίας μεταβλητής: της μεταξύ τους απόστασης. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας αυτή την απόσταση και φτάνοντας στην ελάχιστη τιμή της. Στην περίπτωση ενός μορίου αποτελούμενο από τρία άτομα, όπως σε ένα μόριο H_2S υπάρχουν τρεις ανεξάρτητοι γεωμετρικοί παράμετροι: οι τρεις ενδοατομικές αποστάσεις ή δυο αποστάσεις και μία γωνία. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων τόσο αυξάνεται και ο αριθμός των ανεξάρτητων παραμέτρων που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Σε ένα σύστημα αποτελούμενο από N άτομα με μ γεωμετρικού παραμέτρους απαιτούνται N^μ υπολογισμοί της ενέργειας. Στην περίπτωση που γίνεται ελαχιστοποίηση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε ένα συσσωμάτωμα αποτελούμενο από N άτομα η ενεργειακή επιφάνεια αποτελείται από σχεδόν e^N τοπικά ελάχιστα. Είναι προφανές πως για ένα μικρό αριθμό ατόμων η εύρεση του ολικού ελαχίστου είναι εφικτή αλλά αδύνατη σε συστήματα αποτελούμενα από χιλιάδες άτομα. Το πρόβλημα της εύρεσης ελαχίστων σε μια δυναμική ενεργειακή επιφάνεια είναι ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης μίας πολυδιάστατης συνάρτησης. Αυτές χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες αναλόγως αν γίνεται χρήση παραγώγων ή όχι. Η πιο απλή μέθοδος είναι η μέθοδος simplex η οποία δεν χρησιμοποιεί παραγώγους. Μέθοδοι όπως conjugated gradient, steepest descent, Newton και Newton-Raphson. Οι μέθοδοι που κάνουν χρήση παραγώγων χρησιμοποιούνται ευρύτερα στα προβλήματα μοριακής μηχανικής καθώς είναι πιο αποτελεσματικές στην εύρεση ελαχίστων [26], [27].

Ειδικές Περιοριστικές Συνθήκες

Περιοριστικές συνθήκες στις μοριακές προσομοιώσεις είναι συχνά επιθυμητό σε κάποια συγκεκριμένα μόρια να περιοριστούν οι βαθμοί ελευθερίας (μεταφορικοί, περιστροφικοί και δονητικοί) που χαρακτηρίζουν την κίνησή τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται

ειδικές περιοριστικές συνθήκες (constraints) ώστε να πραγματοποιηθεί η αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνηση των σωματιδίων. Για την πραγματοποίηση των μοριακών δυναμικών προσομοιώσεων υπό περιοριστικές συνθήκες (constraint dynamics) διάφορες τεχνικές έχουν προταθεί. Μια μέθοδος ακολουθεί την τεχνική shake [28] η οποία συνδυάζεται με τον αλγόριθμο ολοκλήρωσης LFM ενώ η μέθοδος με την τεχνική rattle [28] συνδυάζεται με τον αλγόριθμο VV. Οι παραπάνω περιορισμοί χαρακτηρίζονται ως soft constraints καθώς υπάρχει και η περίπτωση των hard constraints όπου οι βαθμοί ελευθερίας για τις αποστάσεις τις γωνίες και τις δίεδρες είναι μηδενικοί. Σε αυτή την περίπτωση το μόριο χαρακτηρίζεται ως άκαμπτο (rigid body). Η εφαρμογή του άκαμπτου μορίου ακολουθείται στις περιπτώσεις όπου οι δονητικές ενέργειες του μορίου είναι εκτός ενδιαφέροντος. Το πλεονέκτημα της χρήσης άκαμπτου μορίου είναι η οικονομία υπολογιστικού χρόνου και εφαρμόζεται κατά κόρον σε μικρά μόρια. Η περιστροφική κίνηση ενός άκαμπτου μόριο ακολουθεί την παρακάτω σχέση:

$$\tau_i = I_i \omega_i$$

όπου τ_i η ροπή που του ασκείται, I_i η ροπή αδράνειάς του και ω_i η γωνιακή του ταχύτητα. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την περιγραφή της διεύθυνσης του μορίου στην περιστροφική κίνηση, κάνει χρήση των τετραδικών παραμέτρων (quaternion parameters) q_0, q_1, q_2, q_3 [31]. Οι τετραδικές παράμετροι περιέχουν τις γωνίες Euler α, β, γ , εικόνα 13, οι οποίες ορίζουν τις διευθύνσεις του προσανατολισμού των μορίων, και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$q_0 = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\beta+\gamma}{2}\right)$$

$$q_1 = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\gamma-\beta}{2}\right)$$

$$q_2 = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\gamma-\beta}{2}\right)$$

$$q_3 = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\beta+\gamma}{2}\right)$$

Ισχύει ότι:

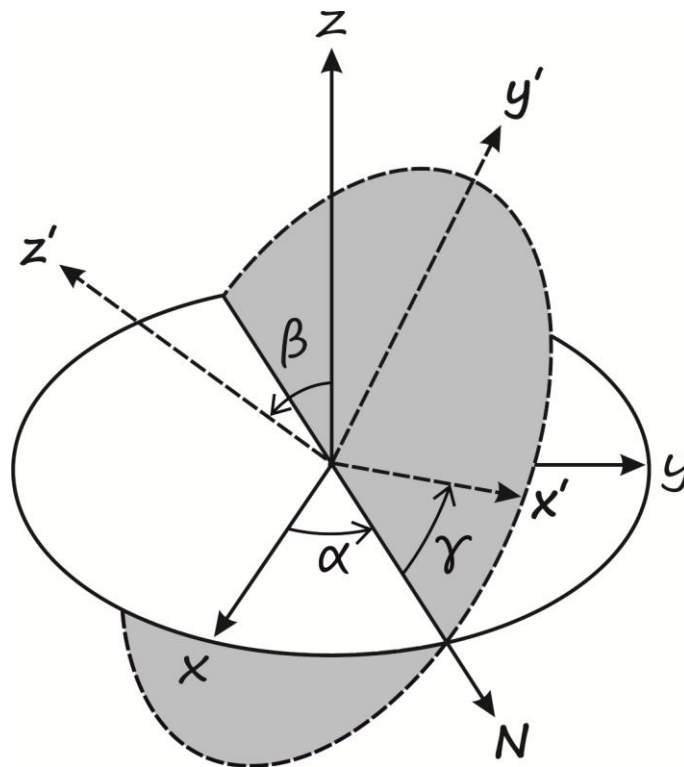
$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$$

Ο πίνακας περιστροφής R εκφράζεται συναρτήσει των τετραδικών παραμέτρων ως εξής:

$$R = \begin{bmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix}$$

Με τη χρήση των τετραδικών παραμέτρων η λύση της εξίσωσης της περιστροφικής κίνησης προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\begin{bmatrix} q'_0 \\ q'_1 \\ q'_2 \\ q'_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} q_0 & q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}$$



Εικόνα 13: Οι γωνίες Euler α , β , γ κατά την περιστροφή ενός συστήματος αξόνων xyz σε $x'y'z'$.



κεφάλαιο III



Κεφάλαιο 3: “Μόρια και Νανοδομές”

Περίληψη 3ου Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους “πρωταγωνιστές” της παρούσας διατριβής: στα μόρια CO_2 , CH_4 και N_2 καθώς επίσης στις έξι νανοδομές που θα “υποδεχτούν” (στα κεφάλαια 4 & 5) τα παραπάνω μόρια στο εσωτερικό τους. Οι υπολογισμοί των “γεωμετρικών” χαρακτηριστικών των νανοδομών αποτελούν το κυρίως περιεχόμενο των παραγράφων που ακολουθούν.

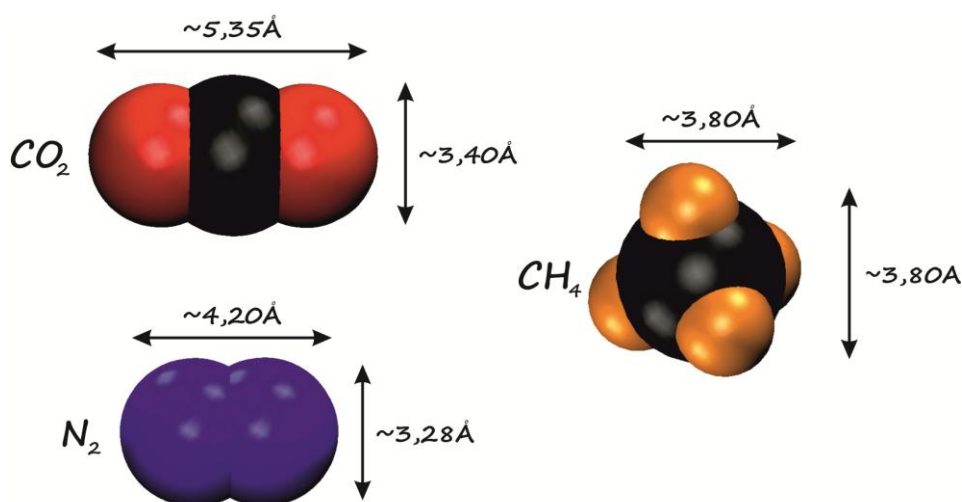
Τα χαρακτηριστικά των μορίων CO₂, CH₄ και N₂

Τα μόρια που θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία των μιγμάτων είναι τα ακόλουθα: μεθάνιο (CH₄), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και μοριακό άζωτο (N₂). Τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά [32] παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μορίων CO₂, CH₄ και N₂ που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία.

μόριο	CO ₂	CH ₄	N ₂
M.B. (gr/mol)	44,01	16,04	28,014
σημείο ζέσης (°K)	194,75	111,67	77,34
T _{cr} (°K)	304,13	190,56	126,192
P _{cr} (MPa)	7,3773	4,599	3,3978
ρ _{cr} (gr/cm ³)	0,4676	0,1626	0,0137
T _{tr} (°K)	216,592	90,67	63,14
P _{tr} (MPa)	0,51795	0,01169	0,01252
διπ. ροπή (Debye)	0,0	0,0	0,0
τετρ. ροπή (Debye· Å)	-4,3	0,0	0,0
I (kgr·m ²)	7,21·10 ⁻⁴⁶	5,41·10 ⁻⁴⁷	2,81·10 ⁻⁴⁷

Οι τυπικές διαστάσεις των τριών μορίων με βάση τις ακτίνες van der Waals [33] παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα 14.

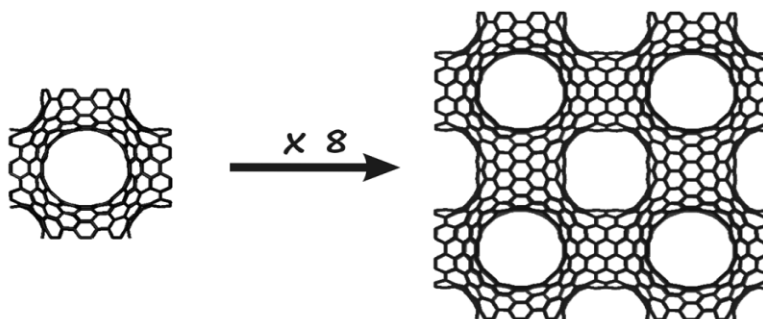


Εικόνα 14: Τυπικές διαστάσεις των μορίων CO₂, CH₄ και N₂ με βάση τις ακτίνες van der Waals των ατόμων που τα αποτελούν.

Τα χαρακτηριστικά των νανοδομών

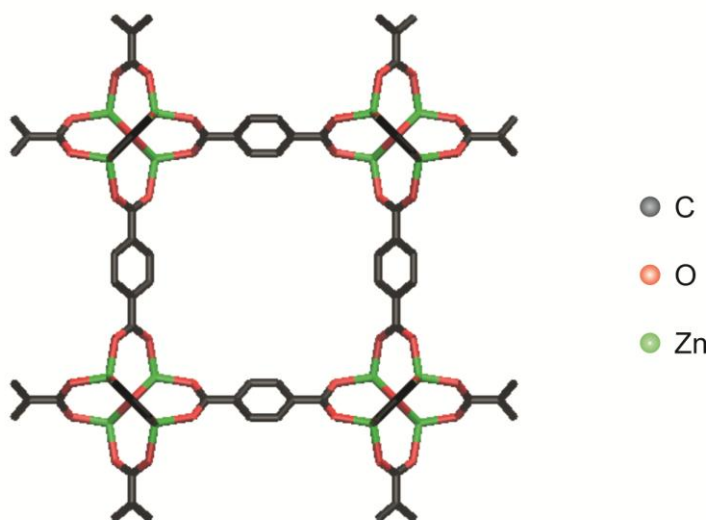
Οι μοριακοί ηθμοί που θα χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν τις παρακάτω έξι νανοδομές σε κυβική διάταξη:

1) Δίκτυο πορωδών νανοσωλήνων (porous nano-network ή PNN) . Αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα τα οποία σε σχηματισμό διασταυρωμένων (8,8) νανοσωλήνων μονού τοιχώματος δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πορώδες νανοϋλικό [12]. Η διάμετρος του καθενός από τους οκτώ νανοσωλήνες που συνθέτουν την κυβική κυψελίδα ακμής $a=41\text{\AA}$ είναι $10,8\text{\AA}$ και είναι διατεταγμένη με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να δημιουργείται στο κέντρο του ένα επιπλέον κανάλι ανά κατεύθυνση όμοιας διαμέτρου με αυτή του νανοσωλήνα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 15:



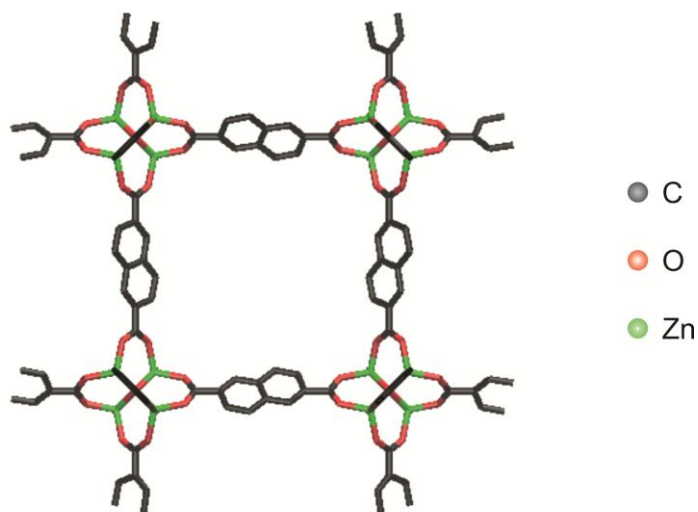
Εικόνα 15: Η δομή του διασταυρωμένου νανοσωλήνα και της επί οκτώ αναπαραγωγή του, διπλάσια σε κάθε της διάσταση. Στο κέντρο του δημιουργείται ένα επιπλέον κανάλι.

2) Η δεύτερη νανοδομή, εικόνα 16, περιλαμβάνει το μικρότερο σε διαστάσεις μέλος της οικογένειας των IRMOFs, το IRMOF-1 [34] σε κυβική διάταξη με ακμή $25,70\text{\AA}$.



Εικόνα 16: Η δομή του IRMOF-1. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.

3) Η τρίτη νανοδομή, εικόνα 17, περιλαμβάνει το δεύτερο μικρότερο σε διαστάσεις μέλος της οικογένειας των IRMOFs, το IRMOF-8 [35] σε κυβική διάταξη με ακμή 30,09Å.



Εικόνα 17: Η δομή του IRMOF-8. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.

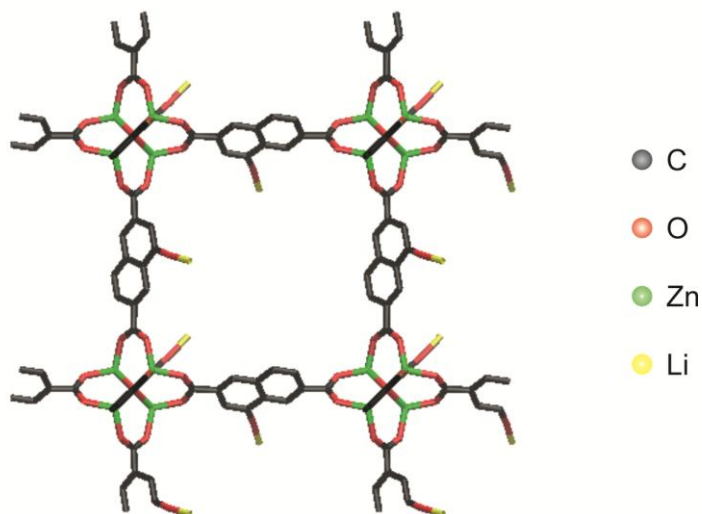
Οι επόμενες τρεις νανοδομές αποτελούν στοχευμένες τροποποιήσεις στο IRMOF-8 με τις λειτουργικές ομάδες $-OLi$, $-OSO_3H$ και $-CH_2NOH$. Η επιλογή των ομάδων αυτές έγινε κατόπιν κβαντομηχανικών υπολογισμών με μεθόδους DFT-D3 από μια σειρά 40 υποκαταστατών σε βενζολικό δακτύλιο [36], [37]. Οι έξι καλύτερες ομάδες, όσον αφορά την ισχύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης του CO_2 με το υποκατεστημένο βενζολικό δακτύλιο, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Οι έξι βέλτιστες ενέργειες αλληλεπίδρασης των υποκατεστημένων βενζολίων με τις αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες.

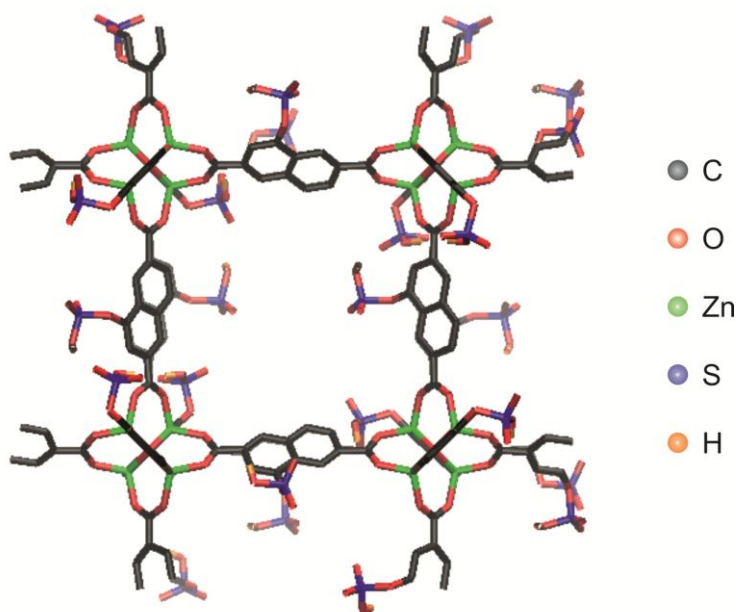
A/A	υποκαταστάτης	Ενέργεια (kcal/mole)
1	$-OLi$	8,60
2	$-OSO_3H$	4,70
3	$-CH_2NOH$	4,40
4	$-SO_3H$	4,27
5	$-CHNOH$	4,01
6	$-OOH$	3,84

Από τους παραπάνω έξι καλύτερους υποκαταστάτες επιλέχτηκαν οι τρεις με την υψηλότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης και ενσωματώθηκαν στη δομή του IRMOF-8, δίνοντας τα IRMOF-

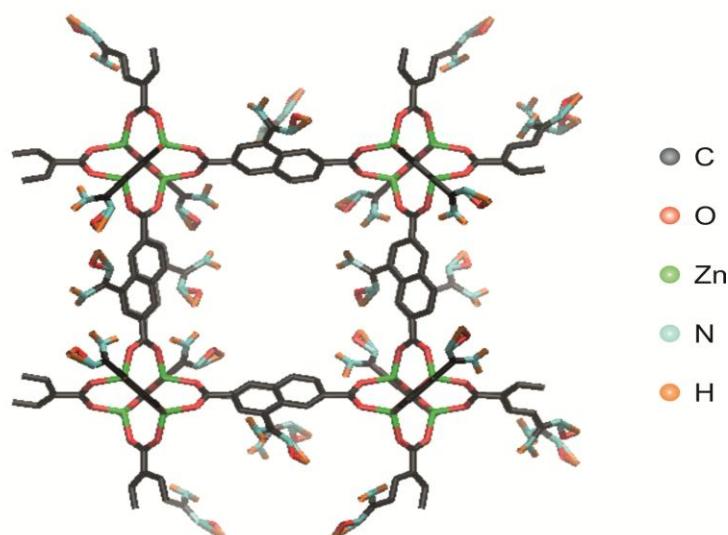
8-OLi, IRMOF-8-OSO₃H και IRMOF-8-CN₂H₂NOH. Η μορφή των τριών αυτών νέων IRMOFs φαίνεται στις εικόνες 18, 19 & 20. Το χρώμα που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο παρουσιάζεται στο δεξί μέρος της κάθε εικόνας.



Εικόνα 18: Η δομή του IRMOF-8-OLi. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.



Εικόνα 19: Η δομή του IRMOF-8-OSO₃H. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.



Εικόνα 20: Η δομή του IRMOF-8-CNH₂N₀H. Τα υδρογόνα που είναι ενωμένα με τους άνθρακες έχουν εξαιρεθεί για λόγους απλότητας.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των παραπάνω έξι νανοδομών, εκτός των διαστάσεων τους, περιλαμβάνουν υπολογισμούς για τον προσδιορισμό των παρακάτω:

A) Την κατανομή του μεγέθους των πόρων τους: το μικρότερο και το μεγαλύτερο πόρο

B) Τον ελεύθερο όγκο (void volume)

Γ) Την ενεργό επιφάνεια αλληλεπίδρασης

Για τον υπολογισμό της κατανομής των πόρων έγινε χρήση του πακέτου ελεύθερου κώδικα PoreBlazer [38] με χρήση δύο διαφορετικών πεδίων δυνάμεων, του Dreiding [39] και του UFF [40].

A) Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τη διάμετρο του ελάχιστου πόρου (pore limited diameter - PLD) και αυτή του μέγιστου (large cavity diameter – LCD) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Υπολογισμοί PLD και LCD για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.

Νανοδομή	PLD (Å)		LCD (Å)	
	Dreiding	UFF	Dreiding	UFF
PNN	7,20	7,22	14,52	14,56
MOF5	7,34	7,65	14,80	14,85
IRMOF8	8,38	8,64	17,60	17,64
IRMOF8-α	8,65	8,75	12,00	12,18
IRMOF8-β	6,15	6,32	14,83	14,74
IRMOF8-γ	6,01	6,71	15,82	15,82

Οι παραπάνω υπολογισμοί επιτεύχθηκαν έχοντας τα άτομα των νανοδομών "παγωμένα", δηλαδή ακίνητα. Για να εξεταστεί αν η επιλογή της χρήσης "παγωμένων" ατόμων των νανοδομών στις προσομοιώσεις είναι σωστή, πραγματοποιήθηκαν μοριακές προσομοιώσεις της κίνησης των ατόμων των νανοδομών σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$, δηλαδή το πλέγμα των νανοδομών ήταν "ευέλικτο". Το υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε είναι το GROMACS [41] στην έκδοση 5.12 [42] ενώ οι παράμετροι για τους δεσμούς, γωνίες, δίεδρες γωνίες, και αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones με χρήση του προγράμματος obgmix [43]. Χρησιμοποιήθηκε κατανομή NVT με συνολικό χρόνο προσομοίωσης 2ns και ρυθμό αποθήκευσης τα $0,1\text{ns}$. Το πρώτο στάδιο της προσομοίωσης έγινε με χρονικό βήμα το 1fs για συνολικό χρόνο 2ns με τις παραγωγικές προσομοιώσεις στα 2ns . Η εξαγωγή των αρχείων με τις συντεταγμένες των ατόμων των νανοδομών έγινε ανά 100 χρονικά βήματα. Η κάθε δομή επιλέχθηκε ως αρχείο εισόδου για το PoreBlazer. Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών με τα αντιστοίχα σφάλματα για τα PLD και LCD παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Υπολογισμοί PLD και LCD με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με "ευέλικτη" δομή.

Νανοδομή	PLD (Å)		LCD (Å)	
	Dreiding	UFF	Dreiding	UFF
PNN	$7,74 \pm 0,06$	$7,77 \pm 0,05$	$13,98 \pm 0,01$	$13,93 \pm 0,01$
MOF5	$7,30 \pm 0,01$	$7,56 \pm 0,02$	$14,16 \pm 0,04$	$14,20 \pm 0,04$
IRMOF8	$8,42 \pm 0,03$	$8,68 \pm 0,03$	$17,03 \pm 0,01$	$17,08 \pm 0,01$
IRMOF8-α	$8,92 \pm 0,06$	$9,0 \pm 0,2$	$14,43 \pm 0,02$	$14,42 \pm 0,03$
IRMOF8-β	$6,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$	$13,14 \pm 0,04$	$13,07 \pm 0,05$
IRMOF8-γ	$6,2 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,2$	$14,4 \pm 0,2$

B) Ο ελεύθερος όγκος, δηλαδή η περιοχή του χώρου στην οποία μπορούν να βρεθούν τα προσροφημένα μόρια, για "παγωμένα" άτομα των νανοδομών υπολογίστηκε ως ποσοστό του συνολικού όγκου της κάθε νανοδομής με τη χρήση του PoreBlazer για τα πεδία δυνάμεων Dreiding και UFF. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Υπολογισμοί ελεύθερου όγκου (void volume) για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.

Νανοδομή	Void Volume (%)	
	Dreiding	UFF
PNN	64,7	65,2
MOF5	77,6	79,6
IRMOF8	82,1	83,5
IRMOF8-α	81,3	82,6
IRMOF8-β	77,3	78,4
IRMOF8-γ	75,3	76,6

Με “ευέλικτη” δομή, όπως παραπάνω, με χρήση του PoreBlazer καθώς και του εργαλείου sasa του Gromacs 5.12, τα αποτελέσματα των μέσων τιμών με τα αντιστοίχα σφάλματα παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Υπολογισμοί ελεύθερου όγκου (void volume) με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.

Νανοδομή	Void Volume (%)		
	Dreiding	UFF	Gromacs (UFF)
PNN	62,5 ± 0,1	63,0 ± 0,1	63,4 ± 0,1
MOF5	77,6 ± 0,1	79,5 ± 0,1	80,3 ± 0,3
IRMOF8	81,5 ± 0,1	83,1 ± 0,1	84,2 ± 0,2
IRMOF8-α	81,2 ± 0,1	82,2 ± 0,1	83,5 ± 0,2
IRMOF8-β	77,1 ± 0,1	78,3 ± 0,1	79,4 ± 0,2
IRMOF8-γ	74,7 ± 0,1	76,5 ± 0,1	76,6 ± 0,3

Γ) Η ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης (SA) υπολογίστηκε με το PoreBlazer και τα αποτελέσματα με τη χρήση των δυναμικών Dreiding και UFF παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.

Νανοδομή	SA (Å ²)	
	Dreiding	UFF
PNN	1445	1453
MOF5	3334	3454
IRMOF8	5201	5251
IRMOF8-α	5512	5615
IRMOF8-β	5313	5549
IRMOF8-γ	4080	4051

Με “ευέλικτη” δομή, όπως παραπάνω, με χρήση του PoreBlazer τα αποτελέσματα των μέσων τιμών με τα αντιστοίχα σφάλματα για την ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.

Νανοδομή	SA (Å ²)	
	Dreiding	UFF
PNN	1420 ± 10	1440 ± 10
MOF5	3360 ± 20	3450 ± 20
IRMOF8	5260 ± 20	5290 ± 20
IRMOF8-α	5390 ± 20	5460 ± 30
IRMOF8-β	5590 ± 60	5660 ± 60
IRMOF8-γ	4070 ± 60	4250 ± 60

Η ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης κατ’ όγκο (VSA) υπολογίστηκε με το PoreBlazer και τα αποτελέσματα με τη χρήση των δυναμικών Dreiding και UFF παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 10: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατ' όγκο για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.

Νανοδομή	VSA (m^2/cm^3)	
	Dreiding	UFF
PNN	1504	1513
MOF5	1971	2092
IRMOF8	1908	1927
IRMOF8-α	2025	2063
IRMOF8-β	1950	1999
IRMOF8-γ	1787	1775

Με “ευέλικτη” δομή, όπως παραπάνω, με χρήση του PoreBlazer τα αποτελέσματα των μέσων τιμών με τα αντιστοίχα σφάλματα για την ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης κατ' όγκο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 11: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατ' όγκο με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.

Νανοδομή	VSA (m^2/cm^3)	
	Dreiding	UFF
PNN	1480 ± 20	1500 ± 10
MOF5	1990 ± 10	2040 ± 10
IRMOF8	1930 ± 10	1940 ± 10
IRMOF8-α	1980 ± 10	2000 ± 10
IRMOF8-β	2030 ± 20	2070 ± 20
IRMOF8-γ	1780 ± 20	1860 ± 30

Η ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης κατ' μάζα (GSA) υπολογίστηκε με το PoreBlazer και τα αποτελέσματα με τη χρήση των δυναμικών Dreiding και UFF παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 12: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατά μάζα για κάθε νανοδομή με “παγωμένα” άτομα και χρήση δυναμικών Dreiding και UFF.

Νανοδομή	GSA (m^2/gr)	
	Dreiding	UFF
PNN	1743	1753
MOF5	3261	3378
IRMOF8	4258	4298
IRMOF8-α	4211	4289
IRMOF8-β	3311	3249
IRMOF8-γ	2808	2789

Με “ευέλικτη” δομή, όπως παραπάνω, με χρήση του PoreBlazer τα αποτελέσματα των μέσων τιμών με τα αντιστοιχά σφάλματα για την ενεργή επιφάνεια αλληλεπίδρασης κατ’ όγκο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 13: Υπολογισμοί ενεργής επιφάνειας κατά μάζα με χρήση δυναμικών Dreiding και UFF για κάθε σύνολο νανοδομών που προέκυψε από υπολογισμούς στο Gromacs 5.12 με “ευέλικτη” δομή.

Νανοδομή	GSA (m^2/gr)	
	Dreiding	UFF
PNN	1720 ± 20	1730 ± 20
MOF5	3290 ± 20	3370 ± 20
IRMOF8	4310 ± 20	4330 ± 20
IRMOF8-α	4120 ± 20	4170 ± 20
IRMOF8-β	3440 ± 40	3520 ± 40
IRMOF8-γ	2800 ± 40	2930 ± 40

Με την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων στο IRMOF8 μειώθηκε το void volume ενώ αντίστοιχα αυξήθηκαν τα SA, VSA και GSA. Σε γενικές γραμμές οι αποκλίσεις μεταξύ των αντίστοιχων τιμών που προέκυψαν με τη χρήση των διαφορετικών πεδίων δυνάμεων και υπολογιστικών πακέτων περιορίζονται κάτω από το 5%. Η σύγκριση μεταξύ των τιμών που προκύπτουν με “παγωμένα” άτομα και “ευέλικτης” δομής δείχνει μικρές αποκλίσεις και σε ορισμένες περιπτώσεις οι πρώτες βρίσκονται εντός του πειραματικού σφάλματος των δεύτερων. Αυτό σημαίνει πως η χρήση μη “ευέλικτης” δομής στους υπολογισμούς προσρόφησης δεν είναι παράλογη. Οι τιμές που προέκυψαν στην παρούσα εργασία βρίσκονται σε σχετικά καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία σχετικά με τα MOFs τόσο σε πειραματικό όσο και υπολογιστικό επίπεδο [38], [44], [45], [46],

[47], [48], [49]. Θα πρέπει να τονιστεί πως το εύρος των τιμών στα πειραματικά αποτελέσματα των MOFs έχει αρκετά μεγάλο εύρος, σε αντίθεση με τα υπολογισμούς με θεωρητικά μοντέλα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός των διαφορετικών συνθετικών διαδικασιών που έχουν ακολουθήσει οι ερευνητικές ομάδες με αποτέλεσμα τη διαφορετική “ποιότητα” παραγόμενων υλικών.



κεφάλαιο IV



Κεφάλαιο 4: “Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε Ισορροπία”

Περίληψη 4ου Κεφαλαίου

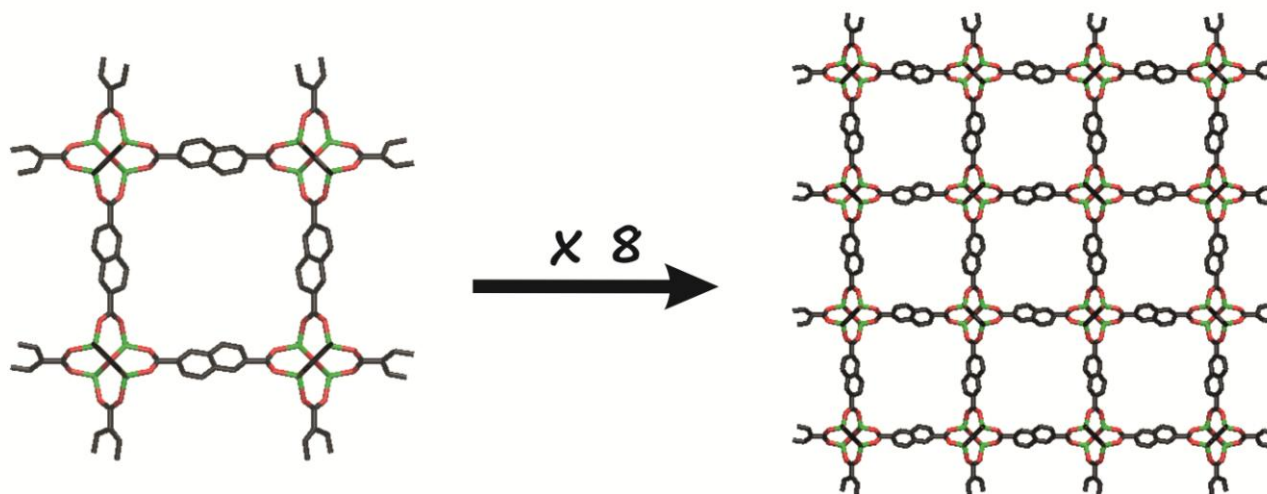
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για την πλήρωση των νανοδομών από μίγματα μορίων CO_2/CH_4 και CO_2/N_2 με στόχο να επιτευχθεί ισορροπία. Ακολουθεί η ανάλυση των καταστάσεων ισορροπίας με τον υπολογισμό των δυναμικών ιδιοτήτων των μορίων στο εσωτερικό των νανοδομών.

Η προσρόφηση των μορίων CO₂ & CH₄

Στο 1^ο μέρος του κεφάλαιο θα μελετηθεί η προσρόφηση μίγματος μορίων διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου (CO₂/CH₄) στις έξι νανοδομές του παρακάτω πίνακα με τη συνήθη ονομασία τους και την απλοποιημένη (“κωδική”) ονομασία που θα παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία καθώς επίσης και ο αριθμός των ατόμων που περιέχουν (σε παρένθεση ο αριθμός των ατόμων που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις για την πλήρωση των νανοδομών με μόρια CO₂ και CH₄):

Πίνακας 14: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις προσρόφησης των μορίων CO₂ και CH₄.

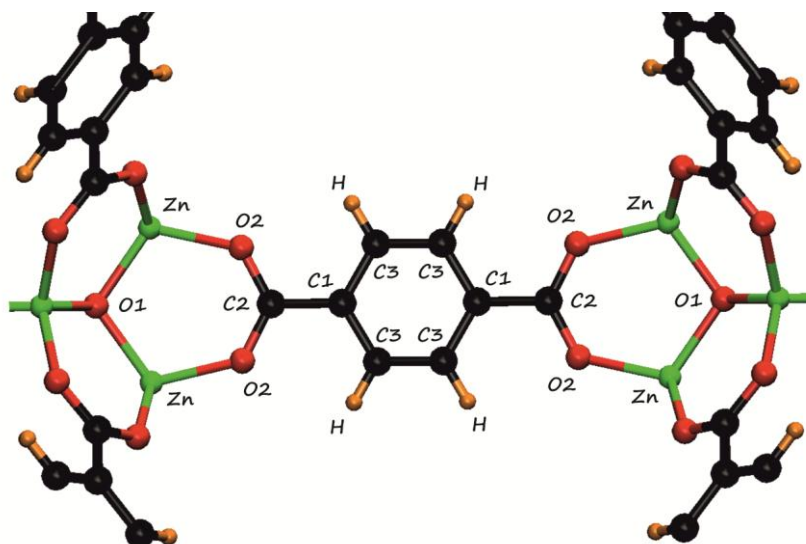
A/A	Νανοδομή	“Κωδική” Ονομασία	# ατόμων
1	Porous Network Nanotubes	PNN	3328
2	IRMOF-1	MOF5	3392 (3360)
3	IRMOF-8	IRMOF8	4544 (4416)
4	IRMOF-8-OLi	IRMOF8-α	4736 (4592)
5	IRMOF-8-OSO ₃ H	IRMOF8-β	5504 (5296)
6	IRMOF-8-CN ₂ H ₂ NOH	IRMOF8-γ	5696 (5472)



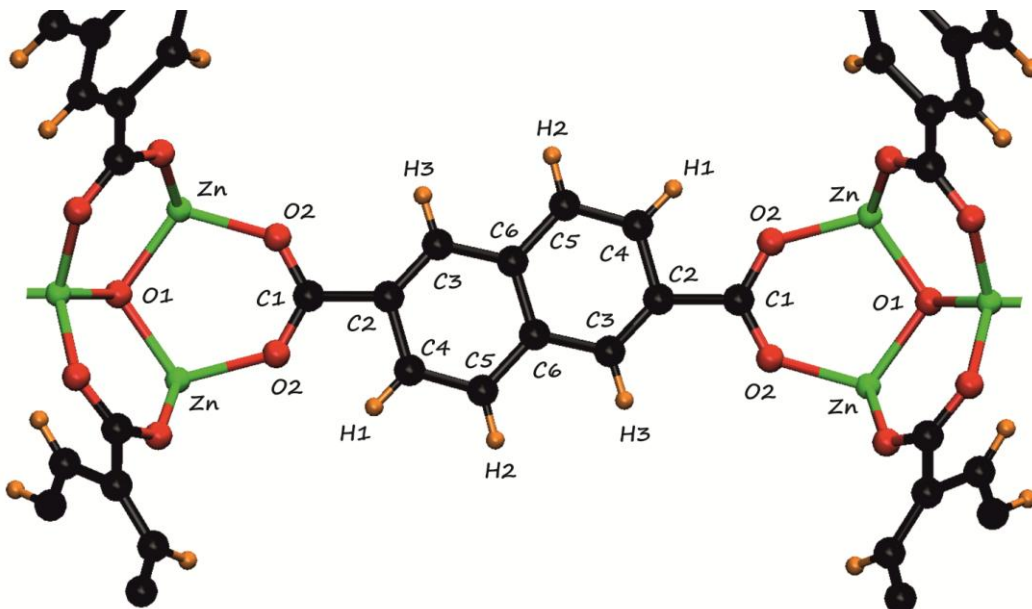
Εικόνα 21: Η αρχική δομή των IRMOFs πολλαπλασιάστηκε σε κάθε νανοδομή επί 2 σε καθεμία της διάσταση δημιουργώντας μια υπερκυβελίδα οκταπλάσιου όγκου. Οι αναλογίες της μοναδιαίας με την οκταπλή μορφή δεν είναι στην πραγματική τους τιμή. Η παρούσα εικόνα αντιστοιχεί στο IRMOF8.

Η δομή των IRMOFs πολλαπλασιάστηκε σε κάθε διάσταση επί 2, εικόνα 21. Το πεδίο δυνάμεων Dreiding χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις των

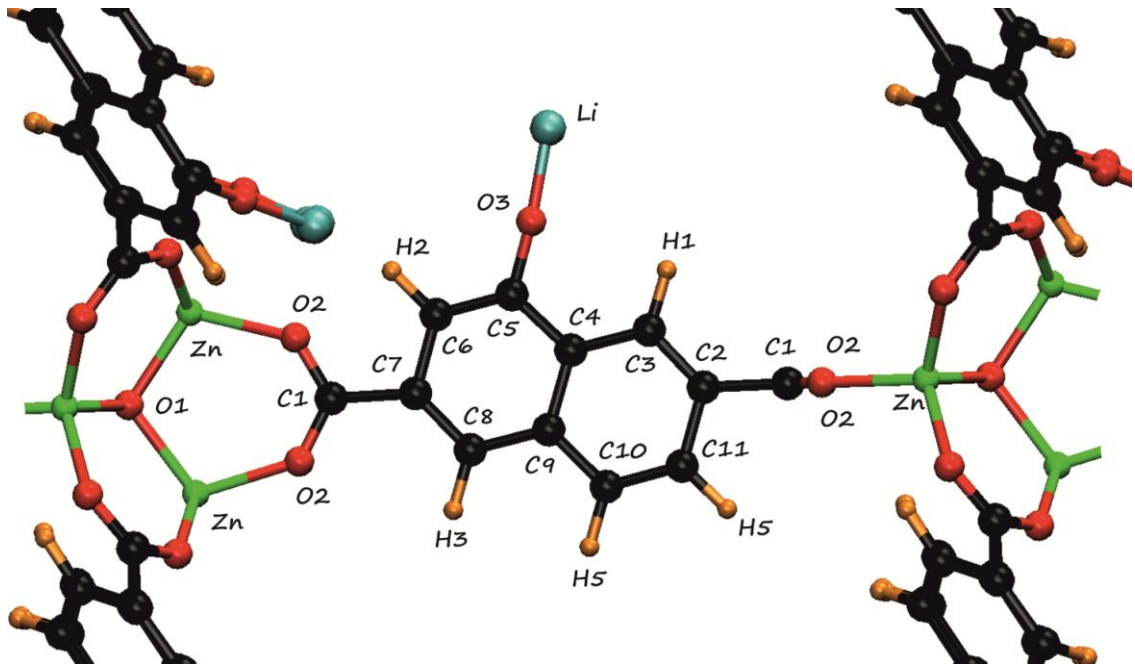
ατόμων των IRMOFs με τις τροποποιήσεις (που παρουσιάζονται με την ένδειξη *) για τις λειτουργικές ομάδες. Τα φορτία υπολογίστηκαν με τη μέθοδο CHELPG [50]. Οι παράμετροι ϵ_{ii} , σ_{ii} του δυναμικού Lennard-Jones καθώς και τα μερικά φορτία q των ατόμων, όπως εμφανίζονται στα αρχεία εισόδου των συντεταγμένων τους (για απλότητα έχει γίνει στρογγυλοποίηση στο 2^ο δεκαδικό ψηφίο), παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες για καθεμία από τις έξι νανοδομές με βάση τη σήμανση των ατόμων από τις εικόνες 22 έως 26.



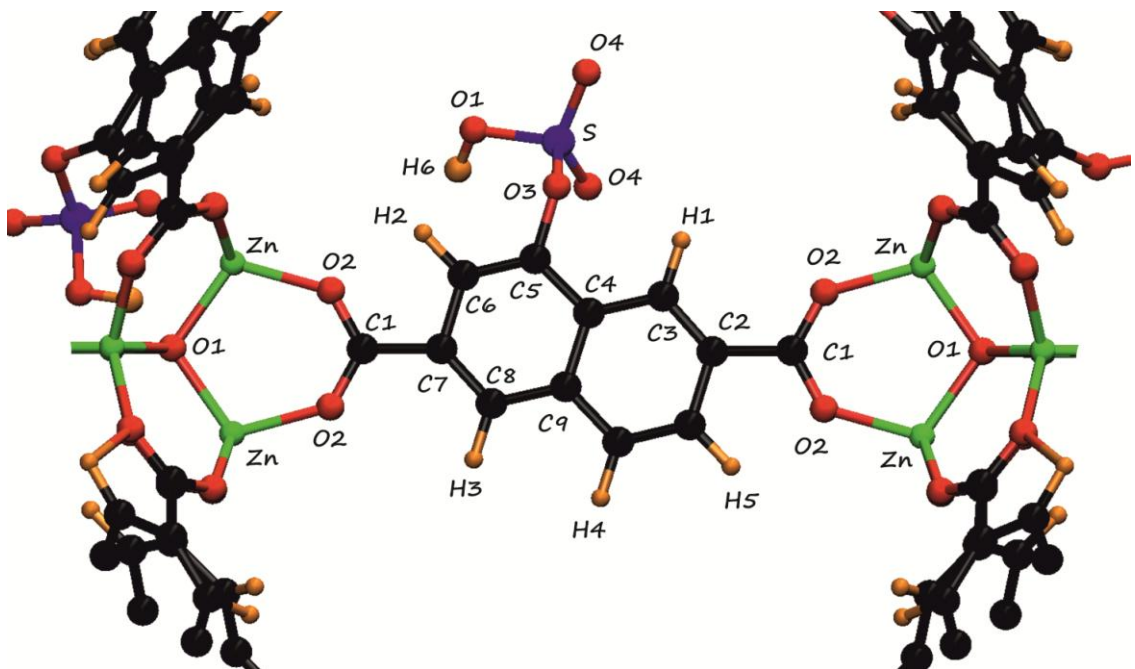
Εικόνα 22: Η σήμανση των ατόμων στο MOF5.



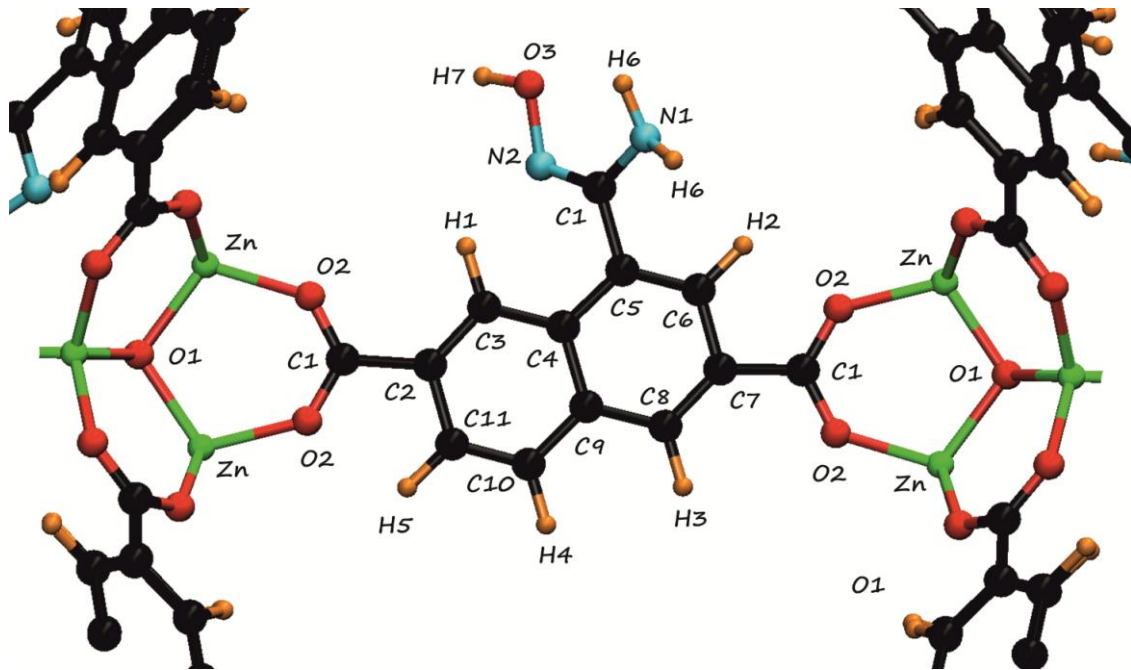
Εικόνα 23: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8.



