

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ  
ΘΕΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ  
ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣ**

**Ράπτης Ε. Διονύσιος**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: Φρουδάκης Ε. Γεώργιος**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME IN ADVANCED  
MATERIALS AND PHYSICAL CHEMISTRY**

**LABORATORY OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY**



**Master Thesis**

**MULTISCALE THEORETICAL STUDY OF SULFUR DIOXIDE  
ADSORPTION IN METAL ORGANIC FRAMEWORKS**

**Raptis E. Dionysios**

**Master Thesis Supervisor: Froudakis E. George**

**HERAKLION 2022**

*Στην Οικογένεια μου*

## **Εξεταστική Επιτροπή**

**Γεώργιος Ε. Φρουδάκης (Επιβλέπων)**

*Καθηγητής*

*Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

**Παντελής Ν. Τρικαλίτης**

*Καθηγητής*

*Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

**Γεώργιος Κοπιδάκης**

*Αν.Καθηγητής*

*Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με θέμα «ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣ» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του τομέα Φυσικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης το έτος 2022.

Η παρούσα εργασία είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς αλληλεπιδράσεων με διάφορα άτομα, καθένα από τα οποία έπαιξε ένα σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της. Έτσι, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης που με δέχθηκε στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα «Χημεία» και με βοήθησε στο να αποκτήσω θεωρητικές και εργαστηριακές εμπειρίες. Το έργο αυτό δεν θα ήταν δυνατό χωρίς την υποστήριξη πολλών ανθρώπων. Πολλές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Γεώργιο Φρουδάκη για τις συμβουλές και τις ορθές παρατηρήσεις του σε κάθε μου βήμα και στην ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω πρακτική εκτός Ελλάδας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Εμμανουήλ Τυλιανάκη, ΕΔΙΠ του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη και την αδιάκοπη συμπαράσταση σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Ακόμη θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τους Dr. Ταξιάρχη Στεργιαννάκο, Dr. Γεώργιο Φανουργάκη, τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Λίβα και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές, Μιχάλη Βλάχο και Γεώργιο Σταύρογλου οι οποίοι με στήριξαν σε όλη αυτήν την προσπάθεια και αφιέρωσαν χρόνο για την διπλωματική μου εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στα αγαπημένα μου πρόσωπα, στην οικογένεια μου, που αποδέχθηκαν τις επιλογές μου και μου παρείχαν στήριξη όλο αυτό το διάστημα και τους δίνω τα πάντα, συμπεριλαμβανομένου και της εργασίας αυτής.

Ράπτης Ε. Διονύσιος

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο	Διονύσιος Ράπτης
Ημερομηνία Γέννησης	05/05/1998
Τόπος Γέννησης	Αθήνα, Ελλάδα
Εθνικότητα	Ελληνική
Διεύθυνση	Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71003, Ελλάδα
Τηλέφωνο	0030 6975944571
E-mail	<a href="mailto:deraptischem@gmail.com">deraptischem@gmail.com</a>

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

10/2020 – 06/2022	<b>Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης</b> στην Φυσικοχημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
09/2016 – 10/2020	<b>Πτυχίο Χημείας</b> , Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα (Βαθμός: 7.18/10)
06/2016	Γενικό Λύκειο Αυλωναρίου, Εύβοια, Ελλάδα (Βαθμός:18.5/20)

## Δημοσιεύσεις

26/05/2022

Raptis, D.; Livas, C.; Stavroglou, G.; Giappa, R.M.; Tyljanakis, E.; Stergiannakos, T.; Froudakis, G.E. **Surface Modification Strategy for Enhanced NO<sub>2</sub> Capture in Metal–Organic Frameworks.** *Molecules* **2022**, *27*, 3448. <https://doi.org/10.3390/molecules27113448>.

## Εργασιακή Εμπειρία

02/2022 - 05/2022

**Εράσμους Πρακτική στην Ηλεκτροχημεία, IMDEA energy institute, Μόστολες, Μαδρίτη**

Εαρινό Εξάμηνο 2020-2021

Εργαστήριο Φυσικοχημείας II (ΧΗΜ-444) **Βοηθός Εργαστηρίου**, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Χειμερινό Εξάμηνο 2021-2022

Εργαστήριο Φυσικοχημείας I (ΧΗΜ-311) **Βοηθός Εργαστηρίου**, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

Computational Chemistry programs and packages

ORCA, Turbomole, Gaussian, RASPA, Chemcraft, Avogadro, Molden, gOpenMol, Materials Studio.

Operating Systems

Microsoft Windows (Vista, 7, 8, 10,11) , Linux (Debian)

Other Software

Word, Excel, PowerPoint, OriginPro, SPSS

## ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

• **ΑΓΓΛΙΚΑ** (Level: **B2**)

# CURICULUM VITAE

## PERSONAL INFORMATION

Full name	Dionysios Raptis
Date of Birth	05/05/1998
Place of Birth	Athens, Greece
Nationality	Greek
Address	Department of Chemistry, University of Crete, P. O. BOX 2208, Heraklion, 71003, Greece
Telephone	0030 6975944571
E-mail	<a href="mailto:deraptischem@gmail.com">deraptischem@gmail.com</a>

## EDUCATION

10/2020 – 06/2022	<b>Master of Science (MSc) candidate</b> in Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Greece
09/2016 – 10/2020	<b>Bachelor of Science (BSc) Degree in Chemistry</b> , Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece (Grade: 7.18/10)
06/2016	High school graduate, High School of Avlonari, Evia, Greece (Grade:18.5/20)



## PUBLICATIONS

26/05/2022

Raptis, D.; Livas, C.; Stavroglou, G.; Giappa, R.M.; Tylianakis, E.; Stergiannakos, T.; Froudakis, G.E. **Surface Modification Strategy for Enhanced NO<sub>2</sub> Capture in Metal–Organic Frameworks.** *Molecules* 2022, 27, 3448. <https://doi.org/10.3390/molecules27113448>.

## WORKING EXPERIENCE

02/2022 - 05/2022

**Erasmus Intern in Electrochemistry, IMDEA energy institute**, Mostoles, Madrid

Spring semester 2020-2021

Physical Chemistry II (XHM-444)  
**Laboratory Assistant**, Department of Chemistry, University of Crete

Fall semester 2021-2022

Physical Chemistry I (XHM-311)  
**Laboratory Assistant**, Department of Chemistry, University of Crete

## COMPUTATIONAL SKILLS

Computational Chemistry programs and packages

ORCA, Turbomole, Gaussian, RASPA, Chemcraft, Avogadro, Molden, gOpenMol, Materials Studio.

Operating Systems

Microsoft Windows (Vista, 7, 8, 10,11) , Linux (Debian)

Other Software

Word, Excel, PowerPoint, OriginPro, SPSS

## FOREIGN LANGUAGES

- **English** (Level: **B2**)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση του πληθυσμού στις αστικές περιοχές, η μεταφορά πετρελαίου και εμπορευμάτων, οι εκπομπές από τα καυσαέρια των οχημάτων, οι δραστηριότητες εξόρυξης και τήξης, η παραγωγή ενέργειας και η, συχνά ανεξέλεγκτη, χρήση φυτοφαρμάκων είχαν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση τεράστιων ποσοτήτων επικίνδυνων ανόργανων και οργανικών ρύπων στο περιβάλλον. Σοβαρή μόλυνση του περιβάλλοντος έχει επίσης παρατηρηθεί σε περιπτώσεις ατυχημάτων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, εκρήξεων σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης πυρηνικών αποβλήτων και στον περιβάλλοντα χώρο πολλών στρατιωτικών και πολιτικών εγκαταστάσεων επανεπεξεργασίας καυσίμων σε όλο τον κόσμο. Όταν η συγκέντρωση των ρύπων υπερβαίνει ορισμένα όρια και η παρουσία τους θέτει σε σοβαρό κίνδυνο το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, απαιτούνται ενέργειες αποκατάστασης.

Για την αντιμετώπιση αυτών των κινδύνων, στην παρούσα εργασία προτείνεται η προσρόφηση των τοξικών ουσιών από Μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs), τα οποία φαίνεται να είναι ικανοί αντικαταστάτες των ζεόλιθων καθώς και των ενεργοποιημένων ανθράκων. Το άεριο που εξετάζουμε είναι το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), το οποίο είναι ένα τοξικό αέριο που ευθύνεται σε ένα ποσοστό για την κλιματική αλλαγή που συμβαίνει γύρω μας και με την βοήθεια της θεωρίας της συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) εξετάστηκαν οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις του συγκεκριμένου μορίου με διάφορους τροποποιημένους βενζολικούς δακτυλίους. Έπειτα με την βοήθεια της κλασσικής δυναμικής και με την χρήση του Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) βρίσκουμε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες τα τροποποιημένα MOFs θα προσροφήσουν αρκετή ποσότητα αερίου.

**Λέξεις κλειδιά:** Διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), Μεταλλοργανικά Πλαίσια (MOFs), Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT), Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

## **ABSTRACT**

The Population growth in urban areas, oil and freight transport, vehicle exhaust emissions, mining and smelting activities, energy production and the often-uncontrolled use of pesticides have resulted in the accumulation of huge quantities of hazardous inorganic and organic pollutants in the environment. Serious environmental contamination has also been observed in cases of nuclear reactor accidents, explosions at nuclear waste storage facilities and in the surroundings of many military and civilian fuel reprocessing facilities around the world. Where the concentration of pollutants exceeds certain limits and their presence poses a serious risk to the environment and human health, remedial action is required.