Εικόνα 24: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8-α.



Εικόνα 25: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8-β.



Εικόνα 26: Η σήμανση των ατόμων στο IRMOF8-γ.

Πίνακας 15: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του PNN

PNN				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	C	0,00	28,16	3,40

Πίνακας 16: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του MOF5

MOF5				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	Zn	1,33	27,68	4,05
2	O1	-0,64	48,16	3,03
4	O2	-1,56	48,16	3,03
4	C1	0,55	47,85	3,47
5	C2	0,10	47,85	3,47
6	C3	-0,16	47,85	3,47
7	H	0,16	7,65	2,85

Πίνακας 17: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8

IRMOF8				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\varepsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	Zn	1,52	27,68	4,05
2	O1	-0,80	48,16	3,03
4	O2	-1,87	48,16	3,03
4	C1	0,72	47,85	3,47
5	C2	0,24	47,85	3,47
6	C3	-0,42	47,85	3,47
7	C4	-0,27	47,85	3,47
8	C5	-0,23	47,85	3,47
9	C6	0,24	47,85	3,47
10	H1	0,22	7,65	2,85
11	H2	0,16	7,65	2,85
12	H3	0,22	7,65	2,85

Πίνακας 18: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-α

IRMOF8-α				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\varepsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	Zn	1,50	27,68	4,05
2	O1	-0,88	48,16	3,03
4	O2	-1,89	48,16	3,03
5	O3	-1,09	2248,16*	2,43*
5	C1	0,86	47,85	3,47
6	C2	0,04	47,85	3,47
7	C3	-0,24	47,85	3,47
8	C4	0,01	47,85	3,47
9	C5	0,057	47,85	3,47

10	C6	0,09	47,85	3,47
11	C7	0,02	47,85	3,47
12	C8	-0,37	47,85	3,47
13	C9	0,09	47,85	3,47
14	C10	-0,12	47,85	3,47
15	C11	-0,24	47,85	3,47
16	H1	-0,25	7,65	2,85
17	H2	0,20	7,65	2,85
18	H3	0,20	7,65	2,85
19	H4	0,08	7,65	2,85
20	H5	0,17	7,65	2,85
21	Li	0,89	12,58	1,00

Πίνακας 19: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-β

IRMOF8-β				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	Zn	1,51	27,68	4,05
2	O1	-0,88	48,16	3,03
3	O2	-1,89	48,16	3,03
4	O3	-0,33	130,00*	3,02*
5	O4	-0,43	130,00*	3,02*
6	O5	-0,39	130,00*	3,02*
7	C1	0,63	47,85	3,47
8	C2	0,60	47,85	3,47
9	C3	-0,30	47,85	3,47
10	C4	0,45	47,85	3,47
11	C5	0,25	47,85	3,47

12	C6	-0,34	47,85	3,47
13	C7	0,17	47,85	3,47
14	C8	-0,39	47,85	3,47
15	C9	0,20	47,85	3,47
16	C10	-0,19	47,85	3,47
17	C11	-0,27	47,85	3,47
18	H1	0,23	7,65	2,85
19	H2	0,23	7,65	2,85
20	H3	0,23	7,65	2,85
21	H4	0,14	7,65	2,85
22	H5	0,20	0,00	0,00
23	H6	0,41	0,00	0,00
24	S	1,02	480,00*	3,29*

Πίνακας 20: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του IRMOF8-γ

IRMOF8-γ				
A/A	Άτομο	q(e)	$\epsilon_{ii}(\text{°K})$	$\sigma_{ii}(\text{Å})$
1	Zn	1,52	27,68	4,05
2	O1	-0,78	48,16	3,03
3	O2	-1,87	48,16	3,03
4	O3	-0,53	482,00*	2,53*
5	N1	-0,43	389,00*	2,76*
6	N2	-0,39	389,00*	2,76*
7	C1	0,2	47,85	3,47
8	C2	0,43	47,85	3,47
9	C3	-0,63	47,85	3,47
10	C4	0,45	47,85	3,47
11	C5	-0,43	47,85	3,47

12	C6	-0,031	47,85	3,47
13	C7	0,08	47,85	3,47
14	C8	-0,28	47,85	3,47
15	C9	0,09	47,85	3,47
16	C10	-0,14	47,85	3,47
17	C11	-0,36	47,85	3,47
18	C12	0,78	479,00*	2,85*
19	H1	0,29	7,65	2,85
20	H2	0,17	7,65	2,85
21	H3	0,22	7,65	2,85
22	H4	0,14	7,65	2,85
23	H5	0,23	7,65	2,85
24	H6	0,37	0,00	0,00
25	H7	0,48	0,00	0,00

“Τροφοδοσία με Επαναφόρτωση” για το μίγμα CO₂/CH₄

Η ανάλυση περιλαμβάνει τη μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων των μορίων των δειγμάτων εντός της κάθε νανοδομής σε κατάσταση ισορροπίας (equilibrium molecular dynamics). Αρχικά, δημιουργήθηκαν οι δεξαμενές των μορίων των μιγμάτων οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για την πλήρωση των νανοδομών. Αυτές έχουν σχήμα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με το επίπεδο xy να έχει την ίδια διάσταση με αυτό της νανοδομής και μήκος στον άξονα z περίπου διπλάσιο. Η αναλογία των μορίων είναι 50%/50%. Η θερμοκρασία των προσομοιώσεων είναι κοινή στους $T=300K$. Για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις έγινε χρήση του δυναμικού Lennard-Jones και δυναμικού Coulomb. Για τις εξισώσεις κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος LFM με χρονικό βήμα $\Delta t=1fs$. Ο θερμοστάτης είναι Nöse-Hoover με σταθερά $\tau_\tau=0,2ps$. Η ακτίνα αποκοπής r_{cut} για τις Lennard-Jones αλληλεπιδράσεις ορίστηκε στα 12\AA με τη χρήση διορθώσεων μεγάλης εμβέλειας. Για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας έγινε χρήση του αθροίσματος κατά Ewald με ακρίβεια 10^{-6} . Για να ισορροπήσουν τα συστήματα

πραγματοποιήθηκε μοριακή προσομοίωση NVT για χρόνο $t=4ns$. Τα μίγματα στην κατάσταση ισορροπίας έχουν πυκνότητα $0,375gr/cm^3$ και πίεση $19,6MPa$. Δημιουργήθηκαν τριών διαφορετικών διαστάσεων δεξαμενές με τα χαρακτηριστικά τους να παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 21: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες της πλήρωσης των νανοδομών με μόρια CO_2 και CH_4

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO_2	# μορίων CH_4
1	41 x 41 x 82	500	500
2	51,4 x 51,4 x 112,1	1100	1100
3	60,2 x 60,2 x 122,5	1600	1600

Τα πεδία δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκαν στα μόρια του CO_2 προέρχονται από το τριών κέντρων άκαμπτο μοντέλο του TraPPE [53] ενώ για αυτό των μορίων του CH_4 το άκαμπτο μοντέλο πέντε κέντρων του OPLS-AA [54]. Τα χαρακτηριστικά τους εμφανίζονται στους παρακάτω δύο πίνακες:

Πίνακας 22: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του μόριο του CH_4 με βάση το OPLS-AA.

CH_4				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(Å)$
1	C	-0,24	33,21	3,50
2	H	0,06	15,10	2,50
4	H	0,06	15,10	2,50
5	H	0,06	15,10	2,50

Πίνακας 23: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ατόμων του μόριο του CO₂ με βάση το TraPPE.

CO ₂				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	C	0,70	27,00	2,80
2	O	-0,35	79,00	3,05
4	O	0,35	79,00	3,05

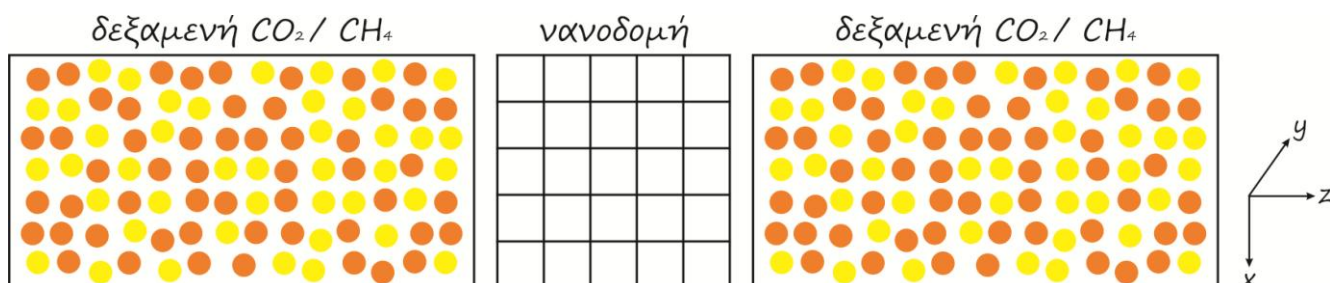
Κατόπιν αυτών, οι δεξαμενές τοποθετήθηκαν μαζί με κάθε νανοδομή ώστε να την “τροφοδοτήσουν” με μόρια CO₂ και CH₄. Η δομή της συνολικής κυψελίδας προσομοίωσης περιλαμβάνει τη νανοδομή στο κέντρο της και εκατέρωθεν της ομοίων διαστάσεων ισορροπημένα μίγματα σε απόσταση ~4Å από τα όρια της νανοδομής στον άξονα z, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 27. Με αυτό τον τρόπο τα μόρια θα προσροφηθούν συμμετρικά και από τα δύο επίπεδα πρόσβασης της νανοδομής στο επίπεδο xy κατά μήκος του άξονα z. Η νανοδομή είναι περιοδική στο επίπεδο xy ενώ στον άξονα z όχι. Τα χαρακτηριστικά των κυψελίδων προσομοίωσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 24: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην προσρόφηση με μόρια CO₂ και CH₄

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO ₂	# μορίων CH ₄	Νανοδομή	# ατόμων στο σύνολο
1	41 x 41 x 213	1000	1000	PNN	11328
2	51,4 x 51,4 x 287,2	2500	2500	MOF5	23360
3	60,2 x 60,2 x 301	3200	3200	IRMOF8	30016
4	60,2 x 60,2 x 301	3200	3200	IRMOF8-α	30192
5	60,2 x 60,2 x 301	3200	3200	IRMOF8-β	30896
6	60,2 x 60,2 x 301	3200	3200	IRMOF8-γ	31072

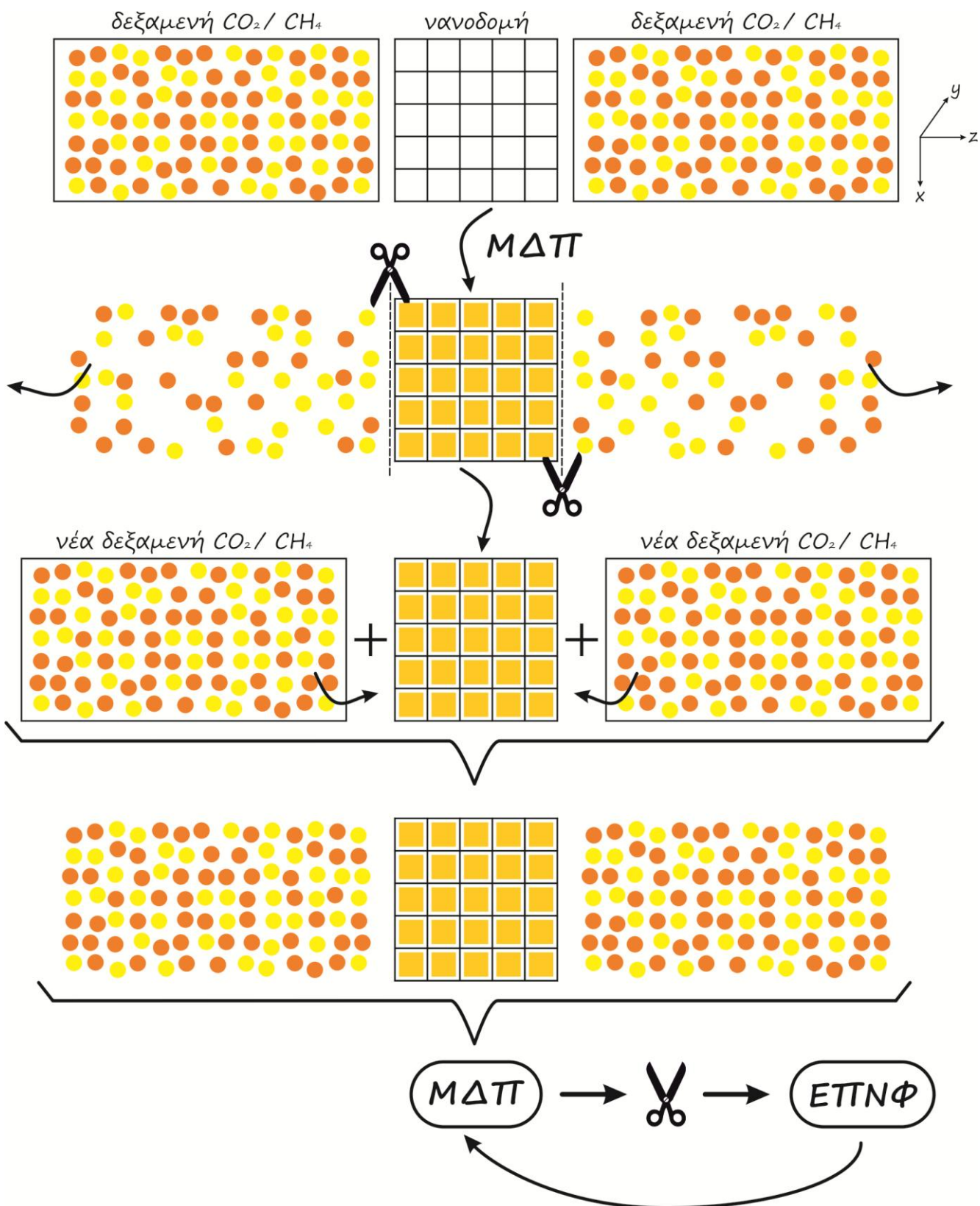
Στις εξωτερικές επιφάνειες των MOFs, στα επίπεδα xy, το ήμισυ των ναφθαλενίων (με τις όποιες λειτουργικές ομάδες υπάρχουν) από κάθε πλευρά, έχει αντικατασταθεί με

μεθυλομάδες με στόχο αφενός μεν να αποτελεί μια “κλειστή” δομή αλλά και για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των επιφανειών των οποίων η αναλογία με το εσωτερικό της δομής σε ένα πραγματικό υλικό είναι πολύ μικρότερη.



Εικόνα 27: Η διάταξη των δεξαμενών του μίγματος των μορίων CO_2 και CH_4 με τη νανοδομή να βρίσκεται στο κέντρο αυτής.

Μετά την ολοκλήρωση της διάταξης της υπολογιστικής κυψελίδας πραγματοποιήθηκε μοριακή προσομοίωση με χρήση κατανομής NVT σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως αυτά των δεξαμενών. Τα μόρια CO_2 και CH_4 εισέρχονται στο εσωτερικό της νανοδομής με απώτερο σκοπό το σύστημα να φτάσει σε δυναμική ισορροπία. Αυτό σημαίνει πρακτικά πως ο αριθμός των μορίων CO_2 και CH_4 που εισέρχονται και εξέρχονται της νανοδομής είτε από τα δεξιά προς στα αριστερά και αντίστροφα είτε από τα αριστερά στα δεξιά και αντίστροφα είναι σταθερός στο πέρασμα του χρόνου. Ισορροπία παρατηρήθηκε μετά από χρόνο $t=t_1=3\text{ns}$. Έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης του αριθμού των μορίων CO_2 και CH_4 που προσροφώνται καθώς και του προφίλ της αριθμητικής πυκνότητας κατά μήκος της υπολογιστικής κυψελίδας (άξονας z). Αυτό που φαίνεται αρχικά από την προσομοίωση είναι πως τα μόρια CO_2 προσροφώνται εκλεκτικά σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια CH_4 . Το προφίλ στον άξονα z εκτός της νανοδομής παύει να είναι $50\%/50\%$ το οποίο καταδεικνύει πως η “τροφοδοσία” με το πέρασμα του χρόνου δεν είναι ισόποση για τα δύο μόρια. Γι αυτό το λόγο, ακολουθήθηκε η τακτική της “τροφοδοσίας με επαναφόρτωση”. Σε αυτή τη διαδικασία αρχικά αποκόβεται υπολογιστικά το κομμάτι του χώρου που περιέχει τη νανοδομή μαζί με τα προσροφημένα μόρια. Κατόπιν αφαιρούνται οι δεξαμενές των μορίων που βρίσκονται εκατέρωθεν της νανοδομής και αντικαθιστώνται με νέες ισορροπημένες αρχικά δεξαμενές των δύο μορίων με αναλογία $50\%/50\%$. Πραγματοποιείται εκ νέου μοριακή προσομοίωση NVT έως ότου το νέο σύστημα φτάσει σε νέα δυναμική ισορροπία. Η διαδικασία απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 28. Υπολογίζονται εκ νέου οι αριθμοί των μορίων εντός της νανοδομής και το προφίλ στον άξονα z . Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός των προσροφημένων μορίων αυξάνεται το οποίο σημαίνει πως η νανοδομή έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει στο εσωτερικό της ακόμα περισσότερα μόρια από ότι προσροφήθηκαν αρχικά. Η διαδικασία αυτή της προσρόφησης-



Εικόνα 28: Η διαδικασία της “τροφοδοσίας με επαναφόρτωση”. Το σύστημα τίθεται εκ νέου σε μοριακή δυναμική προσομοίωση (ΜΔΠ) με την εισαγωγή-επαναφόρτωση (ΕΠΝΦ) νέων δεξαμενών εκατέρωθεν της περιοχής προσρόφησης όπου είναι τοποθετημένη η νανοδομή.

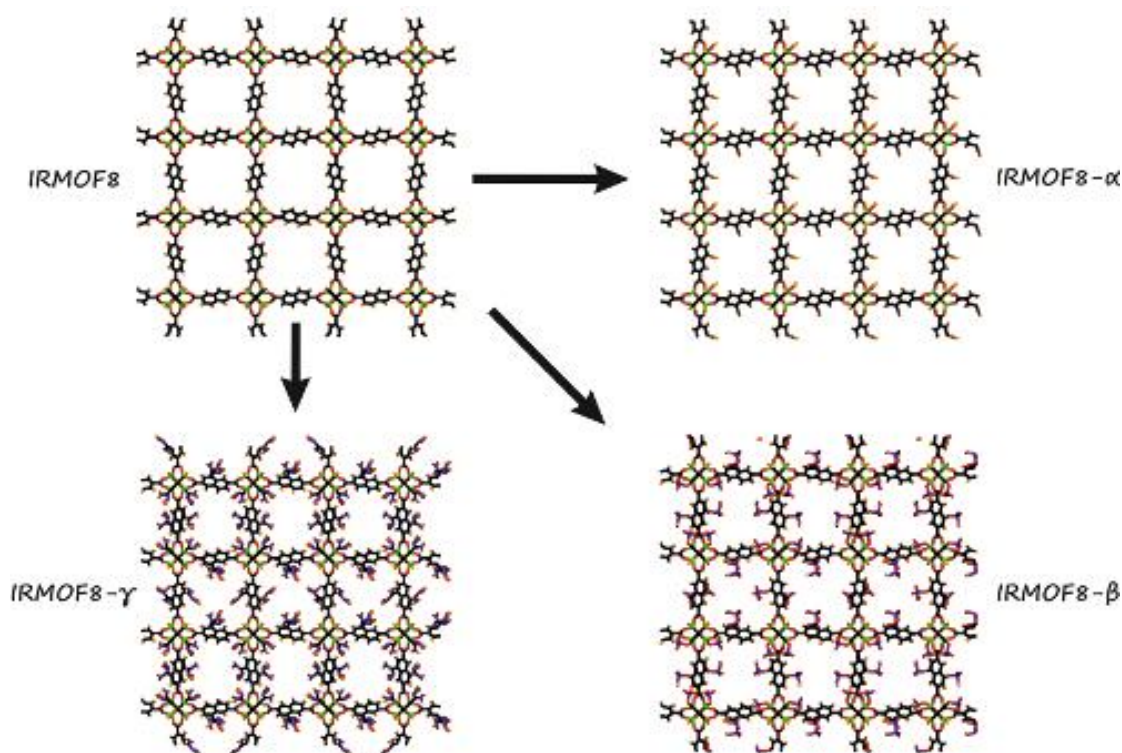
αποκοπής-επαφόρτωσης επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειάζεται ώστε ο αριθμός των προσροφημένων μορίων εντός της νανοδομής να παραμείνει σταθερός αλλά και η σύσταση των μορίων στις δεξαμενές να έχει όσο γίνεται μικρότερη απόκλιση από το 50%/50%. Με αυτή τη μεθοδολογία τα αποτελέσματα που προκύπτουν μπορούν να θεωρηθούν ισοδύναμα με αυτά που υπολογίζονται σε μια προσομοίωση Grand Canonical Monte Carlo (GCMC). Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η ιδέα είναι τα προσροφημένα μόρια με τη νανοδομή να έρθουν σε ισορροπία με μία άπειρη εικονική (virtual) δεξαμενή αποτελούμενη από τα συγκεκριμένα μόρια. Προσθέτοντας και αφαιρώντας μόρια από την υπολογιστική κυψελίδα της νανοδομής, το χημικό δυναμικό του συστήματος θα γίνει ίσο με αυτό της δεξαμενής των μορίων. Τότε το σύστημα έχει φτάσει σε ισορροπία. Με τη μέθοδο της “τροφοδοσίας με επαναφόρτωση” που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια να προσομοιωθεί η άπειρη δεξαμενή των μορίων με το οποίο τροφοδοτείται η κάθε νανοδομή. Όταν η δυναμική ισορροπία αποκατασταθεί, με τη σύσταση των δεξαμενών να πλησιάζει το 50%/50%, τα χημικά δυναμικά εντός και εκτός της περιοχής του χώρου που καταλαμβάνει η νανοδομή θα έχουν εξισορροπηθεί. Όταν τα συστήματα φτάσουν στην επιθυμητή ισορροπία μετά από διαδοχικές N “επαναφορτώσεις”, πραγματοποιήθηκε “παραγωγική” προσομοίωση (productive run) κατά την οποία οι συντεταγμένες των σωματιδίων καθώς και οι ταχύτητες τους αποθηκεύονται με ρυθμό 10 χρονικών βημάτων, δηλαδή ανά 10fs. Αυτό έγινε ώστε να δημιουργηθεί ένα ικανό στατιστικό σύνολο για την ανάλυση και την εξαγωγή αξιόπιστων μέσων τιμών για τις επιθυμητές ποσότητες. Κατόπιν η περιοχή του χώρου που καταλαμβάνει η νανοδομή αποκόπτεται και ανακτάται η περιοδικότητα στις επιφάνειες xy . Με αυτόν τον τρόπο οι νανοδομές είναι πλήρως περιοδικές προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι μοριακές προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται σε αυτή τη κατάσταση είναι της τάξης των 8ns με ρυθμό αποθήκευσης τα 10fs. Ο αριθμός των επαναφορτώσεων και ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε ώστε τα συστήματα να έλθουν σε ισορροπία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 25: Αριθμός επαναφορτώσεων N και ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να φτάσουν τα συστήματα σε ισορροπία οι δεξαμενές των μιγμάτων CO_2/CH_4 με τις νανοδομές.

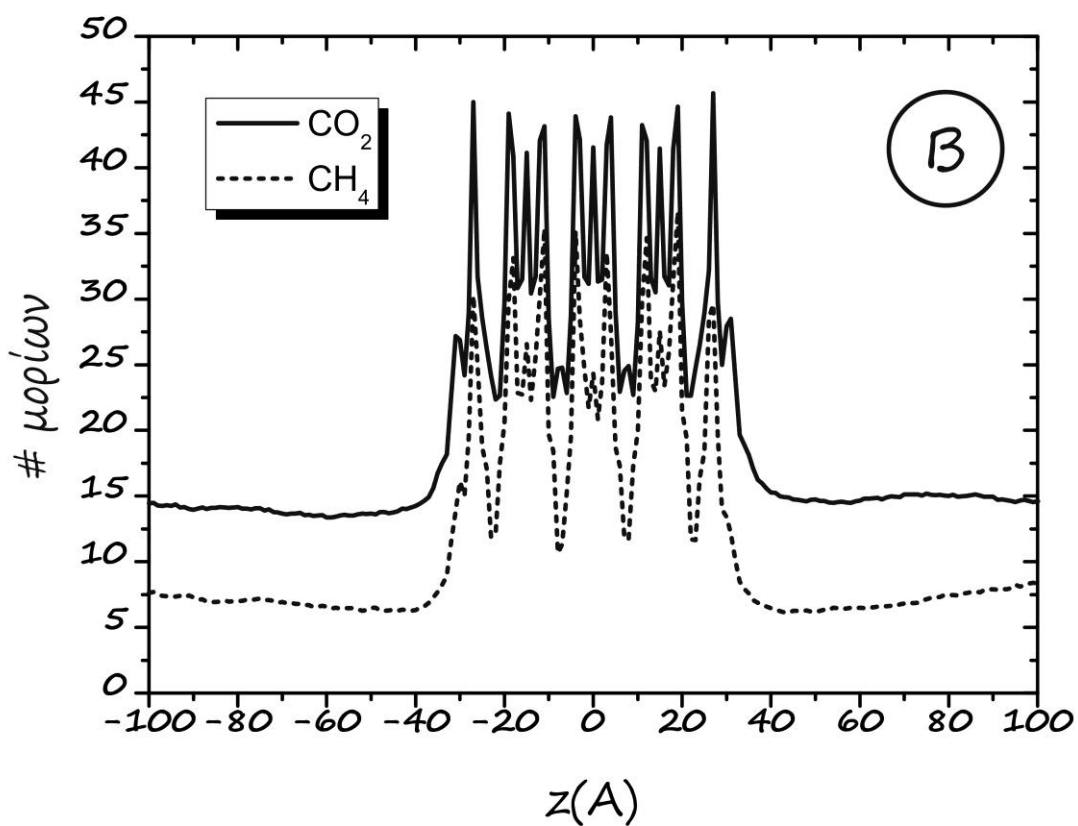
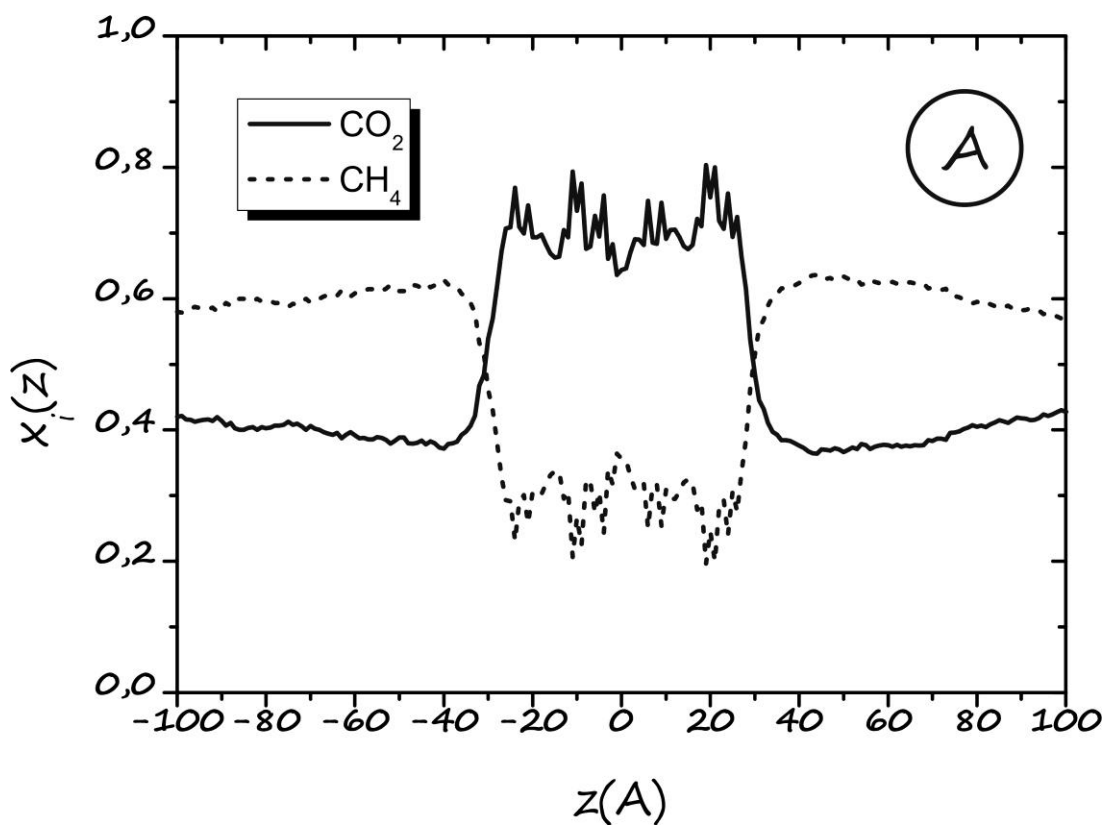
$\text{CO}_2 / \text{CH}_4$			
A/A	Νανοδομή	Επαναφορτώσεις N	Συνολικός χρόνος (ns)
1	PNN	12	27
2	MOF5	14	31
3	IRMOF8	9	21
4	IRMOF8-α	9	21
5	IRMOF8-β	9	21
6	IRMOF8-γ	8	19

Τα γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και του αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα διάδοσης z για την τελική ισορροπημένη κατάσταση των δεξαμενών με τις νανοδομές, παρουσιάζονται στις εικόνες 31 έως 37. Στην εικόνα 30 απεικονίζεται η κατάσταση μετά το πέρας της 1^{ns} (αρχικής) πλήρωσης του IRMOF8, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η απόκλιση από το 50%/50% στην περιοχή των δεξαμενών. Η κατάσταση αυτή εμφανίζεται παρόμοια στις υπόλοιπες περιπτώσεις 1^{ns} (αρχικής) πλήρωσης των υπόλοιπων νανοδομών. Στην εικόνα 38 παρουσιάζονται τα γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος $x_i(A)$ των μορίων κατά μήκος του άξονα διάδοσης z όπου είναι τοποθετημένη η κάθε νανοδομή, μαζί με αυτά των ατόμων της κάθε νανοδομής. Όλα τα γραφήματα προέκυψαν με διαμέριση $\delta z=0,1A$. Στις περιπτώσεις των MOF5 και IRMOF8, στις περιοχές όπου η συγκέντρωση των ατόμων τους είναι μεγαλύτερη, δηλαδή στις περιοχές όπου βρίσκονται οι μεταλλικές πλειάδες, παρουσιάζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση μορίων CO_2 και μικρότερη συγκέντρωση μορίων CH_4 . Αντίθετα, όπου η συγκέντρωση των ατόμων των νανοδομών είναι μικρότερη, δηλαδή στις περιοχές που βρίσκονται οι οργανικές γέφυρες, η συγκέντρωση των μορίων CO_2 παρουσιάζει ελάχιστο και η αντίστοιχη του CH_4 μέγιστο. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο λόγω της αυξομείωσης της συγκέντρωσης των ατόμων των νανοδομών αλλά και στο γεγονός πως οι μεταλλικές πλειάδες περιέχουν άτομα που παρουσιάζουν μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα μόρια σε σχέση με εκείνα στις οργανικές γέφυρες. Επιπλέον τα τοπικά μέγιστα που παρουσιάζονται ανάμεσα στα ολικά μέγιστα στο IRMOF8 οφείλονται στη σχετικά μεγαλύτερη

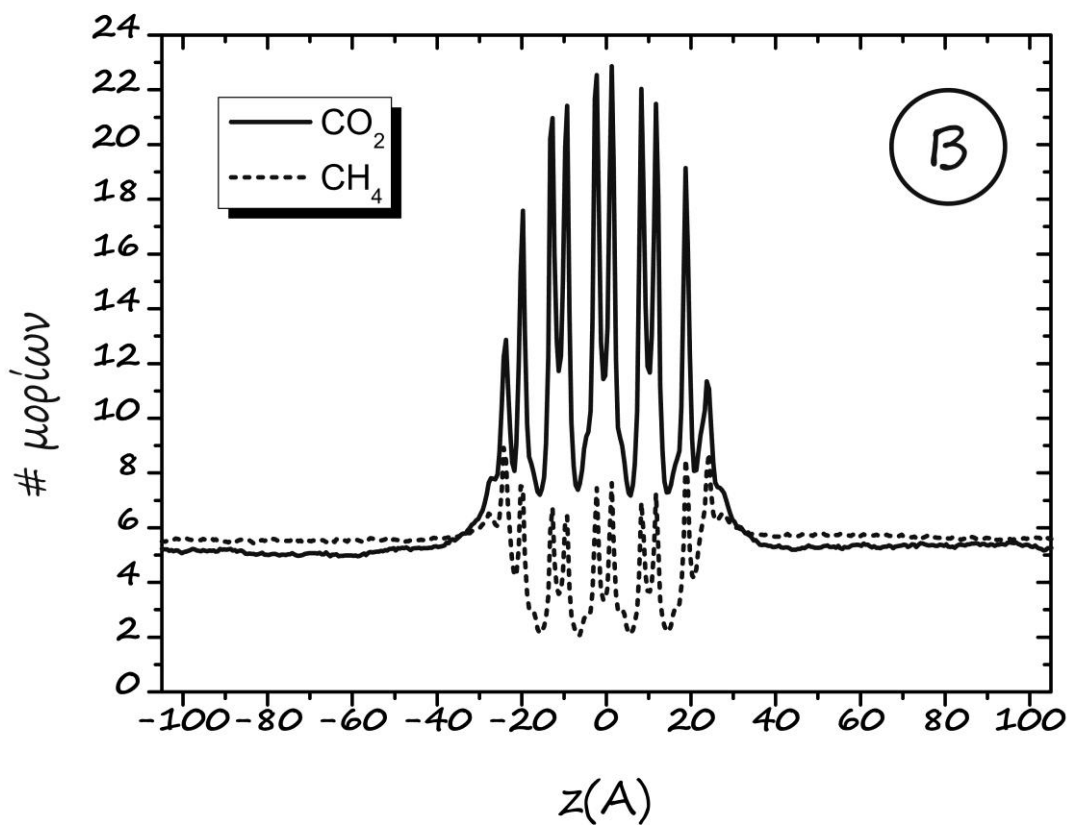
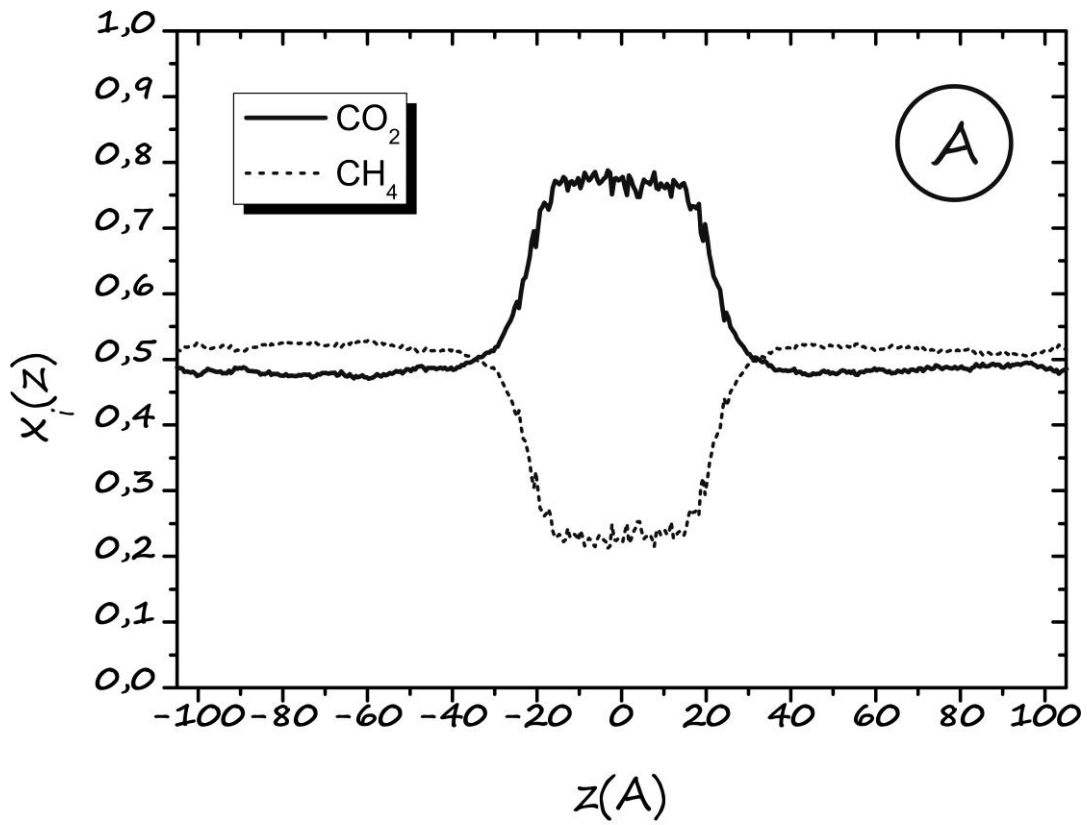
πυκνότητα ατόμων στο κέντρο της οργανικής γέφυρας. Όσον αφορά τα τροποποιημένα IRMOF8, οι λειτουργικές ομάδες εκτείνονται στην περιοχή του χώρου όπου βρίσκονται οι οργανικές γέφυρες, εικόνα 29. Καθώς τα άτομα των λειτουργικών ομάδων αναπτύσσουν σχετικά ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα μόρια, οι περιοχές αυτές του χώρου “γεμίζουν” με δυναμικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μόρια του CO₂ να εισχωρούν σε αυτή την περιοχή του χώρου εκτοπίζοντας μόρια CH₄. Έτσι στα γραφήματα των γραμμομοριακών κλασμάτων των μορίων, η ισχύς των ολικών ελάχιστων στις καμπύλες του CO₂ μειώνεται όπως επίσης η ισχύς των ολικών μεγίστων στις καμπύλες του CH₄. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι καμπύλες να είναι πιο ομαλές, παρουσιάζοντας μικρότερες διακυμάνσεις σε σχέση με το μη τροποποιημένο IRMOF8. Στην περίπτωση του PNN, ενώ υπάρχουν ισχυρά μέγιστα στη συγκέντρωση των ατόμων της νανοδομής, δεν παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά στις καμπύλες των γραμμομοριακών κλασμάτων των μορίων. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός πως το PNN αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα. Επίσης παρουσιάζει τα μικρότερα LCD και PLD σε σχέση με τα MOFs ενώ τα μόρια δεν μπορούν να εισέλθουν από τα κανάλια των νανοσωλήνων στον πόρο που δημιουργείται στο κέντρο του και αντίστροφα.



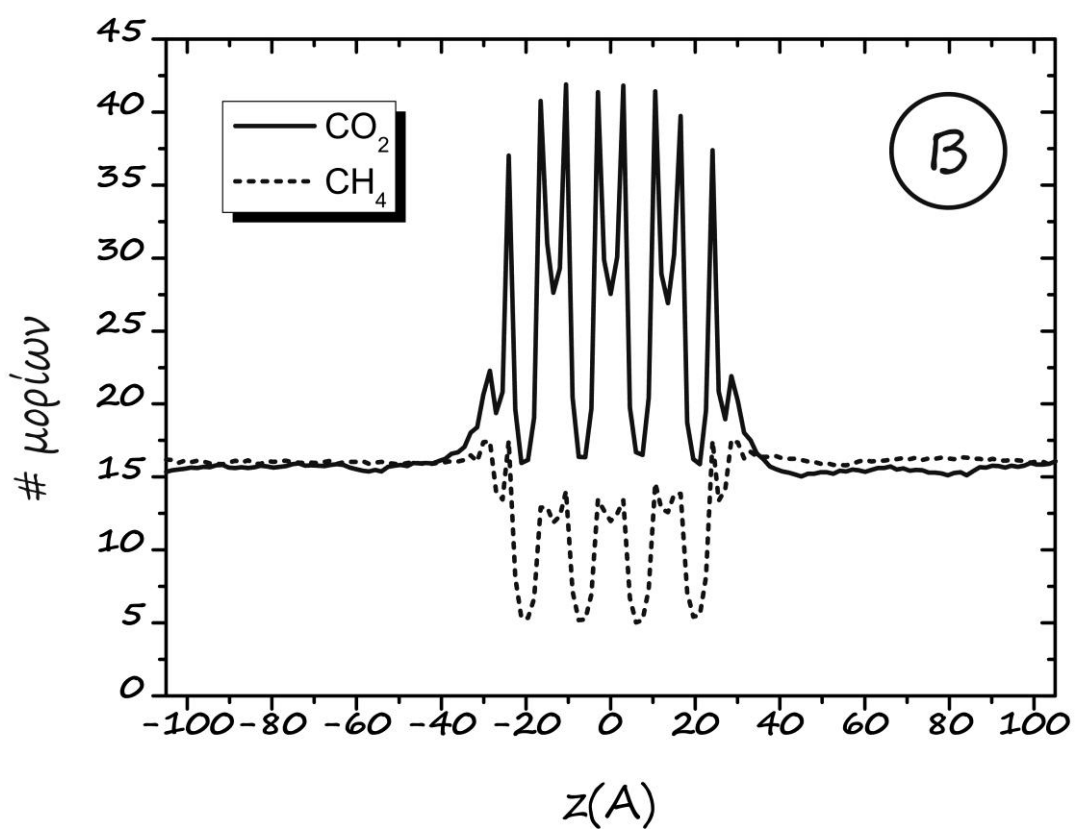
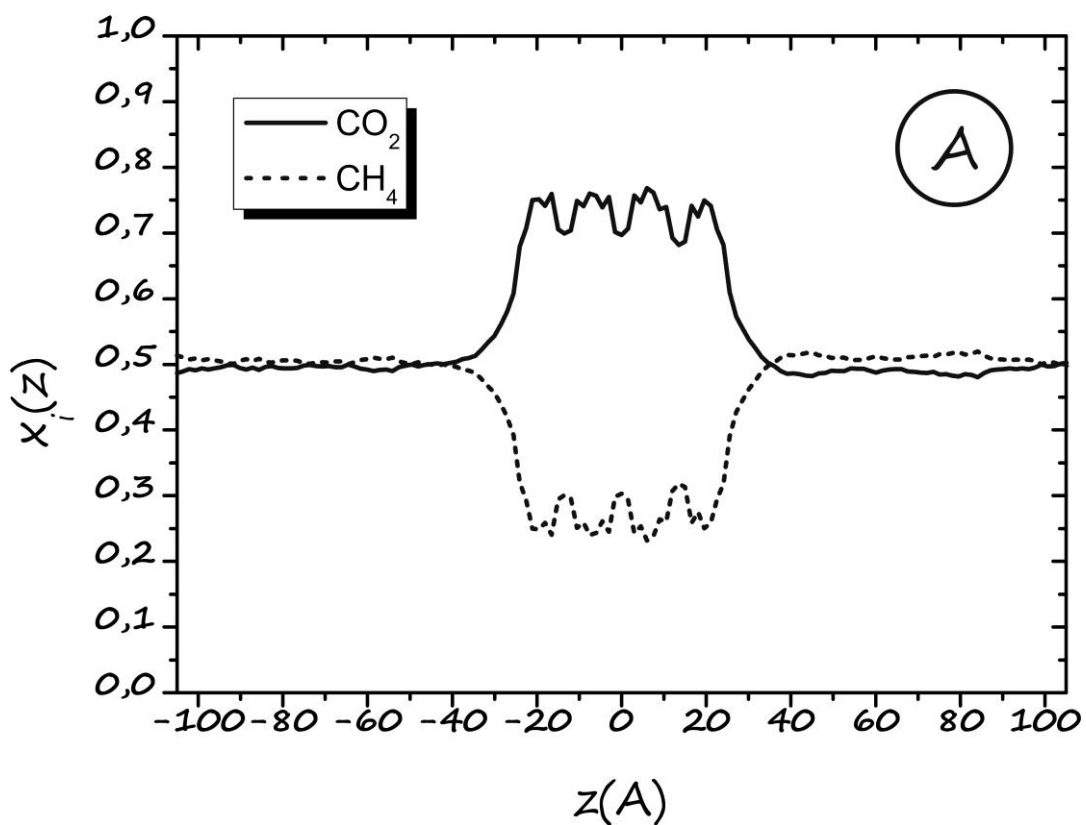
Εικόνα 29: Η προβολή των IRMOF8 στο επίπεδο yz . Οι λειτουργικές ομάδες στα τροποποιημένα IRMOF8 εκτείνονται σε περιοχές του χώρου αυξάνοντας την πυκνότητά τους.



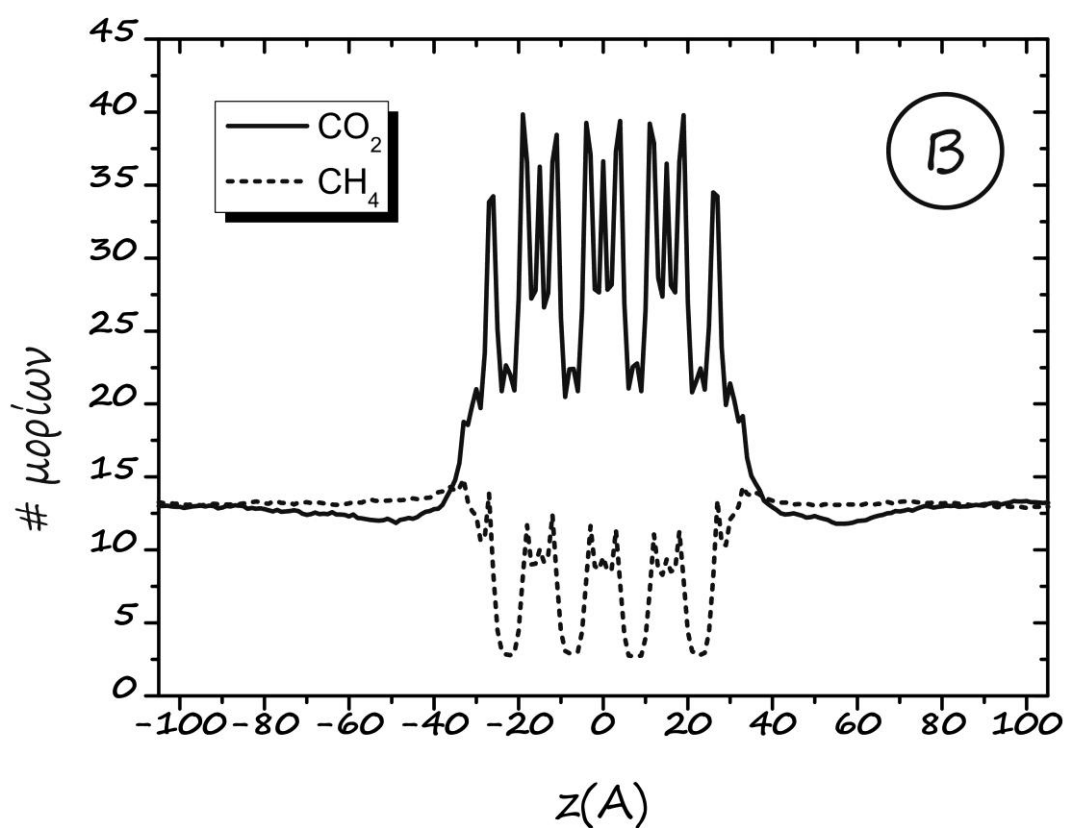
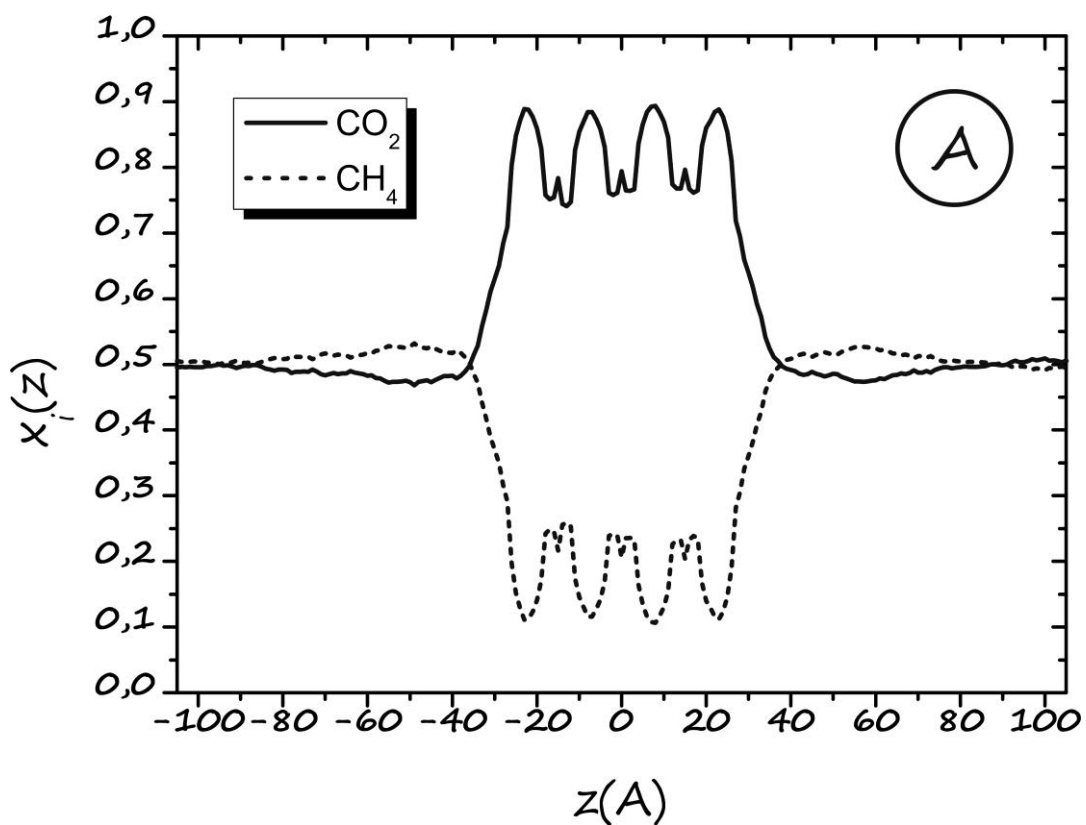
Εικόνα 30: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην 1^η (αρχική) προσρόφηση μορίων CH_4 και CO_2 στο IRMOF8-β



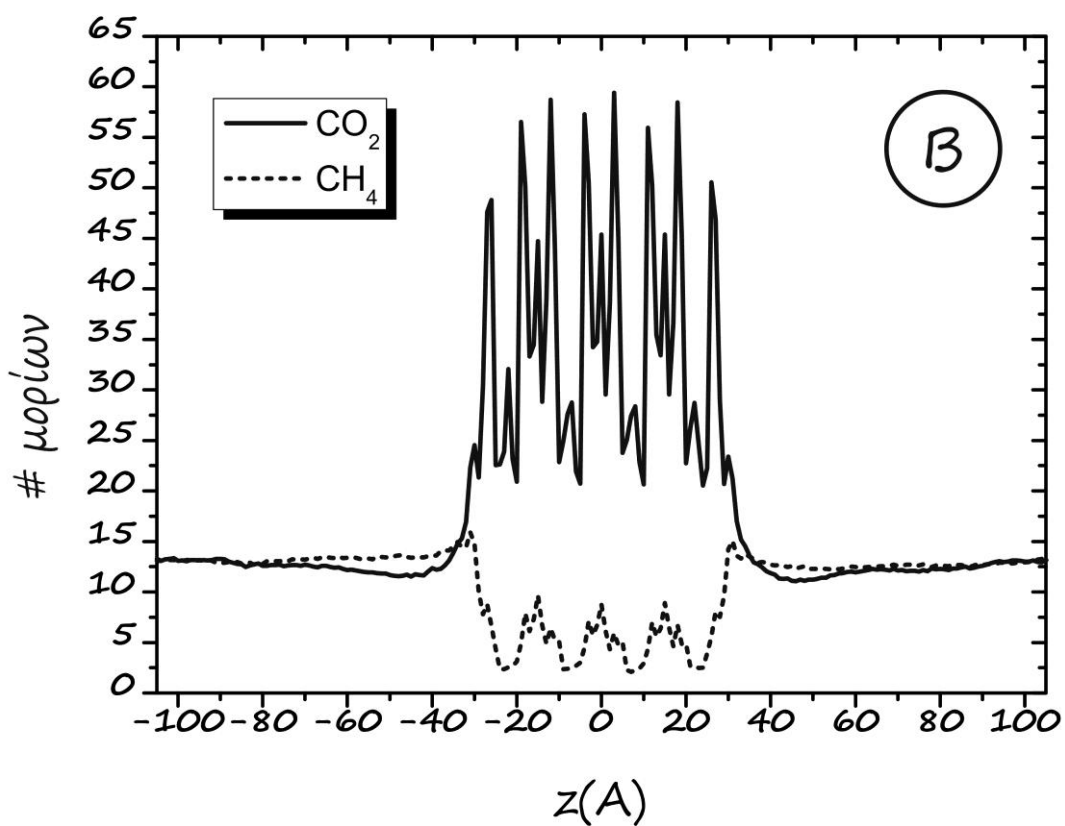
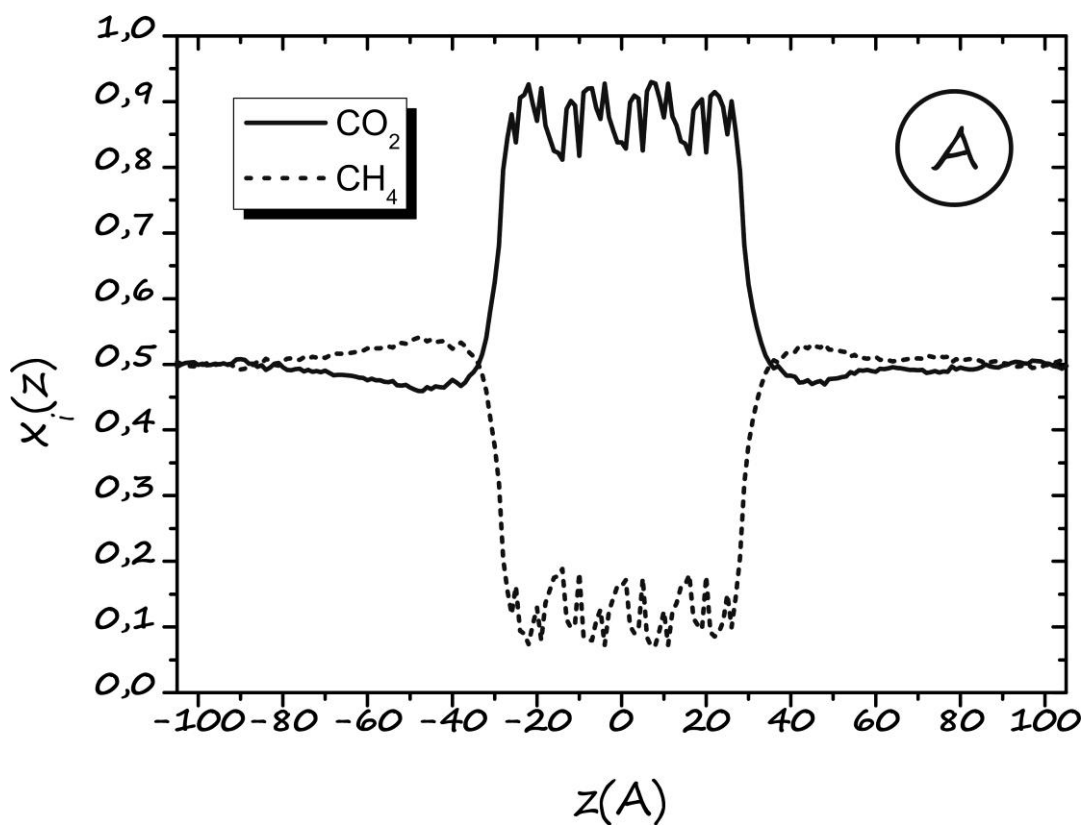
Εικόνα 31: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο PNN



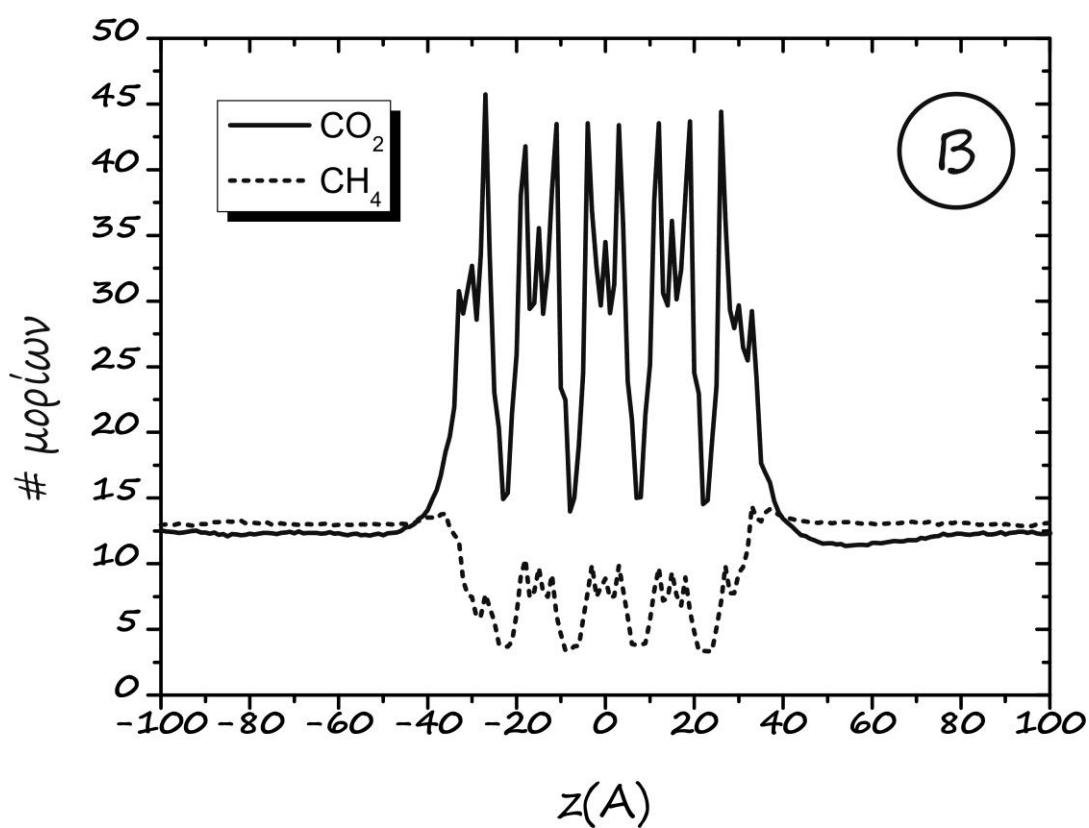
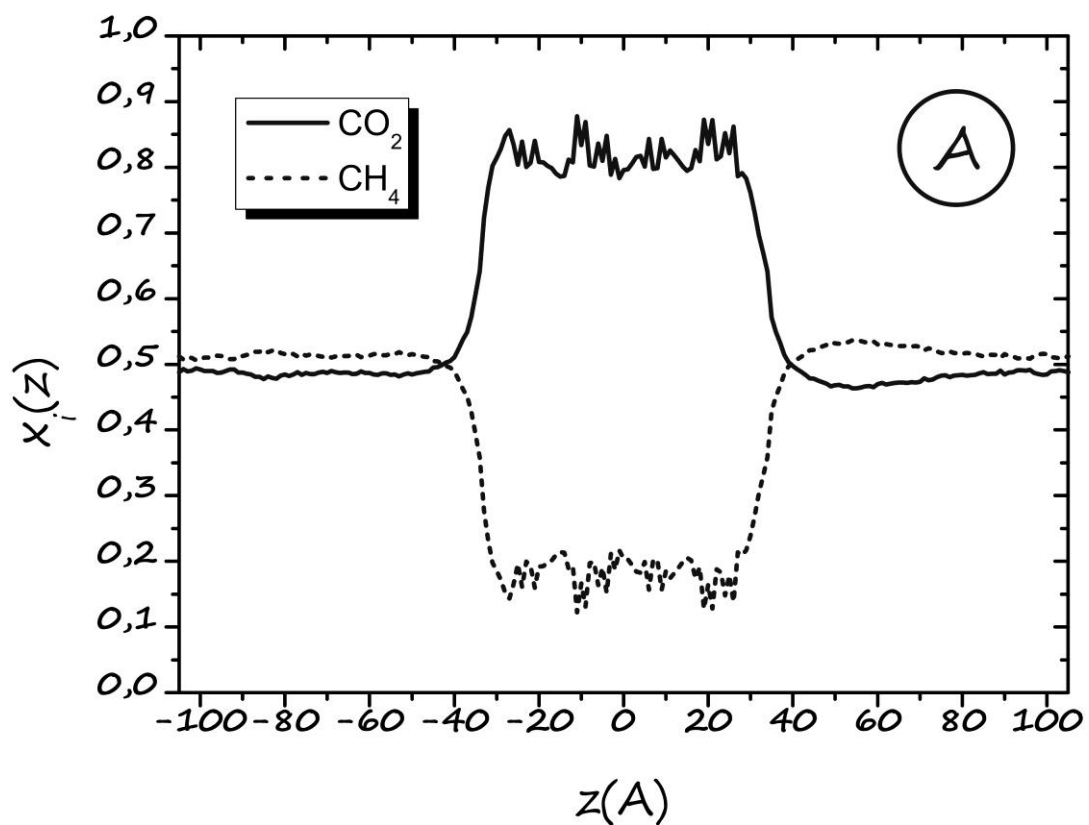
Εικόνα 32: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο MOF5.



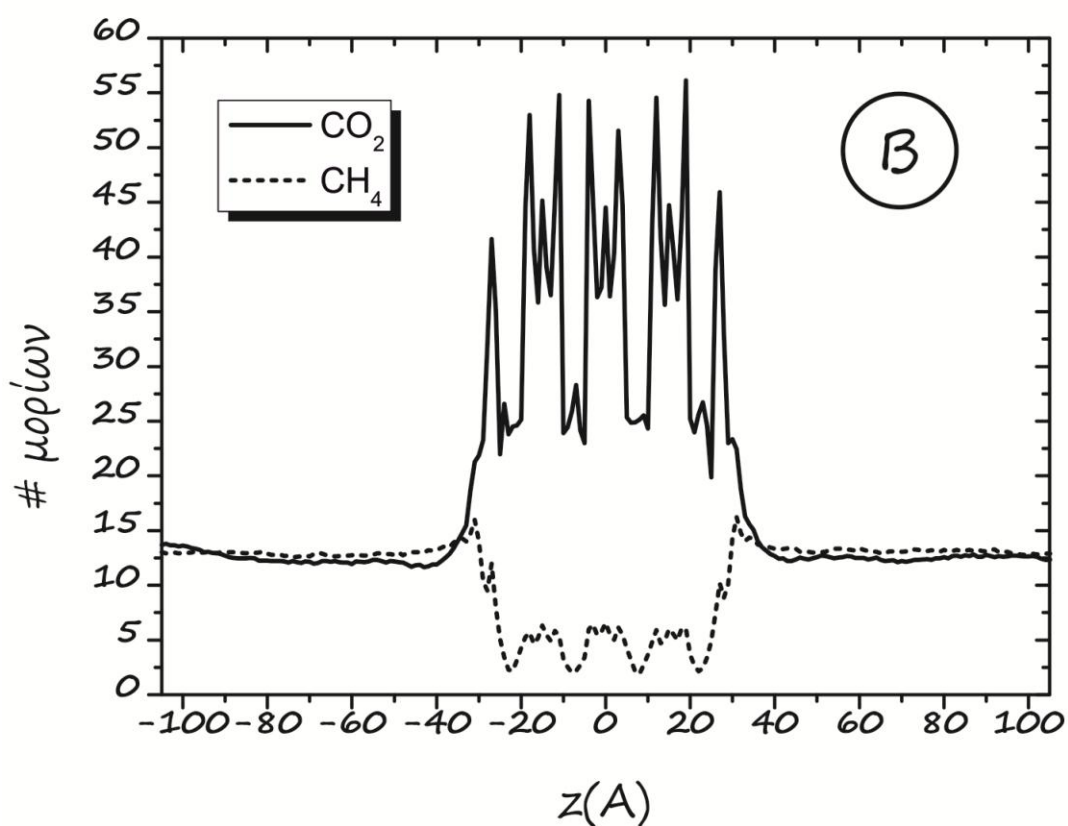
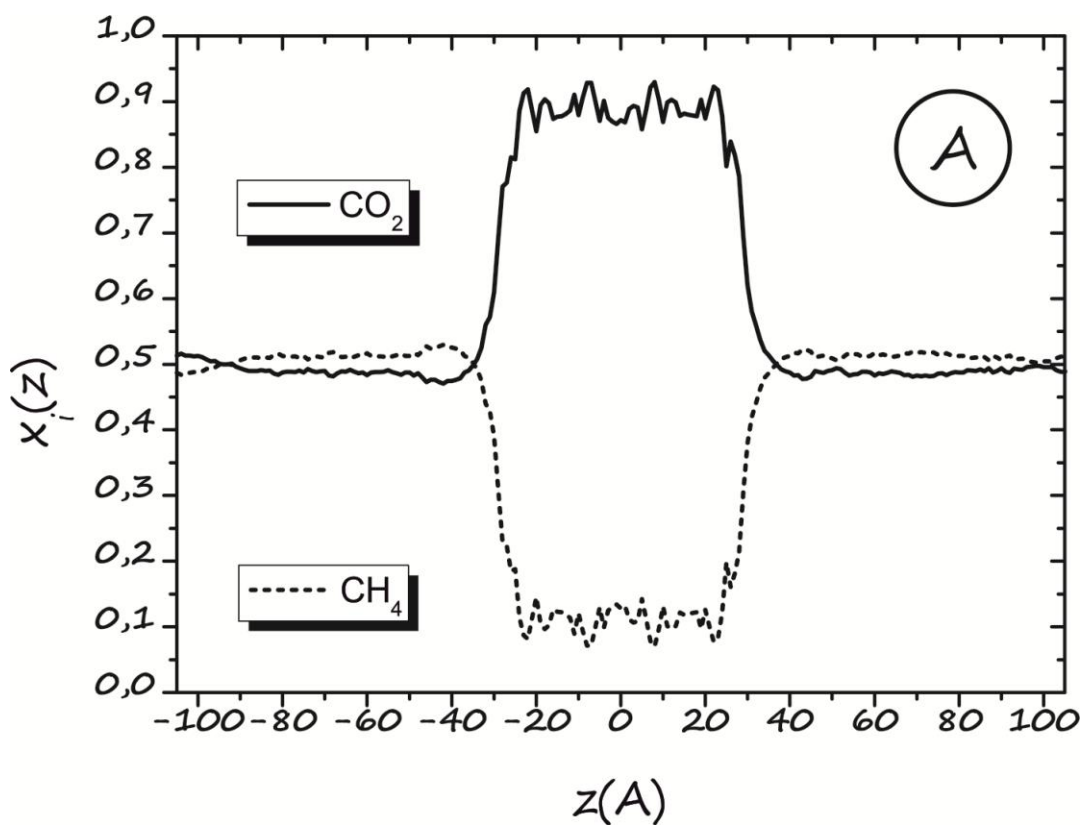
Εικόνα 33: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο IRMOF8.



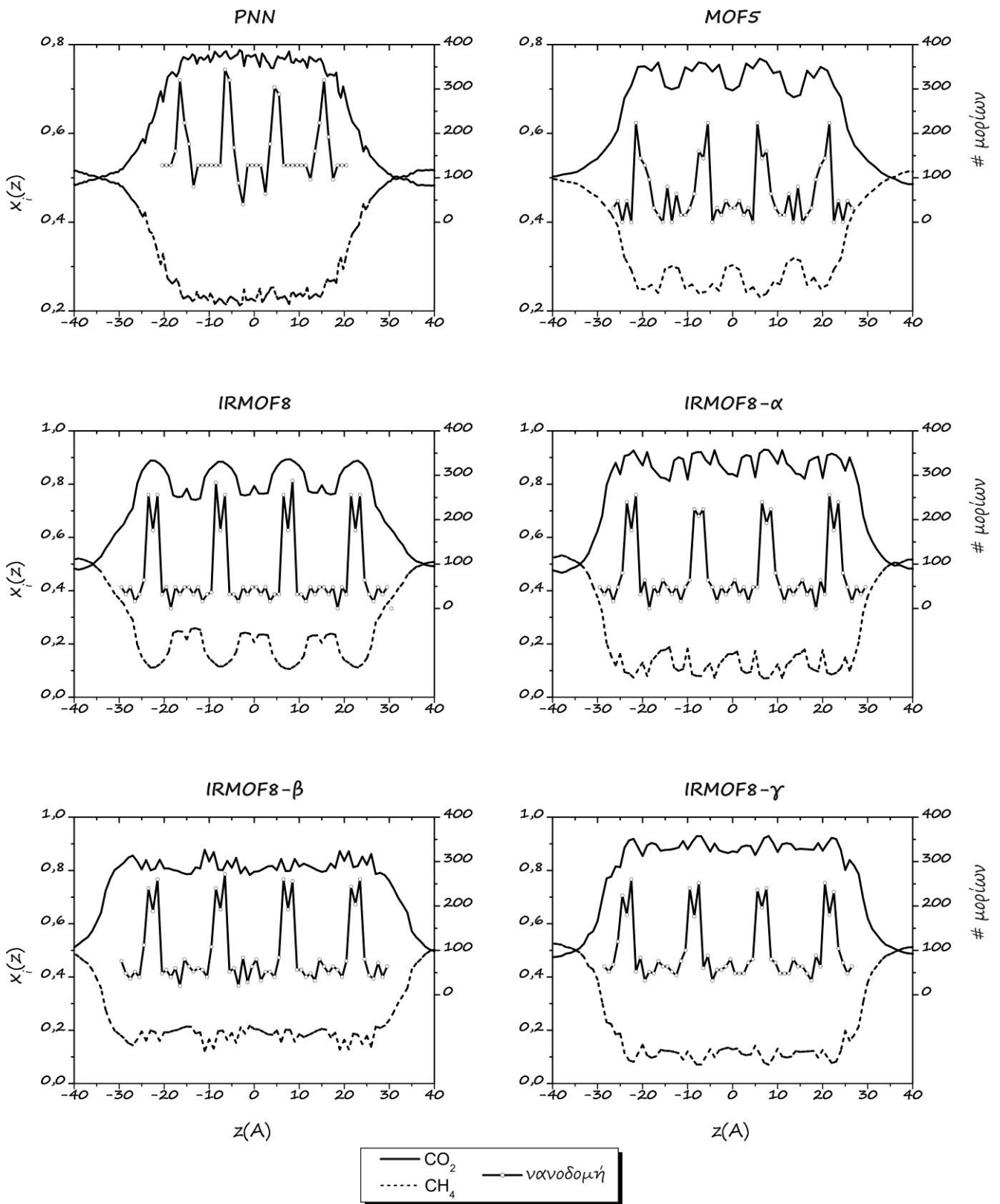
Εικόνα 34: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο IRMOF8-α.



Εικόνα 35: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο IRMOF8-β.



Εικόνα 36: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CH_4 και CO_2 στο IRMOF8-γ.



Εικόνα 37: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i για τα προσροφημένα μόρια CH_4 και CO_2 καθώς και ο αριθμός των ατόμων των νανοδομών κατά μήκος του άξονα z .

Εκλεκτικότητα Προσρόφησης S_{ads} για το μίγμα CO_2/CH_4

Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε περιλαμβάνει το χρονικό μέσο όρο των προσροφημένων μορίων εντός της νανοδομής. Πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας προσρόφησης S_{ads} της νανοδομής στα μόρια, η οποία αποτελεί μία ποιοτική ένδειξη για την ικανότητα διαχωρισμού τους. Η εκλεκτικότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S_{ads} = \frac{x_{CO_2} \cdot y_{CH_4}}{x_{CH_4} \cdot y_{CO_2}}$$

Όπου x_i και y_i τα γραμμομοριακά κλάσματα των μορίων CO_2 και CH_4 εντός της νανοδομής και στις αρχικές δεξαμενές αντίστοιχα. Η τιμή της εκλεκτικότητας για τις έξι νανοδομές παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 26: Τιμές της εκλεκτικότητας προσρόφησης για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/CH_4

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
S_{ads}	3,03	2,77	4,12	7,47	4,18	7,12

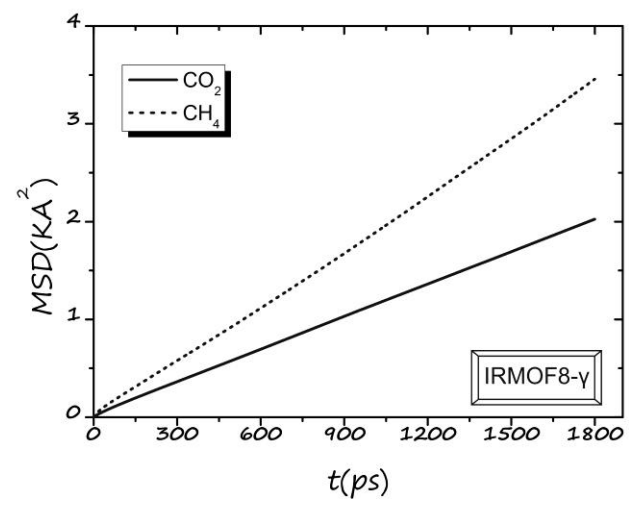
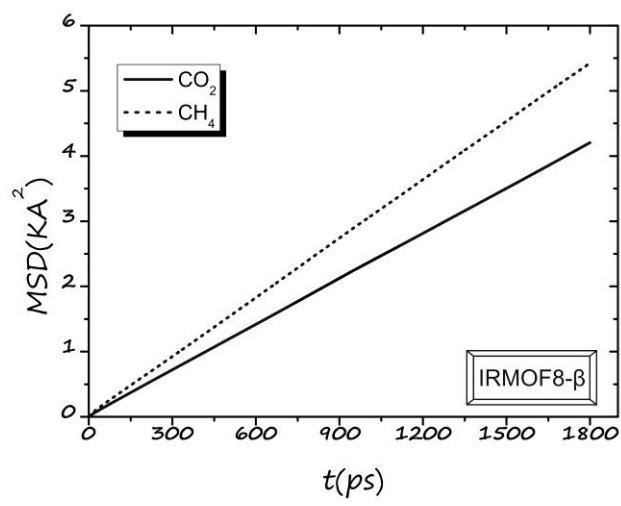
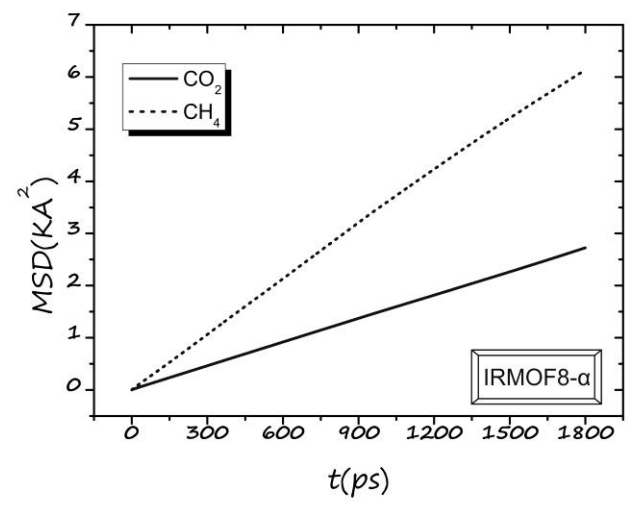
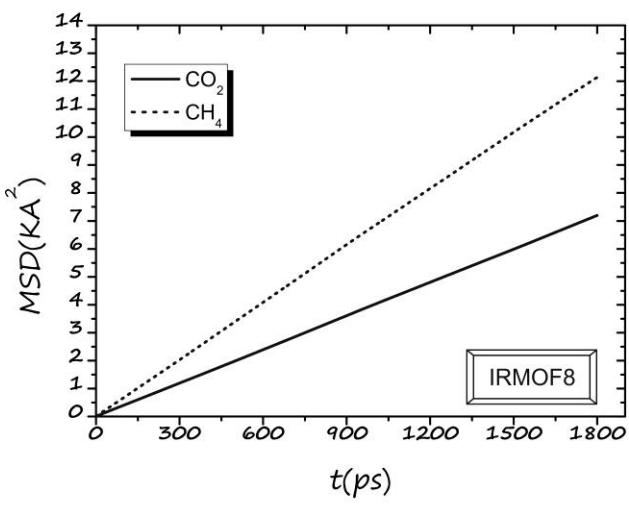
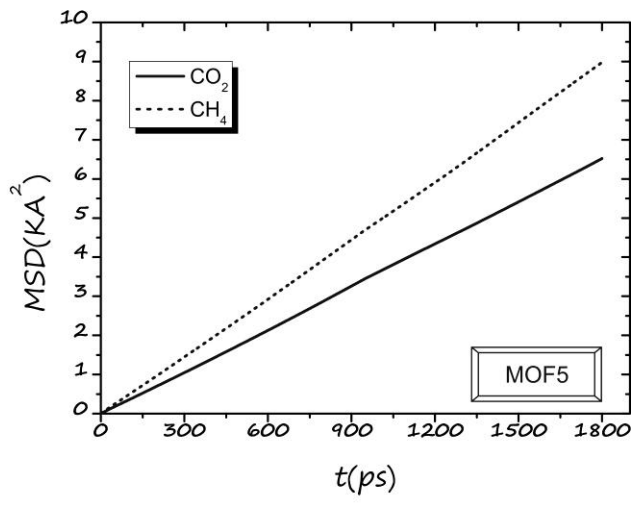
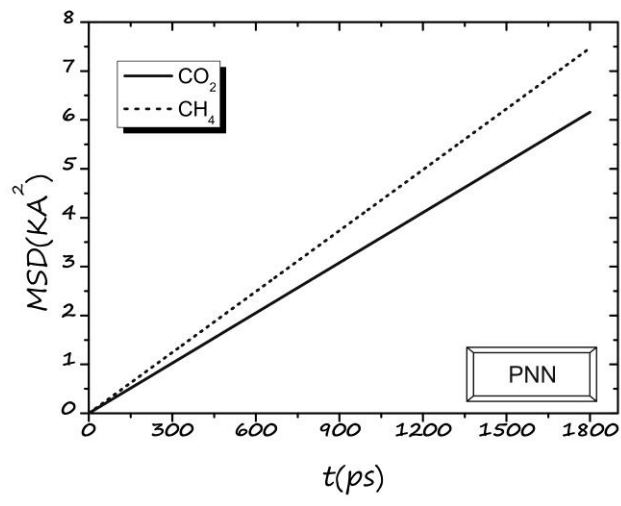
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως στις παρούσες θερμοδυναμικές συνθήκες τα μόρια του CO_2 , έχοντας ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από τα αντίστοιχα του CH_4 , προσροφώνται εκλεκτικά σε σχέση με αυτά του CH_4 με αναλογία $S_{ads}:1$. Στα MOFs η εκλεκτικότητα εξαρτάται κυρίως από την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων, την αύξηση της ενεργής επιφάνειας αλλά και τη μείωση του ελεύθερου όγκου.

Συντελεστής Διάχυσης D για το μίγμα CO_2/CH_4

Οι συντελεστές διάχυσης υπολογίστηκαν για το κάθε μόριο εντός της νανοδομής με βάση τη σχέση Einstein. Αυτοί υπολογίζονται ως η κλίση της προσαρμοζόμενης ευθείας στα σημεία που προσκύπτουν στο γράφημα της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (mean square displacement – MSD) συναρτήσεως του χρόνου t . Τα γραφήματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην εικόνα 38. Οι τιμές του D παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 27: Τιμές του συντελεστή διάχυσης D για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/CH_4 όπως προέκυψαν από τη σχέση του Einstein από τα γραφήματα της εικόνας 38.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
$D (10^{-9} m^2/sec)$ CO_2	5,7	6,1	6,7	2,5	3,9	1,9
$D (10^{-9} m^2/sec)$ CH_4	6,9	8,3	11,3	5,7	5,0	3,2



Εικόνα 38: Γραφήματα MSD συναρτήσει του χρόνου t για το προσροφημένο μίγμα CH_4/CO_2 στις έξι νανοδομές

Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D στις αρχικές δεξαμενές υπολογίστηκαν στα $45,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ για τα μόρια του CO_2 και $58,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ για τα αντίστοιχα του CH_4 . Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D εντός των νανοδομών μειώνονται σε κάθε μόριο κατά μία τάξη σε σχέση με αυτές εντός των δεξαμενών. Όσο μεγαλώνει ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται το D ενώ μειώνεται με την παρουσία των λειτουργικών ομάδων, δηλαδή την αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων της νανοδομής και των ατόμων των μορίων.

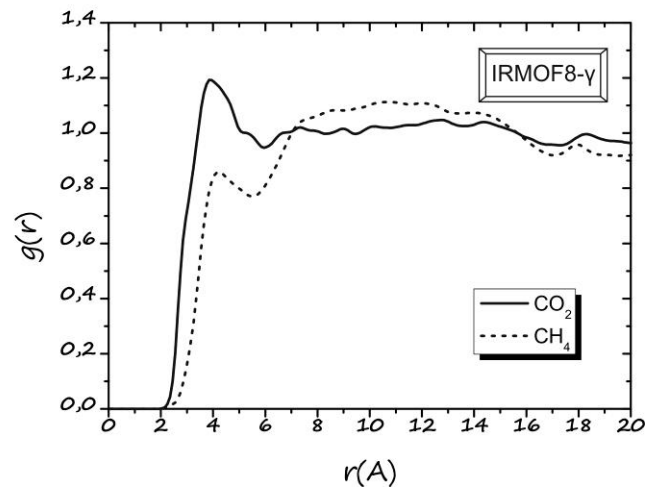
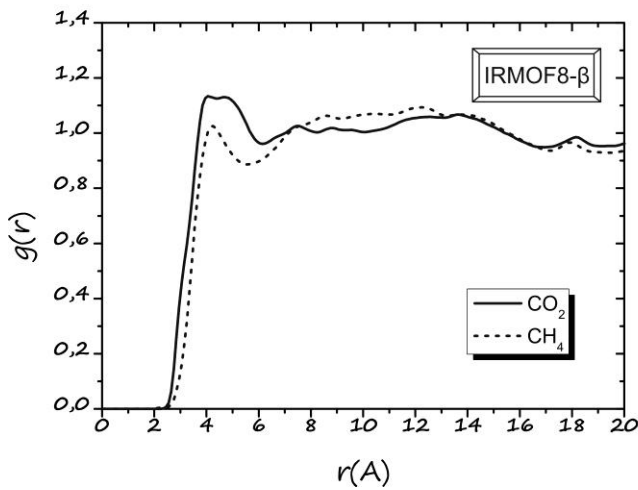
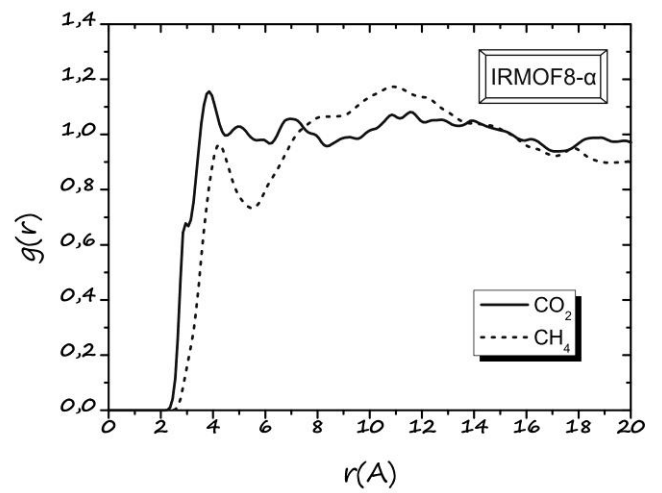
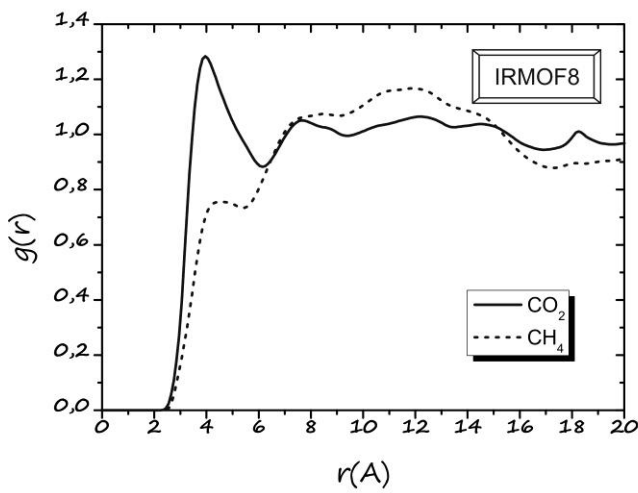
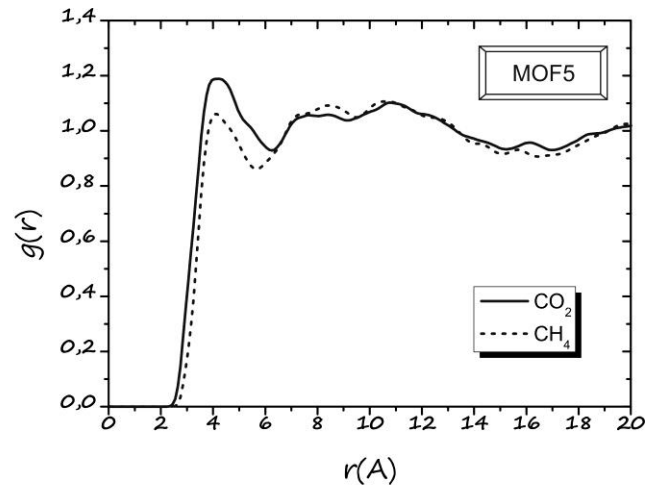
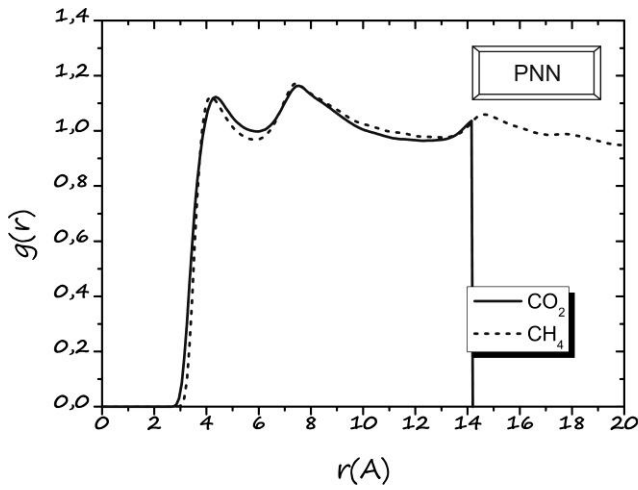
Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής rdf για το μίγμα CO_2/CH_4

Για την περαιτέρω μελέτη της κατανομής των μορίων εντός της νανοδομής υπολογίστηκε η συνάρτηση ακτινικής κατανομής rdf ή $g(r)$ για κάθε μόριο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα γραφήματα της εικόνας 39. Η ακτίνα r^* όπου παρατηρείται το πρώτο ελάχιστο από το κέντρο μάζας του κάθε μορίου, αποτελεί τη διάσταση του πρώτου στρώματος που βρίσκεται σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια των νανοδομών (first coordination shell).

Πίνακας 28: Τιμές της ακτίνας αποκοπής r^* για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH_4/CO_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα της εικόνας 39.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
r^* (Å) CO_2	5,95	6,25	6,15	5,55	6,15	5,95
r^* (Å) CH_4	5,85	5,65	5,55	4,45	5,55	5,55

Η πρώτη κορυφή για τα μόρια του CO_2 είναι πάντα ισχυρότερη από αυτή των αντίστοιχων του CH_4 . Το τελευταίο δείχνει να έχει εξασθενημένη πρώτη κορυφή στο IRMOF8 σε σύγκριση με το MOF5, με αντίστοιχη ενίσχυση του έτερου προσροφημένου μορίου. Οι κορυφές του μορίου του CH_4 ενισχύονται με την παρουσία των λειτουργικών ομάδων. Οι τιμές του r^* για τα μόρια του CH_4 είναι λίγο μικρότερες από αυτές των μορίων του CO_2 και αυτό οφείλεται στη “σφαιρική” μορφή που έχει το μόριο του CH_4 σε σχέση με τη γραμμική του CO_2 . Οι μικρότερες τιμές παρουσιάζονται στο IRMOF8-α όπου η αλληλεπίδραση του οξυγόνου της λειτουργικής ομάδας με τα άτομα των μορίων είναι πολύ πιο ισχυρή από οποιαδήποτε άλλη αλληλεπίδραση σε οποιαδήποτε νανοδομή.



Εικόνα 39: Γραφήματα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το προσροφημένο μίγμα CH_4/CO_2 στις έξι νανοδομές.

Συναρτήσεις και χρόνοι συσχέτισης για το μίγμα CO₂/CH₄

Χρησιμοποιώντας τις αποστάσεις r^* ως ακτίνες αποκοπής, μελετήθηκε ακολούθως η χρονική εξέλιξη της τοπικής (αριθμητικής) πυκνότητας (residence dynamics) γύρω από τα από τα άτομα της νανοδομής. Αρχικά υπολογίστηκε η κανονικοποιημένης συνάρτησης συσχετισμού χρόνου της διακύμανσης της πυκνότητας $C_{res}(t)$ για ένα ζεύγος ατόμων i και j (pair residence time correlation function) με βάση την παρακάτω σχέση:

$$C_{res}(t) = \frac{\langle n_{ij}(0) \cdot n_{ij}(t) \rangle}{\langle n_{ij}^2(0) \rangle}$$

όπου $n_{ij}(t)=1$ αν το άτομο j είναι εντός της ακτίνας αποκοπής ενός άτομο i τις χρονικές στιγμές 0 και t και το άτομο j έχει μόλις εξέλθει της σφαίρας με ακτίνα αποκοπής για μια χρονική περίοδο μικρότερη από t^* , διαφορετικά $n_{ij}(t)=0$. Με την ολοκλήρωση της $C_{res}(t)$ προκύπτει ο χρόνος συσχετισμού ή “χρόνος ζωής του τοπικού περιβάλλοντος” (residence time) τ_{res} , ως εξής:

$$\tau_{res} = \int_0^{\infty} C_{res}(t) dt$$

Ο χρόνος t_{res} εξαρτάται από την επιλογή της παραμέτρου t^* . Διακρίνονται δύο ακραίες περιπτώσεις με βάση την τιμή του t^* :

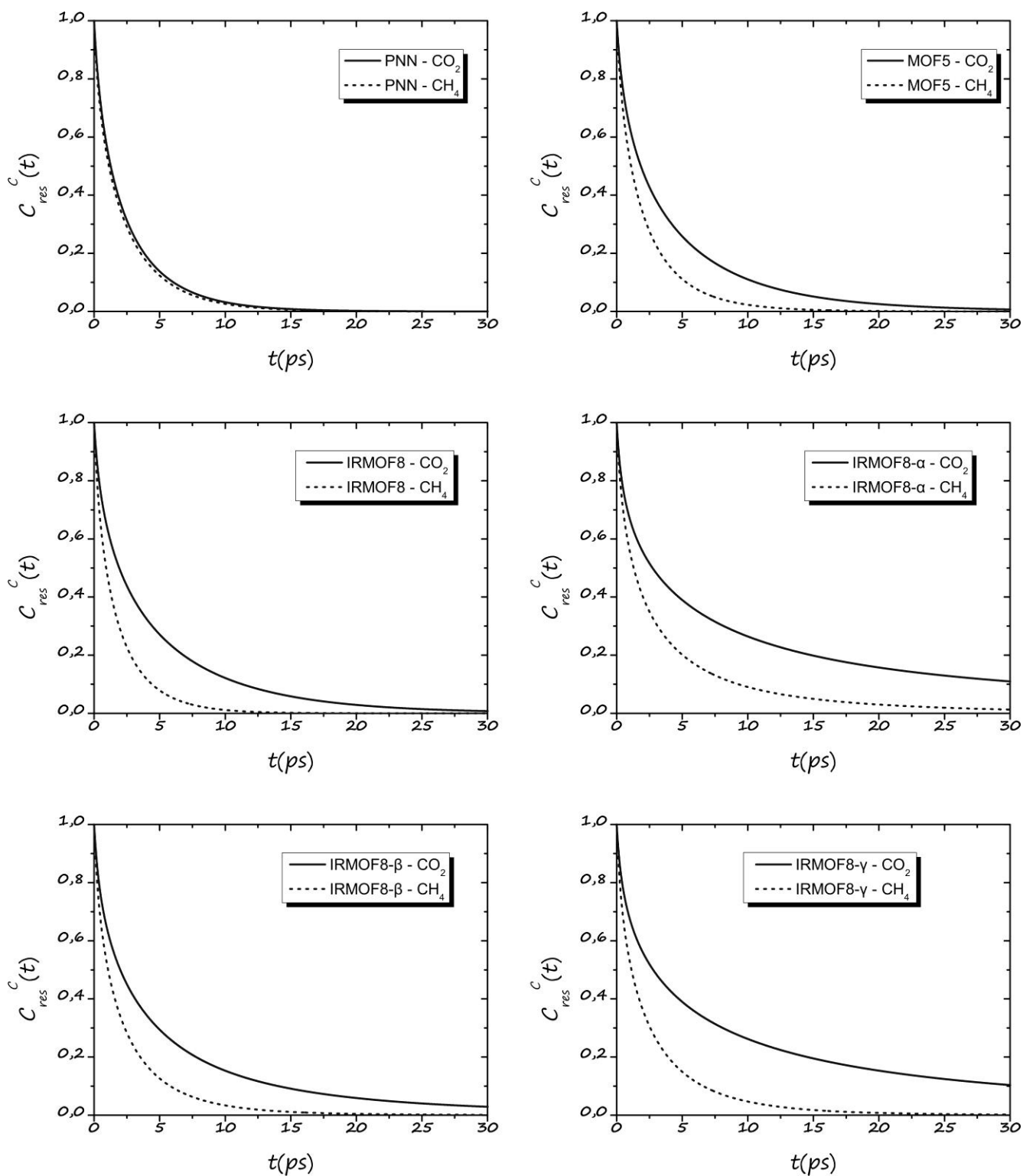
α) $t^*=0$ που αντιστοιχεί στο χρόνο όπου το άτομο j παραμένει εντός σφαίρας ακτίνας r του ατόμου i συνεχώς για όλο το διάστημα $[0, t]$. Σε αυτή την περίπτωση ορίζεται η συνάρτηση συνεχούς παραμονής (continuous residence) $C_{res}^c(t)$ και ο αντίστοιχος χρόνος συνεχούς παραμονής t_{res}^c .