To address these risks, in this thesis it is proposed to adsorb the toxic substances by Metal-Organic Frameworks (MOFs), which appear to be capable substitutes for zeolites as well as activated carbons. The gas under consideration is sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ), which is a toxic gas responsible to a certain extent for the climate change occurring around us, and with the help of density functional theory (DFT) the weak interactions of this molecule with various modified benzene rings were investigated. Then with the help of classical dynamics and using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) we find the conditions under which the modified MOFs will adsorb a sufficient amount of gas.

**Keywords:** Sulfur Dioxide ( $\text{SO}_2$ ), Metal Organic Framework (MOFs), Density functional theory (DFT), Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

<b>Περιεχόμενα</b>	
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ .....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	14
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	15
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	18
1.1 Προσρόφηση Αερίων.....	18
1.2 Διοξείδιο του θείου.....	22
1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες .....	23
1.2.2 Επίδραση στο περιβάλλον και στην υγεία των θηλαστικών.....	25
1.2.3 Όξινη Βροχή .....	27
1.3 Πορώδη Υλικά.....	28
1.3.1 Metal Organic Framework.....	28
1.3.2 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός .....	31
1.3.3 Εφαρμογές.....	34
1.4 Σκοπός της Εργασίας.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	35
2.1 Κβαντομηχανική .....	35
2.1.1 Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας.....	39
2.1.2 Συναρτησιακά .....	43
2.1.3 Διπλά υβριδικό συναρτησιακό DSD-BLYP.....	44
2.1.4 Σύνολα Βάσης .....	46
2.1.5 Basis Set Superposition Error .....	47
2.1.6 Διόρθωση Διασποράς .....	48
2.2 Το μοντέλο της Μοριακής Μηχανικής .....	49

2.2.1 Εφαρμογή Μοριακής Μηχανικής.....	53
2.2.2 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.....	54
2.2.3 Εισαγωγή στο Grand Canonical Monte Carlo .....	56
2.2.4 Μοριακή Μοντελοποίηση.....	57
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>58</b>
3.1 Τροποποίηση Λειτουργικών Ομάδων και DFT αποτελέσματα .....	58
3.2 Grand Canonical Monte Carlo .....	71
3.3 Αποτελέσματα Grand Canonical Monte Carlo.....	75
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>80</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>81</b>

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

**MOFs:** Μεταλλο-οργανικά Πλαίσια

**GCMC:** Grand Canonical Monte Carlo

**DFT:** Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας

**BSSE:** Basis Set Superposition Error

**SO<sub>2</sub>:** Διοξείδιο του θείου

**SO<sub>x</sub>:** Οξειδία του θείου

**NO<sub>2</sub>:** Διοξειδίου του αζώτου

**CO:** Μονοξειδίου του άνθρακα

**CO<sub>2</sub>:** Διοξείδιο του άνθρακα

**H<sub>2</sub>:** Υδρογόνο

**H<sub>2</sub>S:** Υδρόθειο

**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:** Ανθρακικό οξύ

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 1.1:** Μοριακή αναπαράσταση του SO<sub>2</sub>

**Σχήμα 1.2:** Μεταβολές της μειωμένης μοριακής ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της εντροπίας του SO<sub>2</sub> σε σχέση με τη θερμοκρασία

**Σχήμα 1.3:** Σχηματική σχεδίαση κάθε μέρους των MOFs.

**Σχήμα 1.4:** Οι δυναμικές συμπεριφορές των μεταλλο-οργανικών πλαισίων (MOFs) δομή κατά την αλληλεπίδραση με μόρια-ξενιστές. (α) 2 διαστάσεων (β) 1-διάσταση, (γ) 3 διαστάσεων. Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα μέταλλα- οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τους οργανικούς συνδέσμους. (American Chemical Society.)

**Σχήμα 1.5:** MOF πρωτογενούς κυβικού τύπου (pcu).

**Σχήμα 1.6:** Παράδειγμα τροποποίησης του MOF-5.

**Σχήμα 3.7:** Οι ενεργειακά ευνοϊκότερες διαμορφώσεις για κάθε μονομερές, βελτιστοποιημένες με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP και BSSE correction.

**Σχήμα 3.8:** Τα ολικά ελάχιστα των συστημάτων SO<sub>2</sub>...C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-X, βελτιστοποιημένα με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP & BSSE correction.

**Σχήμα 3.9:** Ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

**Σχήμα 3.10:** Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του SO<sub>2</sub> πάνω στο βενζόλιο.

**Σχήμα 3.11:** Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του SO<sub>2</sub> πάνω στο C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CNH<sub>2</sub>NOH.

**Σχήμα 3.12:** Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του SO<sub>2</sub> πάνω στο C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

**Σχήμα 3.13:** Προσαρμογή των παραμέτρων (ε, σ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του SO<sub>2</sub> πάνω στο C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-OSO<sub>3</sub>H.

**Σχήμα 3.14:** Λειτουργικοποίηση του IRMOF-08 με a) -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, b) -CNH<sub>2</sub>NOH, c) -OSO<sub>3</sub>H

**Σχήμα 3.15:** Ογκομετρική ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=3\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).

**Σχήμα 3.16:** Ογκομετρική ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=0.01\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).

**Σχήμα 3.17:** Τα στιγμιότυπα για τις δομές IRMOF-08, IRMOF-08-OSO<sub>3</sub>H, IRMOF-08-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και IRMOF-08-CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NOH που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις GCMC στους 298 K και 0,01 bar.

**Σχήμα 3.18:** Βαρυμετρική (mmol/g) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=3\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).

**Σχήμα 3.19:** Βαρυμετρική (mmol/g) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=0.01\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).

**Σχήμα 3.20:** Τα στιγμιότυπα για τις δομές IRMOF-08, IRMOF-08-OSO<sub>3</sub>H, IRMOF-08-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και IRMOF-08-CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NOH που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις GCMC στους 298 K και 1 bar.



## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 3.1:** Η ενέργεια αλληλεπίδρασης (kcal/mol) για κάθε σύστημα και το ποσοστό αύξησης της ενέργειας σύνδεσης με την εισαγωγή της λειτουργικής ομάδας σε σύγκριση με το βενζόλιο.

**Πίνακας 3.2:** Η διαφορά της γωνία του  $\hat{O}SO$  και οι απόστασεις των O του  $SO_2$  με τα Η 5 λειτουργικών ομάδων, οι οποίες παρουσιάζουν ενίσχυση της σύνδεσης σε σύγκριση με το βενζόλιο  $\geq 100\%$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Προσρόφηση Αερίων

Η προσρόφηση αερίων ρύπων είναι ένα από τα θέματα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα. Οι πηγές που προκαλούν την ατμοσφαιρική ρύπανση χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : α) τις ανθρωπογενείς και β) τις φυσικές. Οι ανθρωπογενείς πηγές οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και συγκεκριμένα στην βιομηχανία, στην μεταφορά και στην παραγωγή ενέργειας. Στην μεταφορά κυριαρχεί η χρήση πετρελαιοκινητήρων και βενζινοκινητήρων, στους οποίους συναντάμε ένα υψηλό ποσοστό αερίων ρύπων κατά την χρήση τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καύσεις είναι υπεύθυνες για το 85% των εκπομπών ενώ μόλις 7% οφείλεται στα μέσα μεταφοράς. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για την αλλαγή στις εκπομπές αερίων είναι όταν ο ιός COVID-19 (Coronavirus Disease 2019) ξέσπασε στα τέλη του 2019. Στις 23 Ιανουαρίου στη Wuhan, και αργότερα σε όλες τις άλλες πόλεις της χώρας, ελήφθησαν μέτρα για τον έλεγχο της εξάπλωσης του ιού μέσω μέτρων καραντίνας. Μια έρευνα η οποία επικεντρώθηκε στην Ανατολική Κίνα και προσπάθησε να αξιολογήσει διεξοδικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επιδημίας του COVID-19, ανέλυσε δορυφορικά δεδομένα παρατήρησης του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>), του διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και του οπτικού βάθους του αερολύματος (AOD) κατά την περίοδο πριν από το ξέσπασμα της επιδημίας και κατά τη διάρκεια της εφαρμογής των προληπτικών μέτρων και του ελέγχου του COVID-19, καθώς και τα συνέκρινε με τα δεδομένα που ελήφθησαν την ίδια περίοδο του 2019. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι ο αποκλεισμός του COVID-19 βελτίωσε την ποιότητα του αέρα βραχυπρόθεσμα, αλλά μόλις η κατανάλωση άνθρακα στα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής και στα διυλιστήρια επανήλθε σε κανονικά επίπεδα λόγω της επανέναρξης των εργασιών τους, τα

επίπεδα ρύπανσης επέστρεψαν στο προηγούμενο επίπεδό τους. Τα επίπεδα του CO και του NO<sub>2</sub> παρουσίασαν τη σημαντικότερη μείωση (20 και 30%), καθώς συνδέονταν κυρίως με τη μείωση της οικονομικής ανάπτυξης και τους περιορισμούς στις μεταφορές που οδήγησαν σε αλλαγή της κατανάλωσης ενέργειας και μείωση των εκπομπών. Η μελέτη αυτή μπορεί να συμπληρώσει την επιστημονική κοινότητα και τους υπεύθυνους χάραξης πολιτικής για την προστασία του περιβάλλοντος, όχι μόνο για την αξιολόγηση του αντίκτυπου της έκρηξης στην ποιότητα του αέρα, αλλά και για την αποτελεσματικότητά της ως ένα απλό εναλλακτικό πρόγραμμα δράσης για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα[1]. Όσο αφορά τις φυσικές πηγές ρύπων, τα ηφαίστεια, η βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων καθώς και οι πυρκαγιές των δασών (κάτω από συνθήκες καύσιμων) είναι οι κύριοι παράγοντες αυτών. Τα ηφαίστεια εκρήγνυνται, εκτοξεύουν στάχτη αλλά μόνο περιστασιακά, όμως λιγότερο δραματική διαδικασία είναι αυτή της εκπνοής των ηφαιστειών. Ορισμένα ηφαίστεια σε όλο τον κόσμο εκπνέουν συνεχώς υδρατμούς καλυμμένους με βαρέα μέταλλα, διοξείδιο του άνθρακα, υδροθείο και διοξείδιο του θείου, μεταξύ πολλών άλλων αερίων. Από αυτά, το διοξείδιο του θείου είναι το πιο εύκολο να εντοπιστεί από το διάστημα. Επίσης για την δεκαετία 2005-2015, διαπιστώθηκε ότι κάθε χρόνο τα ηφαίστεια εκπέμπουν συλλογικά 20 έως 25 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα [2]. Ενώ αυτός ο αριθμός είναι υψηλότερος από την προηγούμενη εκτίμηση που έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1990 με βάση τις μετρήσεις εδάφους. Η νέα έρευνα περιλαμβάνει δεδομένα για περισσότερα ηφαίστεια, συμπεριλαμβανομένων μερικών που οι επιστήμονες δεν έχουν επισκεφτεί ποτέ, και είναι ακόμα χαμηλότερα από τις εκπομπές ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η προσρόφηση σε διάφορες διεπιφάνειες απασχολεί τους επιστήμονες από τις αρχές αυτού του αιώνα. Το φαινόμενο αυτό διέπει ορισμένες εξαιρετικά σημαντικές διεργασίες χρηστικής σημασίας. Η τεχνολογική, περιβαλλοντική και βιολογική σημασία της προσρόφησης δεν μπορεί ποτέ να αμφισβητηθεί. Οι πρακτικές εφαρμογές της στη βιομηχανία και την προστασία του περιβάλλοντος είναι υψίστης σημασίας. Η προσρόφηση των

υποστρωμάτων είναι το πρώτο στάδιο σε πολλές καταλυτικές διεργασίες. Οι μέθοδοι διαχωρισμού μειγμάτων σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα βασίζονται όλο και περισσότερο στην αξιοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των συστατικών στη διεπιφάνεια. Επιπλέον, εδώ εμπλέκονται και ζωτικά προβλήματα όπως ο καθαρισμός του νερού, των λυμάτων, του αέρα και του εδάφους. Από την άλλη πλευρά, πολλοί τομείς στους οποίους η τεχνολογική καινοτομία έχει καλύψει τα φαινόμενα προσρόφησης έχουν επεκταθεί περισσότερο μέσω της τέχνης και της χειροτεχνίας παρά μέσω της επιστήμης. Η βασική κατανόηση των επιστημονικών αρχών έχει μείνει πολύ πίσω εν μέρει επειδή η μελέτη των διεπιφανειών απαιτεί εξαιρετικά προσεκτικά πειράματα, αν πρόκειται να προκύψουν σημαντικά και αναπαραγώγιμα αποτελέσματα. Τα τελευταία χρόνια, ωστόσο, σημαντικές προσπάθειες κατευθύνονται όλο και περισσότερο προς την κάλυψη του χάσματος μεταξύ θεωρίας και πρακτικής. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στη θεωρητική περιγραφή της προσρόφησης, κυρίως με την ανάπτυξη νέων θεωρητικών προσεγγίσεων διατυπωμένων σε μοριακό επίπεδο, μέσω μεθόδων προσομοίωσης σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές και χάρη σε νέες τεχνικές που εξετάζουν επιφανειακά στρώματα ή διεπιφανειακές περιοχές. Επιπλέον, τα τελευταία 15 χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες κατηγορίες στερεών προσροφητικών υλικών, όπως οι ίνες ενεργού άνθρακα και τα μοριακά κόσκινα άνθρακα, τα φουλερένια και τα ετεροφουλερένια, τα μικροπορώδη γυαλιά και τα νανοπορώδη τόσο ανθρακούχα όσο και ανόργανα υλικά. Τα νανοδομημένα στερεά είναι πολύ δημοφιλή στην επιστήμη και την τεχνολογία και έχουν αποκτήσει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω των απορροφητικών, καταλυτικών, μαγνητικών, οπτικών και θερμικών ιδιοτήτων τους. Αν και η ανάπτυξη της προσρόφησης μέχρι τη δεκαετία του 1918 ακολούθησε μάλλον μια ζιγκ ζαγκ πορεία, αυτός ο κλάδος της επιστήμης των επιφανειών θεωρείται σήμερα γενικά ότι έχει γίνει ένας σαφώς καθορισμένος κλάδος της φυσικής επιστήμης που αντιπροσωπεύει μια εγγενώς διεπιστημονική περιοχή μεταξύ χημείας, φυσικής, βιολογίας και μηχανικής. Αναρίθμητες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στο όριο μεταξύ δύο φάσεων, ενώ άλλες εκκινούν σε αυτή τη διεπιφάνεια. Η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας δεδομένης ουσίας στη διεπιφάνεια σε σύγκριση με τις γειτονικές φάσεις

αναφέρεται ως προσρόφηση. Ανάλογα με το είδος των φάσεων που βρίσκονται σε επαφή, μπορούμε να θεωρήσουμε τη διαδικασία αυτή στα ακόλουθα συστήματα: υγρό-αέριο, υγρό-υγρό, στερεό-υγρό και στερεό-αέριο. Η σημαντική ανάπτυξη των διεργασιών προσρόφησης σε μεγάλη, βιομηχανική κλίμακα αφορά κυρίως τις διεπιφάνειες στερεού-αερίου και στερεού-υγρού αλλά σε διάφορες εργαστηριακές τεχνικές διαχωρισμού εφαρμόζονται όλοι οι τύποι διεπιφανειών. Το υλικό που βρίσκεται στην προσροφημένη κατάσταση ορίζεται ως "προσροφούμενο", ενώ αυτό που βρίσκεται στη φάση του χύδην αερίου ή του ατμού πριν από την προσρόφηση ονομάζεται "προσροφητικό". Η διείσδυση των μορίων του προσροφητικού στη στερεά φάση του όγκου ορίζεται ως "απορρόφηση". Η προσρόφηση μπορεί να προκύψει είτε από τις καθολικές αλληλεπιδράσεις van der Waals (φυσική προσρόφηση ή physisorption) ή μπορεί να έχει τον χαρακτήρα μιας χημικής διεργασίας (χημική προσρόφηση ή chemisorption) . Σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση η χημική προσρόφηση εμφανίζεται μόνο ως μονοστρωματική. Η φυσική προσρόφηση μπορεί να συγκριθεί με τη διαδικασία συμπύκνωσης του προσροφητικού. Κατά κανόνα, είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη ή κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία μιας προσροφημένης ουσίας. Η φυσική προσρόφηση είναι πολύ αποτελεσματική, ιδίως σε θερμοκρασία κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία ενός συγκεκριμένου αερίου. Η χημική προσρόφηση συμβαίνει συνήθως σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία και σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση είναι μια ειδική διαδικασία που μπορεί να λάβει χώρα μόνο σε ορισμένες στερεές επιφάνειες για ένα δεδομένο αέριο. Υπό ευνοϊκές συνθήκες, και οι δύο διεργασίες μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα ή εναλλακτικά. Η φυσική προσρόφηση συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας και της εντροπίας του συστήματος προσρόφησης και, συνεπώς, η διαδικασία αυτή είναι εξώθερμη. Τα περισσότερα από τα στερεά προσροφητικά υλικά μεγάλων βιομηχανικών εφαρμογών διαθέτουν πολύπλοκη πορώδη δομή που αποτελείται από πόρους διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων. Εάν οι πόροι έχουν σχήμα σχισμής μπορούμε να μιλάμε για το "πλάτος" τους, αλλά για τους πόρους με κυλινδρικό σχήμα χρησιμοποιείται συχνά ο όρος "διάμετρος". Όσον αφορά την εμπειρία της επιστήμης της προσρόφησης, το συνολικό πορώδες

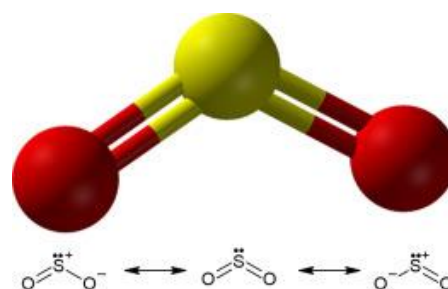
ταξινομείται συνήθως σε τρεις ομάδες. Σύμφωνα με τη σύσταση της IUPAC , οι μικροπόροι ορίζονται ως πόροι με πλάτος που δεν υπερβαίνει τα 2 nm, οι μεσοπόροι είναι πόροι με πλάτος μεταξύ 2 έως 50 nm, αλλά οι μακροπόροι αντιπροσωπεύουν πόρους με πλάτος μεγαλύτερο από 50 nm. Η ανωτέρω ταξινόμηση είναι ευρέως αποδεκτή στη βιβλιογραφία της προσρόφησης. Σήμερα, η έκφραση "νανοπόροι" χρησιμοποιείται για να περιλάβει τόσο τους μικροπόρους όσο και τους μεσοπόρους. Η σημασία των πόρων στις διεργασίες προσρόφησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα μεγέθη τους. Επειδή τα μεγέθη των μικροπόρων είναι συγκρίσιμα με εκείνα των μορίων του προσροφητικού, όλα τα άτομα ή τα μόρια του προσροφητικού μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το προσροφητικό είδος. Αυτή είναι η θεμελιώδης διαφορά μεταξύ της προσρόφησης σε μικροπόρους και σε μεγαλύτερους πόρους όπως οι μεσο- και μακροπόροι. Κατά συνέπεια, η προσρόφηση σε μικροπόρους είναι ουσιαστικά μια διαδικασία πλήρωσης πόρων στην οποία ο όγκος τους είναι ο κύριος παράγοντας ελέγχου. Έτσι, η βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει τους μικροπόρους είναι ο όγκος τους που συνήθως αναφέρεται σε μια μονάδα μάζας του στερεού και τα χαρακτηριστικά των μεγεθών τους.