β) $t^*=\infty$ που αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής του ατόμου j σφαίρα της ακτίνας r του ατόμου i ανεξάρτητα από το πόσες φορές έχει εξέλθει ή έχει εισέλθει αυτής της σφαίρας κατά το διάστημα $[0, t]$. Σε αυτή την περίπτωση ορίζεται η συνάρτηση μη συνεχούς ή διακοπτόμενης παραμονής (intermittent residence) $C_{res}^l(t)$ και ο αντίστοιχος χρόνος μη συνεχούς ή διακοπτόμενης παραμονής t_{res}^l . Ο υπολογισμός των $C_{res}(t)$ μεταξύ των ατόμων της νανοδομής και των ανθράκων των μορίων CO₂ και CH₄ (δηλαδή των γεωμετρικών τους κέντρων), εντός των ακτίνων αποκοπής που προέκυψαν από τα γραφήματα των αντίστοιχων rdf , παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα των εικόνων 40 & 41. Οι τιμές που προέκυψαν από την ολοκλήρωση των καμπυλών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

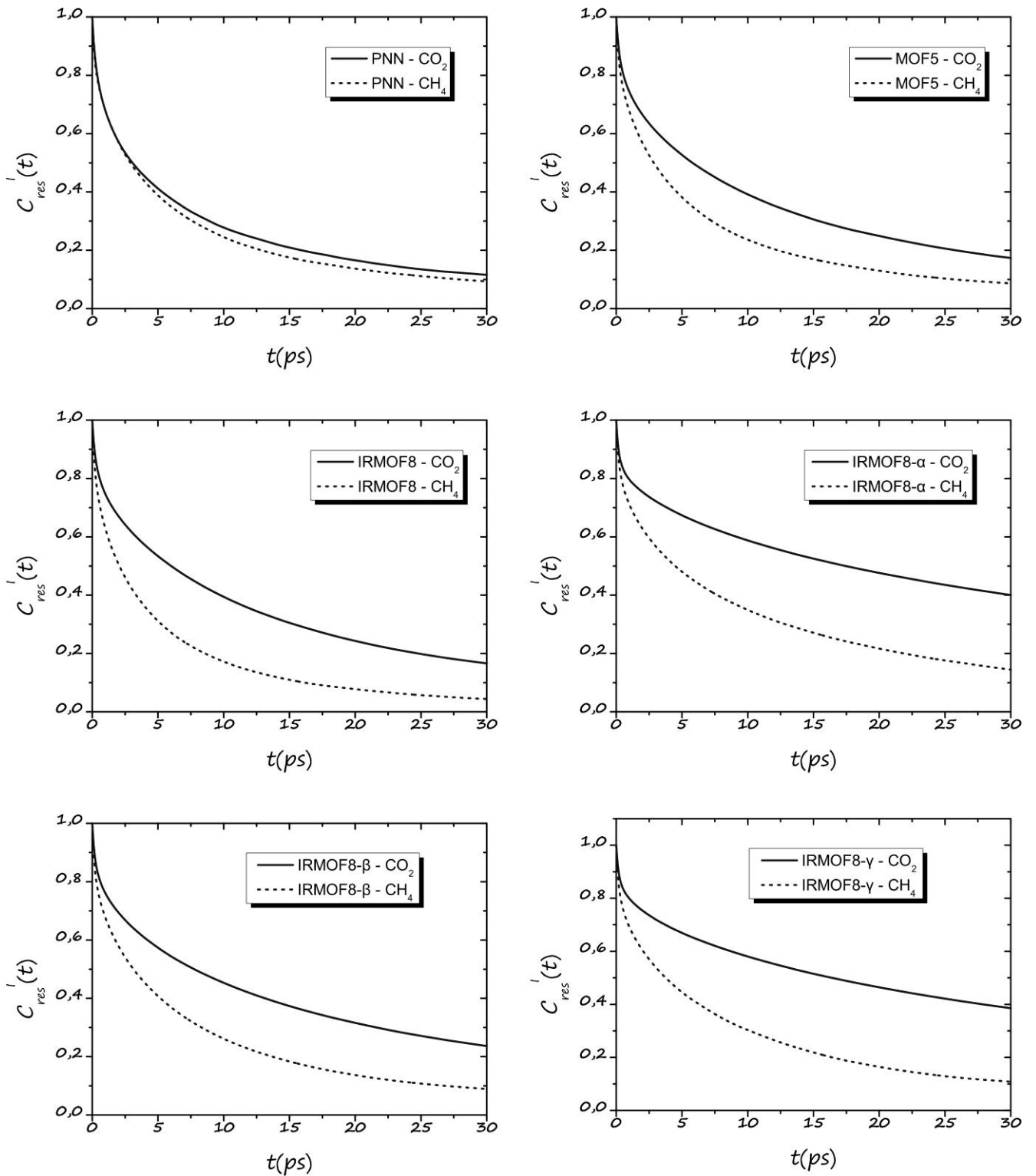
Πίνακας 29: Τιμές για τους χρόνους t_{res}^c και t_{res}^l για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH₄ και CO₂ όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 40 & 41.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
t_{res}^c (ps) CO ₂	3,0	3,9	12,0	9,9	5,2	11,9
t_{res}^c (ps) CH ₄	2,2	2,1	1,7	3,5	2,2	2,6
t_{res}^l (ps) CO ₂	13,0	19,2	17,4	34,8	23,4	50,9
t_{res}^l (ps) CH ₄	11,6	9,0	6,6	14,8	9,9	13,0

Τα μόρια του CO₂ έχουν μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα της νανοδομής σε σχέση με τα αντίστοιχα του CH₄. Το γεγονός αυτό δίνει μεγαλύτερους χρόνους t_{res}^c και t_{res}^l για τα μόρια του CO₂. Η επίδραση του ελεύθερου όγκου δεν δείχνει να είναι τόσο σημαντική όσο είναι η αύξηση των αλληλεπιδράσεων με την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων. Η μικρότερα αναμενόμενη τιμή για τα μόρια του CO₂ στο IRMOF8-α οφείλεται στο γεγονός πως η r^* , όπως προέκυψε από τα διαγράμματα των $rdfs$, είναι μικρότερη των 5Å σε σχέση με τα ~6Å που έχουν οι υπόλοιπες. Στα 6,15Å όπου παρουσιάζει δεύτερο ελάχιστο η rdf του IRMOF8-α οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές της νανοδομής IRMOF8-γ.



Εικόνα 40: Γραφήματα των continuous residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CH_4/CO_2 στις έξι νανοδομές.



Εικόνα 41: Γραφήματα των intermittent residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CH₄/CO₂ στις έξι νανοδομές.

Για τον προσανατολισμό των μορίων CO₂ και CH₄ εντός των νανοδομων, έγινε υπολογισμός των συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης για την ταχύτητα του κέντρου μάζας $v(t)$, για αυτή παράλληλα $v^{\parallel}(t)$ και κάθετα $v^{\perp}(t)$ στη διεύθυνση που ορίζουν τα τρία άτομα του CO₂. Οι συναρτήσεις συσχέτισης δίνονται από τους παρακάτω σχέσεις:

$$C_v(t) = \frac{\langle v(0) \cdot v(t) \rangle}{\langle v^2(0) \rangle}$$

$$C_{v^{\parallel}}(t) = \frac{\langle v^{\parallel}(0) \cdot v^{\parallel}(t) \rangle}{\langle v^{\parallel 2}(0) \rangle}$$

$$C_{v^{\perp}}(t) = \frac{\langle v^{\perp}(0) \cdot v^{\perp}(t) \rangle}{\langle v^{\perp 2}(0) \rangle}$$

με τις $v^{\parallel}(t)$ και $v^{\perp}(t)$ να δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

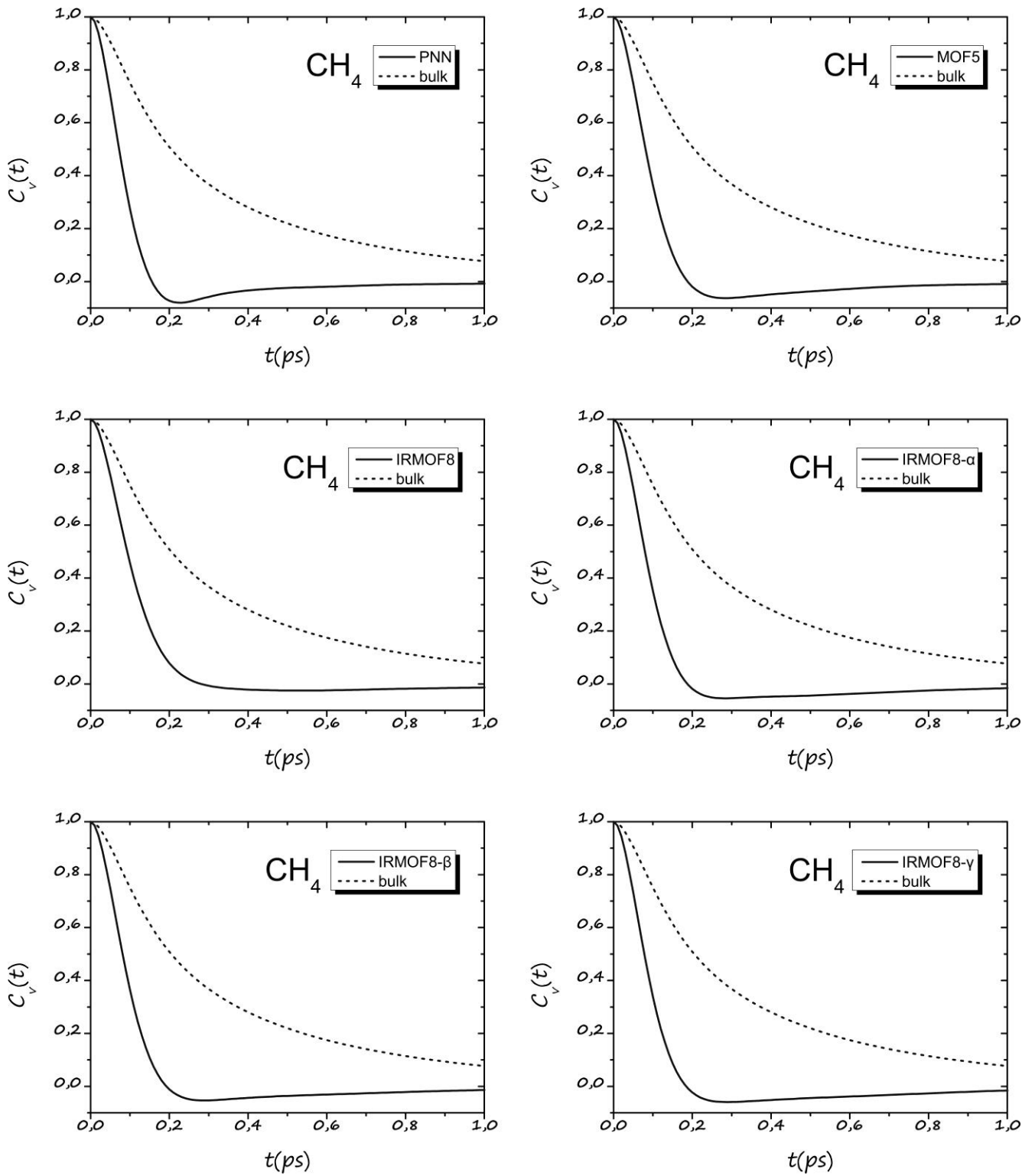
$$v^{\parallel}(t) = [v(t) \cdot u(t)] \cdot u(t)$$

$$v^{\perp}(t) = v(t) - v^{\parallel}(t)$$

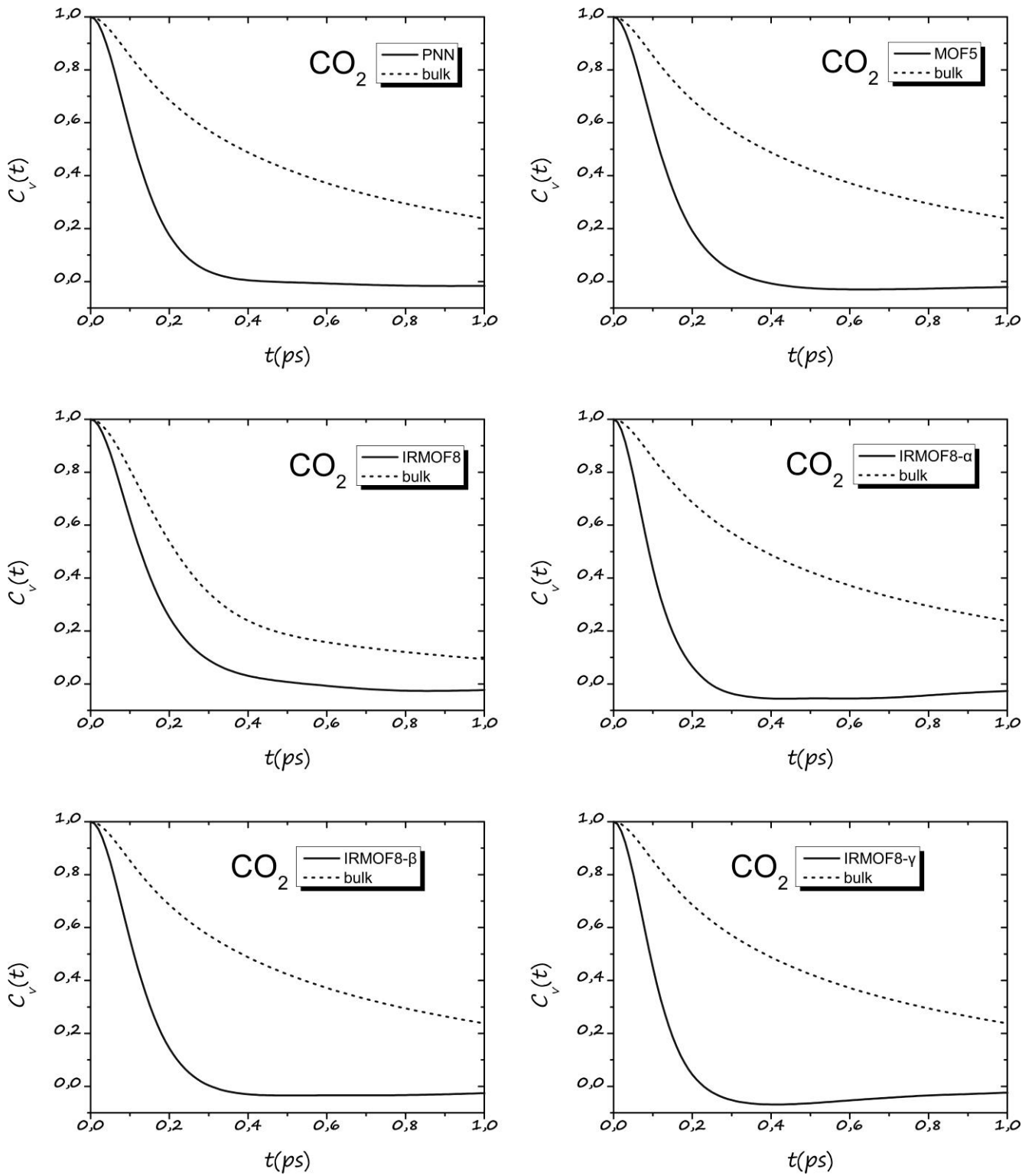
Οι τιμές για τους χρόνους συσχέτισης t_v , $t_{v^{\parallel}}$ και $t_{v^{\perp}}$ όπως προέκυψαν από την ολοκλήρωση των καμπυλών στα γραφήματα των εικόνων 42 έως 45 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 30: Τιμές τους χρόνους t_v , $t_{v^{\parallel}}$ και $t_{v^{\perp}}$ για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CH₄/CO₂ όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 42 έως 45.

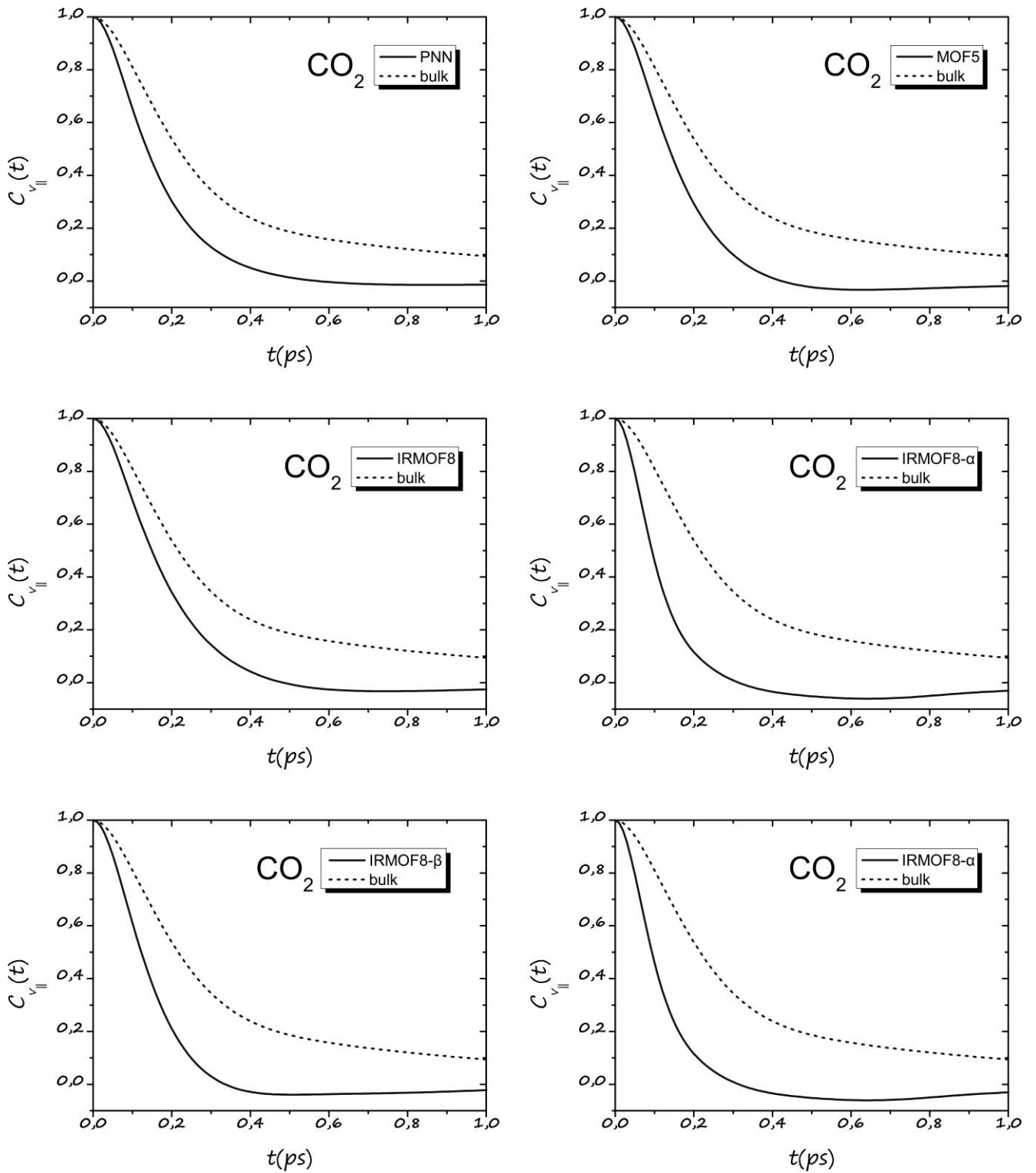
Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ	δεξαμενή
t_v (ps) CH ₄	0,04	0,05	0,08	0,04	0,05	0,04	0,35
t_v (ps) CO ₂	0,10	0,10	0,12	0,05	0,08	0,05	0,73
$t_{v^{\parallel}}$ (ps) CO ₂	0,15	0,13	0,14	0,06	0,08	0,06	0,41
$t_{v^{\perp}}$ (ps) CO ₂	0,08	0,08	0,09	0,04	0,07	0,04	0,51



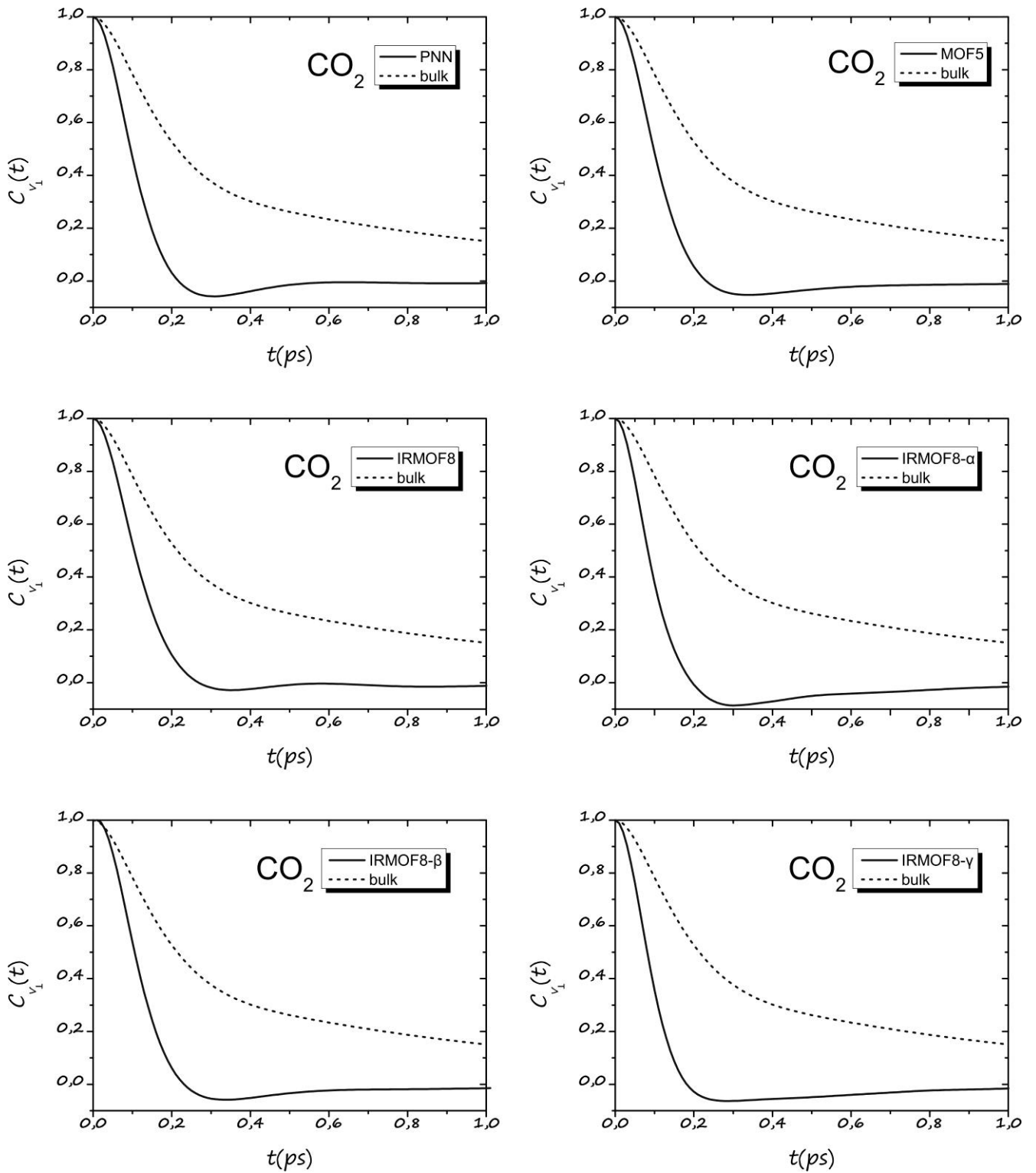
Εικόνα 42: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CH_4 στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH_4/CO_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 43: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CO_2 στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH_4/CO_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 44: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του CO_2 στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH_4/CO_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 45: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του CO_2 στην αρχική δεξαμενή (bulk) του μίγματος CH_4/CO_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.

Το t_v των κέντρων μάζας των μορίων του CH_4 μειώνεται σε σχέση με την τιμή του στις δεξαμενές και παραμένει σχεδόν σταθερό σε όλες τις νανοδομές με εξαίρεση το IRMOF8. Στα μόρια του CO_2 οι συναρτήσεις συσχέτισης της ταχύτητας μειώνονται σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στις αρχικές δεξαμενές. Παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερες οι αλληλεπιδράσεις με την παρουσία των λειτουργικών ομάδων, τόσο μεγαλύτερη η μείωση. Αυτό καταδεικνύει πως οι μεταφορικές και οι περιστροφικές κινήσεις των μορίων του CO_2 καθώς και η σύζευξή τους επηρεάζονται περισσότερο ως γραμμικά μόρια σε σχέση με τα “σφαιρικά” μόρια του CH_4 . Η κάθετη ταχύτητα των μορίων του CO_2 επηρεάζεται περισσότερο, παρουσιάζοντας αρνητικές τιμές (όπως και η παράλληλη) το οποίο είναι χαρακτηριστικό μίας παρεμποδισμένης μεταφορικής κίνησης [55]. Τα μόρια του CO_2 προτιμούν ο άξονάς τους να είναι παράλληλος με την επιφάνεια των νανοδομών (ή κάθετος με το κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο που ορίζει η κάθε περιοχή εντός των νανοδομών) παρά παράλληλος, ώστε να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα άτομα των νανοδομών.

Η προσρόφηση των μορίων N_2 & CO_2

Στο 2^ο μέρος του κεφάλαιο θα μελετηθεί η προσρόφηση μίγματος μορίων διοξειδίου του άνθρακα και μοριακού αζώτου (CO_2/N_2) στις παρακάτω έξι νανοδομές του παρακάτω πίνακα με τη συνήθη ονομασία τους και την απλοποιημένη (“κωδική”) ονομασία που θα παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία καθώς επίσης και ο αριθμός των ατόμων που περιέχουν:

Πίνακας 31: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις προσρόφησης των μορίων CO_2 και N_2

A/A	Νανοδομή	“Κωδική” Ονομασία	# ατόμων
1	Porous Network Nanotubes	PNN	3328
2	IRMOF-1	MOF5	3360
3	IRMOF-8	IRMOF8	4416
4	IRMOF-8-OLi	IRMOF8-α	4592
5	IRMOF-8-OSO ₃ H	IRMOF8-β	5296
6	IRMOF-8-CNH ₂ NOH	IRMOF8-γ	5472

Η ανάλυση περιλαμβάνει τη μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων των αέριων δειγμάτων εντός της κάθε νανοδομής σε κατάσταση ισορροπίας (equilibrium molecular dynamics). Όπως και στην περίπτωση του μίγματος CH_4/CO_2 , αρχικά δημιουργήθηκαν οι δεξαμενές των μιγμάτων των μορίων τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για την πλήρωση των νανοδομών. Αυτά έχουν

σχήμα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με το επίπεδο xy να έχει την ίδια διάσταση με αυτό της νανοδομής και μήκος στον άξονα z περίπου διπλάσιο. Η αναλογία των μορίων είναι 50%/50%. Η θερμοκρασία των προσομοιώσεων είναι κοινή στους $T=300K$. Για να ισορροπήσουν τα συστήματα πραγματοποιήθηκαν μοριακή προσομοίωση NVT για χρόνο $t=8ns$. Για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις έγινε χρήση του δυναμικού Lennard-Jones και δυναμικού Coulomb. Για τις εξισώσεις κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος LFV με χρονικό βήμα $\Delta t=1fs$. Ο θερμοστάτης είναι το Nöse-Hoover με σταθερά $\tau_\tau=0,2ps$. Η ακτίνα αποκοπής r_{cut} για τις Lennard-Jones αλληλεπιδράσεις ορίστηκε στα 12\AA με τη χρήση διορθώσεων μεγάλης εμβέλειας. Για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας έγινε χρήση του αθροίσματος κατά Ewald με ακρίβεια 10^{-6} . Τα μίγματα στην κατάσταση ισορροπίας είχαν πυκνότητα $0,434gr/cm^3$ και πίεση $24,1MPa$. Δημιουργήθηκαν τρεις διαφορετικών δεξαμενές με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Πίνακας 32: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες της πλήρωσης των νονοδομών με μόρια CO_2 και N_2 .

A/A	Διαστάσεις (\AA)	# μορίων CO_2	# μορίων N_2
1	41 x 41 x 82	500	500
2	51,4 x 51,4 x 113	1300	1300
3	60,2 x 60,2 x 120	1800	1800

Το πεδίο δυνάμεων που επιλέχτηκε είναι το TraPPE για το CO_2 (όπως και στην περίπτωση του μίγματος CH_4/CO_2) ενώ για το μόριο του N_2 είναι άκαμπτο δύο κέντρων [22] και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 33: Πίνακας με τα χαρακτηριστικά των όμοιων ατόμων στο μόριο του N_2 .

N_2				
A/A	Άτομο	$q(e)$	$\epsilon_{ii}(^{\circ}K)$	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$
1	N	0,00	36,4	3,30
2	N	0,00	36,4	3,30

“Τροφοδοσία με Επαναφόρτωση” για το μίγμα N₂/CO₂

Όπως και στην περίπτωση του μίγματος CH₄/CO₂, οι δεξαμενές τοποθετήθηκαν μαζί με κάθε νανοδομή ώστε να την “τροφοδοτήσουν” με μόρια CO₂ και N₂. Η δομή της συνολικής κυψελίδας προσομοίωσης περιλαμβάνει τη νανοδομή στο κέντρο της και εκατέρωθεν της ομοίων διαστάσεων ισορροπημένα μίγματα σε απόσταση ~4Å από τα όρια της νανοδομής στον άξονα z. Με αυτό τον τρόπο τα μόρια θα προσροφηθούν συμμετρικά και από τα δύο επίπεδα πρόσβασης της νανοδομής στο επίπεδο xy. Το σύστημα είναι περιοδικό στο επίπεδο xy ενώ στο στον άξονα z όχι. Τα χαρακτηριστικά των κυψελίδων προσομοίωσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην προσρόφηση με μόρια CO₂ και N₂.

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO ₂	# μορίων N ₂	Νανοδομή	# ατόμων στο σύνολο
1	41 x 41 x 213	1000	1000	PNN	11328
2	51,4 x 51,4 x 287,2	2600	2600	MOF5	8328
3	60,2 x 60,2 x 301	3600	3600	IRMOF8	22416
4	60,2 x 60,2 x 301	3600	3600	IRMOF8-α	22592
5	60,2 x 60,2 x 301	3600	3600	IRMOF8-β	23296
6	60,2 x 60,2 x 301	3600	3600	IRMOF8-γ	23472

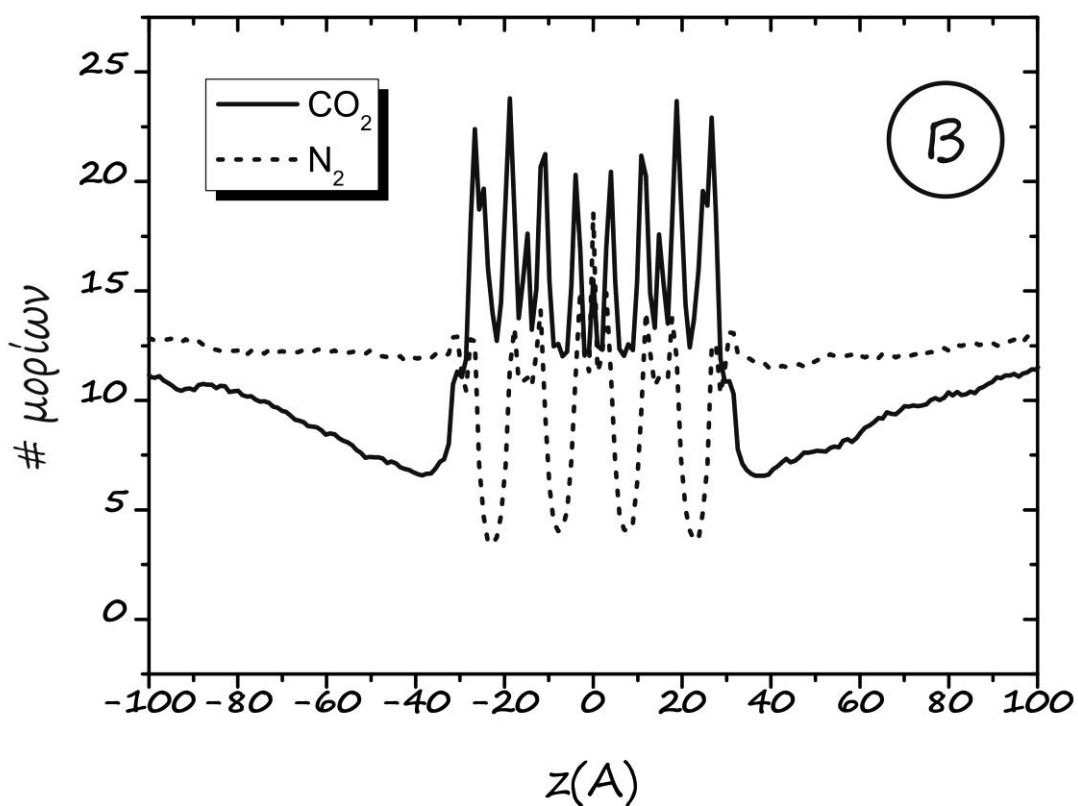
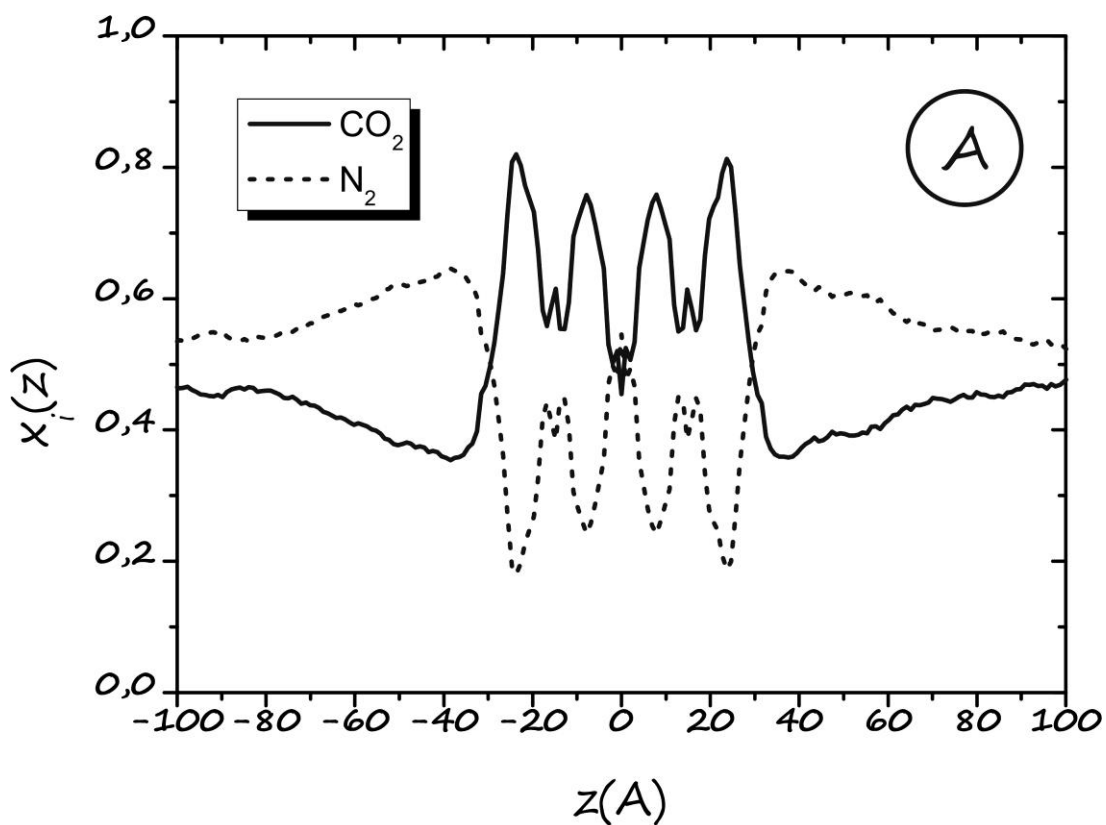
Μετά την ολοκλήρωση της διάταξης της υπολογιστικής κυψελίδας πραγματοποιήθηκε μοριακή προσομοίωση με χρήση κατανομής NVT σε T=300K με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως αυτά των δεξαμενών. Τα μόρια CO₂ και N₂ εισέρχονται στο εσωτερικό της νανοδομής έως ότου το σύστημα φτάσει σε δυναμική ισορροπία. Αυτό σημαίνει πρακτικά πως ο αριθμός των μορίων CO₂ και N₂ που εισέρχονται και εξέρχονται της νανοδομής είτε από τα δεξιά προς στα αριστερά και αντίστροφα είτε από τα αριστερά στα δεξιά και αντίστροφα είναι σταθερός στο πέρασμα του χρόνου. Ισορροπία παρατηρήθηκε μετά χρόνο περίπου t=3ns. Έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης του αριθμού των μορίων CO₂ και N₂ που προσροφώνται καθώς και του προφίλ αριθμητικής πυκνότητας κατα μήκος του άξονα z της υπολογιστικής κυψελίδας. Αυτό που φαίνεται αρχικά από την προσομοίωση είναι πως τα μόρια CO₂

προσροφώνται εκλεκτικά σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια N_2 . Το προφίλ στον άξονα z εκτός της νανοδομής παύει να είναι 50%/50% το οποίο καταδεικνύει πως η “τροφοδοσία” με το πέρασμα του χρόνου δεν είναι ισόποση για τα δύο μόρια. Γι αυτό το λόγο, ακολουθήθηκε η τακτική της “τροφοδοσίας με επαναφόρτωση” όπως και στην περίπτωση των μιγμάτων CH_4/CO_2 . Πραγματοποιούνται μοριακές προσομοιώσεις NVT έως ότου το νέο σύστημα φτάσει κάθε φορά σε νέα δυναμική ισορροπία. Υπολογίζονται εκ νέου οι αριθμοί των μορίων εντός της νανοδομής και το προφίλ στον άξονα z . Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός των προσροφημένων μορίων αυξάνεται το οποίο σημαίνει πως η νανοδομή έχει τη δυνατότητα να προσροφήσει στο εσωτερικό της ακόμα περισσότερα μόρια από ότι προσροφήθηκαν αρχικά. Η διαδικασία αυτή της προσρόφησης-αποκοπής-επαφόρτωσης επαναλαμβάνεται N φορές, πίνακας 35, όσες δηλαδή χρειάζεται ώστε ο αριθμός των προσροφημένων μορίων εντός της νανοδομής να παραμείνει σταθερός και η σύσταση των μορίων στις δεξαμενές να μην αποκλίνει από το 50%/50%. Σε αυτή την κατάσταση τα χημικά δυναμικά εντός και εκτός της δομής έχουν εξισορροπηθεί. Τα γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και του αριθμού μορίων (B) για την τελική ισορροπημένη κατάσταση των δεξαμενών με τις νανοδομές παρουσιάζονται στις εικόνες 47 έως 52. Η εικόνα 46 απεικονίζει την κατάσταση μετά το πέρας της 1^{ης} (αρχικής) πλήρωσης του IRMOF8, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η απόκλιση από το 50%/50% στην περιοχή των δεξαμενών.

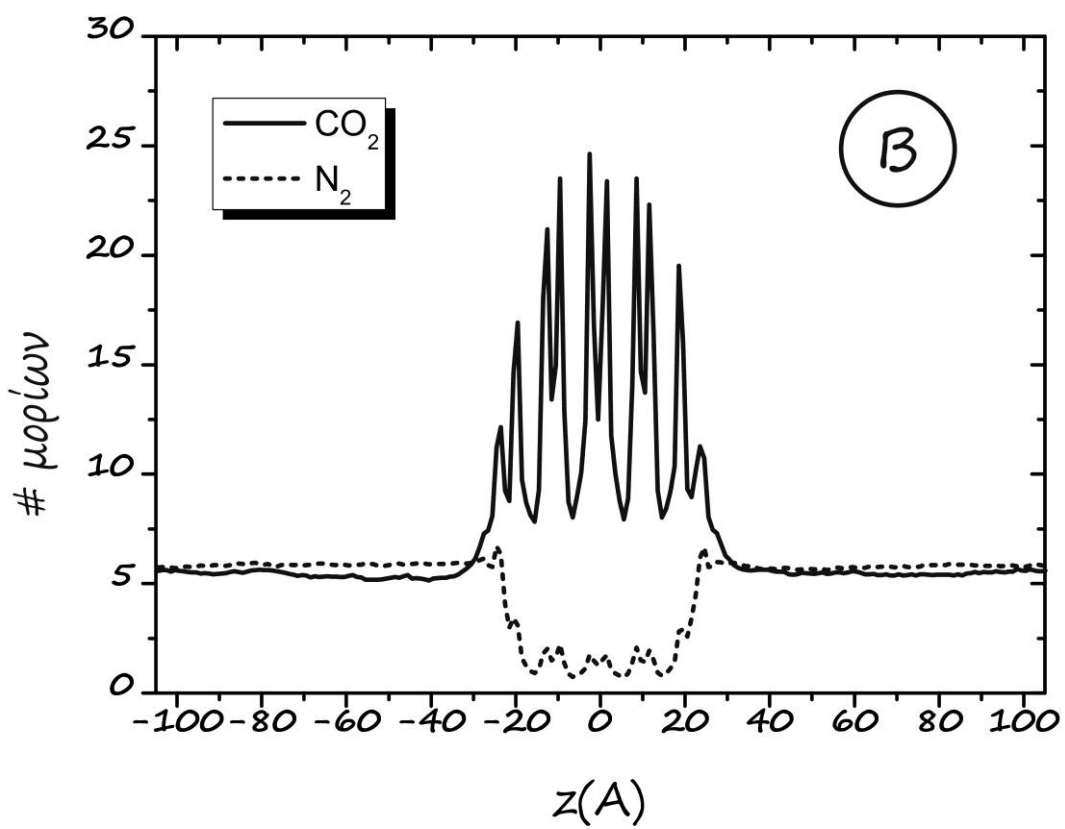
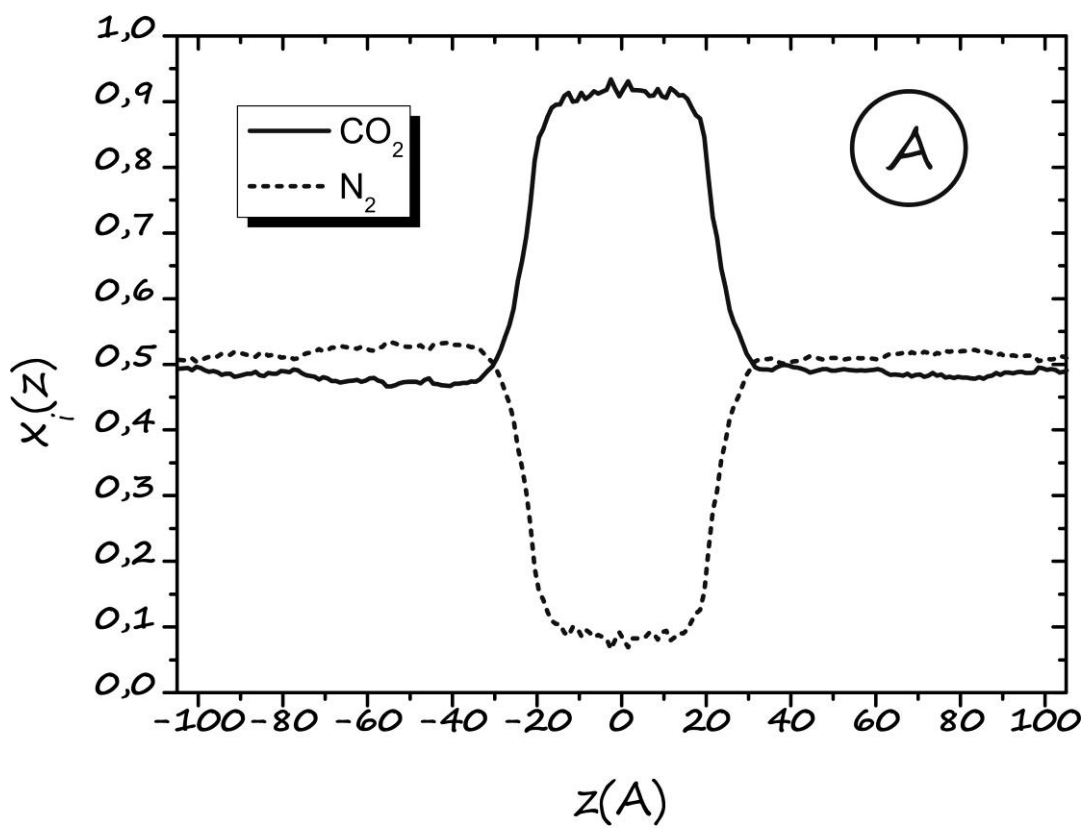
Πίνακας 35: Αριθμός επαναφορτώσεων N και ο συνολικός χρόνος που χρειάστηκε για να φτάσει το ολικό σύστημα σε ισορροπία για τα μίγματα των μορίων CO_2/N_2 .

CO_2 / N_2			
A/A	Νανοδομή	Επαναφορτώσεις N	Συνολικός χρόνος (ns)
1	PNN	11	25
2	MOF5	12	28
3	IRMOF8	13	31
4	IRMOF8-α	8	17
5	IRMOF8-β	12	25
6	IRMOF8-γ	9	21

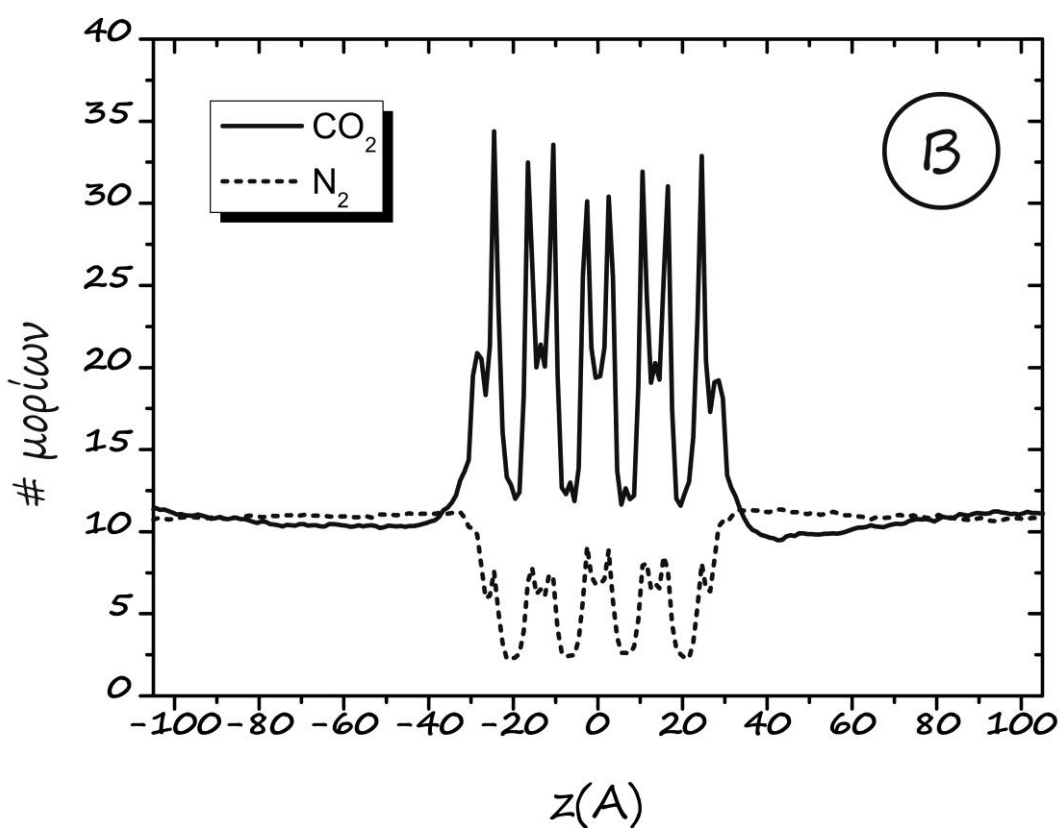
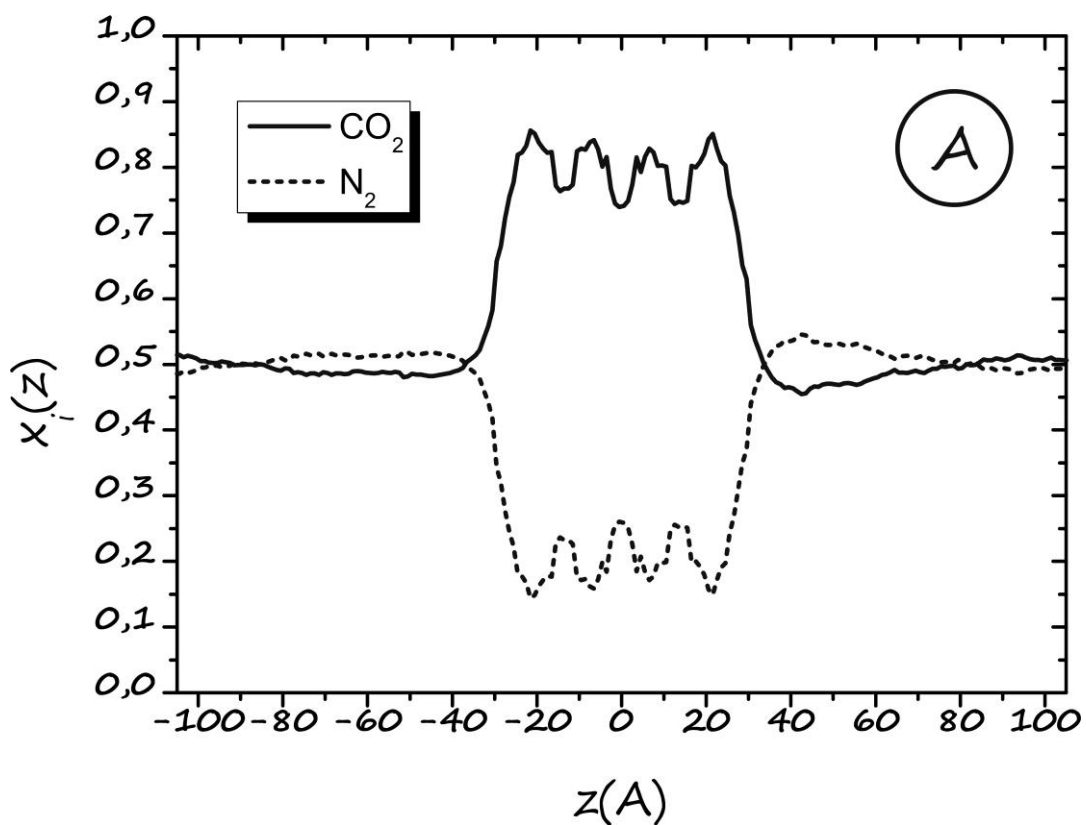
Η κατάσταση αυτή εμφανίζεται παρόμοια στις υπόλοιπες περιπτώσεις 1^{ης} (αρχικής) πλήρωσης των υπόλοιπων νανοδομών. Στην εικόνα 53 παρουσιάζονται τα γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος $x_i(A)$ των μορίων κατά μήκος του άξονα διάδοσης z όπου είναι τοποθετημένη η κάθε νανοδομή, μαζί με αυτά των ατόμων της κάθε νανοδομής. Όλα τα γραφήματα προέκυψαν με διαμέριση $\delta z=0,1A$. Στις περιπτώσεις των MOF5 και IRMOF8, στις περιοχές όπου η συγκέντρωση των ατόμων τους είναι μεγαλύτερη, δηλαδή στις περιοχές όπου βρίσκονται οι μεταλλικές πλειάδες, παρουσιάζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση μορίων CO₂ και μικρότερη συγκέντρωση μορίων N₂. Αντίθετα, όπου η συγκέντρωση των ατόμων των νανοδομών είναι μικρότερη, δηλαδή στις περιοχές που βρίσκονται οι οργανικές γέφυρες, η συγκέντρωση των μορίων CO₂ παρουσιάζει ελάχιστο και η αντίστοιχη του N₂ μέγιστο. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο λόγω της αυξομείωσης της συγκέντρωσης των ατόμων των νανοδομών αλλά και στο γεγονός πως οι μεταλλικές πλειάδες περιέχουν άτομα που παρουσιάζουν μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα μόρια σε σχέση με εκείνα στις οργανικές γέφυρες. Επιπλέον τα τοπικά μέγιστα που παρουσιάζονται ανάμεσα στα ολικά μέγιστα στο IRMOF8 οφείλονται στη σχετικά μεγαλύτερη πυκνότητα ατόμων στο κέντρο της οργανικής γέφυρας. Όσον αφορά τα τροποποιημένα IRMOF8, οι λειτουργικές ομάδες εκτείνονται στην περιοχή του χώρου όπου βρίσκονται οι οργανικές γέφυρες, εικόνα 29. Καθώς τα άτομα των λειτουργικών ομάδων αναπτύσσουν σχετικά ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα μόρια, οι περιοχές αυτές του χώρου “γεμίζουν” με δυναμικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μόρια του CO₂ να εισχωρούν σε αυτή την περιοχή του χώρου εκτοπίζοντας μόρια N₂. Έτσι στα γραφήματα των γραμμομοριακών κλασμάτων των μορίων, η ισχύς των ολικών ελάχιστων στις καμπύλες του CO₂ μειώνεται όπως επίσης η ισχύς των ολικών μεγίστων στις καμπύλες του N₂. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι καμπύλες να είναι πιο ομαλές (smooth), παρουσιάζοντας μικρότερες διακυμάνσεις σε σχέση με το μη τροποποιημένο IRMOF8. Η ομαλότητα τους είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτές που προέκυψαν στα μίγματα CH₄/CO₂ καθώς οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του N₂ με τα άτομα των νανοδομών είναι μικρότερες από εκείνα των μορίων του CH₄. Στην περίπτωση του PNN, ενώ υπάρχουν ισχυρά μέγιστα στη συγκέντρωση των ατόμων της νανοδομής, δεν παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά στις καμπύλες των γραμμομοριακών κλασμάτων των μορίων. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός πως το PNN αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα. Επίσης παρουσιάζει τα μικρότερα LCD και PLD σε σχέση με τα MOFs ενώ τα μόρια δεν μπορούν να εισέλθουν από τα κανάλια των νανοσωλήνων στον πόρο που δημιουργείται στο κέντρο του και αντίστροφα.



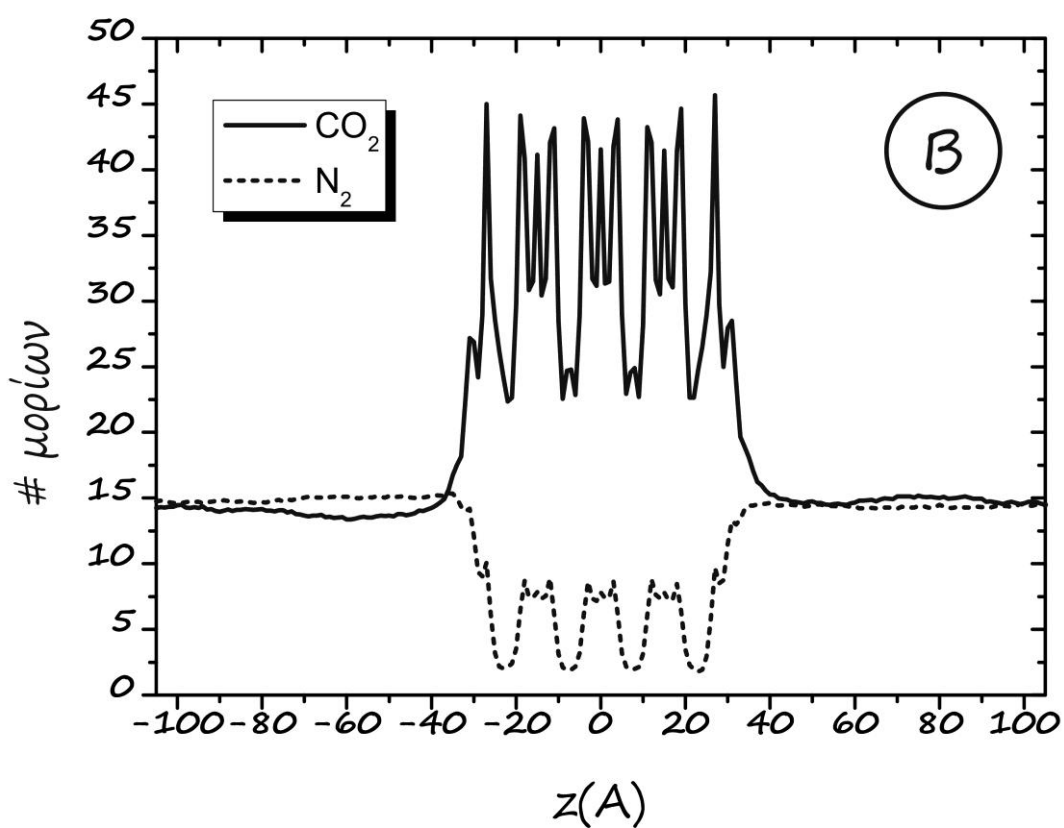
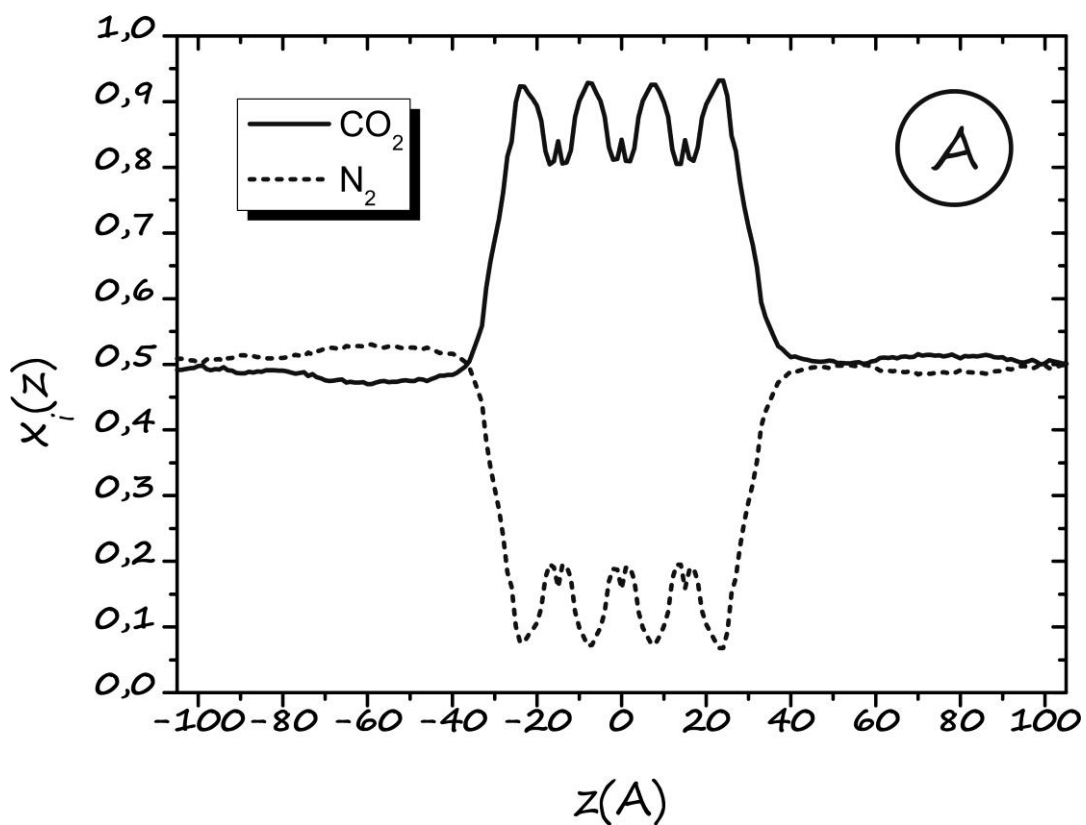
Εικόνα 46: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην 1^η (αρχική) προσρόφηση μορίων CO_2 και N_2 στο IRMOF8.



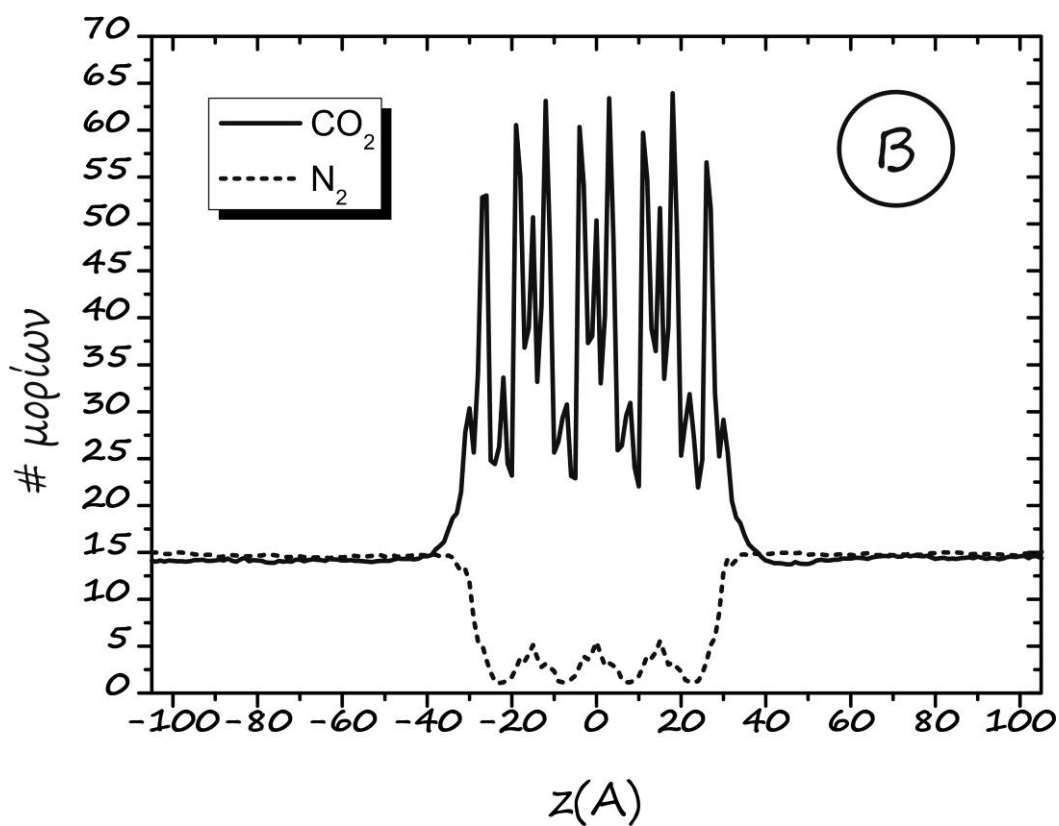
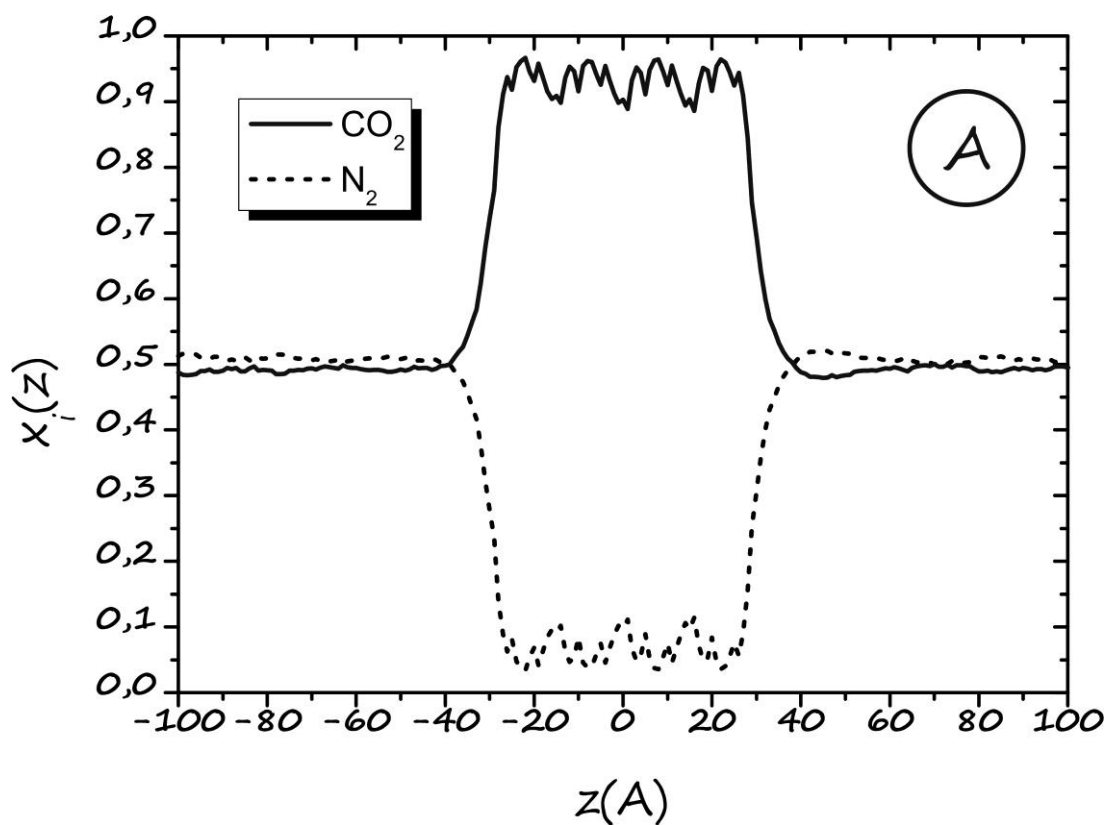
Εικόνα 47: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο PNN



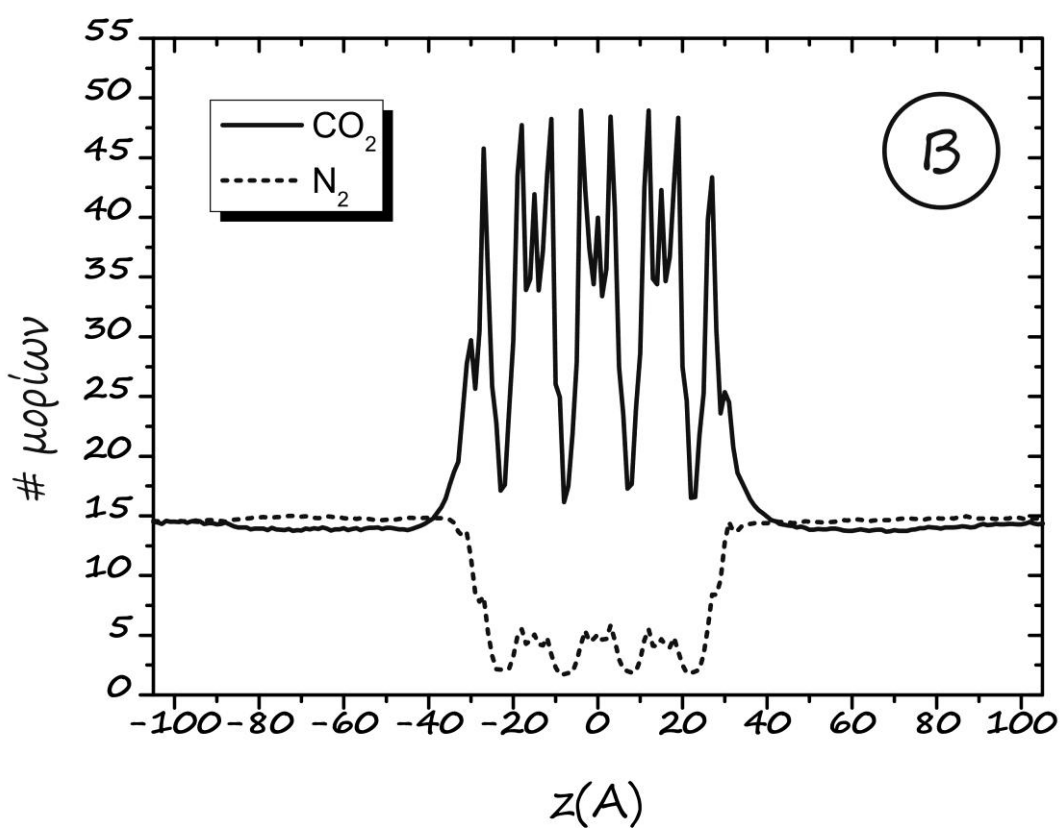
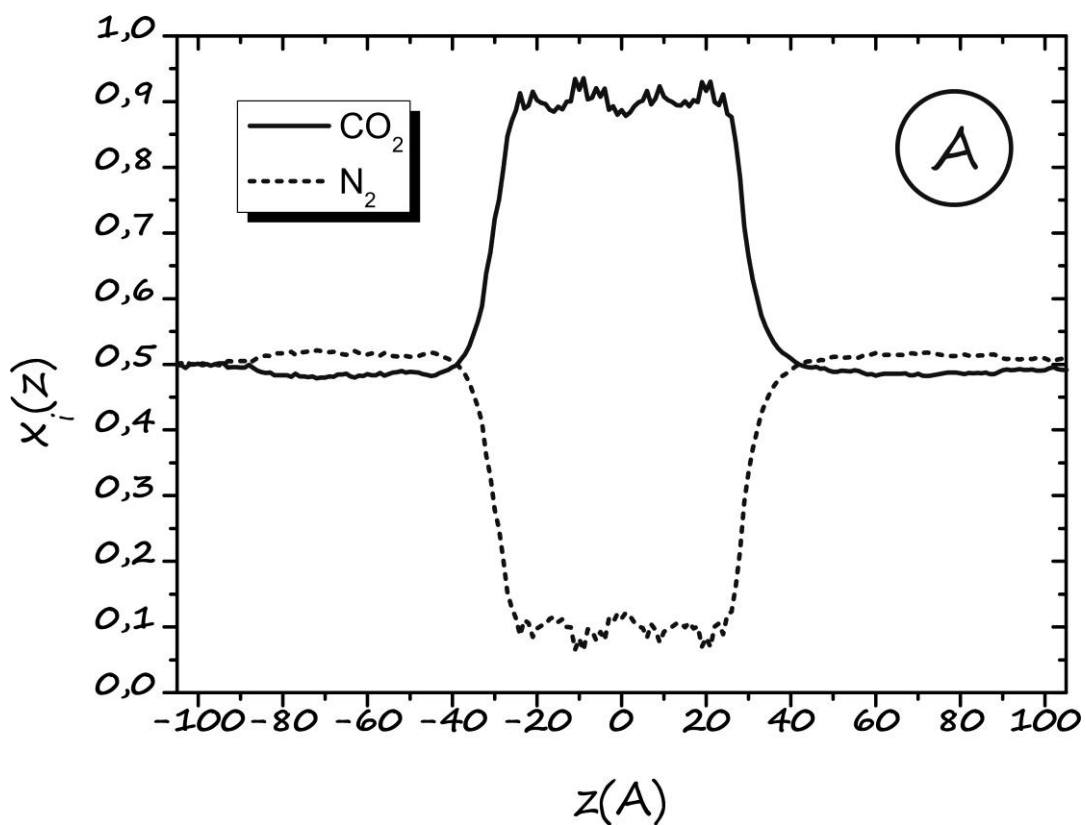
Εικόνα 48: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο MOF5.



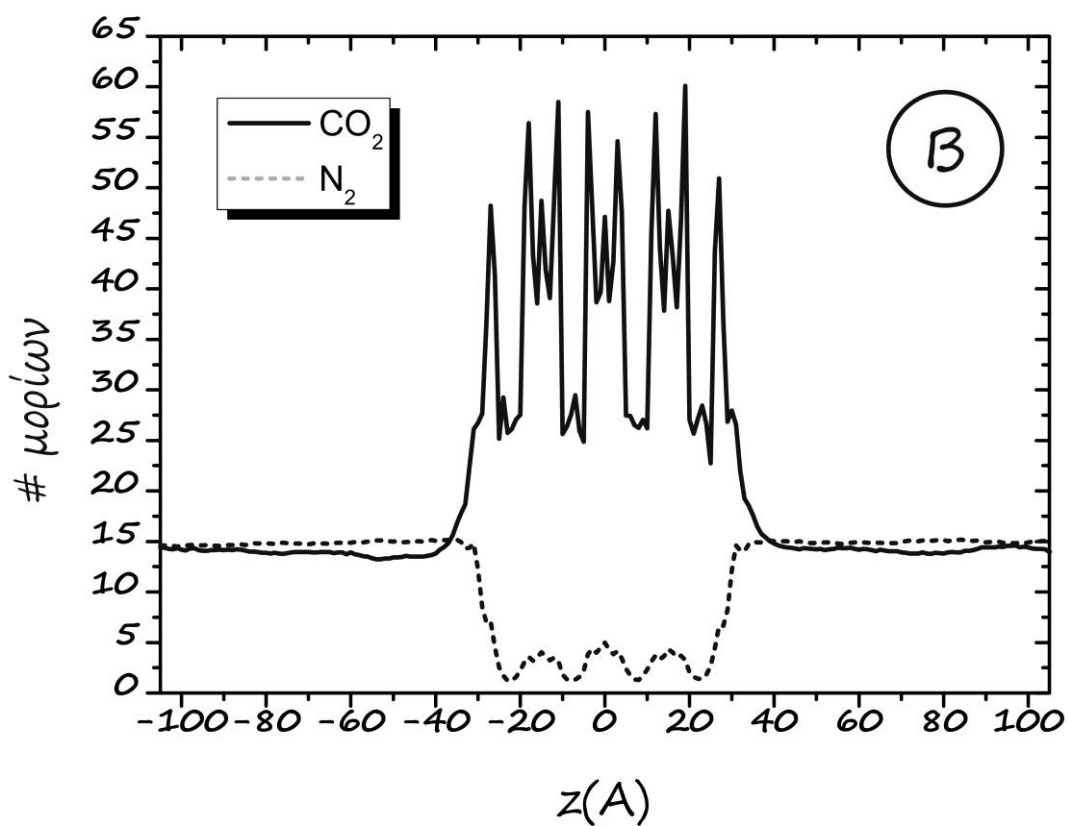
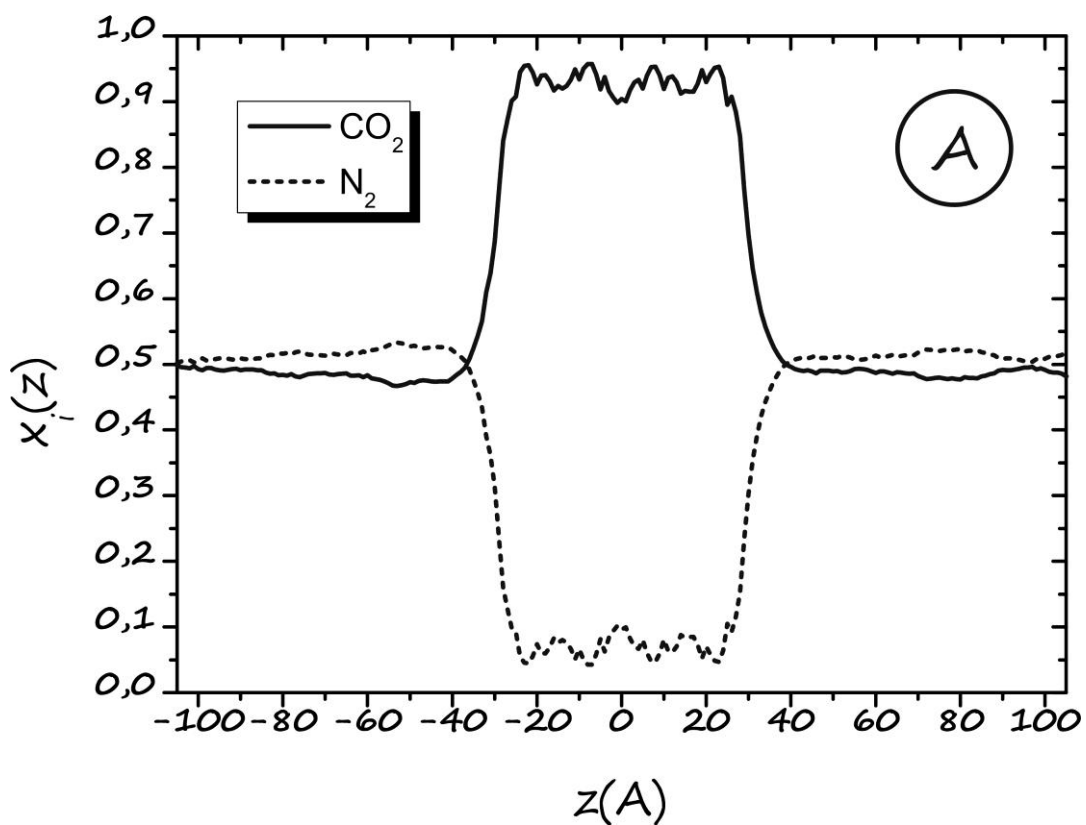
Εικόνα 49: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο IRMOF8.



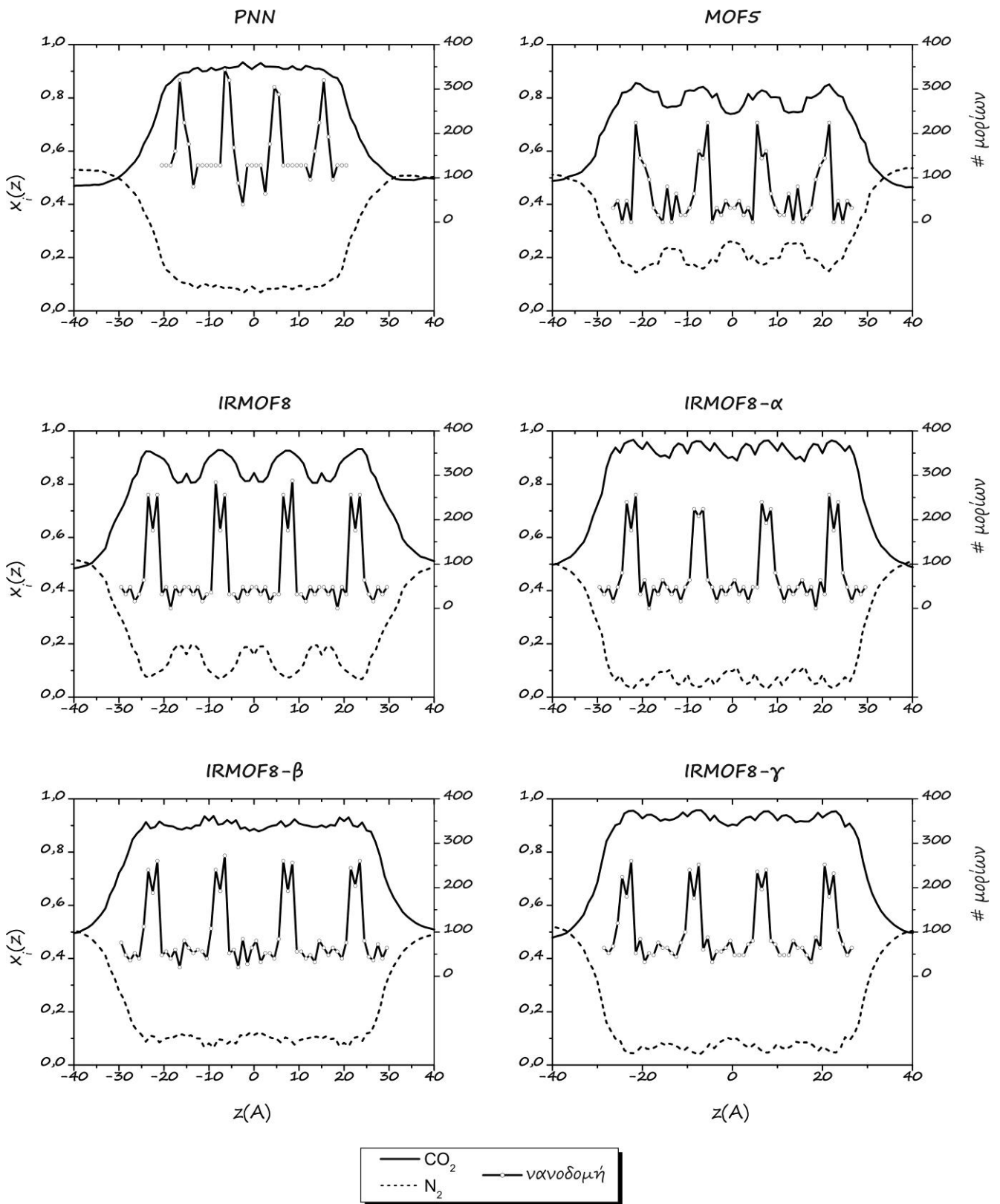
Εικόνα 50: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο IRMOF8- α .



Εικόνα 51: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο IRMOF8-β.



Εικόνα 52: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i (A) και αριθμού μορίων (B) κατά μήκος του άξονα z στην τελική κατάσταση των προσροφημένων μορίων CO_2 και N_2 στο IRMOF8- γ .



Εικόνα 53: Γραφήματα γραμμομοριακού κλάσματος x_i για τα προσροφημένα μόρια N_2 και CO_2 καθώς και ο αριθμός των ατόμων των νανοδομών κατά μήκος του άξονα z .

Εκλεκτικότητα Προσρόφησης S_{ads} για το μίγμα N_2/CO_2

Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε περιλαμβάνει το χρονικό μέσο όρο των προσροφημένων μορίων εντός της νανοδομής. Έχοντας αυτά σαν δεδομένα υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα S_{ads} της νανοδομής στα μόρια, η οποία αποτελεί μία ποιοτική ένδειξη για την ικανότητα διαχωρισμού τους. Η εκλεκτικότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S_{ads} = \frac{x_{CO_2} \cdot y_{N_2}}{x_{N_2} \cdot y_{CO_2}}$$

Όπου x_i και y_i τα γραμμομοριακά κλάσματα των μορίων CO_2 και N_2 εντός της νανοδομής και στις αρχικές δεξαμενές αντίστοιχα. Η τιμή της εκλεκτικότητας για τις έξι νανοδομές παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 36: Τιμές της εκλεκτικότητας προσρόφησης για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 .

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
S_{ads}	8,10	3,98	6,21	13,4	8,61	12,24

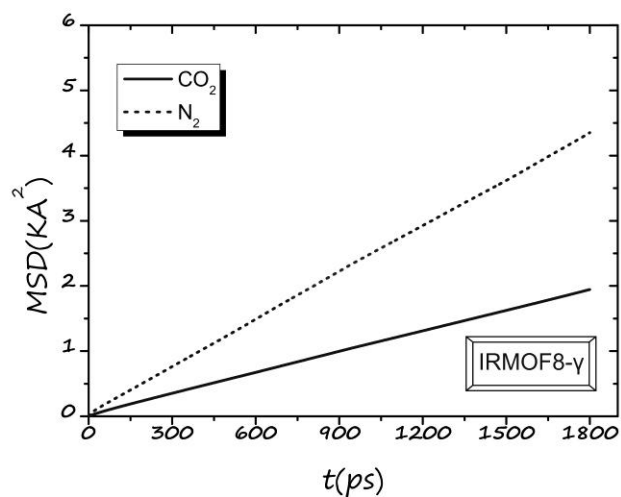
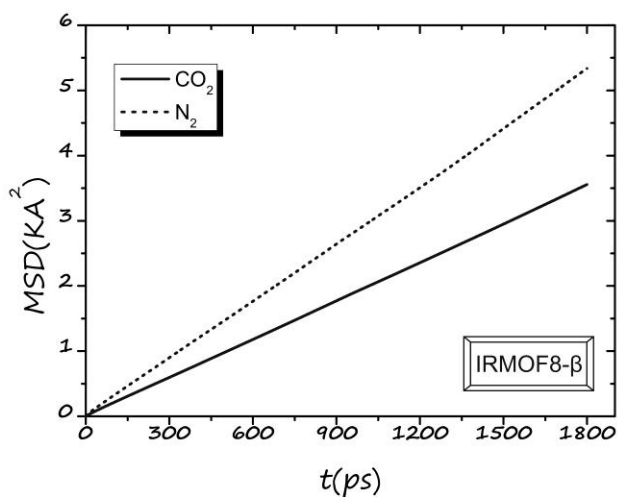
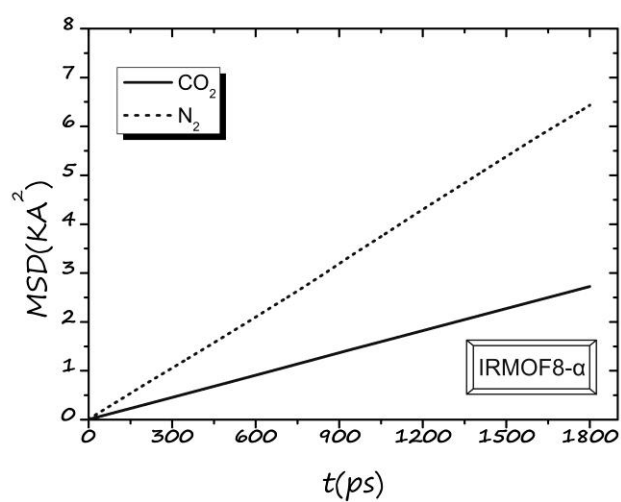
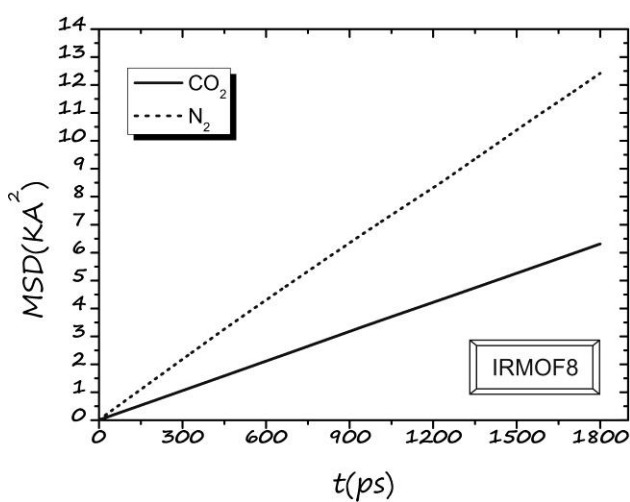
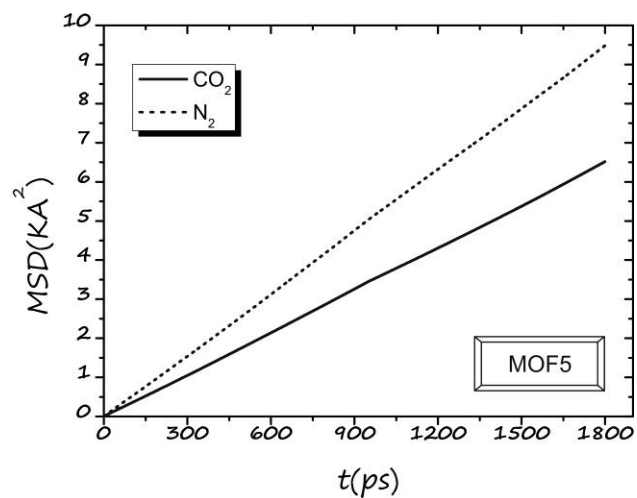
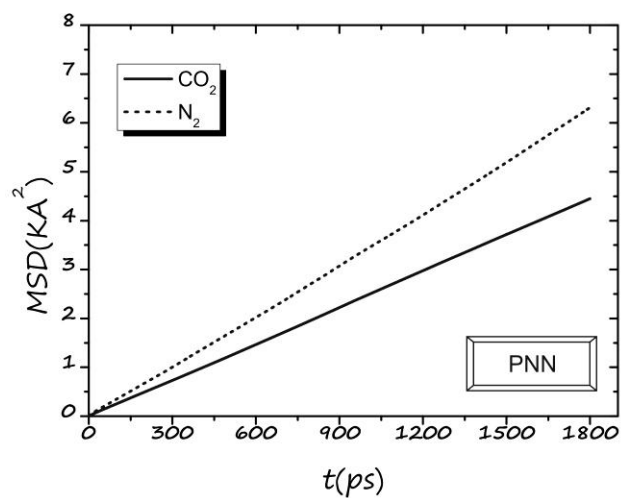
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως στις θερμοδυναμικές συνθήκες τα μόρια του CO_2 , έχοντας ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από τα αντίστοιχα του N_2 , προσροφώνται εκλεκτικά σε σχέση με αυτά του N_2 με αναλογία $S_{ads}:1$. Στα MOFs η εκλεκτικότητα εξαρτάται κυρίως από την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων, την αύξηση της ενεργής επιφάνειας αλλά και τη μείωση του ελεύθερου όγκου.

Συντελεστής Διάχυσης D για το μίγμα N_2/CO_2

Κατόπιν υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης για το κάθε αέριο εντός της νανοδομής με βάση τη σχέση Einstein. Αυτοί υπολογίζονται ως η κλίση της προσαρμοζόμενης ευθείας στα σημεία που προκύπτουν στο γράφημα της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (mean square displacement – MSD) συναρτήσει του χρόνου t . Τα γραφήματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην εικόνα 52 με τις τιμές για το D στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 37: Τιμές του συντελεστή διάχυσης D για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τη σχέση του Einstein από τα γραφήματα της εικόνας 54.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
$D (10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec})$ CO_2	4,1	6,0	5,8	2,5	3,3	1,8
$D (10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec})$ N_2	5,8	8,8	11,4	6,0	4,9	4,0



Εικόνα 54: Γραφήματα MSD συναρτήσει του χρόνου t για το προσροφημένο μίγμα μορίων CO_2/N_2 στις έξι νανοδομές.

Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D στις δεξαμενές υπολογίστηκαν στα $57,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ για τα μόρια του CO_2 και $42,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ για τα αντίστοιχα του N_2 . Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D εντός των νανοδοδών μειώθηκαν σε κάθε μόριο κατά μία τάξη σε σχέση με αυτές εντός των δεξαμενών, ακολουθώντας την ίδια συμπεριφορά όπως και στα μίγματα του CH_4/CO_2 . Όσο μεγαλώνει ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται το D ενώ μειώνεται με τη παρουσία των λειτουργικών ομάδων, δηλαδή με την αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων της νανοδομής και των ατόμων των μορίων.

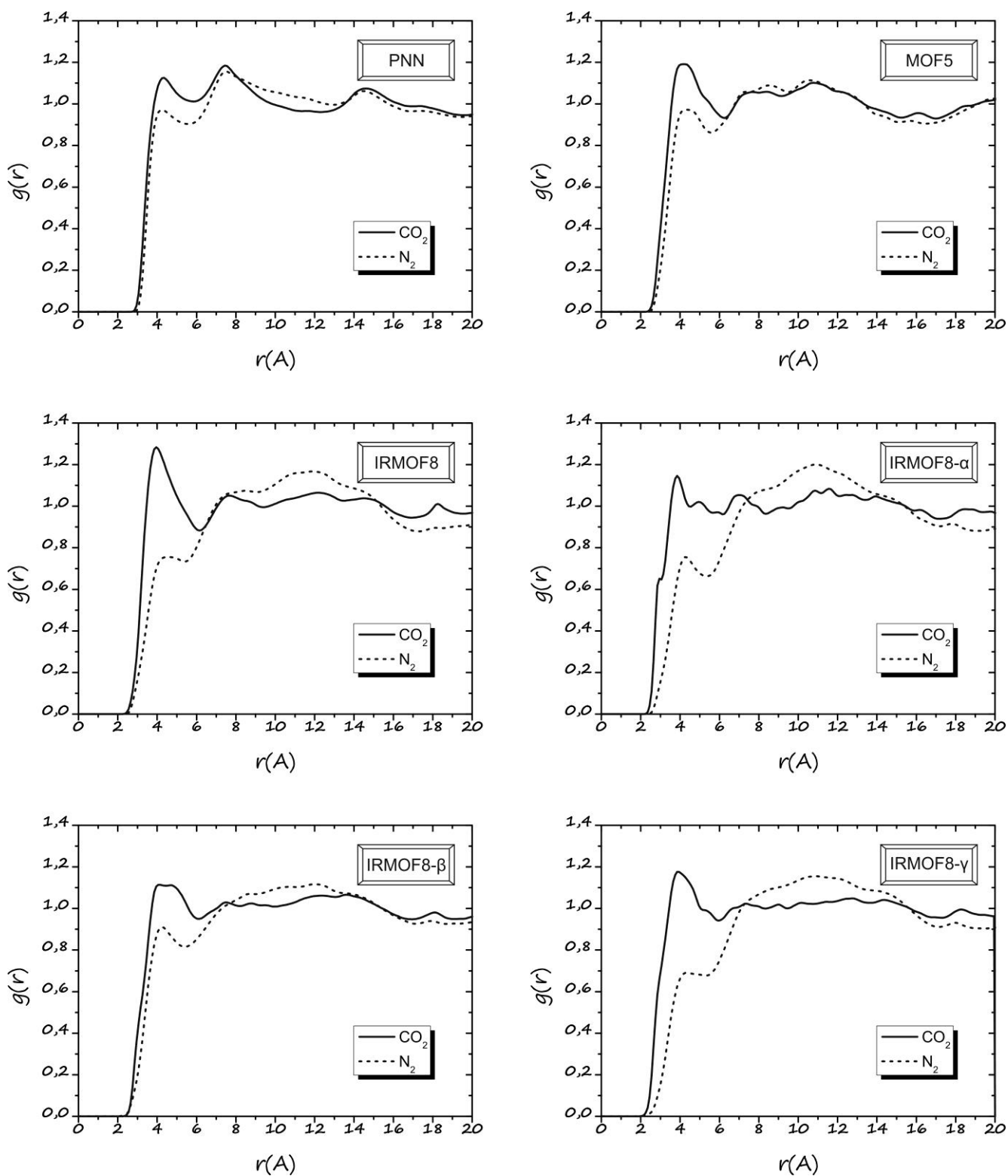
Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής rdf για το μίγμα N_2/CO_2

Για την περαιτέρω μελέτη της κατανομής των μορίων εντός της νανοδομής υπολογίστηκε η ακτινική συνάρτηση κατανομής rdf ή $g(r)$ για κάθε μόριο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα της εικόνας 55. Η ακτίνα r^* όπου παρατηρείται το πρώτο ελάχιστο από το κέντρο μάζας του κάθε μορίου, αποτελεί τη διάσταση του πρώτου στρώματος που βρίσκεται σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια των νανοδομών (first coordination shell).