## 1.2 Διοξείδιο του θείου

Το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) είναι ένα άχρωμο, αντιδραστικό αέριο με οξεία οσμή, προέρχεται από διάφορες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές

εκπομπών διοξειδίου του θείου είναι η καύση ανθράκων και πετρελαίου θέρμανσης με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σε σταθμούς

ηλεκτροπαραγωγής, ακολουθούμενες από βιομηχανικούς λέβητες και την τήξη μετάλλων. Οι φυσικές αιτίες συμβάλλουν σε ποσοστό 35-65% των συνολικών εκπομπών διοξειδίου του θείου ετησίως και περιλαμβάνουν πηγές όπως τα ηφαίστεια[3] . Το διοξείδιο του θείου, καθώς και κάποια προϊόντα του όπως τα θειικά άλατα είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο ποσοστό της αέριας ρύπανσης. Όμως,



**Σχήμα 1.1 :** Μοριακή αναπαράσταση του  $\text{SO}_2$

αξίζει να σημειωθεί και η ορθή χρήση του στην οινολογία [4] και γενικά στην καλλιέργεια διάφορων λαχανικών και φρούτων [5], όπως και σαν συντηρητικό τροφίμων. Ενώ η χρήση του διοξειδίου του θείου στην οينوποίηση χρονολογείται από τους αιγυπτιακούς και ρωμαϊκούς χρόνους, η πλήρης έκταση του ρόλου του στην οينوποιεία δεν είναι συχνά κατανοητός λόγω των πολλαπλών δραστηριοτήτων και αντιδράσεων στις οποίες εμπλέκεται. Το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του θείου που βρίσκεται στο κρασί προστίθεται σκόπιμα στον μούστο, στο χυμό, ή στον οίνο, ενώ σημαντικές ποσότητες παράγονται κανονικά κατά τη ζύμωση. Οι φυσικές και χημικές αντιδράσεις ενδιαφέροντος περιλαμβάνουν τη θανάτωση και την αναστολή της ανάπτυξης ανεπιθύμητων βακτηρίων και ζυμομυκήτων, την αναστολή της δραστηριότητας της φαινολοξειδάσης, την αλληλεπίδραση με τις φαινόλες του οίνου στην ανταγωνιστική οξείδωση, την αντίδραση του σουλφίτη με το υπεροξείδιο, τη δέσμευση της ακεταλδεϋδης, του πυροσταφυλικού, του κετο-γλουταρικού οξέος και των χρωστικών ανθοκυανίνης. Η γνώση του ρυθμού και του βαθμού στον οποίο το διοξείδιο του θείου συμμετέχει σε αυτές τις αντιδράσεις είναι ζωτικής σημασίας για την επιλογή του κατάλληλου χρόνου και επιπέδου προσθήκης, καθώς και για την αξιολόγηση τυχόν εναλλακτικών επιλογών επεξεργασίας που θα το αντικαθιστούσαν στην οينوποίηση.

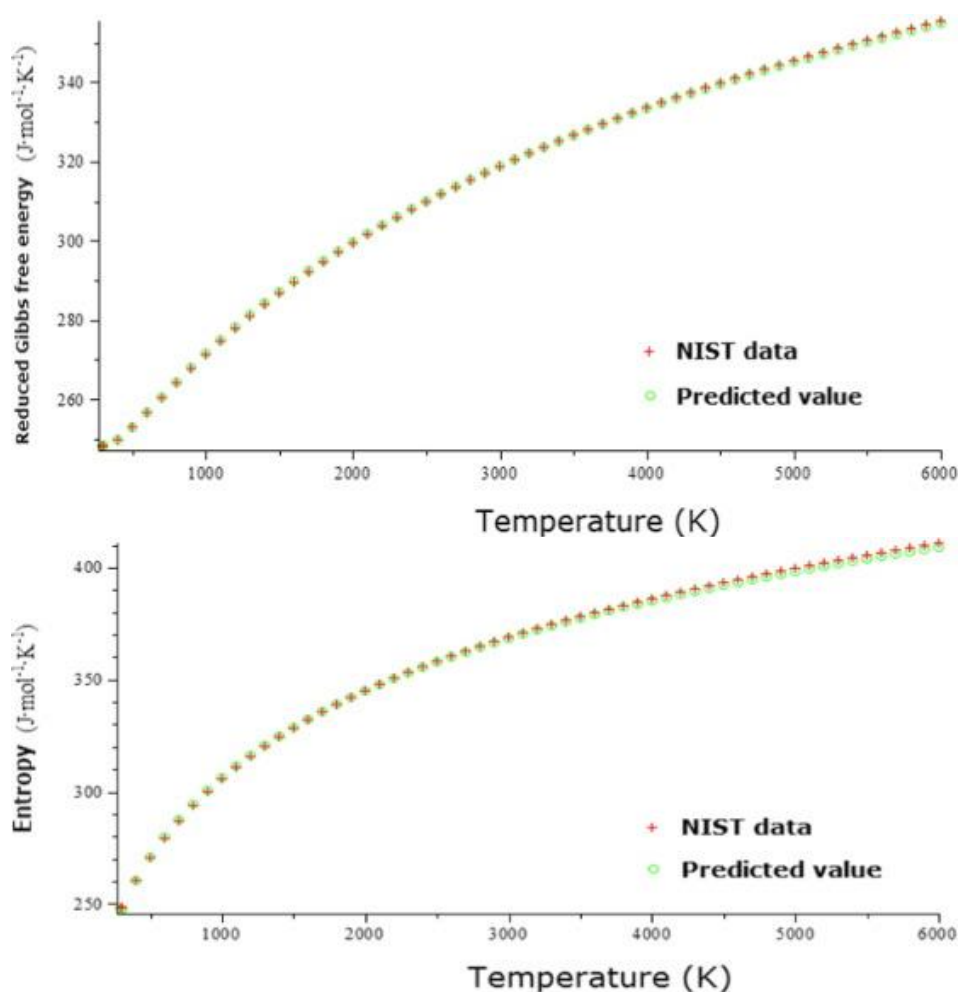
### **1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες**

Αν και το  $\text{SO}_2$  είναι μια πολύ τοξική ουσία, έχει αποκτήσει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανική και γεωργική παραγωγή, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής θείου και θειικού οξέος, και χρησιμεύει ως υποκαπνιστικό, φυτοφάρμακο, συντηρητικό, απολυμαντικό και αναγωγικό μέσο για τη λεύκανση χαρτοπολτού, μαλλιού και μεταξιού. Από την καύση του θείου προκύπτει διοξείδιο του θείου και από την καύση του υδρόθειου σχηματίζεται διοξείδιο του θείου και νερό. Το  $\text{SO}_2$  ως ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς ρύπους είναι επίσης ένας σημαντικός πρόδρομος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από λεπτά σωματίδια [6]. Η μείωση των παγκόσμιων εκπομπών  $\text{SO}_2$  με διάφορες τεχνολογίες έχει λάβει μεγάλη προσοχή [7]. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την απορρόφηση του  $\text{SO}_2$  [8] και τη μείωση του  $\text{SO}_2$  σε στοιχειακό θείο με υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), μονοξείδιο του

άνθρακα (CO) και υδρόθειο (H<sub>2</sub>S)[9,10]. Η αντίδραση του SO<sub>2</sub> με το H<sub>2</sub> δίνει στοιχειακό θείο και νερό (H<sub>2</sub>O), ενώ η αντίδραση του SO<sub>2</sub> με το CO σχηματίζει στοιχειακό θείο και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Η αντίδραση SO<sub>2</sub> με H<sub>2</sub>S παράγει στοιχειακό θείο και H<sub>2</sub>O. Για τον βέλτιστο σχεδιασμό μιας διεργασίας αντίδρασης, είναι χρήσιμο να πραγματοποιηθεί ανάλυση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και πρόβλεψη της σταθεράς χημικής ισορροπίας για την υπό εξέταση χημική αντίδραση[11]. Η σταθερά ισορροπίας της χημικής αντίδρασης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον υπολογισμό της σύνθεσης ισορροπίας και του ρυθμού αντίδρασης. Η κατεύθυνση της αντίδρασης και η σταθερά ισορροπίας μπορούν να προσδιοριστούν από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε μια χημική αντίδραση. Υπάρχει, επιπλέον, ένα ακόμη σημείο που πρέπει να αναφερθεί ότι όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μιας ουσίας μπορούν να αναπτυχθούν από συνδυασμούς της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και των παραγώγων της. Με βάση τα χαρακτηριστικά της μοριακής δομής του SO<sub>2</sub> και τα πειραματικά δεδομένα των μοριακών σταθερών, ο Da-Chuan Liang et.al [11] δημιούργησαν μια διαθέσιμη αναπαράσταση για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs του διοξειδίου του θείου, και εφάρμοσαν τις αναπαραστάσεις που αναπτύξανε για να προβλέψουν τις τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της εντροπίας για το SO<sub>2</sub>, συγκρίνοντας τα προβλεπόμενα αποτελέσματα με τα δεδομένα του NIST στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 298 και 6000 K. Τα μοντέλα ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εντροπίας που αναπτύχθηκαν περιλαμβάνουν μόνο πειραματικές τιμές έξι μοριακών σταθερών του SO<sub>2</sub>, ενώ οι συμβατικές αναλυτικές εκφράσεις ενσωματώνουν πλήθος ρυθμιζόμενων συντελεστών που προκύπτουν από την προσαρμογή πλήθους πειραματικών φασματοσκοπικών ή θερμιδομετρικών δεδομένων. Οι μέσες απόλυτες αποκλίσεις είναι 0,0750 % και 0,228 % μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών της μειωμένης μοριακής ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της μοριακής εντροπίας και των δεδομένων του NIST για το εύρος θερμοκρασιών από 298 έως 6000 K, αντίστοιχα, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 1.2. Οι συγκρίσεις μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών και των δεδομένων του NIST δείχνουν ότι η αναπτυχθείσα αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για το SO<sub>2</sub> είναι



διαθέσιμη στις δραστηριότητες των επιστημονικών ερευνών και των μηχανολογικών εφαρμογών.