Πίνακας 38: Τιμές της ακτίνας αποκοπής r^* για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 όπως προέκυψαν από τα γραφήματα της εικόνας 55.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
r^* (Å) CO_2	5,85	6,25	6,15	4,55	6,15	5,95
r^* (Å) N_2	5,55	5,55	5,35	5,35	5,35	5,25

Η πρώτη κορυφή για τα μόρια του CO_2 είναι πάντα ισχυρότερη από αυτή των αντίστοιχων μορίων του N_2 . Το τελευταίο έχει εξασθενημένες πρώτες κορυφές σε σχέση με τις αντίστοιχες των μορίων του CH_4 στο μίγμα CO_2/CH_4 . Οι πρώτη κορυφή στο μόριο του N_2 ενισχύεται με την παρουσία των λειτουργικών ομάδων, λόγω της αύξησης των αλληλεπιδράσεων, και μειώνεται με την αύξηση του ελεύθερου όγκου. Γενικά οι μορφές των καμπυλών για τα δύο μόρια είναι παρόμοιες με εκείνες των μορίων στο μίγμα CO_2/CH_4 , με τη μεγαλύτερη ομοιότητα να παρουσιάζουν οι καμπύλες του CO_2 . Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει πως η χωρική κατανομή των μορίων του CO_2 δεν επιρεάζεται με την αλλαγή του 2^{ου} μορίου από CH_4 σε N_2 .



Εικόνα 55: Γραφήματα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το προσροφημένο μίγμα CO₂/N₂ στις έξι νανοδομές.

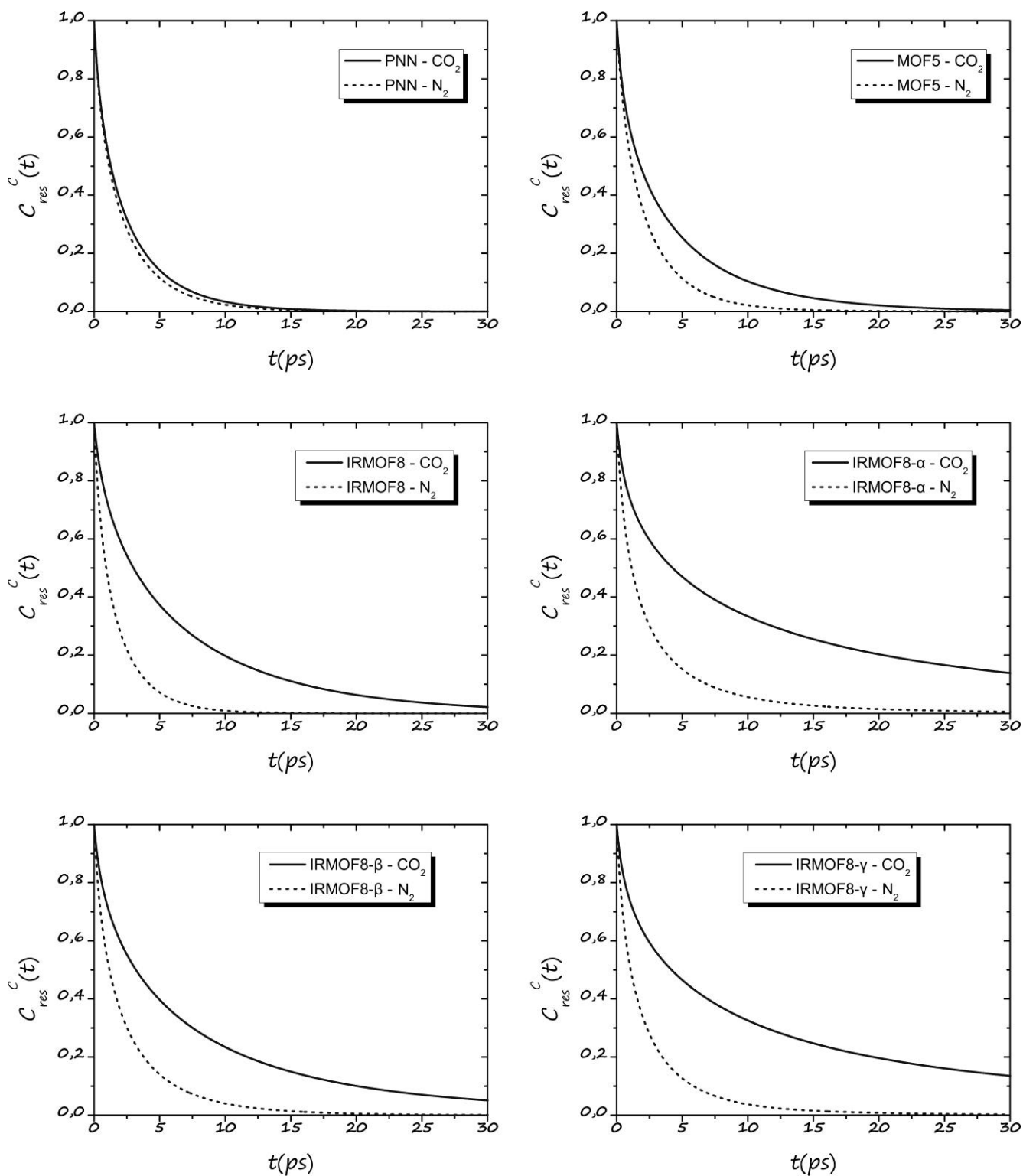
Συναρτήσεις και χρόνοι συσχέτισης για το μίγμα N₂/CO₂

Χρησιμοποιώντας τις αποστάσεις r^* ως ακτίνες αποκοπής, μελετήθηκε ακολούθως η χρονική εξέλιξη της τοπικής (αριθμητικής) πυκνότητας (residence dynamics) γύρω από τα από τα άτομα της νανοδομής. Ο υπολογισμός των $C_{res}(t)$ μεταξύ των ατόμων της νανοδομής του άνθρακα των μορίων CO₂ και του κέντρου μάζας του μορίου του N₂ (δηλαδή των γεωμετρικών τους κέντρων), εντός των ακτίνων αποκοπής που προέκυψαν από τα γραφήματα των αντίστοιχων rdf , παρουσιάζονται στα παρακάτω γραφήματα:

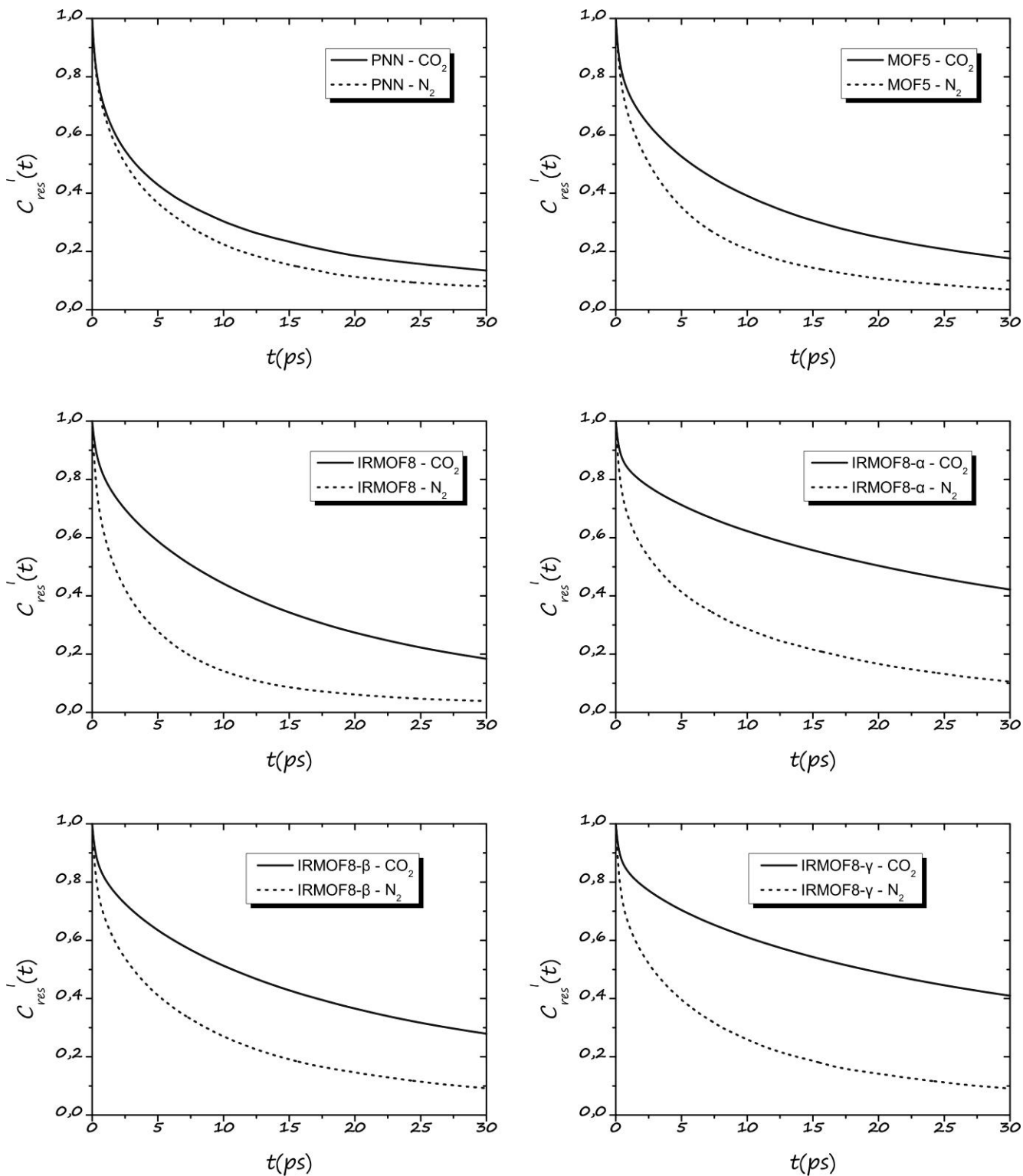
Πίνακας 39: Τιμές τους χρόνους t_{res}^C και t_{res}^I για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO₂/N₂ όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 56 & 57.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
t_{res}^C (ps) CO ₂	2,4	3,8	6,0	14,9	7,2	13,4
t_{res}^C (ps) N ₂	2,1	2,1	1,7	2,7	2,4	2,3
t_{res}^I (ps) CO ₂	15,8	19,3	19,9	39,2	29,8	49,6
t_{res}^I (ps) N ₂	9,3	8,5	5,9	10,8	7,0	10,2

Τα μόρια του CO₂ έχουν μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα της νανοδομής σε σχέση με τις αντίστοιχες των μορίων του N₂, ακόμα μεγαλύτερες σε σχέση με τα μόρια του CH₄ στα μίγματα του CO₂/CH₄. Το γεγονός αυτό δίνει μεγαλύτερους χρόνους t_{res}^C και t_{res}^I για τα μόρια του CO₂. Η επίδραση του ελεύθερου όγκου δεν δείχνει να είναι σημαντική όσο σημαντική είναι η αύξηση των αλληλεπιδράσεων με την εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων. Η μικρότερα αναμενόμενη τιμή για τα μόρια του CO₂ στο IRMOF8-α οφείλεται στο γεγονός πως η r^* , όπως προέκυψε από τα διαγράμματα των $rdfs$, είναι μικρότερη των 5Å σε σχέση με τα ~6Å που έχουν οι υπόλοιπες. Στα 6,15Å όπου παρουσιάζει δεύτερο ελάχιστο η rdf του IRMOF8-α οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές της νανοδομής IRMOF8-γ.



Εικόνα 56: Γραφήματα των continuous residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CO_2/N_2 στις έξι νανοδομές.



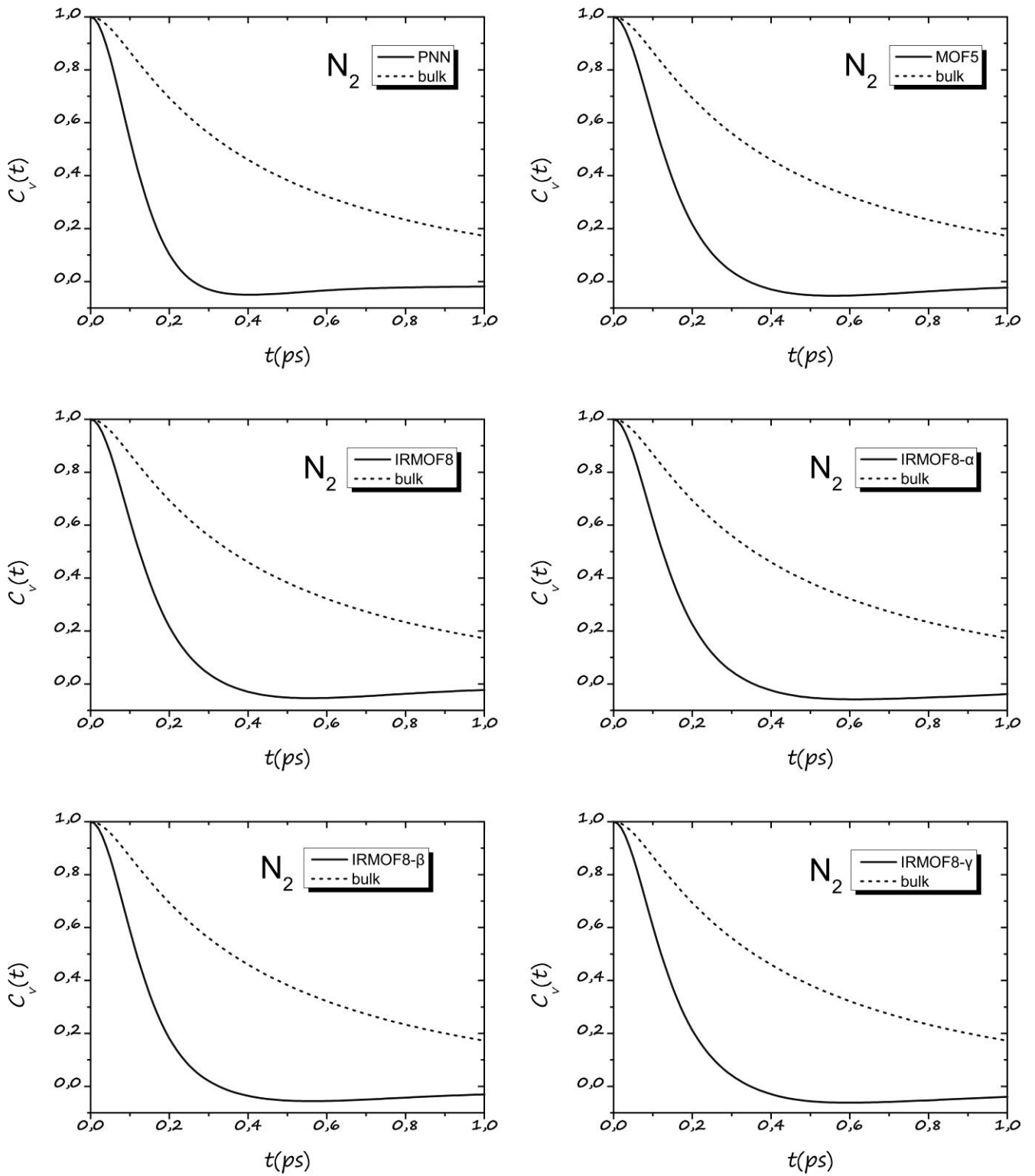
Εικόνα 57: Γραφήματα των intermittent residence συναρτήσεων συσχέτισης για το προσροφημένο μίγμα CO_2 και N_2 στις έξι νανοδομές.

Για τον προσανατολισμό των μορίων CO₂ και N₂ εντός της νανοδομής έγινε υπολογισμός των συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης για την ταχύτητα του κέντρου μάζας $v(t)$, για αυτή παράλληλα $v_{\parallel}(t)$ και κάθετα $v_{\perp}(t)$ στη διεύθυνση που ορίζουν τα τρία άτομα του CO₂ και τα δύο του N₂. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τους χρόνους συσχέτισης από τα γραφήματα των εικόνων 58 έως 63 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

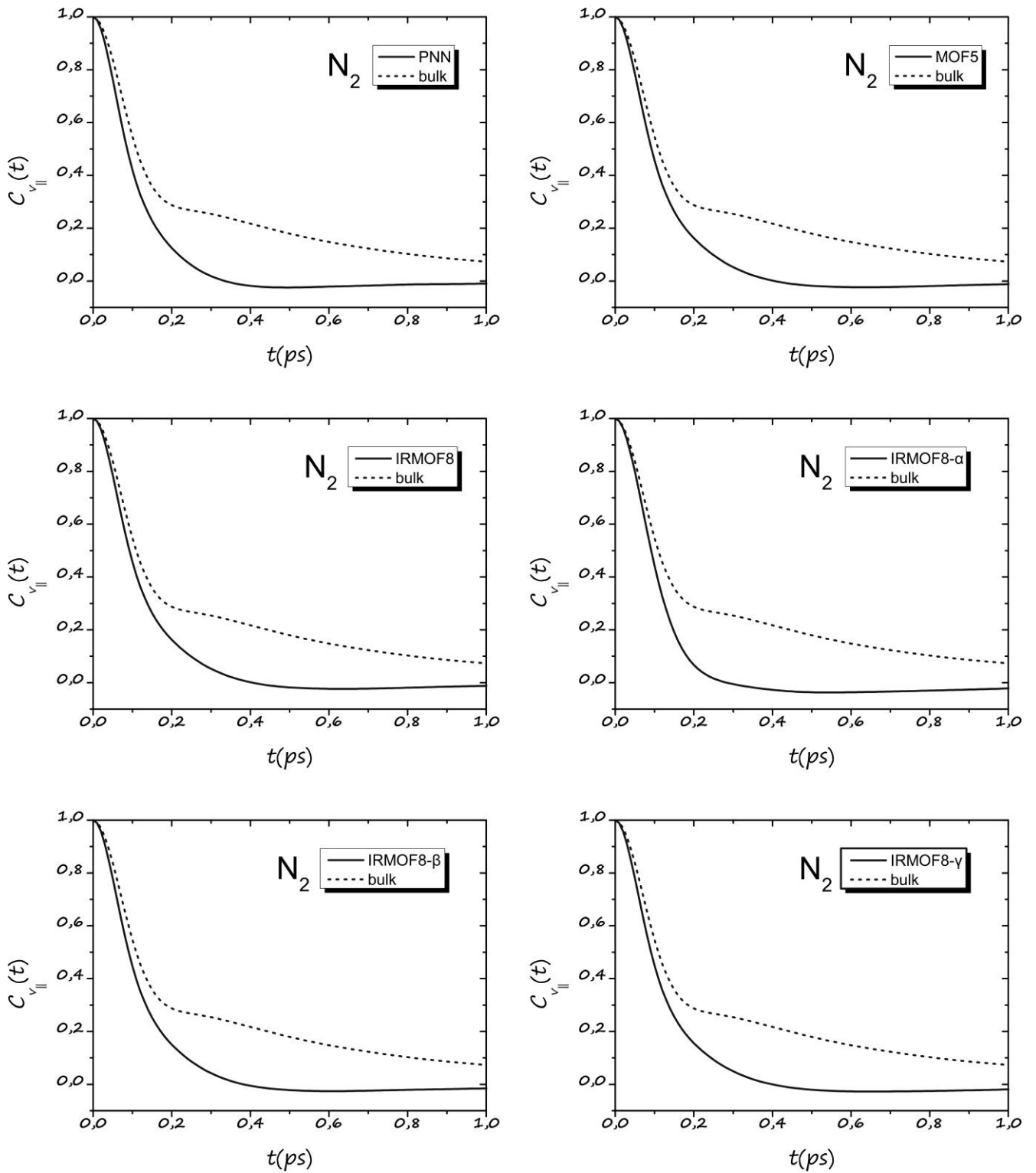
Πίνακας 40: Τιμές για τους χρόνους t_v , $t_{v_{\parallel}}$ και $t_{v_{\perp}}$ για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO₂/N₂ όπως προέκυψαν από τα γραφήματα των εικόνων 58 έως 63.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ	δεξαμενή
t_v (ps) N ₂	0,07	0,09	0,09	0,08	0,09	0,07	0,59
$t_{v_{\parallel}}$ (ps) N ₂	0,08	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,30
$t_{v_{\perp}}$ (ps) N ₂	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,41
t_v (ps) CO ₂	0,09	0,10	0,10	0,05	0,07	0,05	0,54
$t_{v_{\parallel}}$ (ps) CO ₂	0,13	0,13	0,13	0,06	0,09	0,06	0,39
$t_{v_{\perp}}$ (ps) CO ₂	0,07	0,07	0,07	0,04	0,06	0,04	0,34

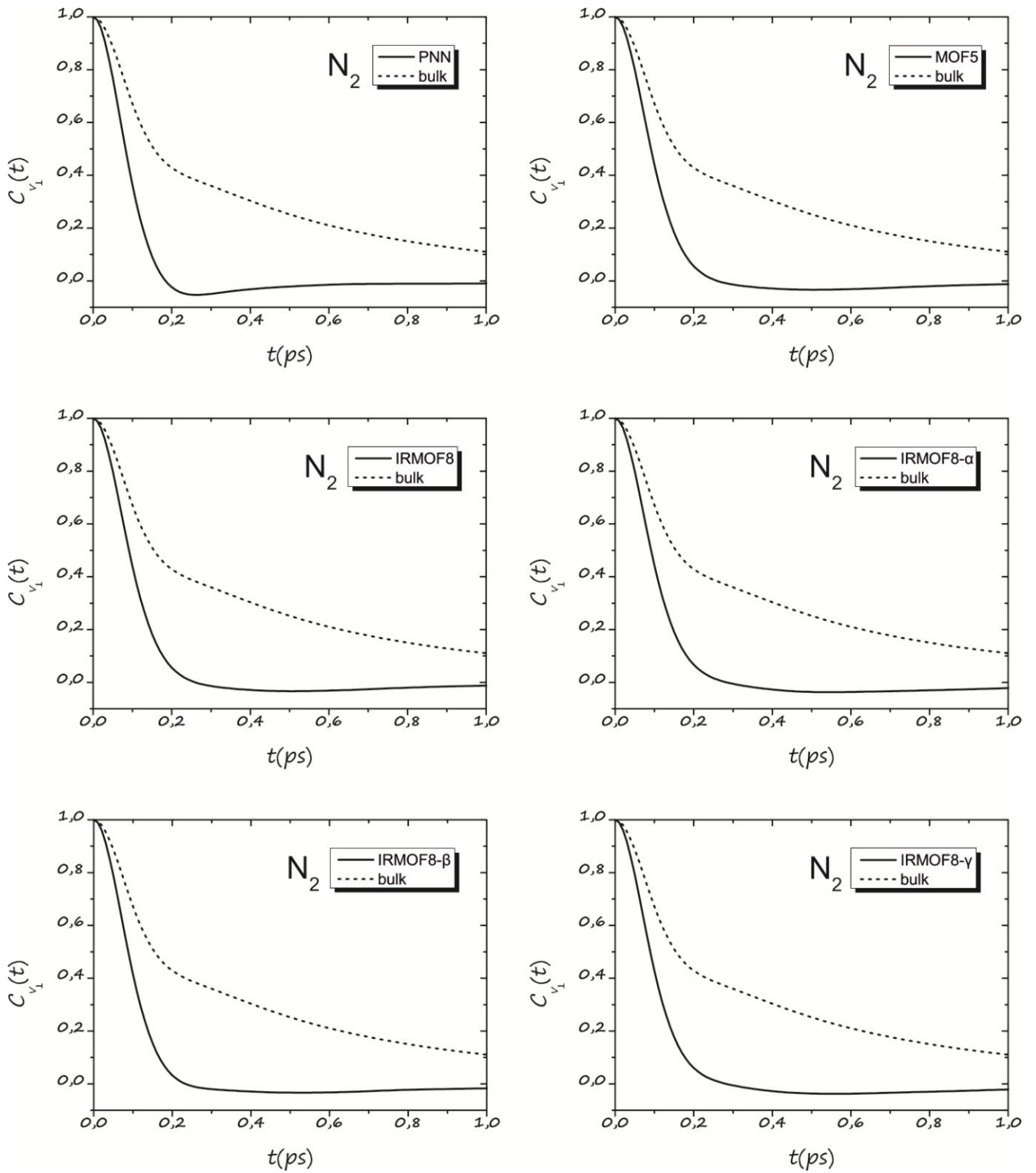
Τα t_v , $t_{v_{\parallel}}$ και $t_{v_{\perp}}$ των μορίων του N₂ και του CO₂ μειώνονται σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στις δεξαμενές και μάλιστα όσο μεγαλύτερες οι αλληλεπιδράσεις με την παρουσία των λειτουργικών ομάδων τόσο μεγαλύτερη η μείωση. Η μείωση στα μόρια του CO₂ είναι μεγαλύτερη και αξιοσημείωτη για την $t_{v_{\parallel}}$ στις δομές του IRMOF8-α και IRMOF8-γ. Αυτό καταδεικνύει, γενικά, πως οι μεταφορικές και οι περιστροφικές κινήσεις των μορίων του N₂ και CO₂ καθώς και η σύζευξή τους επηρεάζονται αφού είναι και τα δύο γραμμικά μόρια. Κυρίως, όμως, η κάθετη ταχύτητα των μορίων του CO₂ επηρεάζεται περισσότερο, παρουσιάζοντας αρνητικές τιμές το οποίο είναι χαρακτηριστικό μίας παρεμποδισμένης μεταφορικής κίνησης [54]. Και τα δύο μόρια προτιμούν ο άξονάς τους να είναι παράλληλος με την επιφάνεια των νανοδομών (ή κάθετος με το κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο που ορίζει η κάθε περιοχή εντός των νανοδομών) παρά παράλληλος, ώστε να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα άτομα των νανοδομών.



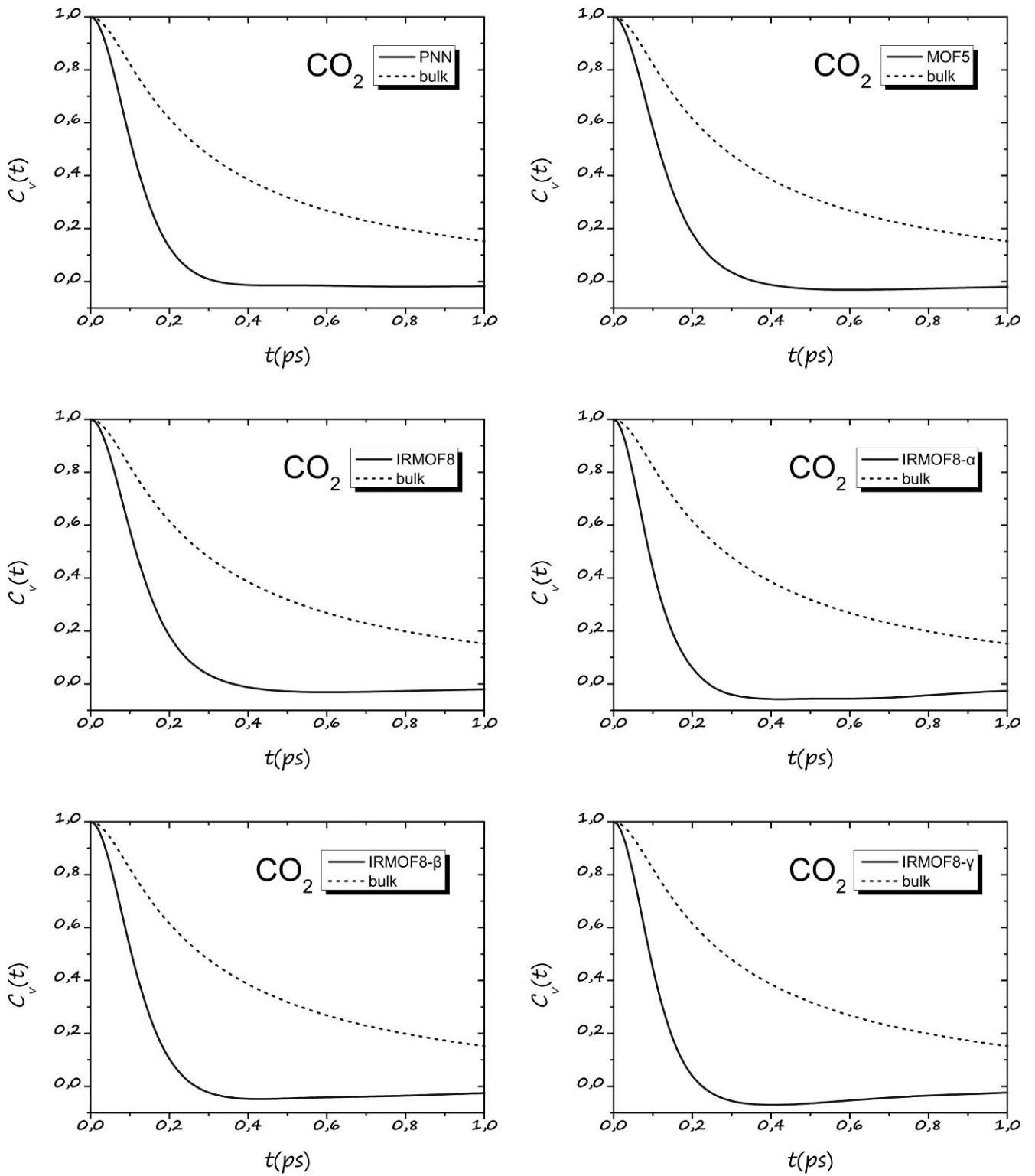
Εικόνα 58: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του N_2 στις αρχικές δεξαμενές (bulk) το μίγματος CO_2/N_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



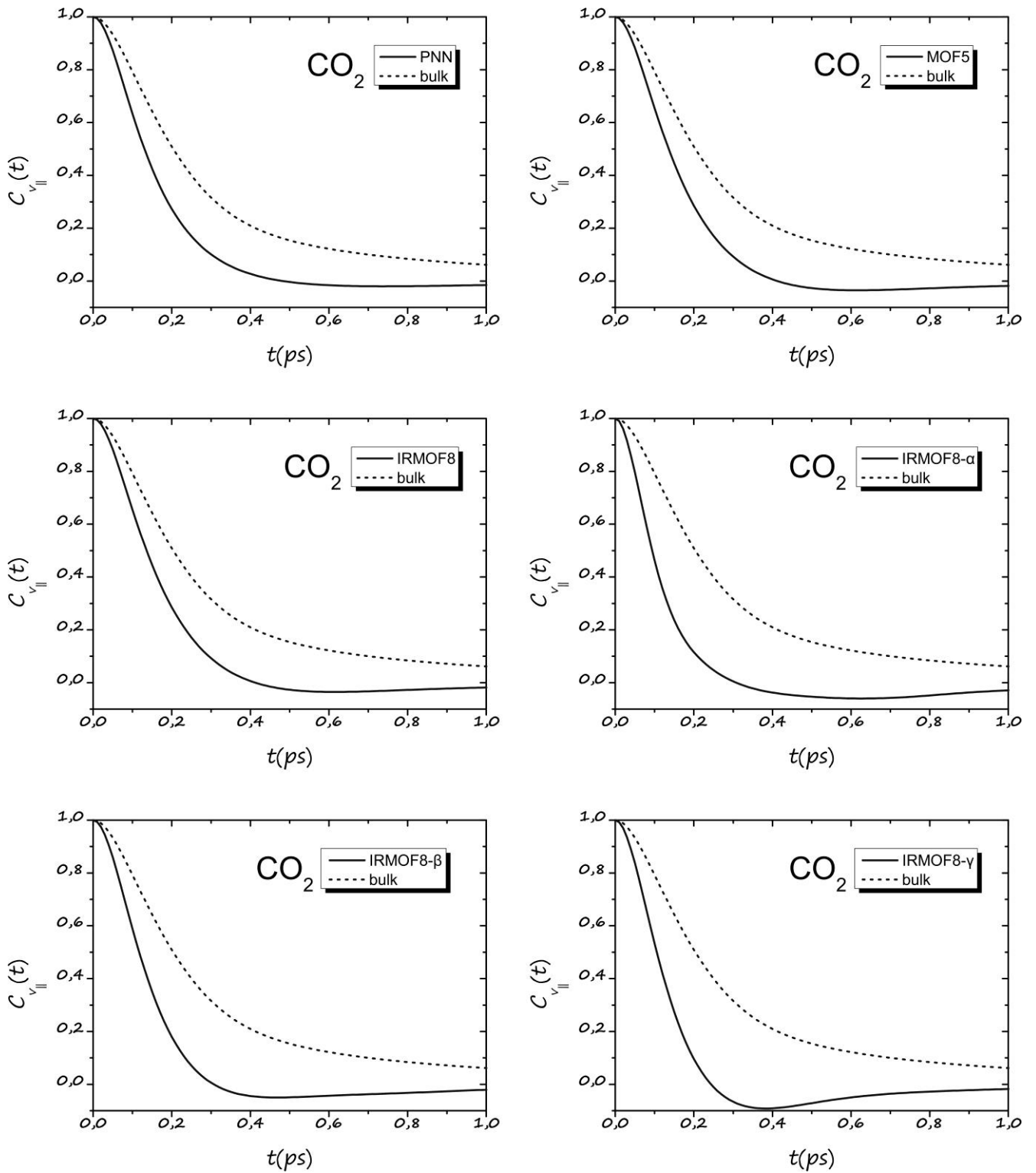
Εικόνα 59: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του N_2 στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO_2/N_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



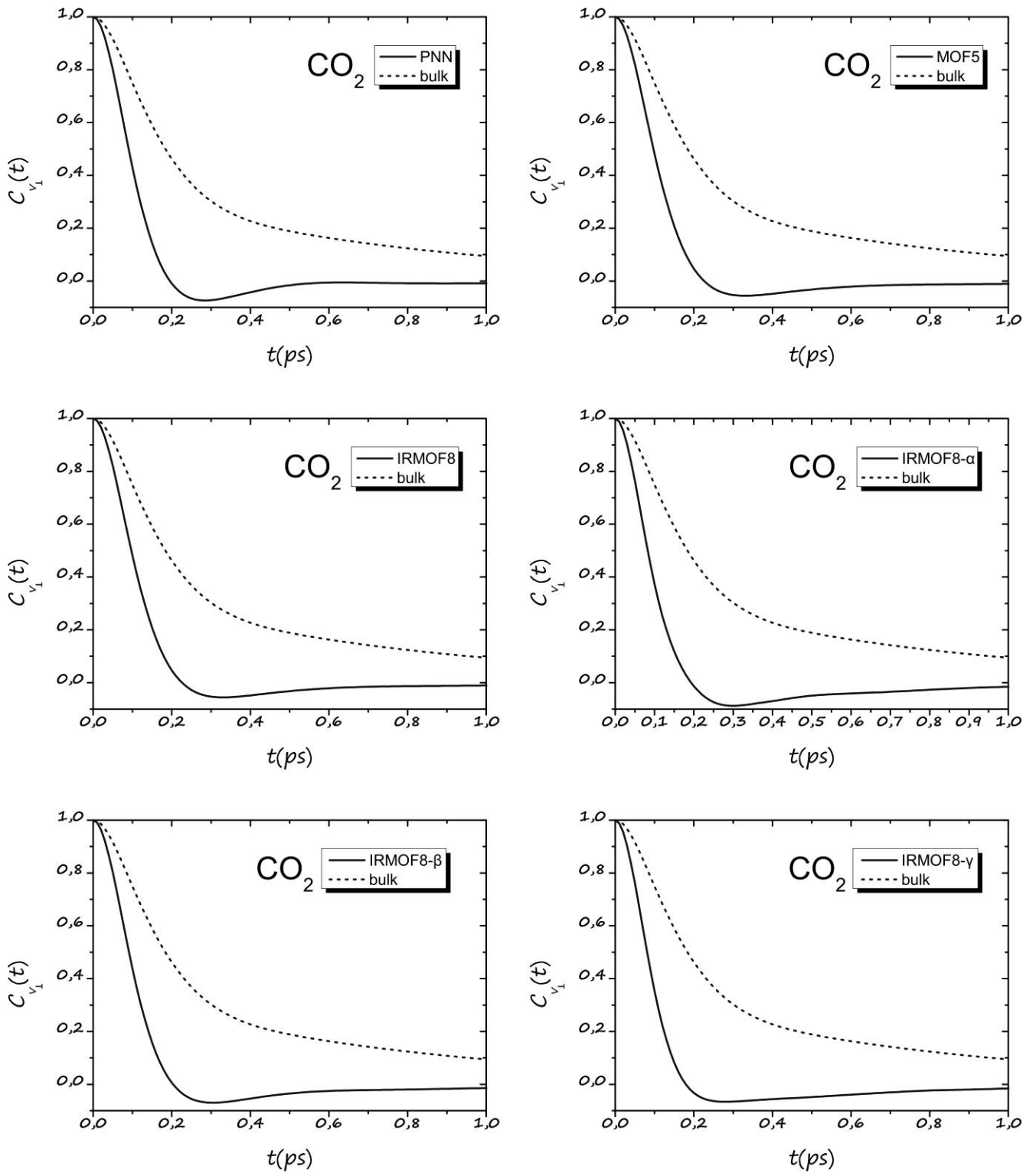
Εικόνα 60: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του N_2 στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO_2/N_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 61: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας του κέντρου μάζας του CO₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO₂/N₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 62: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του μορίου του CO₂ στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO₂/N₂ και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



Εικόνα 63: Γραφήματα των συναρτήσεων συσχέτισης της ταχύτητας με διεύθυνση κάθετη στον άξονα του μορίου του CO_2 στις αρχικές δεξαμενές (bulk) του μίγματος CO_2/N_2 και στην προσροφημένη του κατάσταση εντός των έξι νανοδομών.



κεφάλαιο V



Κεφάλαιο 5: “Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτός Ισορροπίας”

Περίληψη 5ου Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προσομοιώσεις διέλευσης των μιγμάτων των μορίων CO_2/CH_4 και CO_2/N_2 μέσω των νανοδομών που πραγματοποιήθηκαν με στόχο να εξεταστεί η ικανότητα εκλεκτικού διαχωρισμού τους.

Η διέλευση των μορίων CO₂ & CH₄

Στο 1^ο μέρος του κεφαλαίου θα μελετηθεί η διέλευση (permeation) μίγματος μορίων διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου (CO₂/CH₄) στις έξι νανοδομές, όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, με τη συνήθη ονομασία τους και την απλοποιημένη (“κωδική”) ονομασία που θα παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία καθώς επίσης και ο αριθμός των ατόμων που περιέχουν:

Πίνακας 41: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που εμπεριέχουν στις προσομοιώσεις διέλευσης των μορίων CO₂ και CH₄.

A/A	Νανοδομή	“Κωδική” Ονομασία	# ατόμων
1	Porous Network Nanotubes	PNN	3328
2	IRMOF-1	MOF5	3360
3	IRMOF-8	IRMOF8	4416
4	IRMOF-8-OLi	IRMOF8-α	4592
5	IRMOF-8-OSO ₃ H	IRMOF8-β	5296
6	IRMOF-8-CNH ₂ NOH	IRMOF8-γ	5472

Η ανάλυση περιλαμβάνει την κατανομή των μορίων εντός και εκτός νανοδομής, τα προσροφημένα μόρια καθώς και εκείνα τα οποία εξέρχονται της νανοδομής. Οι προσομοιώσεις αυτές αντιστοιχούν σε κατάσταση μη ισορροπίας (non equilibrium molecular dynamics). Αρχικά, δημιουργήθηκαν οι δεξαμενές μιγμάτων των μορίων, των οποίων η διάσταση στον άξονα z είναι περίπου διπλάσια από αυτές στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα μόρια θα προσροφηθούν από τις νανοδομές και θα εξέλθουν από τη συμμετρικά αντίθετη πλευρά της στον άξονα z. Οι νανοδομές δρουν σαν φίλτρο με περιοδικότητα στο επίπεδο xy και πεπερασμένη διάσταση (με μήκος ίσο με το μήκος της πλευράς της νανοδομής) στον άξονα z. Οι δεξαμενές έχουν σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου με το επίπεδο xy να έχει την ίδια διάσταση με αυτό της νανοδομής και μήκος περίπου τετραπλάσιο. Η θερμοκρασία των προσομοιώσεων είναι κοινή στους $T=300K$. Για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις έγινε χρήση του δυναμικού Lennard-Jones και δυναμικού Coulomb. Για τις εξισώσεις κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος LFM με χρονικό βήμα $\Delta t=1fs$. Ο θερμοστάτης είναι το Nöse-Hoover με σταθερά $\tau_t=0,2ps$. Η ακτίνα αποκοπής r_{cut} για τις Lennard-Jones αλληλεπιδράσεις ορίστηκε στα 12\AA με τη χρήση διορθώσεων μεγάλης εμβέλειας. Για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας έγινε χρήση του

αθροίσματος κατά Ewald με ακρίβεια 10^{-6} . Για να ισοροπήσουν τα συστήματα πραγματοποιήθηκαν μοριακή προσομοίωση NVT για χρόνο $t=8ns$. Τα μίγματα στην κατάσταση ισοροπίας έχουν πυκνότητα $0,375gr/cm^3$ και πίεση $19,6MPa$. Δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικών δεξαμενών με τα παρακάτω χαρακτηριστικά του πίνακα:

Πίνακας 42: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες των προσομοιώσεων διέλευσης των μορίων CO_2 και CH_4 μέσα από τις νανοδομές.

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO_2	# μορίων CH_4
1	41 x 41 x 205	1250	1250
2	51,4 x 51,4 x 254,2	2500	2500
3	60,2 x 60,2 x 268	3500	3500

Κατόπιν, κάθε δεξαμενή τοποθετήθηκε αριστερά της νανοδομής. Η διάταξη της συνολικής κυψελίδας προσομοίωσης περιλαμβάνει την νανοδομή στο κέντρο και στα αριστερά της το ισοροπημένο μίγμα σε απόσταση περίπου 4\AA από τα όρια της νανοδομής στον άξονα z . Με αυτό τον τρόπο τα μόρια θα προσροφηθούν από το αριστερό επίπεδο xy , θα διαχυθούν ενός της νανοδομής και ένα ποσοστό τους θα εξέλθει από το δεξί επίπεδο xy όπου υπάρχει ο κενός χώρος. Η νανοδομή είναι περιοδική στο επίπεδο xy ενώ στον άξονα z όχι. Για να περιοριστεί η κίνηση των μορίων κατά μήκος του άξονα z χωρίς να “επικοινωνούν” τα μόρια που βρίσκονται στη δεξαμενή με τα μόρια που εξέρχονται από την νανοδομή και κινούνται στον κενό χώρο, δημιουργήθηκαν δύο φράγματα, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 64. Τα φράγματα αυτά βρίσκονται στο επίπεδο xy με την διάταξη των ατόμων να ακολουθεί αυτή του γραφενίου. Το πρώτο φράγμα τοποθετήθηκε στο αριστερό άκρο της δεξαμενής σε απόσταση περίπου 3\AA με τα άτομα του να χαρακτηρίζονται από δυναμικό τύπου Buckingham με $A=5$, $\rho=0,5$ και $C=0$. Το δυναμικό αυτό είναι απωστικό και ουσιαστικά το φράγμα δρα ως “απωστικός τοίχος” ασκώντας μια πολύ μικρή πίεση στα μόρια της δεξαμενής αποτρέποντας την είσοδό τους στον κενό χώρο.

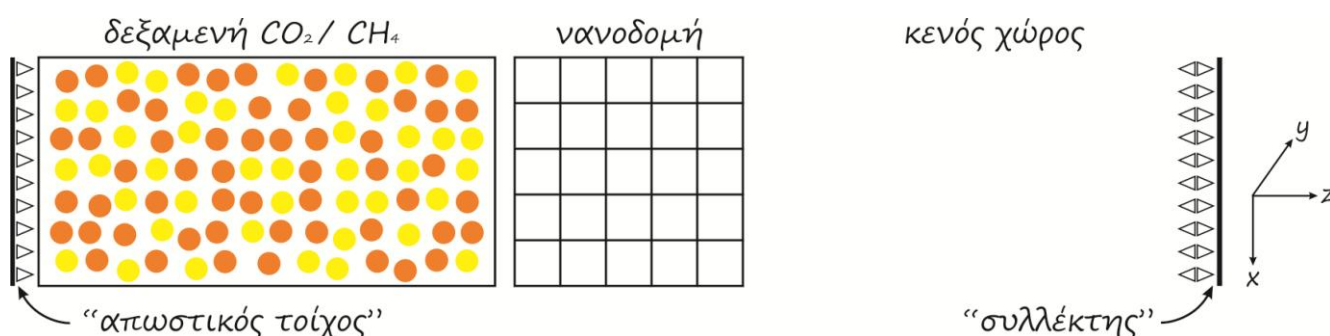
$$V(r)=Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

Το δεύτερο φράγμα τοποθετήθηκε στο δεξί άκρο της υπολογιστικής κυψελίδας σε απόσταση 7\AA από την περιοδική εικόνα του πρώτου φράγματος. Φέρει άτομα άνθρακα και δρα ως

“συλλέκτης” των μορίων που θα κινηθούν στον κενό. Η χρήση του δεύτερου φράγματος έγινε ώστε να αποτραπεί η επιστροφή των μορίων που κινούνται στον κενό πίσω στη νανοδομή. Οι κυψελίδες προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις διέλευσης με μόρια CO₂ και CH₄ μέσα από τις νανοδομές.

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO ₂	# μορίων CH ₄	Νανοδομή	# ατόμων στο σύνολο
1	41 x 41 x 562	1250	1250	PNN	14762
2	51,4 x 51,4 x 678,4	2500	2500	MOF5	25648
3	60,2 x 60,2 x 714	3500	3500	IRMOF8	35316
4	60,2 x 60,2 x 714	3500	3500	IRMOF8-α	30492
5	60,2 x 60,2 x 714	3500	3500	IRMOF8-β	35496
6	60,2 x 60,2 x 714	3500	3500	IRMOF8-γ	36372



Εικόνα 64: Η διάταξη της δεξαμενής του μίγματος των μορίων CO₂ και CH₄ με τη νανοδομή να βρίσκεται στο κέντρο αυτής και τα φράγματα στα άκρα της υπολογιστικής κυψελίδας.