**Σχήμα 1.2:** Μεταβολές της μειωμένης μοριακής ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της εντροπίας του SO<sub>2</sub> σε σχέση με τη θερμοκρασία[11].

### 1.2.2 Επίδραση στο περιβάλλον και στην υγεία των θηλαστικών

Το διοξείδιο του θείου και άλλα οξείδια του θείου έχουν μελετηθεί εκτενώς, αλλά πολλά ερωτήματα παραμένουν σχετικά με τις επιπτώσεις του διοξειδίου του θείου στην υγεία[12]. Λίγες επιδημιολογικές μελέτες ήταν σε θέση να διαφοροποιήσουν επαρκώς τις επιδράσεις των επιμέρους ρύπων, επειδή τα οξείδια του θείου τείνουν να εμφανίζονται στα ίδια είδη ατμόσφαιρας με τα αιωρούμενα σωματίδια και την υψηλή υγρασία.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου μπορεί να οδηγήσουν σε προσωρινή αναπνευστική δυσχέρεια για ασθματικά παιδιά και ενήλικες που δραστηριοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους[13]. Η βραχυπρόθεσμη έκθεση ασθματικών ατόμων σε αυξημένα επίπεδα διοξειδίου του θείου, ενώ βρίσκονται σε μέτρια άσκηση, μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη πνευμονική λειτουργία που μπορεί να συνοδεύεται από συμπτώματα όπως συριγμός, σφίξιμο στο στήθος ή δύσπνοια. Άλλες επιδράσεις που έχουν συσχετιστεί με μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου, σε συνδυασμό με υψηλά επίπεδα σωματιδίων, περιλαμβάνουν αναπνευστικές ασθένειες, μεταβολές στην άμυνα των πνευμόνων και επιδείνωση υφιστάμενων καρδιαγγειακών παθήσεων. Στα άτομα που ενδέχεται να επηρεαστούν υπό αυτές τις συνθήκες περιλαμβάνονται άτομα με καρδιαγγειακές παθήσεις ή χρόνιες πνευμονοπάθειες, καθώς και παιδιά και ηλικιωμένοι.

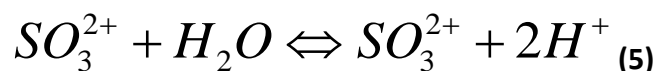
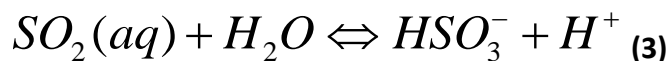
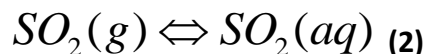
Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των θειούχων ενώσεων περιλαμβάνουν μειωμένη ορατότητα, βλάβες σε υλικά, βλάβες στη βλάστηση και εναπόθεση ως όξινη βροχή. Τα λεπτά σωματίδια στην ατμόσφαιρα μειώνουν την οπτική εμβέλεια με τη σκέδαση και την απορρόφηση του φωτός[12]. Τα αερολύματα θειικού οξέος και άλλων θειικών αλάτων αποτελούν από 5 έως 20% της συνολικής αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στον αστικό αέρα, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση της ορατότητας. Οι ενώσεις του θείου είναι υπεύθυνες για σημαντικές βλάβες στα υλικά. Τα οξείδια του θείου επιταχύνουν γενικά τη διάβρωση των μετάλλων σχηματίζοντας πρώτα θειικό οξύ είτε στην ατμόσφαιρα είτε στην επιφάνεια του μετάλλου. Το διοξείδιο του θείου είναι ο πιο επιζήμιος ρύπος που συμβάλλει στη διάβρωση των μετάλλων[12]. Η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία επηρεάζουν επίσης σημαντικά τον ρυθμό διάβρωσης. Τα θειούχα και τα θειικά οξέα είναι ικανά να καταστρέψουν μια μεγάλη ποικιλία δομικών υλικών, όπως ασβεστόλιθο, μάρμαρο, σχιστόλιθο στέγης και κονίαμα. Τα υφάσματα από νάιλον είναι επίσης ευαίσθητα στους ρύπους της ατμόσφαιρας.

### 1.2.3 Όξινη Βροχή

Η όξινη απόθεση ή όξινη βροχή συμβαίνει όταν οι εκπομπές διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα αντιδρούν με το νερό, το οξυγόνο και τα οξειδωτικά και σχηματίζουν όξινες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές πέφτουν στη γη είτε σε ξηρή μορφή (δηλ. αέρια και σωματίδια) είτε σε υγρή μορφή (δηλ. βροχή, χιόνι, και ομίχλη). Η οξύτητα του νερού αναφέρεται σε όρους pH, όπου pH είναι ο λογάριθμος (βάση 10) της μοριακής συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad (1)$$

Το καθαρό νερό περιέχει συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου περίπου  $10^{-7}$  μοριακό ή pH 7, το οποίο αναφέρεται ως ουδέτερο pH. Ωστόσο, τα σταγονίδια νερού που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα έχουν συνήθως pH περίπου 5.6, επειδή το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας διαλύεται στη βροχή και σχηματίζει ανθρακικό οξύ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Όταν στο νερό διαλύονται επίσης διοξείδιο του θείου ή οξείδια του αζώτου, το pH μειώνεται και οι μέσες ετήσιες τιμές pH κυμαίνονται από 4.0 έως 5.0 στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το διοξείδιο του θείου μπορεί να απορροφηθεί από την αέρια φάση σε μια υδατική σταγόνα δημιουργώντας τις ακόλουθες όξινες συνθήκες



Η όξινη βροχή μπορεί να έχει πολλές επιζήμιες επιπτώσεις, μία από αυτές είναι η οξίνιση των φυσικών πηγών νερού, η οποία μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες για τα ψάρια. Η αναπαραγωγή σε πολλά ψάρια αποτυγχάνει σε pH μικρότερο από 5.5. Παρατηρείται επίσης μείωση του πλαγκτόν και της πανίδας του

βυθού καθώς μειώνεται το pH, γεγονός που μειώνει την προσφορά τροφής για τα ψάρια. Επιπλέον, τα θρεπτικά συστατικά εκπλένονται από το έδαφος, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της παραγωγικότητας των καλλιεργειών και των δασών ή σε αλλαγές στη φυσική βλάστηση, η ίδια η βλάστηση μπορεί να υποστεί άμεση ζημία.

### **1.3 Πορώδη Υλικά**

Τα υλικά που περιέχουν πόρους χαρακτηρίζονται ως πορώδη υλικά και έχουν πολλές εφαρμογές και δυνατότητες. Η μελέτη των πορωδών υλικών γίνεται σε διάφορες κλίμακες μεγέθους, αλλά τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας των νανοπορωδών υλικών (το μέγεθος των πόρων για τα νανοπορώδη υλικά κυμαίνεται από την περιοχή του 1nm έως τα 1000nm) [14] έχει γνωρίσει ραγδαία ανάπτυξη. Αυτό οφείλεται στα χαρακτηριστικά αυτών των υλικών, τα οποία είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια, τα σαφώς καθορισμένα μεγέθη πόρων και οι λειτουργικές θέσεις. Επίσης, τα νανοπορώδη υλικά χωρίζονται σε 3 κατηγορίες υλικών σύμφωνα με την IUPAC, τα μικροπορώδη, τα μεσοπορώδη και τα μακροπορώδη, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τη διάμετρο των πόρων. Τα περισσότερα νανοπορώδη μπορούν να ταξινομηθούν ως υλικά χύδην (ο άνθρακας και οι ζεόλιθοι είναι δύο παραδείγματα χύδην) ή ως μεμβράνες. Υπάρχουν πολλά φυσικά νανοπορώδη υλικά, αλλά μπορούν να κατασκευαστούν και τεχνητά υλικά, τα οποία έχουν διάφορες μεθόδους σύνθεσης, όπως ανοδική οξείδωση λεπτών μεταλλικών φύλλων σε όξινο ηλεκτρολύτη, χάραξη με ακτινοβολία, επεξεργασία sol-gel, υδροθερμική μέθοδος κ.λπ. Φαίνεται ότι η πιο επιτυχημένη μέθοδος για την παραγωγή νανοπορωδών υλικών κατασκευασμένων από σχεδιασμό είναι η αποτύπωση μιας δομής μοτίβου σε ένα λειτουργικό ανόργανο ή ακόμη και οργανικό δίκτυο.