Με την ολοκλήρωση της διάταξης της υπολογιστικής κυψελίδας πραγματοποιήθηκε μοριακή προσομοίωση με τη χρήση κατανομής NVT σε θερμοκρασία $T=300K$ με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως αυτά της δεξαμενής. Τα μόρια CO₂ και CH₄ εισέρχονται στο εσωτερικό της νανοδομής διαχέονται στα κελιά της και ένα μέρος τους εξέρχεται στον κενό χώρο. Έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης του αριθμού των μορίων που προσροφώνται, διέρχονται της νανοδομής και του προφίλ της αριθμητικής πυκνότητας κατά μήκος της υπολογιστικής κυψελίδας (άξονας z). Αυτό που φαίνεται από την προσομοίωση είναι πως τα μόρια του CO₂ προσροφώνται ισχυρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια του CH₄. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερα μόρια CH₄ να εξέρχονται στην νανοδομή και να κινούνται στον

ελεύθερο κενό χώρο. Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης ήταν $T=8ns$ με τις συντεταγμένες των σωματιδίων να αποθηκεύονται με ρυθμό 50 χρονικών βημάτων δηλαδή ανά 50fs.

Εκλεκτικότητα Διέλευσης S_{tr} για το μίγμα CH_4/CO_2

Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε περιλαμβάνει το χρονικό μέσο όρο των διερχόμενων μορίων εκτός της νανοδομής. Έχοντας αυτά σαν δεδομένα υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{tr} της νανοδομής στα μόρια, η οποία αποτελεί μία ποιοτική ένδειξη για την ικανότητα διαχωρισμού τους, εικόνες 65 έως 70. Η εκλεκτικότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

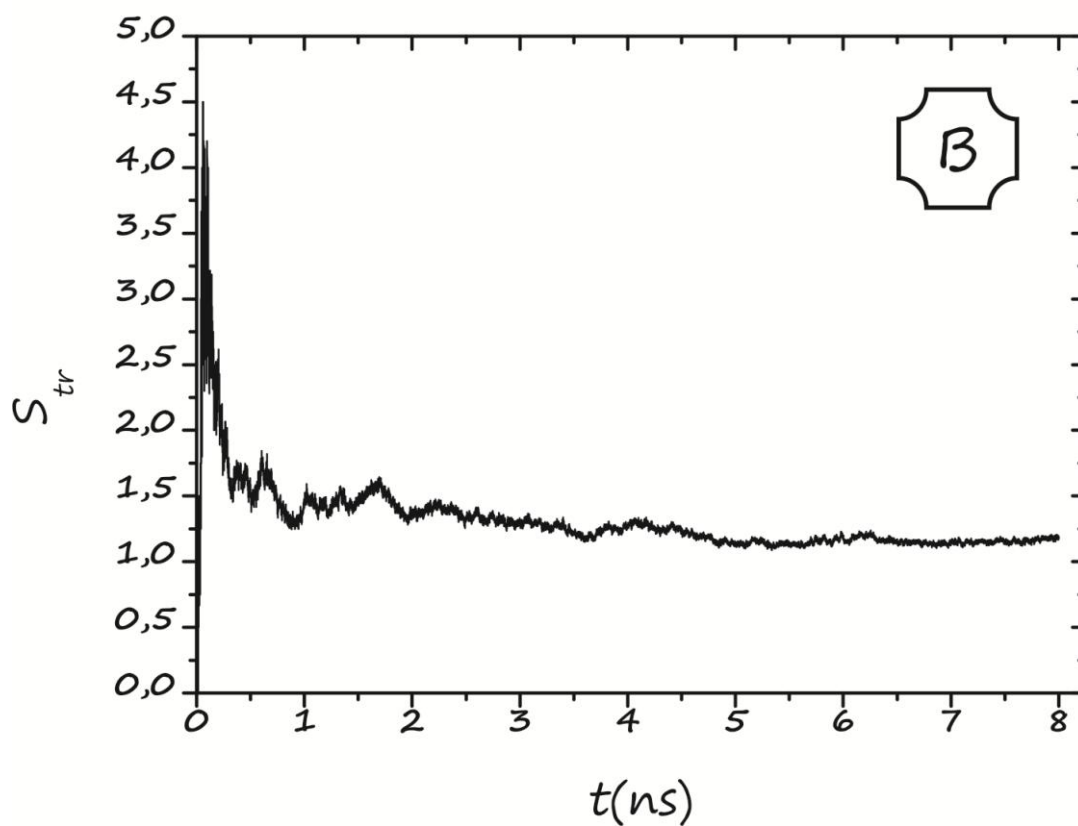
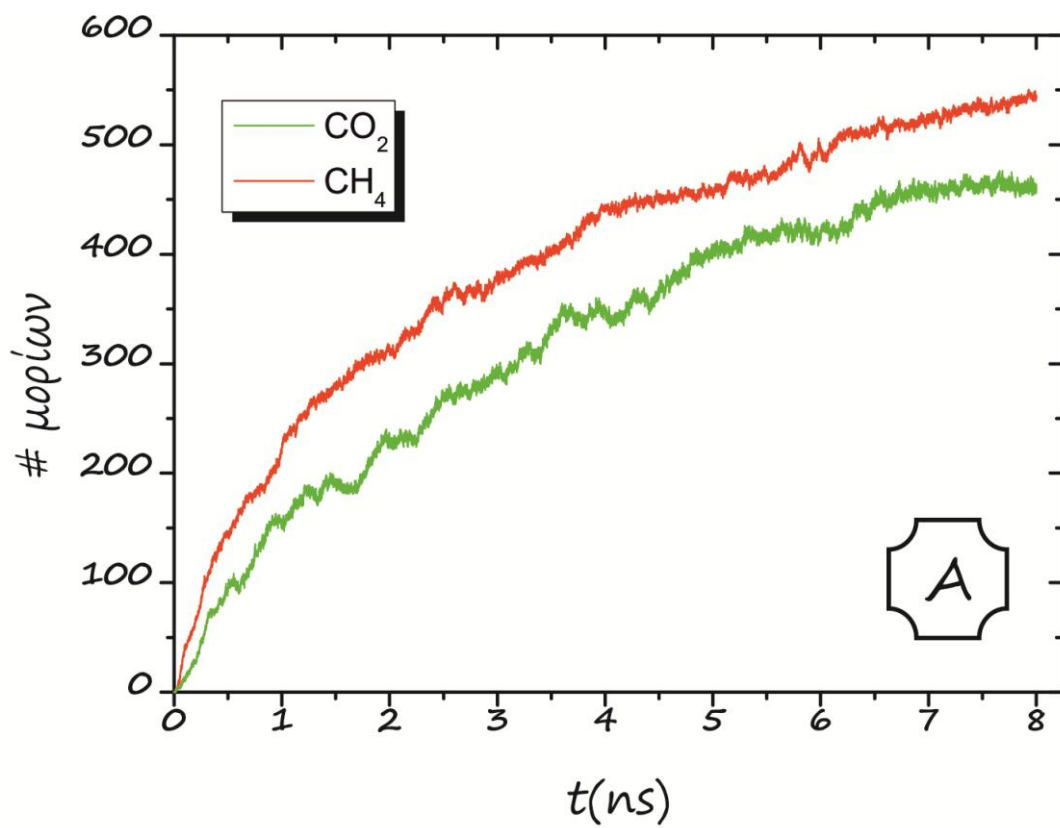
$$S_{tr} = \frac{x_{CH_4} \cdot y_{CO_2}}{x_{CO_2} \cdot y_{CH_4}}$$

Όπου x_i και y_i τα γραμμομοριακά κλάσματα των μορίων CO_2 και CH_4 που εξέρχονται της νανοδομής και στις αρχικές δεξαμενές αντίστοιχα. Η τιμή της εκλεκτικότητας στη μέγιστη και χρονικά τελική της τιμή για τις έξι νανοδομές παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

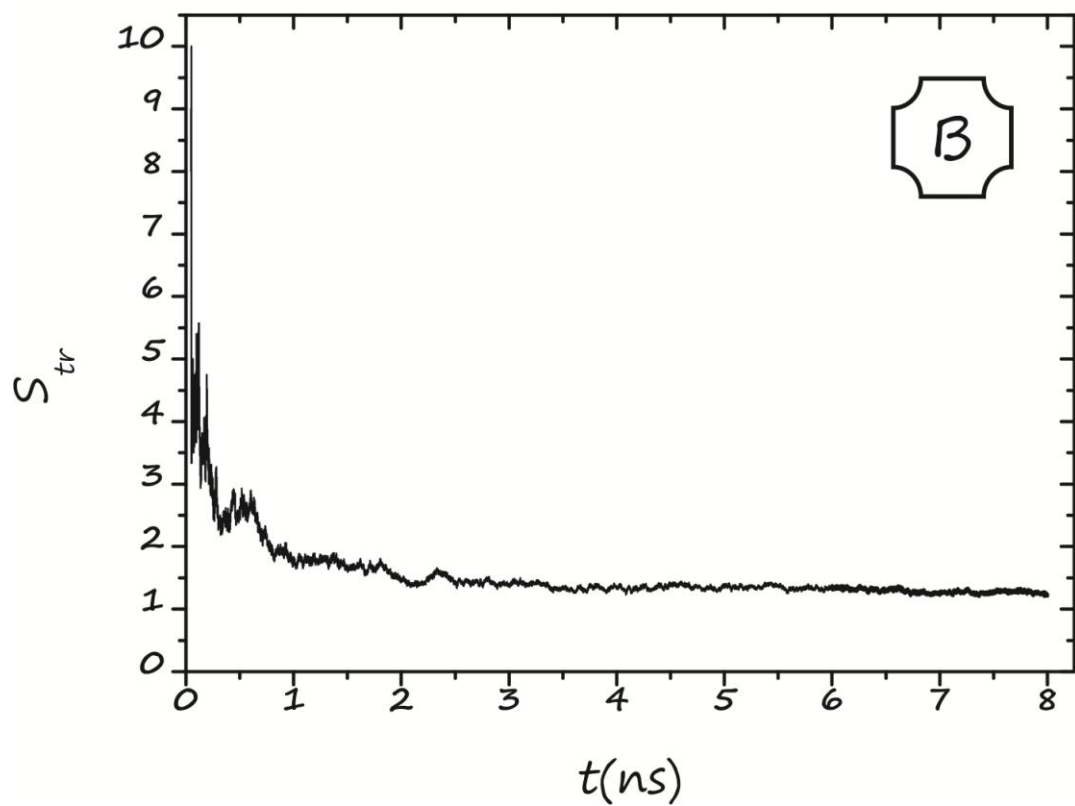
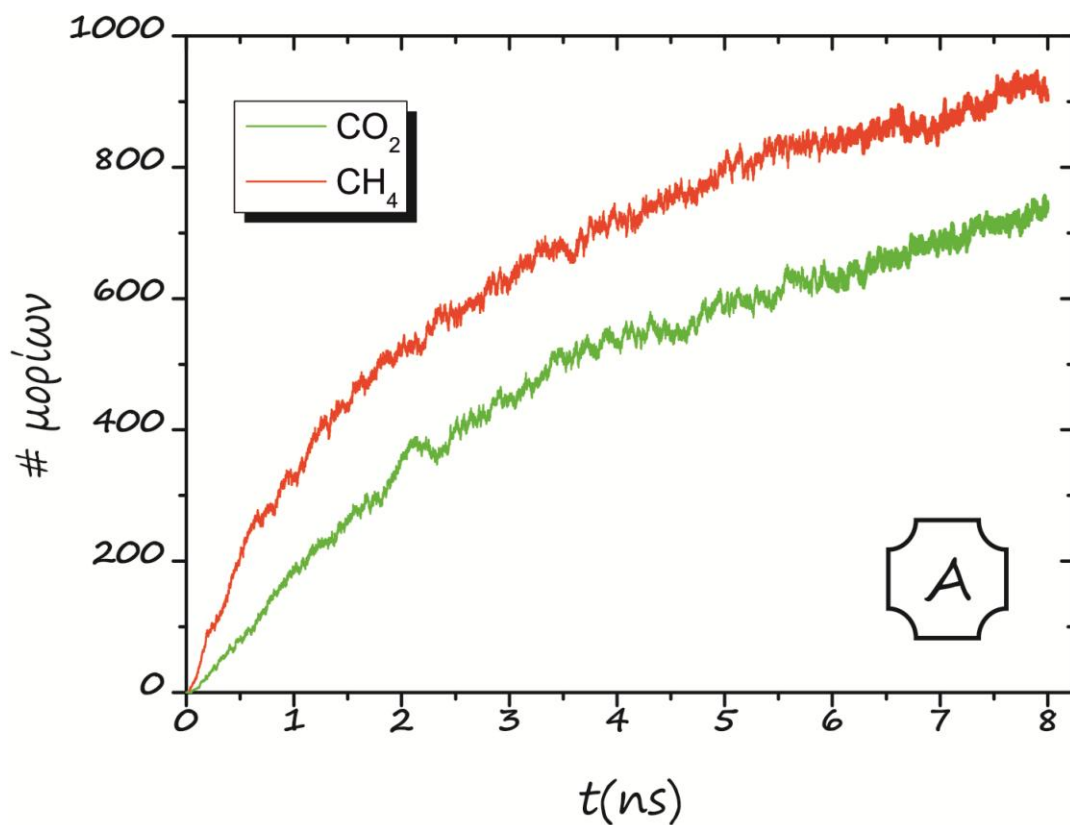
Πίνακας 44: Τιμές της εκλεκτικότητας διέλευσης S_{tr} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2 και CH_4 στη μέγιστη και χρονικά τελική τιμή της.

Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
μέγιστη τιμή S_{per}	4,50	10,00	10,00	20,00	3,20	10,00
τελική τιμή S_{per}	1,19	1,23	1,59	2,10	1,62	1,84

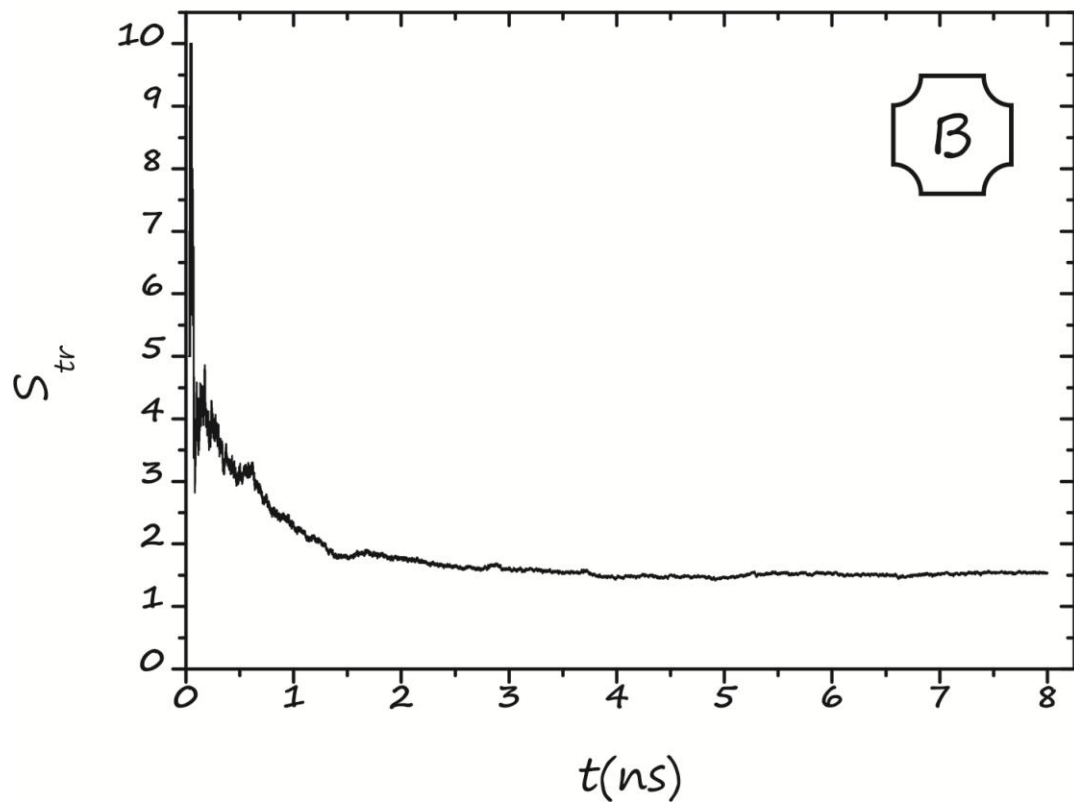
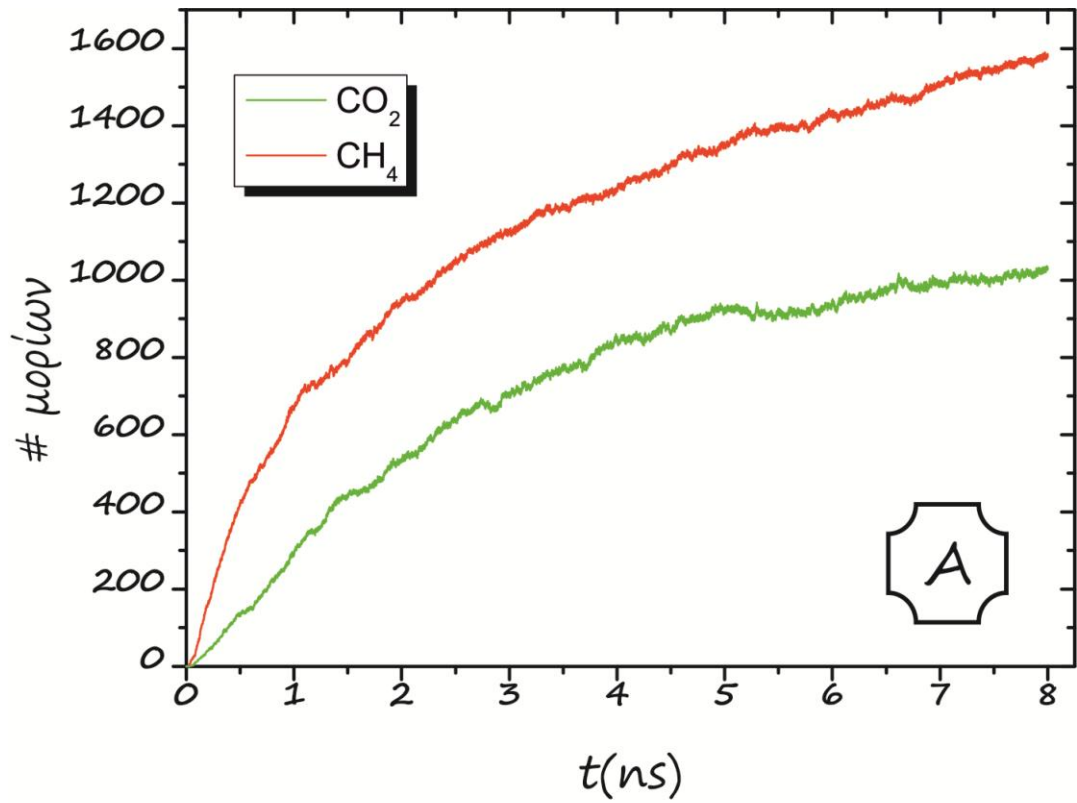
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν πως στις συγκεκριμένες θερμοδυναμικές συνθήκες τα μόρια του CH_4 διέρχονται εκλεκτικά σε σχέση με αυτά του CO_2 με αναλογία $S_{tr}:1$. Αυτό που παρατηρείται από τις τροχιές κίνησης κατά τη διάρκεια εξέλιξης του φαινομένου της διέλευσης, είναι πως τα μόρια του CO_2 έχοντας μεγαλύτερη μάζα, ροπή αδράνειας και μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα των νανοδομών σε σχέση με τα αντίστοιχα του CH_4 παραμένουν περισσότερο εντός της νανοδομής “καθυστερώντας” να εξέλθουν στον κενό χώρο. Η μεταφορική κίνηση του κέντρου μάζας στα μόρια του CH_4 δεν επηρεάζεται από την περιστροφή τους γύρω από τον άξονα τους και ουσιαστικά συμπεριφέρονται σαν μία



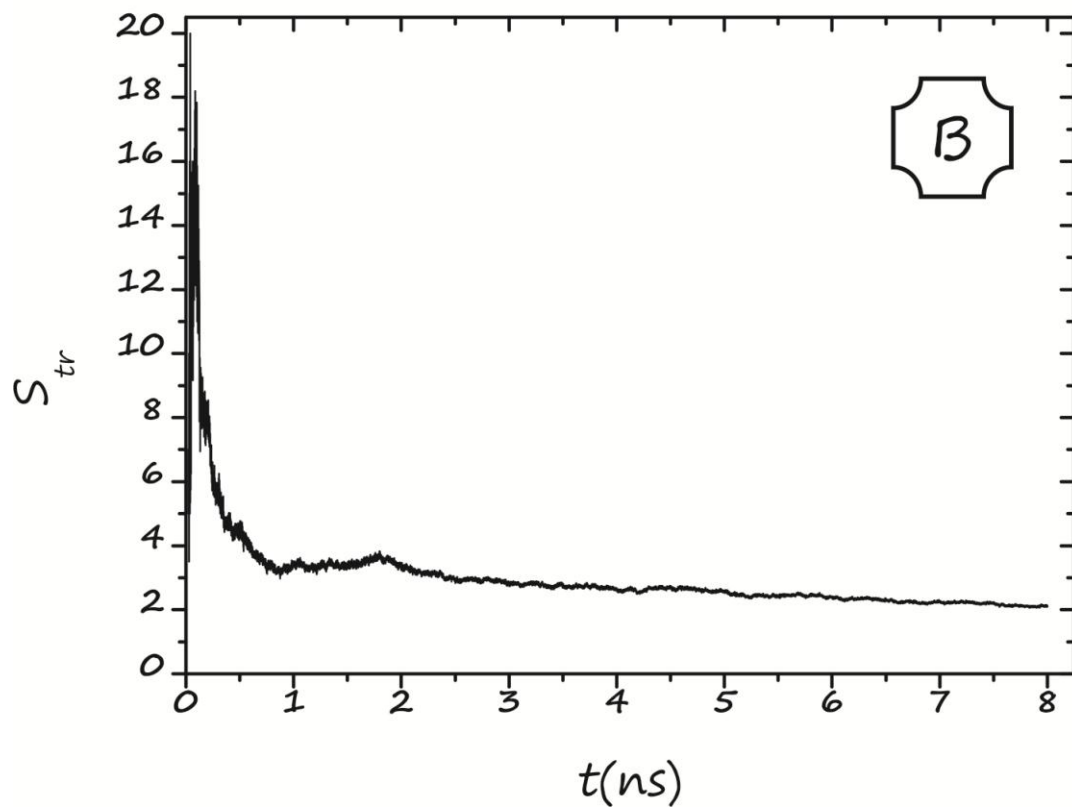
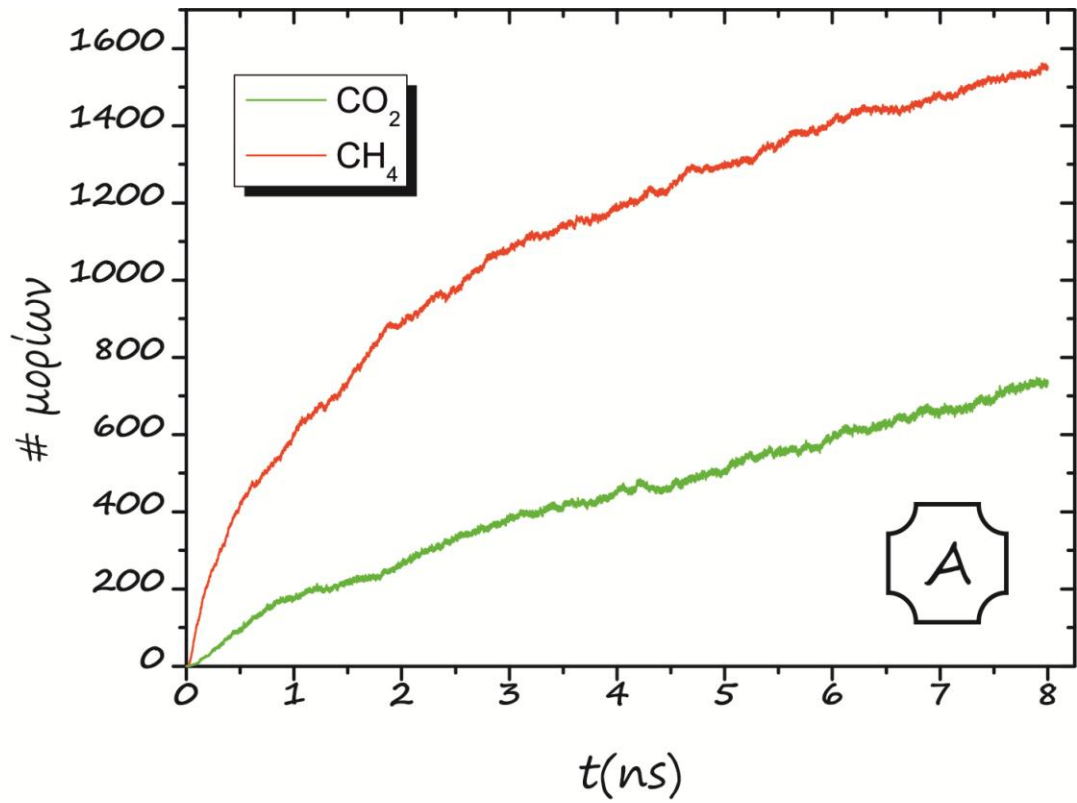
Εικόνα 65: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και CH_4 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο PNN.



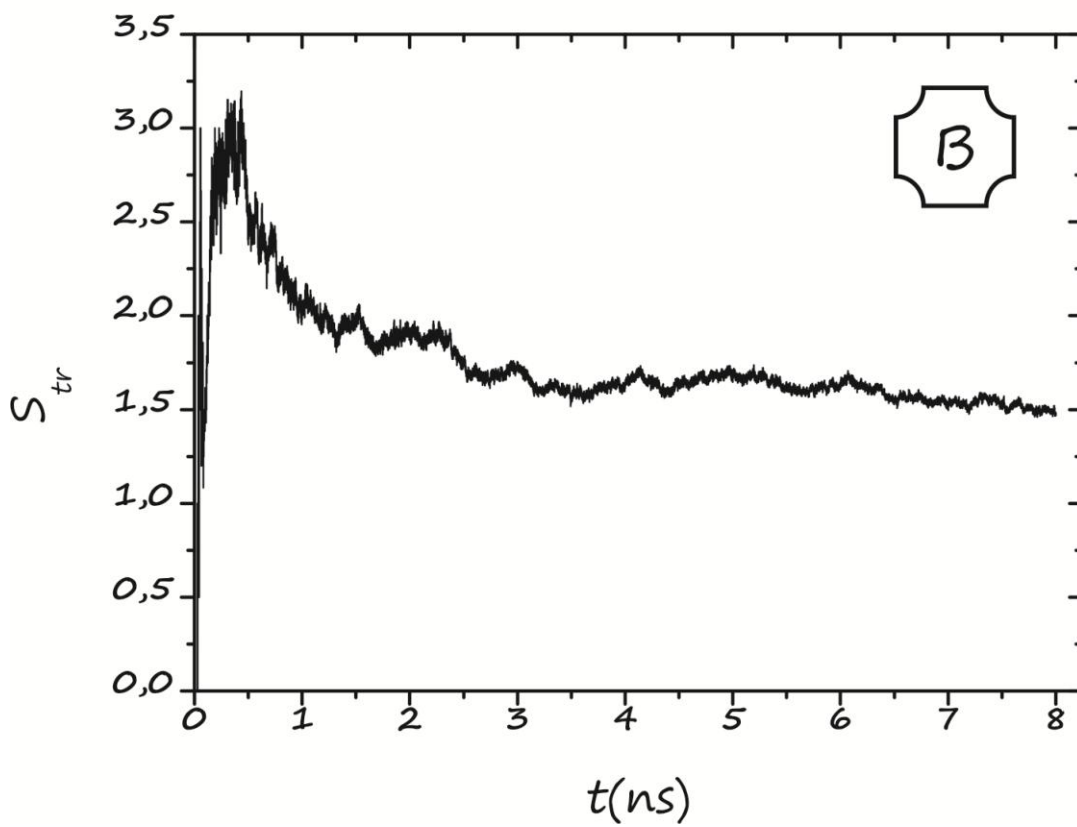
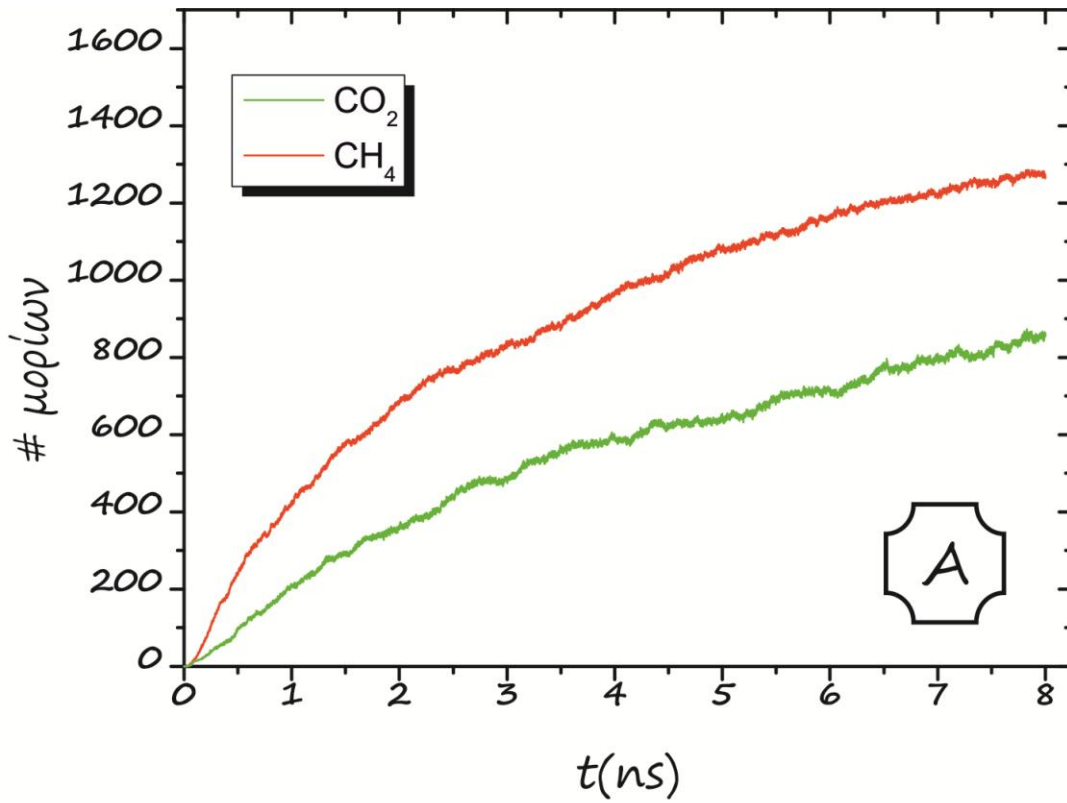
Εικόνα 66: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και CH_4 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο MOF5.



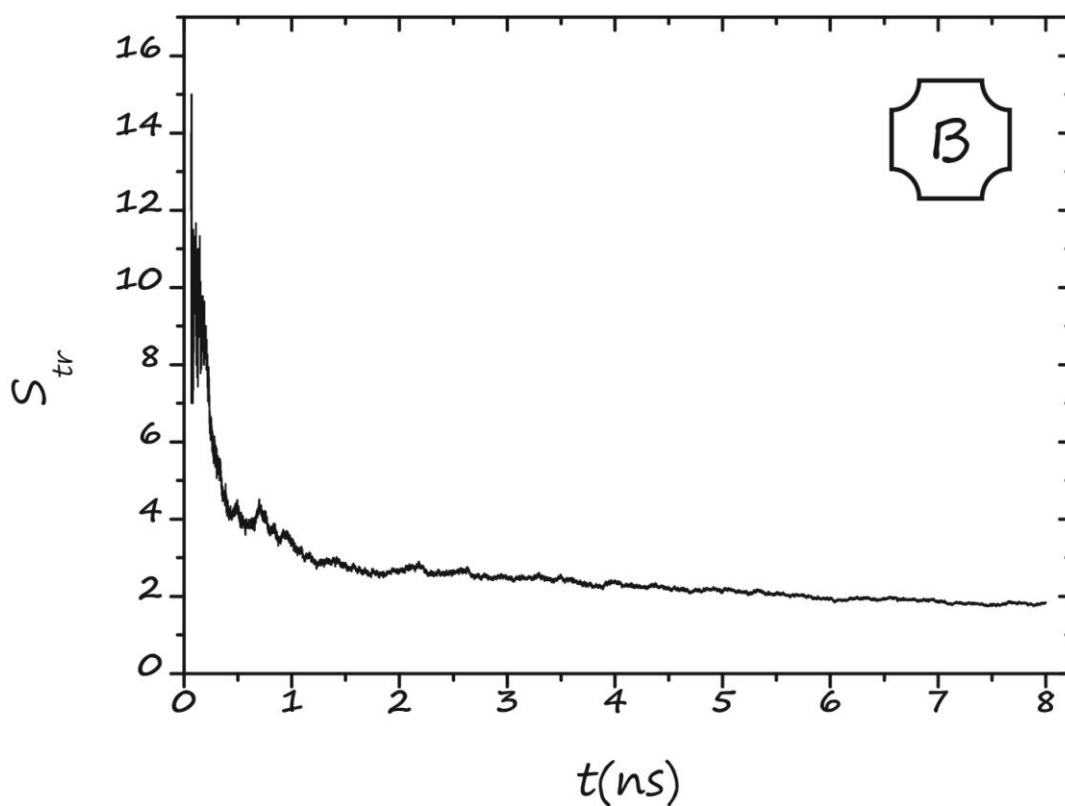
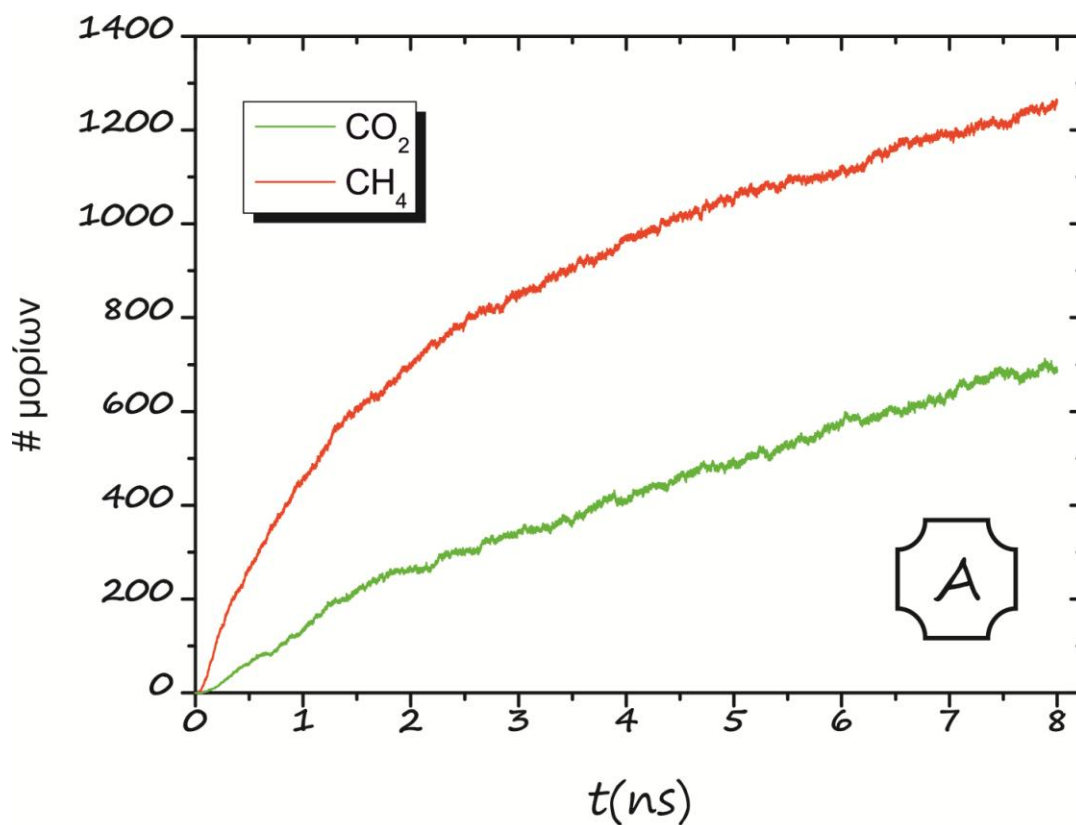
Εικόνα 67: Ο αριθμός των μορίων CH_4 και CO_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8.



Εικόνα 68: Ο αριθμός των μορίων CH_4 και CO_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-α.



Εικόνα 69: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και CH_4 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-β.



Εικόνα 70: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και CH_4 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-γ.

συμπαγή σφαίρα. Δεν είναι άλλωστε τυχαίο πως στο πεδίο δυνάμεων του TraPPE το μόριο του CH₄ αναπαριστάται σαν “μονοατομικό μόριο” με κέντρο τον άνθρακα. Έτσι τα μόρια του CH₄ διασχίζουν με μεγαλύτερη ευκολία τα το εσωτερικό της νανοδομής από τα αντίστοιχα του CO₂. Στα πρώτα *ps* εξέλιξης του φαινομένου η καμπύλη της εκλεκτικότητας διέλευσης, για όλες τις νανοδομές, παρουσιάζει άνοδο και ολικό μέγιστο πριν τη συμπλήρωση 1ns. Αυτή αντιστοιχεί στις χρονική περίοδο όπου τα μόρια του CH₄ κυριαρχούν στη διέλευση και έξοδο στο “κενό” χώρο. Στο επόμενο χρονικό διάστημα η καμπύλη της εκλεκτικότητας διέλευσης για όλες τις νανοδομές παρουσιάζει πτώση εξαιτίας της πλήρωσης των νανοδομών με περισσότερα μόρια CO₂ (δηλαδή υπάρχουν περισσότερα διαθέσιμα μόρια CO₂ για να εξέλθουν στον κενό χώρο) τείνοντας ασυμπτωτικά προς την τελική τιμή στο τέλος των 8ns.

Η διέλευση των μορίων CO₂ & N₂

Στο 2^ο μέρος του κεφαλαίου θα μελετηθεί η διέλευση (permeation) μίγματος μορίων διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου (CO₂/N₂) στις έξι νανοδομές, όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, με τη συνήθη ονομασία τους και την απλοποιημένη (“κωδική”) ονομασία που θα παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία καθώς επίσης και ο αριθμός των ατόμων που περιέχουν:

Πίνακας 45: Πίνακας με τις έξι νανοδομές που θα χρησιμοποιηθούν με τον αριθμό των ατόμων που περιέχουν στις προσομοιώσεις διέλευσης των μορίων CO₂ και N₂.

A/A	Νανοδομή	“Κωδική” Ονομασία	# ατόμων
1	Porous Network Nanotubes	PNN	3328
2	IRMOF-1	MOF5	3360
3	IRMOF-8	IRMOF8	4416
4	IRMOF-8-OLi	IRMOF8-α	4592
5	IRMOF-8-OSO ₃ H	IRMOF8-β	5296
6	IRMOF-8-CNH ₂ NOH	IRMOF8-γ	5472

Η ανάλυση περιλαμβάνει την κατανομή των μορίων εντός και εκτός νανοδομής, τα προσροφημένα μόρια καθώς και εκείνα τα οποία εξέρχονται της νανοδομής. Οι προσομοιώσεις αυτές αντιστοιχούν σε κατάσταση μη ισορροπίας (non equilibrium molecular dynamics). Αρχικά, δημιουργήθηκαν οι δεξαμενές των μορίων μιγμάτων, των οποίων η διάσταση στον άξονα z είναι περίπου διπλάσια από αυτές στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα μόρια θα προσροφηθούν από τις νανοδομές και θα εξέλθουν από τη συμμετρικά αντίθετη

πλευρά της στον άξονα z. Οι νανοδομές δρουν σαν φίλτρο με περιοδικότητα στο επίπεδο xy και πεπερασμένη διάσταση (με μήκος ίσο με το μήκος της πλευράς της νανοδομής) στον άξονα z. Οι δεξαμενές έχουν σχήμα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με το επίπεδο xy να έχει την ίδια διάσταση με αυτό της νανοδομής και μήκος περίπου τετραπλάσιο. Η θερμοκρασία των προσομοιώσεων είναι κοινή στους $T=300K$. Για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις έγινε χρήση του δυναμικού Lennard-Jones και δυναμικού Coulomb. Για τις εξισώσεις κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος LFV με χρονικό βήμα $\Delta t=1fs$. Ο θερμοστάτης ήταν το Nöse-Hoover με σταθερά $\tau_\tau=0,2ps$. Η ακτίνα αποκοπής r_{cut} για τις Lennard-Jones αλληλεπιδράσεις ορίστηκε στα 12\AA με τη χρήση διορθώσεων μεγάλης εμβέλειας. Για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας έγινε χρήση του αθροίσματος κατά Ewald με ακρίβεια 10^{-6} . Για να ισορροπήσουν τα συστήματα πραγματοποιήθηκαν μοριακή προσομοίωση NVT για χρόνο $t=16ns$. Τα μίγματα στην κατάσταση ισορροπίας είχαν πυκνότητα $0,434gr/cm^3$ και πίεση $24,1MPa$. Δημιουργήθηκαν τρεις διαφορετικές δεξαμενές με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Πίνακας 46: Διαστάσεις των τριών δεξαμενών που δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες των προσομοιώσεων διέλευσης των μορίων CO_2 και N_2 μέσα από τις νανοδομές.

A/A	Διαστάσεις (\AA)	# μορίων CO_2	# μορίων N_2
1	41 x 41 x 164	100	1000
2	51,4 x 51,4 x 230	2600	2600
3	60,2 x 60,2 x 240	3600	3600

Όπως και στην περίπτωση του CO_2 , οι δεξαμενές τοποθετήθηκαν μαζί με κάθε νανοδομή ώστε να την “τροφοδοτήσουν” με μόρια CO_2 και N_2 . Η δομή της συνολικής κυψελίδας προσομοίωσης περιλαμβάνει τη νανοδομή στο κέντρο της και εκατέρωθεν της ομοίων διαστάσεων ισορροπημένα μίγματα σε απόσταση $\sim 4\text{\AA}$ από τα όρια της νανοδομής στον άξονα z. Με αυτό τον τρόπο τα μόρια θα προσροφηθούν συμμετρικά και από τα δύο επίπεδα πρόσβασης της νανοδομής στο επίπεδο xy. Το σύστημα είναι περιοδικό στο επίπεδο xy ενώ στον άξονα z όχι. Οι κυψελίδες προσομοίωσης έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Πίνακας 47: Χαρακτηριστικά των έξι κυψελίδων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις διέλευσης με μόρια CO₂ και N₂ μέσα από τις νανοδομές.

A/A	Διαστάσεις (Å)	# μορίων CO ₂	# μορίων N ₂	Νανοδομή	# ατόμων στο σύνολο
1	41 x 41 x 495	1000	1000	PNN	9762
2	51,4 x 51,4 x 678,4	2600	2600	MOF5	18648
3	60,2 x 60,2 x 714	3600	3600	IRMOF8	25316
4	60 x 60 x 714	3600	3600	IRMOF8-α	25492
5	60 x 60 x 714	3600	3600	IRMOF8-β	26196
6	60 x 60 x 714	3600	3600	IRMOF8-γ	26372

Με την ολοκλήρωση της διάταξης της υπολογιστική κυψελίδας πραγματοποιήθηκε μοριακή προσομοίωση με τη χρήση κατανομής NVT σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ με τα ίδια χαρακτηριστικά όπως αυτά της δεξαμενής. Τα μόρια CO₂ και N₂ εισέρχονται στο εσωτερικό της νανοδομής διαχέονται στα κελιά της και ένα μέρος τους εξέρχεται στον κενό χώρο. Έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης του αριθμού των μορίων που προσροφώνται, διέρχονται της νανοδομής και του προφίλ της αριθμητικής πυκνότητας κατά μήκος του άξονα z της υπολογιστικής κυψελίδας. Αυτό που φαίνεται από την προσομοίωση είναι πως τα μόρια του CO₂ προσροφώνται ισχυρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια του N₂. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερα μόρια N₂ να εξέρχονται στην νανοδομή και να κινούνται στο ελεύθερο, κενό χώρο. Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης ήταν $T=8\text{ns}$ με τις συντεταγμένες των σωματιδίων να αποθηκεύονται με ρυθμό 50 χρονικών βημάτων, δηλαδή ανά 50fs.