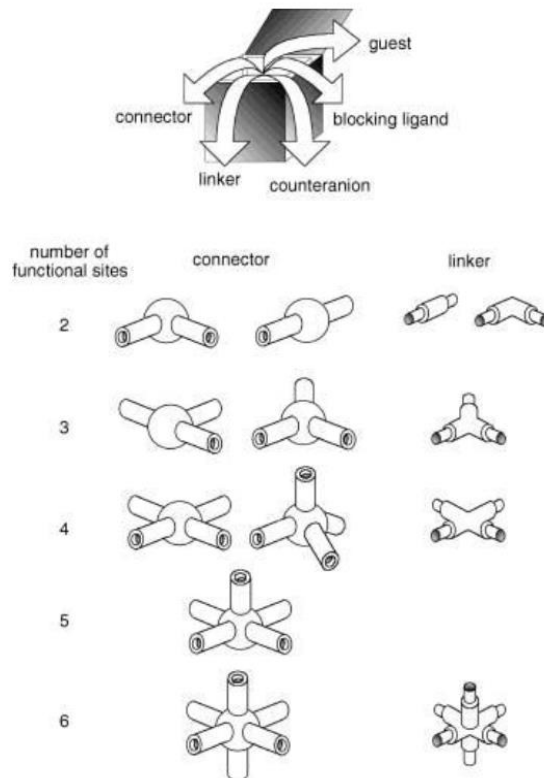
#### **1.3.1 Metal Organic Framework**

Τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) είναι μια νέα κατηγορία μικροπορωδών υλικών που διαθέτουν ευελιξία πλαισίου, μεγάλες επιφάνειες, "προσαρμοσμένες" λειτουργικότητες πλαισίου και ρυθμιζόμενα μεγέθη πόρων. Αυτά τα χαρακτηριστικά δίνουν στα MOF ανώτερες επιδόσεις και ευρύτερο φάσμα εφαρμογών από εκείνα των ζεόλιθων και των μοριακών κόσκινων με βάση τη

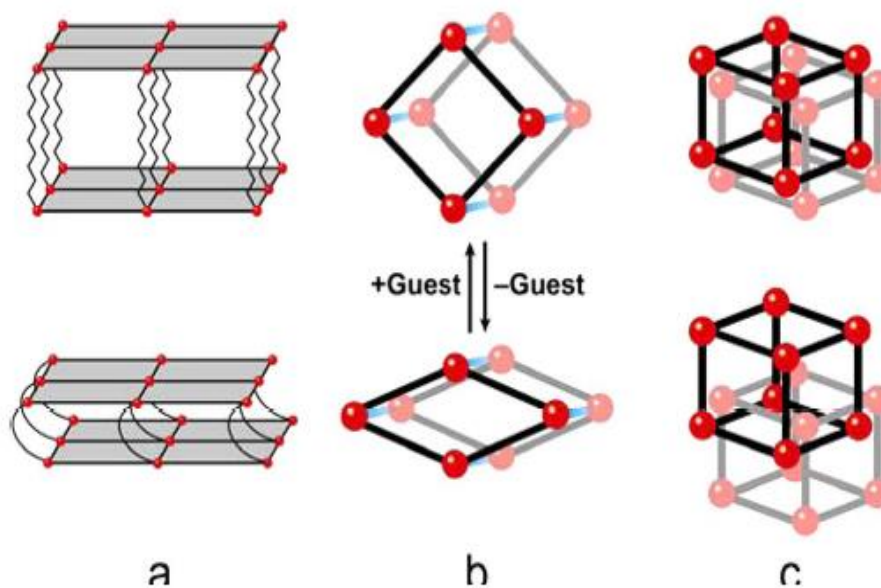
φωσφίνη. Παράλληλα με τον σχεδιασμό νέων δομών και νέας χημείας των MOFs, η παρατήρηση μοναδικών συμπεριφορών αναπνοής κατά την προσρόφηση αερίων ή διαλυτών διεγείρει τις πιθανές εφαρμογές τους ως υλικά υποδοχής στην αποθήκευση αερίων για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το γεγονός αυτό έχει προσελκύσει έντονη ερευνητική ενέργεια για την κατανόηση των αιτιών σε ατομικό επίπεδο, χρησιμοποιώντας *in situ* περίθλαση ακτίνων Χ, θερμοδομετρία, φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Τα μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs), ή αλλιώς πολυμερή συντονισμού μετάλλων-λιγάντων, είναι οργανικά-ανόργανα υβριδικά εκτεταμένα δίκτυα που κατασκευάζονται μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ιόντων μετάλλων/μεταλλικών συστάδων και οργανικών συνδέσμων. Οι στρατηγικές σχηματισμού ευέλικτων πλαισίων χρησιμοποιούν τις αρχές της δικτυωτής σύνθεσης[15]. Η πλειονότητα των μεταλλικών ιόντων/μεταλλικών συστάδων είναι μέταλλα μετάπτωσης με διάφορες γεωμετρίες, λόγω των ευέλικτων αριθμών συντονισμού τους. Αυτές οι γεωμετρίες περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το square planer, το τετράεδρο και το οκτάεδρο. Τα οργανικά ligands περιέχουν αλογονίδια, κυανίδια, ουδέτερο οργανικό μόριο (4,4'-διπυριδίνη) και ανιονικά οργανικά μόρια (βενζολικό ντικαρβοξυλικό οξύ). Κάθε συστατικό σχεδιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.3. Μαζί, τόσο τα οργανικά όσο και τα ανόργανα συστατικά μπορούν να σχηματίσουν *n*-διάστατα ( $n = 1, 2$  και  $3$ ) μοτίβα τα οποία παρουσιάζουν ευελιξία κατά τις αλληλεπιδράσεις με τα φιλοξενούμενα μόρια. Η ομάδα του Kitagawa ταξινομεί τρεις τύπους MOF που παρουσιάζουν ευελιξία[16]. Για τον πρώτο τύπο, άκαμπτα 2D στρώματα συνδέονται ομοιοπολικά με εύκαμπτους πυλώνες. Κατά την απορρόφηση φιλοξενούμενων μορίων, η επιμήκυνση των πυλώνων οδηγεί στη διαστολή των πλαισίων. Αντίστροφα, τα πλαίσια συρρικνώνονται κατά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων (Σχήμα 1.4). Όσον αφορά τον δεύτερο τύπο, η τοπολογία του πλαισίου παραμένει η ίδια κατά την προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων. Η περιστροφή των οργανικών μορίων, που προκαλείται από ισχυρές αλληλεπιδράσεις φιλοξενούμενου-ξενιστή, προκαλεί την αλλαγή του όγκου. Στην περίπτωση του τρίτου τύπου, τα

αλληλοδιεισδυόμενα τρισδιάστατα πλέγματα ολισθαίνουν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα οι πόροι να ανοίγουν ή να κλείνουν κατά την προσρόφηση των φιλοξενούμενων μορίων επισκέπτη.



**Σχήμα 1.3:** Γεωμετρική αναπαράσταση κάθε μέρους των MOFs [17].



**Σχήμα 1.4:** Οι δυναμικές συμπεριφορές των μεταλλο-οργανικών πλαισίων (MOFs) δομή κατά την αλληλεπίδραση με μόρια-ξενοιστές. (a) 2 διαστάσεων (b) 1-διάσταση, (c) 3 διαστάσεων. Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα μέταλλα- οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τους οργανικούς συνδέσμους [18]. (American Chemical Society.)

### 1.3.2 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός

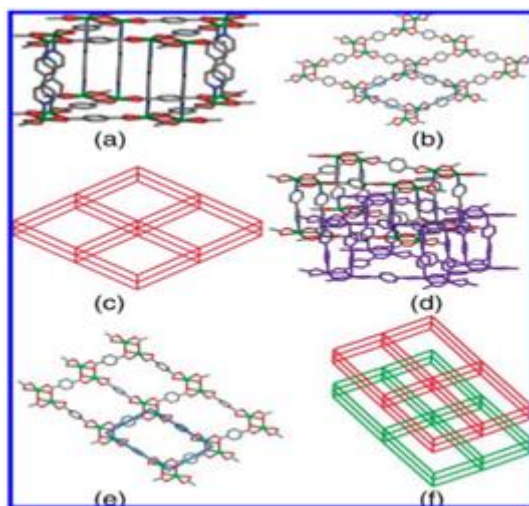
Η εφαρμογή των MOFs στην προσρόφηση αερίων αναφέρθηκε για πρώτη φορά χρησιμοποιώντας ένα τρισδιάστατο πλαίσιο:  $M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  με  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  και  $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-διπυριδίνη}$ [19]. Τα MOF συντέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 7 ημέρες σε μίγμα ακετόνης/EtOH. Λεπτομερείς αναλύσεις κρυσταλλογραφίας ακτίνων X έδειξαν ότι το κέντρο Co σχηματίζει πενταγωνική γεωμετρία διπυραμίδας, γεφυρωμένη από οργανικούς συνδέσμους  $4,4'\text{-bpy}$ . Ο δεσμός σχηματίζει άπειρες μονοδιάστατες αλυσίδες με δομή διαπλεκόμενης γλώσσας και αυλακιού. Οι κοιότητες έχουν μέγεθος παραθύρου  $3 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$  και  $3 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$  κατά μήκος των αξόνων a και b αντίστοιχα, τα οποία ήταν κατάλληλα για την προσρόφηση αερίων. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι το χαρακτηριστικό προσρόφησης εξελίχθηκε από τη συγγένεια των οργανικών συνδέσμων στο εσωτερικό των κοιλοτήτων του πλαισίου. Οι ιδιότητες προσρόφησης μπορούν να ρυθμιστούν περαιτέρω μέσω της αλληλεπίδρασης φιλοξενούμενου-ξενοιστή με τη χρήση ευέλικτων οργανικών συνδέσμων[20]. Η ομάδα του Kitagawa υιοθέτησε

διάφορους ρυθμιστές του πλαισίου, ανιόντα AF<sub>6</sub>- (A = Si, Ge και P), για να χειριστεί επιλεκτικά τη συνδεσιμότητα του πλαισίου και τις διαστάσεις των πόρων κατά την υδρόλυση. Οι ενώσεις που προέκυψαν επέδειξαν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης προς το μεθάνιο. Προτείνεται ότι η αλληλεπίδραση φιλοξενούμενου-ξενιστή και το φαινόμενο αποκλεισμού μεγέθους μεταξύ του μεγέθους των πόρων και των κινητικών διαμέτρων των προσροφητικών ουσιών οδηγούν στην εκλεκτικότητα της προσρόφησης αερίου. Ωστόσο, σημειώνεται ότι δεν παρατηρήθηκε μετασχηματισμός της δομής των MOF, πράγμα που σημαίνει ότι το πλαίσιο παρουσιάζει την ακαμψία κατά την προσρόφηση των μορίων αερίου.

Οι συνθέσεις των μεταλλο-οργανικών πλαισίων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου ή με τη χρήση διαλυτοθερμικής σύνθεσης, σύνθεσης με τη βοήθεια μικροκυμάτων και ηλεκτροχημικής σύνθεσης μεταξύ άλλων[21,22]. Όντας η πιο επικρατούσα προσέγγιση για τη δημιουργία νέων υλικών στερεάς κατάστασης από τους επιστήμονες υλικών και τους χημικούς, η διαλυτοθερμική σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας H<sub>2</sub>O ή οργανικούς διαλύτες ως μέσο. Η πλειονότητα του παρόντος άρθρου επικεντρώνεται στους σχηματισμούς MOFs από υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με εκείνους από οργανικούς διαλύτες, επειδή η πρώτη περίπτωση είναι εύκολη στην κλιμάκωση για μαζική παραγωγή, οικονομικά αποδοτική και περιβαλλοντικά φιλική όσον αφορά τον διαλύτη[23]. Οι διαλυτοθερμικές τεχνικές εφαρμόζονται ευρέως για τη σύνθεση νέων υλικών οξειδίων μετάλλων από ένα μίγμα αντίδρασης μέσα σε ένα κλειστό δοχείο αντίδρασης, υπό την υπερκρίσιμη θερμοκρασία του διαλύτη που μπορεί να είναι είτε υδατικά είτε οργανικά υγρά[24]. Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν τις διεργασίες ως υδροθερμικές συνθέσεις, ενώ ως διαλύτης χρησιμοποιείται το H<sub>2</sub>O[25]. Οι κύριοι σκοποί των διαλυτοθερμικών τεχνικών είναι η διεύρυνση της οδού σύνθεσης για τη σύνθεση νέων υλικών καθώς και ο χειρισμός του σχήματος των κρυστάλλων των υλικών. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους σύνθεσης, όπως οι κεραμικές τεχνικές, οι τεχνικές sol-gel, τα κύρια πλεονεκτήματα των διαλυτοθερμικών τεχνικών είναι: (1) απλή προετοιμασία/σύνθεση σε ένα βήμα- (2) δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας των κρυστάλλων του υλικού- (3) αποτελεσματικές συνθήκες



σύνθεσης, με ηπιότερη θερμοκρασία σύνθεσης και μικρότερη διάρκεια σύνθεσης, ενδεχομένως λόγω μειωμένου ιξώδους και διηλεκτρικών σταθερών. Οι συνθέσεις των MOFs υιοθέτησαν αρχικά την οδό καταβύθισης με προσεκτικό έλεγχο της διάχυσης ή αργή εξάτμιση των οργανικών ligands και των μορίων του διαλύτη. Αργότερα, οι συνθέσεις των MOFs υιοθετούν την οδό διαλυτοθερμικής σύνθεσης, η οποία μπορεί να ξεπεράσει τις ανησυχίες για τη διαλυτότητα και την ακεραιότητα μιας επιθυμητής δευτερογενούς δομικής μονάδας (SBU) που παράγεται *in situ* στο μίγμα της αντίδρασης. Ωστόσο, η δομή των παραγόμενων υλικών είναι ευαίσθητη σε λεπτές μεταβολές της συγκέντρωσης, της πολικότητας του διαλύτη, του pH και της θερμοκρασίας. Η συγκέντρωση των αρχικών υλικών καθόρισε τη δομή των τελικών προϊόντων. Για το σύστημα MOF-5, η αραίωση των αντιδρώντων οδηγεί στο σχηματισμό μη διεισδυτικής δομής (IRMOF-10, -12, -14 και -16), η οποία στη συνέχεια διαθέτει υψηλότερο πορώδες σε σύγκριση με το μεμονωμένο συμπυκνωμένο αντίστοιχο[26]. Παρόμοια τάση εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση της δομής του MOF παρατηρήθηκε στο MOF πρωτογενούς κυβικού τύπου (pcu) του  $[Cd(bipy)(bdc)]\cdot 3DMF\cdot H_2O$ , ενώ  $bipy = 4,4'$ -διπυριδίνη και  $bdc = 1,4$ -βενζενικαρβοξυλικό οξύ[27], όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5:** MOF πρωτογενούς κυβικού τύπου (pcu)[28].

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό, καθώς τα MOF είναι τόσο κρυσταλλικά όσο και εξαιρετικά πορώδη υλικά, τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται η περίθλαση

ακτίνων Χ (XRD) για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας και της καθαρότητας της φάσης, πραγματοποιούνται μετρήσεις προσρόφησης για τον έλεγχο του πορώδους και σε πιο περίπλοκες μελέτες χρησιμοποιείται η σκέδαση νετρονίων για τον προσδιορισμό των θέσεων απορρόφησης[29]. Εφαρμόζονται εμπορικά διαθέσιμες συσκευές που χρησιμοποιούν την απορρόφηση αζώτου στους 77 Κ ή την απορρόφηση αργού στους 87 Κ και υπολογίζονται οι ισοδύναμες επιφάνειες σύμφωνα, π.χ., με την εξίσωση Langmuir. Ωστόσο, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το υποκείμενο μοντέλο των ανεξάρτητων, ισοδύναμων και μη προσβαλλόμενων θέσεων απορρόφησης μπορεί να είναι διαφορετικό σε μοριακό επίπεδο. Πολλές αναφορές έχουν περιγράψει φαινόμενα προσρόφησης σε μεταλλικά-οργανικά υλικά σε τοπικό επίπεδο και όχι σε όγκο, με ορισμένες μάλιστα να κάνουν σαφή διάκριση μεταξύ διαφόρων κρυσταλλογραφικών θέσεων και δυνάμεων προσρόφησης. Για βιομηχανικές εφαρμογές, οι μελέτες προσρόφησης είναι απλώς ένας βολικός και γρήγορος τρόπος σύγκρισης των υψηλότερων ικανοτήτων προσρόφησης των MOF έναντι των τελευταίας τεχνολογίας απορροφητικών υλικών, αν και πρέπει να δίνεται προσοχή όταν οι εφαρμογές μπορεί να βασίζονται σε βαρυμετρική ή ογκομετρική απορρόφηση αργότερα. Ενώ η μεταφορά μάζας μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα στην κατάλυση, είναι σαφώς απαραίτητο να υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τα μεγέθη των κρυστάλλων και την κατανομή μεγέθους των δειγμάτων MOF, οι οποίες συλλέγονται συνήθως με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Καθώς η περιεκτικότητα σε μέταλλα φθάνει σε τιμές μεταξύ 20-40 % κ.β., είναι επίσης επιθυμητό να ελέγχονται οι τοπικές διατάξεις και τα περιβάλλοντα των μεταλλικών συστάδων με τη χρήση πιο περίπλοκης μεθοδολογίας, όπως η εκτεταμένη λεπτή δομή προσρόφησης ακτίνων Χ (EXAFS), η δομή προσρόφησης ακτίνων Χ κοντά στην ακμή (XANES) ή η φασματοσκοπία φωτονίων ακτίνων Χ (XPS). Οι προσροφητές στους πόρους των MOF μπορούν να διερευνηθούν με UV-VIS, IR και φασματοσκοπία Raman[30].

### **1.3.3 Εφαρμογές**

Τα νανοπορώδη υλικά είναι απαραίτητα για βιομηχανικές, επιστημονικές και οικιακές εφαρμογές, μερικές από τις οποίες είναι οι κυψέλες καυσίμου, οι

μπαταρίες ιόντων λιθίου, η κατάλυση, καθώς και η προσρόφηση, η αποθήκευση, ο διαχωρισμός αερίων και η χορήγηση φαρμάκων[31]. Αυτό το πλήθος εφαρμογών καθιστά τα νανοπορώδη υλικά σημαντικά για τη ζωή μας και η πρόκληση είτε της σύνθεσης είτε της τροποποίησης αυτών των υλικών θα απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα για πολλές ακόμη δεκαετίες.