Εκλεκτικότητα Διέλευσης S_{per} για το μίγμα N₂/CO₂

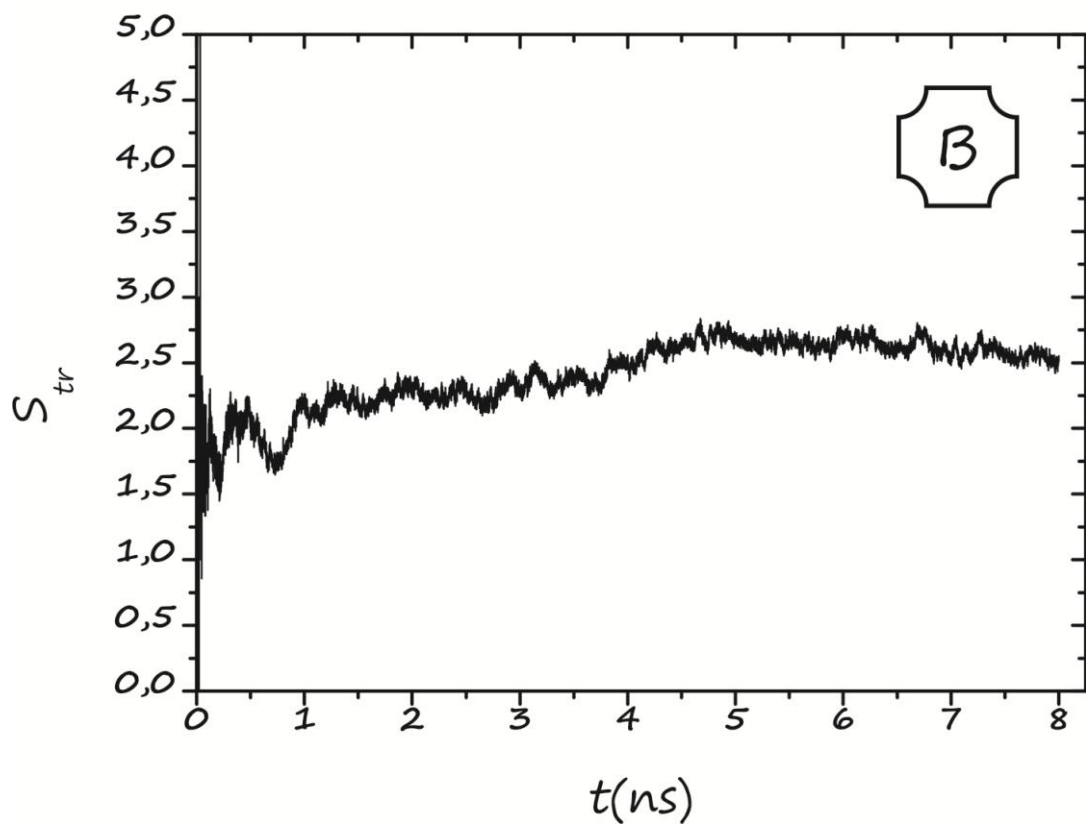
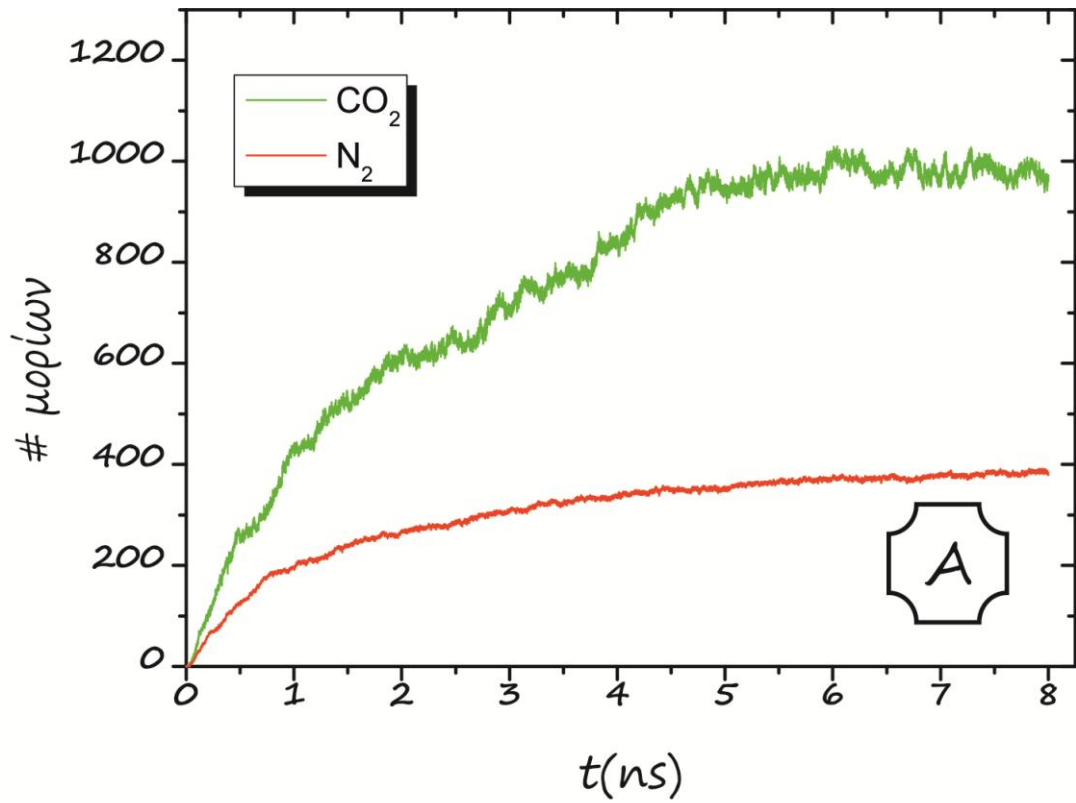
Η πρώτη ιδιότητα που υπολογίστηκε περιλαμβάνει το χρονικό μέσο όρο των διερχόμενων μορίων εκτός της νανοδομής. Έχοντας αυτά σαν δεδομένα υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} της νανοδομής στα μόρια, η οποία αποτελεί μία ποιοτική ένδειξη για την ικανότητα διαχωρισμού τους, εικόνες 71 έως 76. Η εκλεκτικότητα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S_{per} = \frac{x_{CO_2} \cdot y_{N_2}}{x_{N_2} \cdot y_{CO_2}}$$

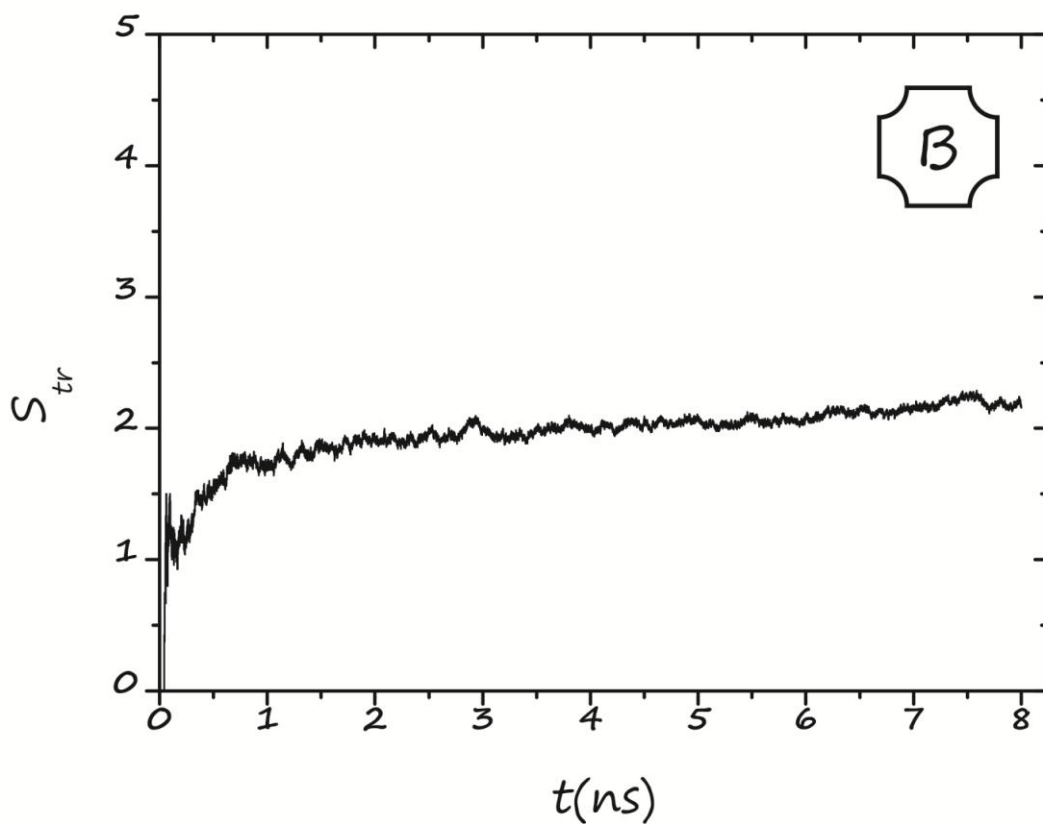
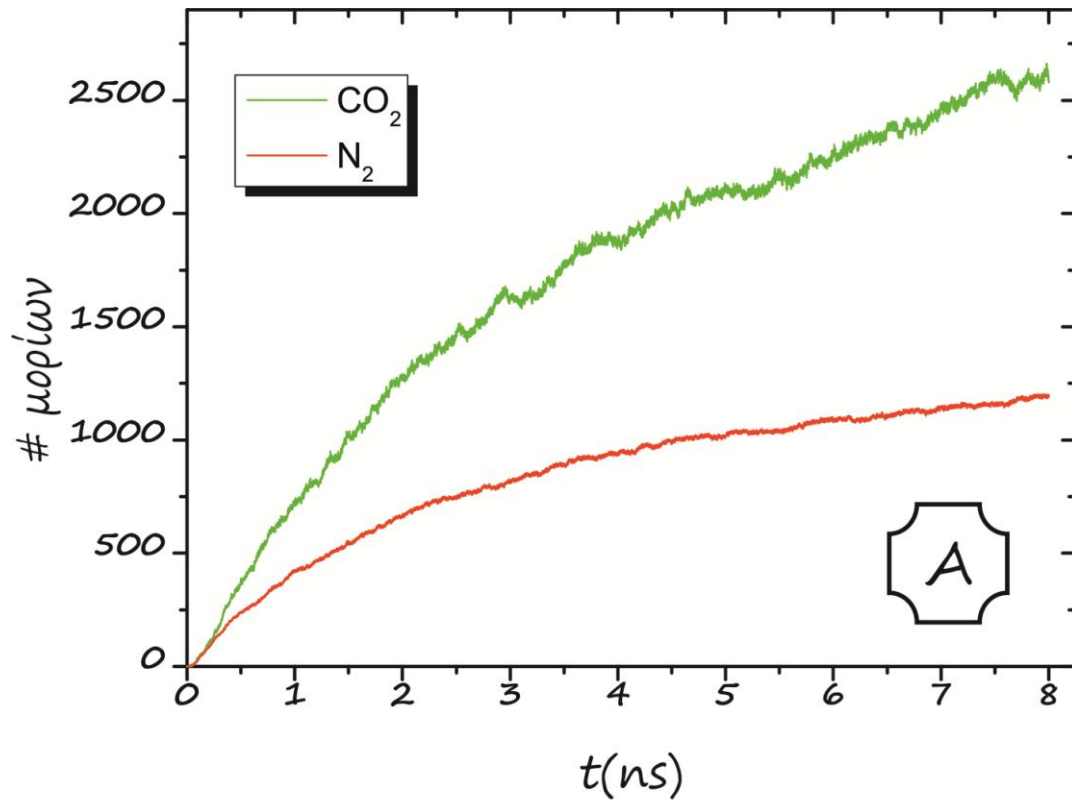
Όπου x_i και y_i τα γραμμομοριακά κλάσματα των μορίων CO_2 και N_2 εντός της νανοδομής και στις αρχικές δεξαμενές αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της εκλεκτικότητας διέλευσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως στις συγκεκριμένες θερμοδυναμικές συνθήκες τα μόρια του CO_2 διέρχονται εκλεκτικά σε σχέση με αυτά του N_2 με αναλογία $S_{tr}:1$. Αυτό που παρατηρείται από τις τροχιές κίνησης κατά τη διάρκεια εξέλιξης του φαινομένου της διέλευσης, είναι είναι πως τα μόρια του CO_2 έχοντας μεγαλύτερη μάζα, ροπή αδράνειας και μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα των νανοδομών σε σχέση με τα αντίστοιχα του N_2 , παραμένουν εντός της νανοδομής “καθυστερώντας” να εξέλθουν στον κενό χώρο, όπως και στην περίπτωση της διέλευσης του μίγματος CO_2/CH_4 . Όμως, σε αυτή τη περίπτωση η κίνηση των, κατά τα άλλα, πιο ευέλικτων μορίων του N_2 στο εσωτερικό των νανοδομών περιορίζεται σημαντικά από τις ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τα άτομα των νανοδομών. Η μεγαλύτερη μάζα και ροπή αδράνειας τους σε σχέση με τα μόρια του CH_4 , δίνουν τη δυνατότητα στα μόρια του CO_2 να τα “προλάβουν”, δυνατότητα την οποία τους στερούσαν τα πιο “διαπεραστικά” μόρια του CH_4 , και έχοντας το πλεονέκτημα των πολύ πιο ισχυρών αλληλεπιδράσεων, να στρέψουν την εκλεκτικότητα διέλευσης υπέρ τους. Έτσι τα μόρια του N_2 , ενώ δείχνουν στα πρώτα μs εξέλιξης του φαινομένου της διέλευσης πως θα κερδίσουν τη μάχη της αποδοτικότερης εξόδου από το εσωτερικό των νανοδομών, εν τέλει με την πάροδο του χρόνου οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις των μορίων του CO_2 υπερισχύουν. Οι καμπύλες διέλευσης παρουσιάζουν τοπικά ελάχιστα κοντά στην τιμή 1 κατά τη διάρκεια του 1ns , ενδεικτικό της προσπάθειας των μορίων του N_2 εξέλθουν στον κενό χώρο σε αντιστοιχούν ρυθμούς με εκείνα του CO_2 .

Πίνακας 48: Τιμές της εκλεκτικότητας διέλευσης S_{per} για τις έξι νανοδομές στο μίγμα CO_2/N_2 στη μέγιστη και χρονικά τελική τιμή της.

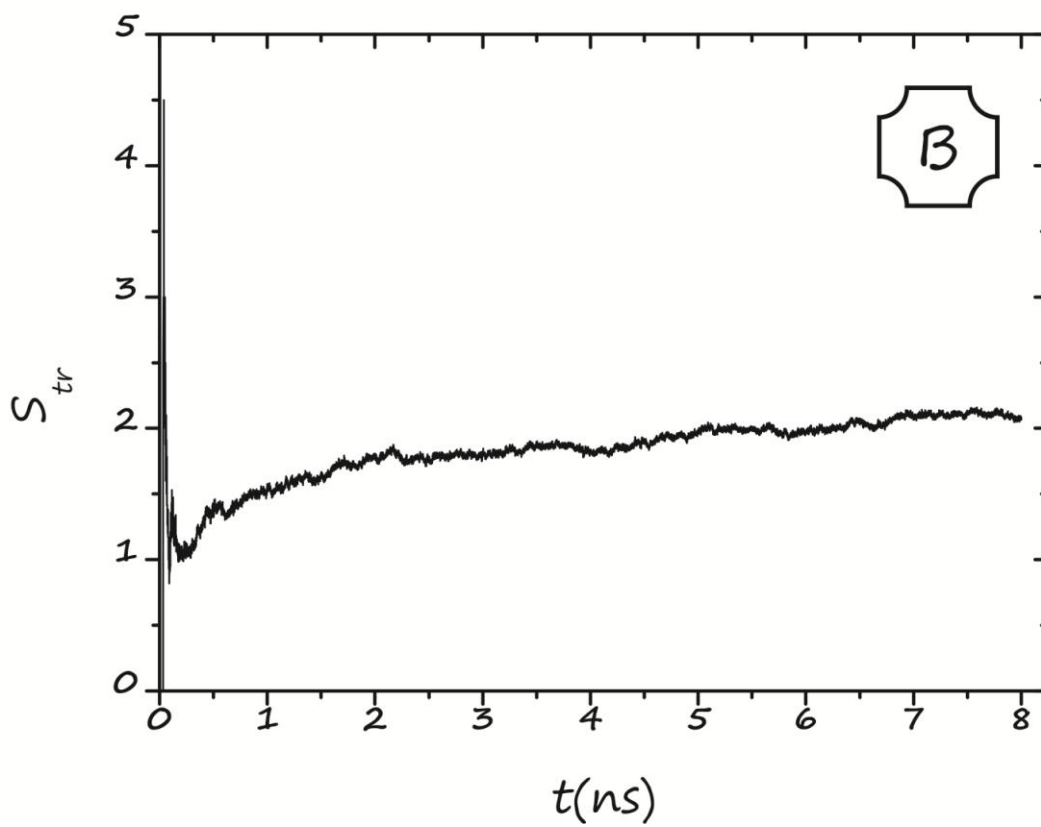
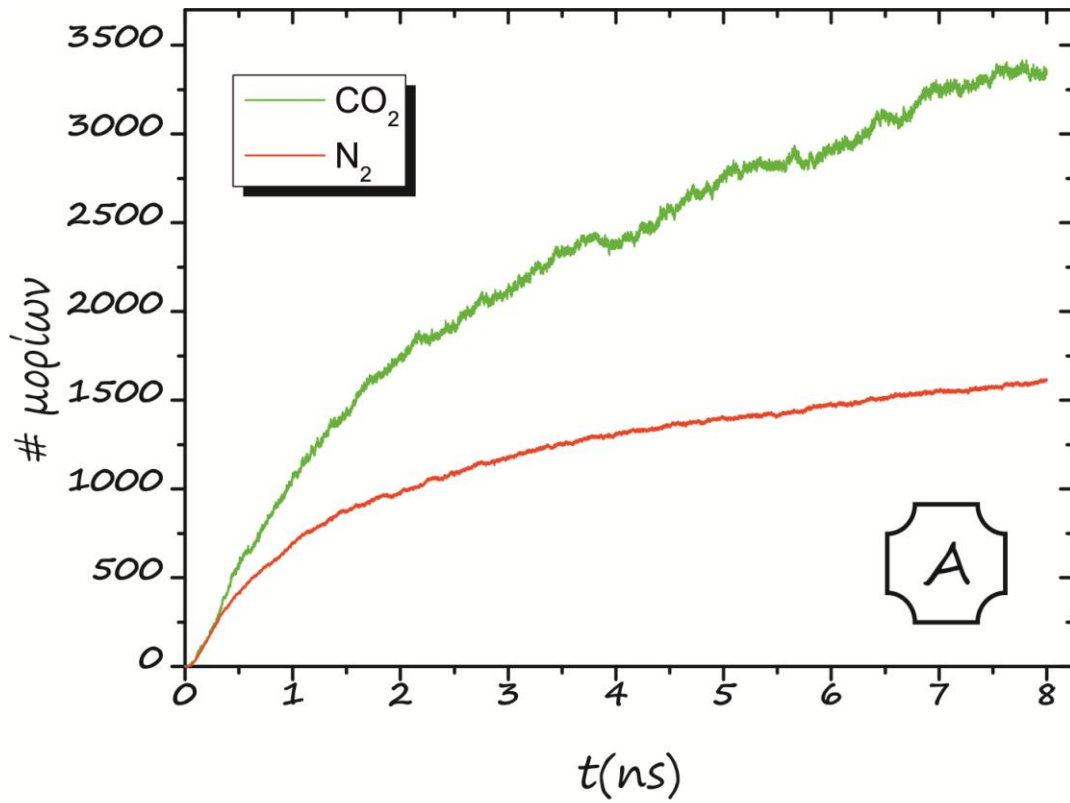
Νανοδομή	PNN	MOF5	IRMOF8	IRMOF8-α	IRMOF8-β	IRMOF8-γ
μέγιστη τιμή S_{per}	6,00	2,28	2,15	2,12	2,20	2,02
τελική τιμή S_{per}	2,52	2,08	2,07	1,68	2,20	2,02



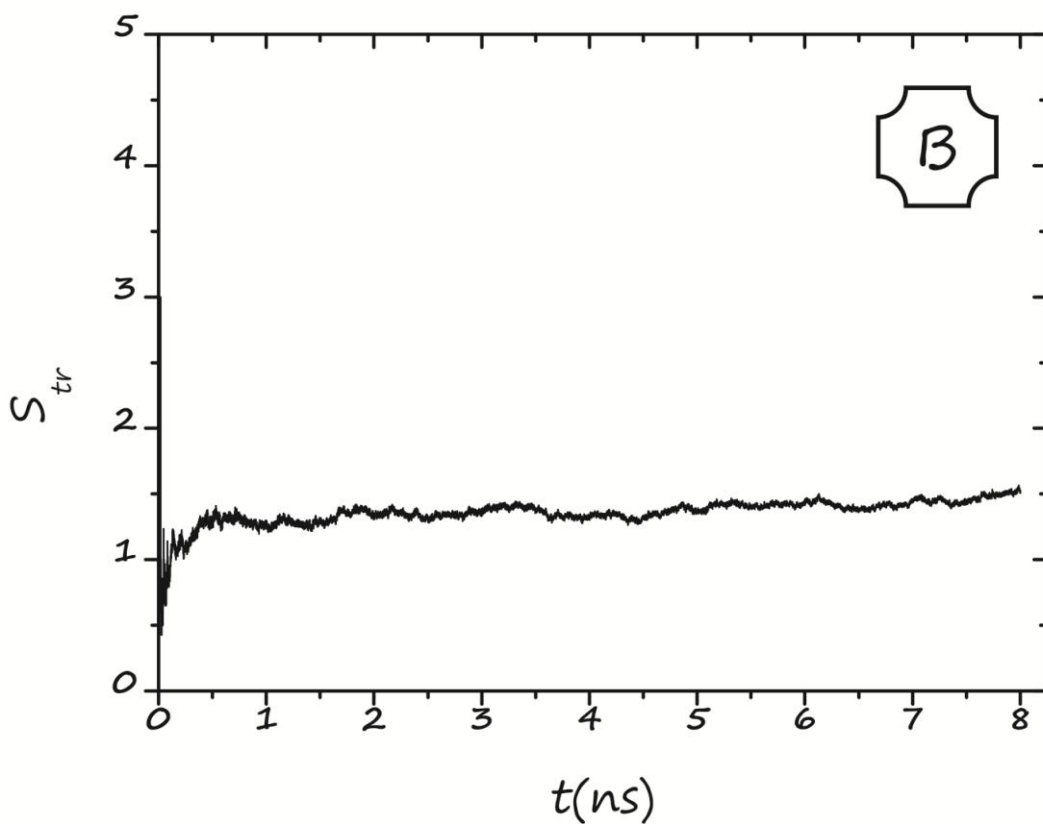
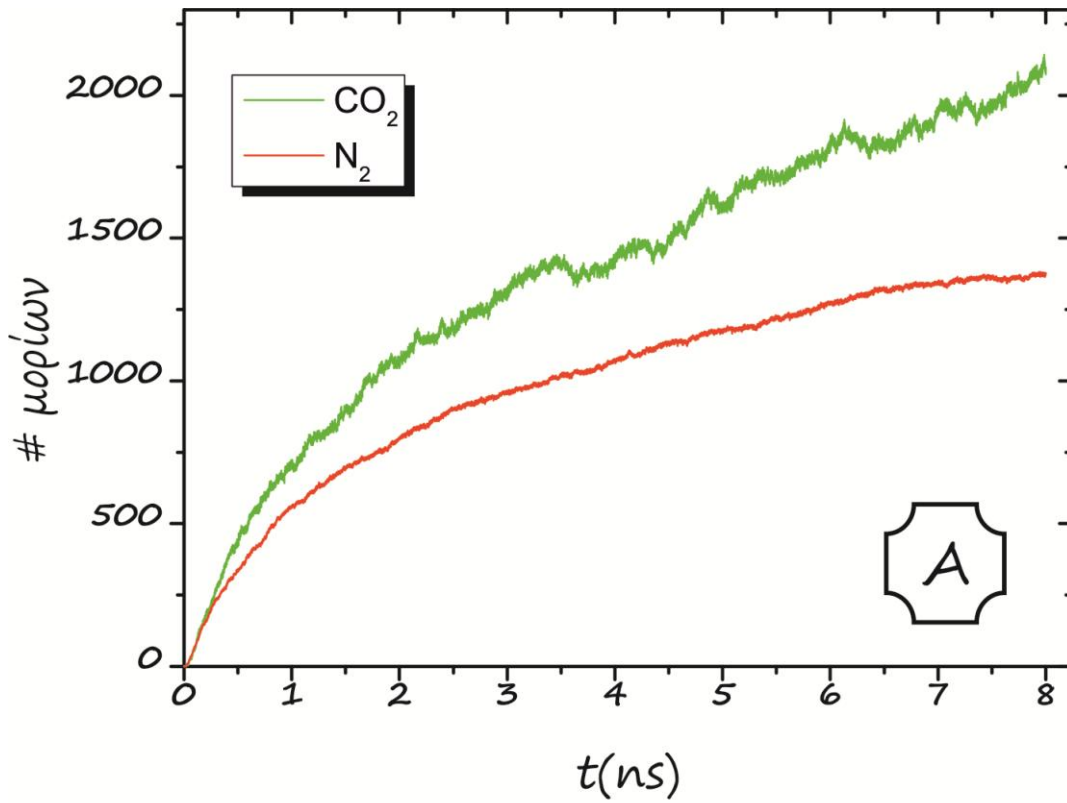
Εικόνα 71: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο PNN.



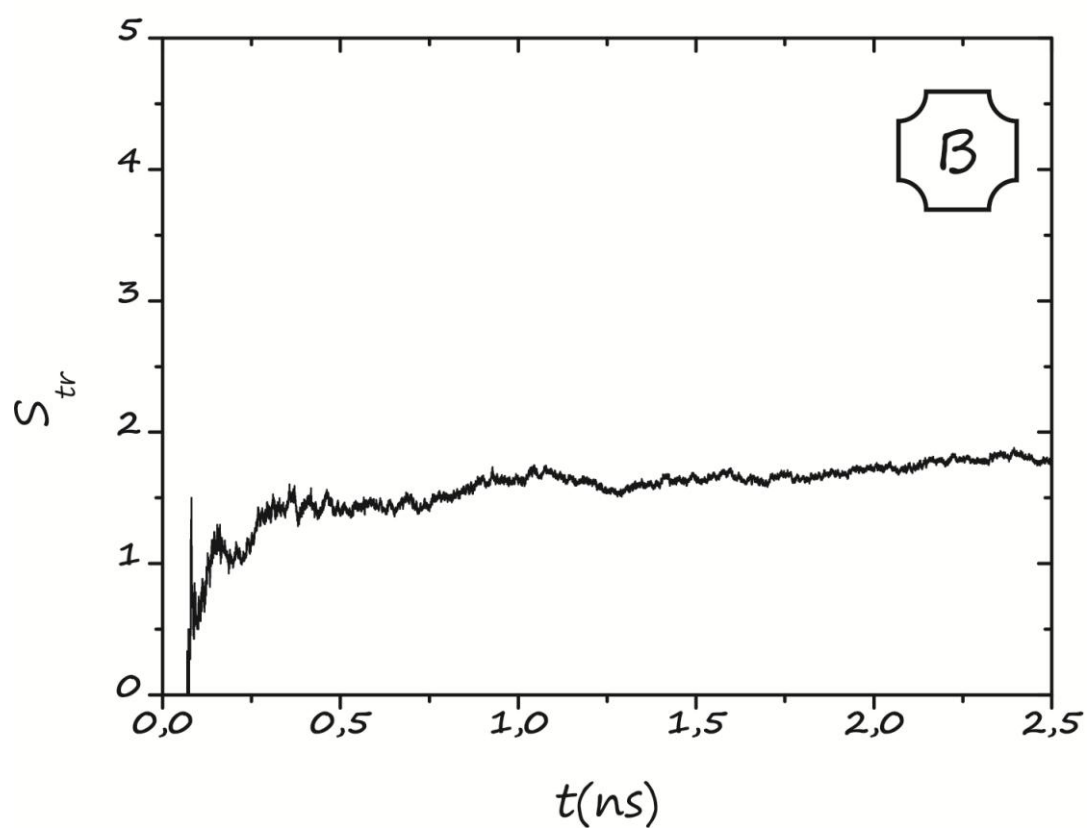
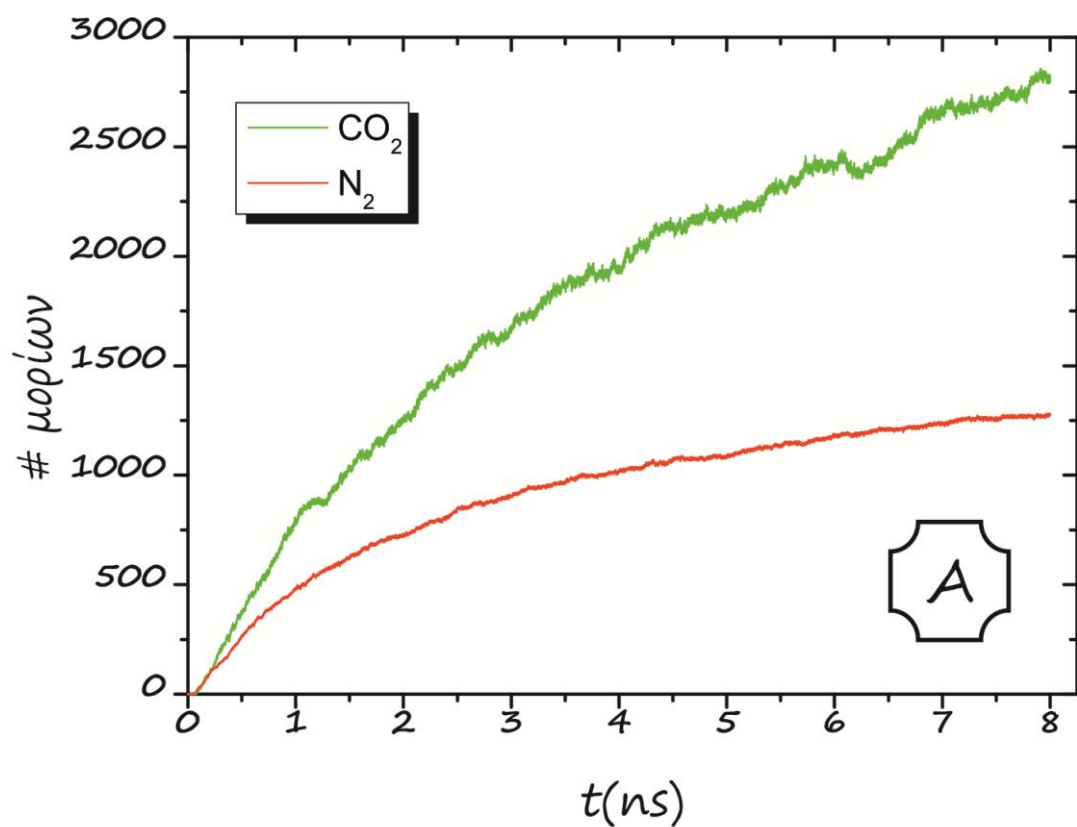
Εικόνα 72: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο MOF5.



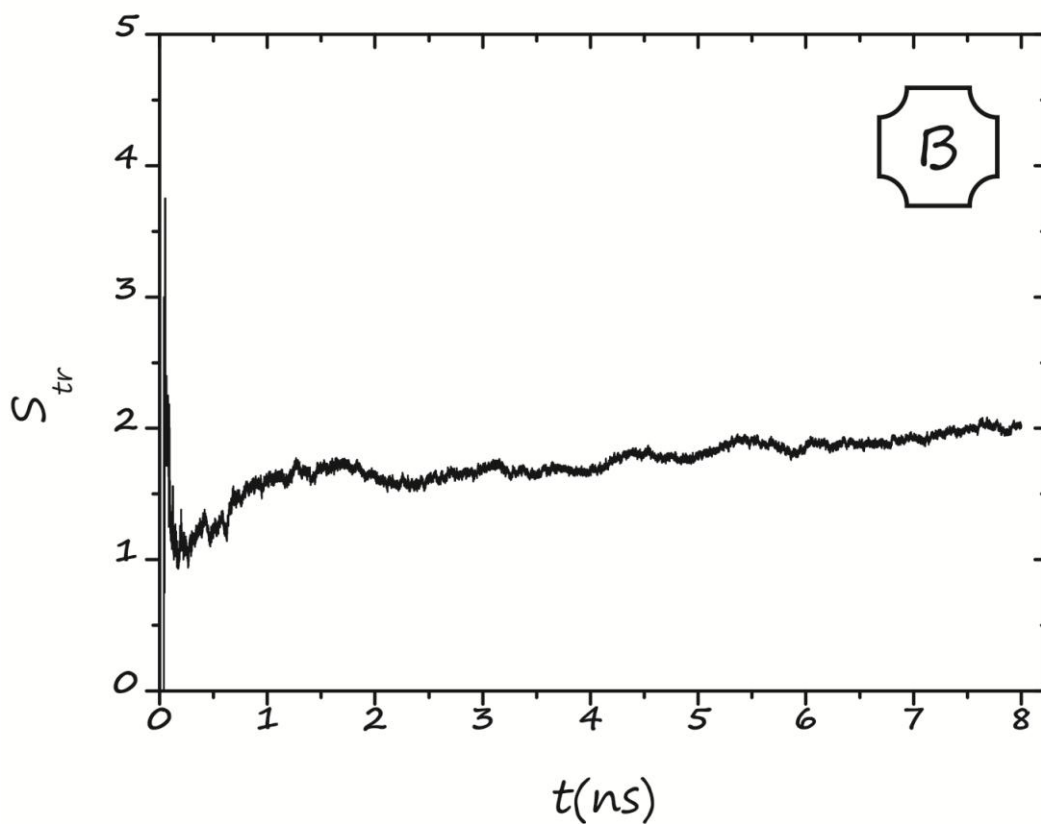
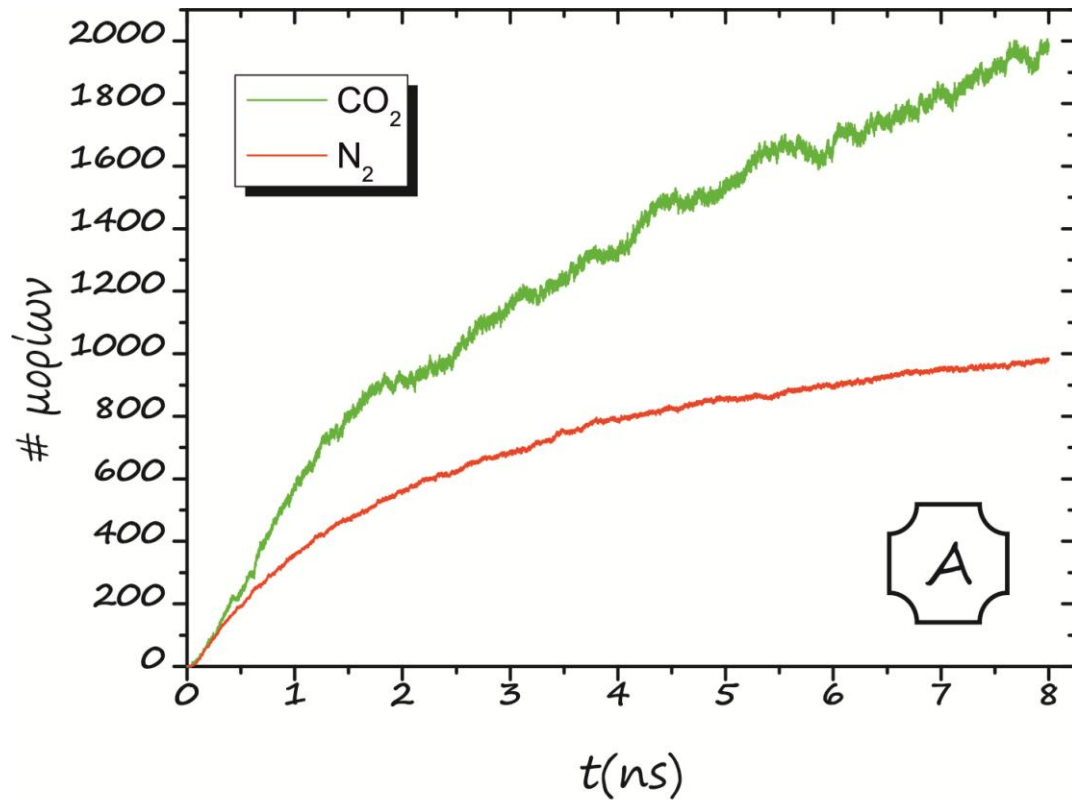
Εικόνα 73: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8.



Εικόνα 74: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-α.



Εικόνα 75: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-β.



Εικόνα 76: Ο αριθμός των μορίων CO_2 και N_2 που διέρχονται στον κενό χώρο (A) καθώς και η εκλεκτικότητα διέλευσης S_{per} (B) στο IRMOF8-γ.



κεφάλαιο VI



Κεφάλαιο 6: “Συμπεράσματα”

Περίληψη 6ου Κεφαλαίου

Στο τελευταίο αυτό κεφάλαιο γίνεται σύνοψη, με συντομία, των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς στα κεφάλαια 3, 4 & 5.

Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς με μεθόδους μοριακής μηχανικής για την προσρόφηση και διέλευση ισομοριακών μιγμάτων CH_4/CO_2 και N_2/CO_2 σε υπεκρίσιμες συνθήκες με θερμοκρασία $T=300^\circ\text{K}$ στις νανοδομές PNN, IRMOF-1, IRMOF-8 και τροποποιημένα IRMOF8 με τις λειτουργικές ομάδες $-\text{OLi}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ και $-\text{CNH}_2\text{NOH}$, συνοψίζονται στα παρακάτω:

- I. Στο 3^ο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοδομών όπως LCD, PLD, void volume, SA, VSA και GSA, με χρήση δύο διαφορετικών πεδίων δυνάμεων, του Dreiding και του UFF, για σταθερές και ευέλικτες δομές. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στο IRMOF-8 μείωσε τα LCD, PLD και void volume ενώ τα SA αυξάνονται για τις δύο πρώτες. Οι υπολογισμοί ανάμεσα στα δύο πεδία δυνάμεων, στη σταθερή και ευέλικτη κατάσταση των ατόμων των νανοδομών αλλά και τα υπολογιστικά πακέτα Poreblazer και Gromacs, παρήγαγαν αποκλίσεις που περιορίζονται σε λιγότερο από 5% ενώ η συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα.

- II. Στο 4^ο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε ο μεγαλύτερος όγκος των υπολογισμών με τη χρήση δεξαμενών για την τροφοδοσία των έξι νανοδομών ακολουθώντας την τεχνική της “επαναφόρτωσης”. Η εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων, δηλαδή η μεταβολή - αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων CH_4 , CO_2 και N_2 με τα άτομα των νανοδομών, φαίνεται να είναι η κύρια αιτία για την προσροφητική τους συμπεριφορά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσουν τα μόρια του CO_2 , να τους παρέχουν τη δυνατότητα να αναπτύσσουν μικρότερη διάχυση και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στις επιφάνειες των νανοδομών, δίνοντας τους εν τέλει εκλεκτικότητα προσρόφησης σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια του CH_4 και N_2 . Η διαφορά είναι μεγαλύτερη στο μίγμα με τα μόρια του N_2 καθώς αυτά αναπτύσσουν τις μικρότερες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα των νανοδομών. Ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα προκύπτει από τη μελέτη της συσχέτισης των ταχυτήτων των μορίων. Όλα τα μόρια επιβραδύνονται εντός των νανοδομών και η κίνησή τους είναι παρεμποδισμένη. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η κίνηση των γραμμικών μορίων CO_2 και N_2 όπου η εγκάρσια τους κίνηση είναι περισσότερο παρεμποδισμένη

σε σχέση με τη γραμμική. Αυτό είναι ενδεικτικό του είδους της κίνησης που επιλέγουν εντός των νανοδομών ώστε να μεγιστοποιήσουν τις αλληλεπιδράσεις με τα άτομα αυτών.

- III. Στο 5^ο κεφάλαιο έγινε μια προσπάθεια για τη μελέτη της διέλευσης των μορίων των μιγμάτων CH₄/CO₂ και N₂/CO₂ μέσα από τις έξι νανοδομές στα πρώτα ως της εξέλιξης του φαινομένου. Η συμπεριφορά και η εν τέλει απόδοση διέλευσης των μορίων του CH₄ σε σχέση με αυτά του N₂ σε αντιπαράθεση με τα του CO₂ ήταν αντιδιαμετρικά αντίθετη. Τα μόρια του CH₄ διέρχονται με μεγαλύτερη ευκολία από το εσωτερικό των νανοδομών καθώς πέραν των μικρότερων αλληλεπιδράσεων, η “σφαιρική” γεωμετρία τους επιτρέπει να διέρχονται με μικρότερη καθυστέρηση σε σχέση με τα “γραμμικά” μόρια του CO₂. Τα τελευταία αναλώνουν περισσότερο χρόνο στο εσωτερικό των νανοδομών. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα η εκλεκτικότητα διέλευσης να είναι υπέρ των μορίων του CH₄ η οποία, όμως, με την πάροδο του χρόνου μειώνεται. Όσον αφορά τα μόρια του N₂, αυτά αναπτύσσουν μικρότερες αλληλεπιδράσεις, είναι βαρύτερα και με μεγαλύτερη ροπή αδράνειας από τα αντίστοιχα του CH₄. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μη μπορούν να εισέλθουν εύκολα στα εσωτερικά των νανοδομών, δίνοντας τη δυνατότητα στα μόρια του CO₂, τα οποία κυριαρχούν στον τομέα των αλληλεπιδράσεων, να γέρνουν την πλάστιγγα της εκλεκτικότητας διέλευσης υπέρ τους. Τα παραπάνω δείχνουν πως στα πρώτα τουλάχιστον βήματα της εξέλιξης του φαινομένου της διέλευσης, πέραν της εξάρτησης από τις διαφορές στην ισχύ των αλληλεπιδράσεων, η μάζα καθώς και η γεωμετρία των μορίων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] S.A. Rackley, "Carbon Capture and Storage", Elsevier, **2010**
- [2] R.E. Hester, R.M. Harrison, "Carbon Capture: Sequestration and Storage", RSC Pub, **2010**
- [3] S.A. Roosa, A.G. Jhaveri, "Carbon Reduction: Policies, strategies and Technologies", The Fairmont Press, **2009**
- [4] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου"
http://www.chemeng.ntua.gr/courses/pngtech/news_files/webdoc_22_2_6_2014.pdf
http://www.chemeng.ntua.gr/courses/pngtech/news_files/webdoc_23_2_6_2014.pdf
- [5] Δημήτρης Γ. Παπανίκας, "Τεχνολογία Φυσικού Αερίου, Media Guru, **2009**
- [6] Qiang Xu, "Nanoporous Materials: Synthesis and Applications", CRC Press, **2013**
- [7] D. W. Bruce , D. O'Hare, R. I., "Porous Materials", Wiley, **2010**
- [8] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, Angew. Chem., "Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ (M [Double Bond] Co, Ni, Zn) Int. Ed. Engl., **1997**
- [9] David Farrusseng, "Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage", Willey, **2011**
- [10] J. C. Bailar, Coordination Polymers, Prep. Inorg. React., **1964**
- [11] A. Mavrandonakis, E. Klontzas, E. Tylianakis, and G.E. Froudakis, "Enhancement of Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks by the Incorporation of the Sulfonate Group and Li Cations. A Multiscale Computational Study", JACS, **2009**
- [12] E. Tylianakis, G. K. Dimitrakakis, S. Melchor, J. A. Dobado, G. E. Froudakis, "Porous nanotube network: a novel 3-D nanostructured material with enhanced hydrogen storage capacity", Chemical Communications, **2011**

- [13] G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, "Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage", *Nano Letters*, **2008**
- [14] E. Tylianakis, E. Klontzas, G. E. Froudakis, "Multi-scale theoretical investigation of hydrogen storage in covalent organic frameworks", *Nanoscale*, **2011**
- [15] H. Wang, D. Cao, "Diffusion and Separation of H₂, CH₄, CO₂, and N₂ in Diamond-Like Frameworks", *JPCC*, **2015**
- [16] X. Peng, X. Cheng, C. Dapeng, "Computer simulations for the adsorption and separation of CO₂/CH₄/H₂/N₂ gases by UMCM-1 and UMCM-2 metal organic frameworks", *Journal of Materials Chemistry*, **2012**
- [17] K. Zhang, A. Nalaparajua, J. Jiang, "CO₂ capture in rht metal-organic frameworks: multiscale modeling from molecular simulation to permeation prediction", *of Materials Chemistry A*, **2015**
- [18] Z. Sumer, S. Keskin, "Ranking of MOF Adsorbents for CO₂ Separations: A Molecular Simulation Study", *I & EC Research*, 2016
- [19] R. S. Berry, "Physical Chemistry", John Wiley & Sons Inc, **1980**
- [20] K. P. Johnston, S. Kim, J. Coumbes, J. M. L. Penninger, "Supercritical Fluid Science and Technology", ACS, **1998**
- [21] D. Y. Kim, C. M. Yang, M. Yamamoto, D. H. Lee, Y. H. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, K. Kaneko, "Supercritical Hydrogen Adsorption of Ultramicropore-Enriched Single-Wall Carbon Nanotube Sheet", *JPCC*, **2007**
- [22] G. P. Lithoxoosa, A. Labropoulosc, L. D. Peristeras, N. Kanellopoulosc, J. Samios, E. G. Economou, "Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2010**

- [23] T. Ohba, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, A. Takase, H. Kanoh, "Cooperative Adsorption of Supercritical CH₄ in Single-Walled Carbon Nanohorns for Compensation of Nanopore Potential", JPCC, **2012**
- [24] P. Dirac, "The Principles of Quantum Mechanics", Oxford Oxford university Press, **1948**
- [25] J. C. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models", Wiley, **2004**
- [26] J. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods", Wiley, **1992**
- [27] M. J. Field, "A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems", Cambridge University Press, **1999**
- [28] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford: Clarendon Press, **1989**
- [29] P. Steinbach, R. Brooks, "New spherical-cutoff methods for long-range forces in macromolecular simulation", JCC, **1994**
- [30] N. Karasawa, W. A. Goddard III, "Acceleration of convergence for lattice sums", JPC, **1993**
- [31] A. L. Schwab, "Quaternions, Finite Rotation and Euler Parameters", **2002**
<http://bicycle.tudelft.nl/schwab/Publications/quaternion.pdf>
- [32] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>
- [33] S. S. Batsanov, "Van der Waals Radii of Elements", Inorganic Chemistry, **2001**
- [34] N L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks", Science, **2003**
- [35] R. S. Pillai, M. L. Pinto, J. Pires, M. Jorge, J. R. B. Gomes, "Understanding Gas Adsorption Selectivity in IRMOF-8 Using Molecular Simulation", Applied Materials & Interfaces, **2014**

- [36] M. G. Frysalı, E. Klontzas, G. E. Froudakis, "Ab Initio Study of the Adsorption of CO₂ on Functionalized Benzenes", *ChemPhysChem*, **2014**
- [37] Μ. Γ. Φρυσάλη, "Θεωρητική μελέτη προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε νανοπορώδη υλικά", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών - Τμήμα Χημείας - Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2015**
- [38] L. Sarkisov, A. Harrison, "Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials", *Molecular Simulation*, **2011**
- [39] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations", *JPC*, **1990**
- [40] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *JACS*, **1992**
- [41] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R van Drunen, "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation", *Computer Physics Communications*, **1995**
- [42] <http://manual.gromacs.org/documentation/5.1.2/index.html>
- [43] G. Garberoglio, "OBGMX: A web-based generator of GROMACS topologies for molecular and periodic systems using the universal force field", *Computational Chemistry*, **2012**
- [44] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, "Design of new materials for methane storage", *Langmuir*, **2004**
- [45] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, "Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal-Organic Frameworks", *Journal of Chemical Chemistry B*, **2006**

- [46] R. S. Pillai, M. L. Pinto, J. Pires, M. Jorge, J. R. B. Gomes, "Understanding Gas Adsorption Selectivity in IRMOF-8 Using Molecular Simulation", *Applied Materials & Interfaces*, **2015**
- [47] J. Pires, M. L. Pinto, V. K. Saini, "Ethane Selective IRMOF-8 and Its Significance in Ethane–Ethylene Separation by Adsorption", *Applied Materials & Interfaces*, **2014**
- [48] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage", *Science*, **2002**
- [49] J. I. Feldblyum, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, "Non-interpenetrated IRMOF-8: synthesis, activation, and gas sorption, *Chemical Communications*, **2012**
- [50] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis", *Journal of Computational Chemistry*, **1990**
- [51] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath", *The Journal of Chemical Physics*, **1984**
- [52] W. G. Hoover, B. L. Holian, "Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution", *Physics Letters A*, **1996**
- [53] M. G. Martin, J. I. Siepmann, "Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes", *JPC B*, **1998**
- [54] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids", *JACS*, **1996**

[55] A. Idrissi, S. Longelin, P. Damay, "Analysis of the transverse and the longitudinal pseudodiffusion of CO₂ in sub- and supercritical states: A molecular-dynamics analysis", *The Journal of Chemical Physics*, **2006**