#### **1.4 Σκοπός της Εργασίας**

Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η εύρεση κατάλληλων λειτουργικών ομάδων για την προσρόφηση του διοξειδίου του θείου, ώστε να υπάρξει μια μελλοντική ανάπτυξη υλικών για την συγκεκριμένη χρήση. Για να βρεθούν όμως οι κατάλληλες λειτουργικές ομάδες χρειάστηκε μια πολλαπλής κλίμακας μεθοδολογία η οποία συνδυάζει κβαντομηχανικές μεθόδους με αυτές της κλασικής μηχανικής.

Πρώτο βήμα ήταν η κβαντομηχανική μελέτη της ασθενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ του αερίου και των λειτουργικά τροποποιημένων βενζολικών δακτυλίων. Στην συνέχεια, δημιουργήθηκαν διαγράμματα ανακατανομής της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, προκειμένου να δοθούν πληροφορίες για τη φύση της αλληλεπίδρασης του διοξειδίου του θείου με τα λειτουργικοποιημένα μόρια. Τέλος, η δημιουργία κβαντομηχανικών δυναμικών τα οποία μας βοήθησαν να βρούμε τις παραμέτρους της κλασικής μηχανικής, οι οποίες με την σειρά τους μπορούν να εισαχθούν στο Grand Canonical Monte Carlo και να μας δώσουν τις κατάλληλες απαντήσεις για την προσρόφηση του συγκεκριμένου αερίου.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ**

### **2.1 Κβαντομηχανική**

Η κατανόηση, η περιγραφή και η πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός υλικού ή ενός συστήματος μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους, καθώς υπάρχουν πολλές κλίμακες μεγέθους στις οποίες μπορούμε να τα εξετάσουμε. Ένα σύστημα εξετάζεται είτε σε μακροσκοπική κλίμακα, δηλαδή το αντιλαμβανόμαστε με γυμνό μάτι, είτε σε μικροσκοπική κλίμακα, είτε σε νανο-κλίμακα, στην οποία όμως συνυπολογίζονται και τα κβαντικά φαινόμενα (αβεβαιότητα θέσης και ορμής του σωματιδίου). Σε

αυτήν την κλίμακα αρχίζουμε να χρησιμοποιούμε την εξίσωση Schrodinger, της οποίας η γενική μορφή περιλαμβάνει και τη χρονική συνάρτηση και είναι :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (6)$$

όπου  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t)$ , μια μιγαδική συνάρτηση που περιγράφει πλήρως την κίνηση ενός σωματιδίου στο χώρο, σε χρόνο  $t$  και  $\hat{H}$  ο Χαμιλτονιανός τελεστής της συνολικής ενέργειας σωματιδίου, όπου για αυτόν ισχύει

$$\hat{H} = E + V(r) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (7)$$

Για να περιγράψουμε ένα σωματίδιο σημαίνει ότι ψάχνουμε να βρούμε πρώτα την ενέργεια και τη θέση αυτού. Η εξίσωση Schrodinger είναι μιγαδική, αυτό σημαίνει ότι οι λύσεις που προκύπτουν δεν είναι πραγματικές ως προς την ενέργεια και τη θέση του, έτσι μετατρέπεται σε πραγματική και όταν το σωματίδιο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και υπό την επίδραση σταθερού δυναμικού, τότε μπορεί να περιγραφεί από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrodinger:

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (8)$$

Έτσι προκύπτει μια εξίσωση που στο ένα σκέλος της υπάρχει ένας τελεστής που δρα πάνω σε μια κυματοσυνάρτηση και στο άλλο ένας πραγματικός αριθμός που πολλαπλασιάζεται με την ίδια κυματοσυνάρτηση.

Ο Hartree το 1927 διατύπωσε την ιδέα ότι το κάθε ηλεκτρόνιο  $E$ , ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος  $N$  ηλεκτρονίων και  $M$  πυρήνων, κινείται μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού  $V(r)$  σφαιρικής συμμετρίας. Το  $\hat{H}$  είναι ο συνολικός χειριστής ενέργειας για ένα σύστημα και γράφεται ως το άθροισμα της κινητικής ενέργεια όλων των μερών του συστήματος και της εσωτερικής δυναμικής ενέργειας. Σε ένα άτομο ή μόριο, αποτελούμενο από θετικούς πυρήνες και αρνητικά ηλεκτρόνια, η πιθανή ενέργεια είναι απλά αυτή λόγω των παρόντων αλληλοεπιδράσεων. Έτσι για την κινητική ενέργεια σε ένα σύστημα πυρήνων  $M$  και  $N$  ηλεκτρονίων, προκύπτει :

$$\hat{T}_N = -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (9)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (10)$$

και για την εσωτερική δυναμική ενέργεια:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (11)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (13)$$

έτσι από την εξίσωση  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ,

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (14)$$

Στην προσέγγιση Born - Oppenheimer, υποθέτουμε ότι οι πυρήνες διατηρούνται σταθεροί ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ γρήγορα γύρω τους. (σημείωση:  $M_p / M_e \approx 1840$ .) Σε αυτήν την περίπτωση, η κίνηση των πυρήνων και η ηλεκτρονιακή κίνηση χωρίζεται. Οι δύο τελευταίοι όροι μπορούν να αφαιρεθούν από το σύνολο του χαμιλτονίου τελεστή για να δώσει τον ηλεκτρονιακό χαμιλτόνιο,  $\hat{H}_e$ , όπου  $\hat{V}_{NN} = K, \nabla_A^2 = 0$ . Η κίνηση των πυρήνων ανάγεται σε περιστροφική/ δονητική ανάλυση. Η εργασία πραγματοποιείται με την προσέγγιση B - O, έτσι προκύπτει:

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

Η επίλυση της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrodinger χρησιμοποιώντας αυτό θα δώσει την ηλεκτρονιακή δομή ενός μοριακού συστήματος σε μια σταθερή γεωμετρία πυρήνων. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας οδηγεί στις εξισώσεις Hartree-Fock,

$$f_i(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1), i = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

όπου  $\varepsilon_i$  είναι η ενέργεια του τροχιακού spin  $i$  και  $\hat{f}_i$  ο τελεστής Fock.

Έτσι, στη θεωρία HF έχουμε την αναγωγή ενός πολυηλεκτρονιακού προβλήματος σε μια σειρά από μονοηλεκτρονιακά προβλήματα, όπου ο τελεστής Fock είναι άθροισμα δυο μονοηλεκτρονιακών τελεστών. Οι εξισώσεις που δίνουν τους δύο αυτούς τελεστές δεν είναι γραμμικές και επιλύονται μόνο επαναληπτικά. Η μέθοδος αυτή καλείται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field). Συγκεκριμένα, επιλέγεται ένα αρχικό σύνολο τροχιακών spin, με βάση το οποίο υπολογίζονται οι δύο εξισώσεις, δηλαδή υπολογίζεται το δυναμικό Hartree-Fock αφού πρώτα καταστρωθεί ο τελεστής Fock. Έπειτα γίνεται επίλυση των εξισώσεων Hartree-Fock και δημιουργείται ένα καινούριο σύνολο τροχιακών spin. Στην συνέχεια ξεκινάει μια διαδικασία επανάληψης σε περιοδικούς κύκλους μέχρι το υπολογιζόμενο πεδίο Hartree-Fock να μην αλλάζει ή το σύνολο τροχιακών spin να ταυτιστεί με τις ιδιοσυναρτήσεις του.

Οι αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων Hartree-Fock επιτυγχάνονται μόνο για τα άτομα, ενώ στα μόρια η επίλυση τους είναι αδύνατη. Έτσι, σε πρακτικές εφαρμογές της μεθόδου, τα μοριακά τροχιακά, MO, προσεγγίζονται ως γραμμικοί συνδυασμοί ενός καθορισμένου συνόλου ορθοκανονικών συναρτήσεων,  $\{\chi_\mu(r), \mu=1,2,\dots,N\}$ , που είναι γνωστό ως σύνολο βάσης (basis set),

$$MO_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (17)$$

Έτσι, η αναγωγή του προβλήματος προχωρά στην εύρεση των συντελεστών του αναπτύγματος για κάθε μοριακό τροχιακό.

### 2.1.1 Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας

Η Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT) παρουσιάστηκε σε 2 επιστημονικά άρθρα των Hohenberg-Kohn (1964) και των Kohn-Sham (1965), και είναι προς το παρόν μια από τις πιο επιτυχημένες προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης, καθώς η εφαρμογή της κυμαίνεται από άτομα έως μόρια και στερεά. Επίσης προβλέπει μια μεγάλη ποικιλία μοριακών ιδιοτήτων: μοριακές δομές, συχνότητες δόνησης, ενέργειες ιονισμού, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες κ.λπ. Η μέθοδος αυτή εντάσσεται στις ab initio κβαντικές μεθόδους και στις πράσινες λειτουργικές τεχνικές. Στο κέντρο της θεωρίας αυτής βρίσκεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, έτσι επιτρέπει να δουλέψει κανείς απευθείας με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα παρά με την κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων.

Βασικά, στις κβαντικές προσομοιώσεις των ιδιοτήτων της ηλεκτρονικής βασικής κατάστασης, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να επιλυθεί ώστε να ικανοποιεί την εξίσωση Schrodinger για πολλαπλά ηλεκτρόνια που αλληλεπιδρούν με πολλαπλούς σταθερούς πυρήνες δίνεται στις εξισώσεις (18),(19), (20)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (18)$$

$$[\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = E\Psi \quad (19)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j)\right]\Psi = E\Psi \quad (20)$$

όπου  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου και η Χαμιλτονιανή ( $\hat{H}$ ) αναλύεται στους όρους  $\hat{T}$  όπου είναι η κινητική ενέργεια κάθε ηλεκτρονίου,  $\hat{V}$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών πυρήνων και κάθε ηλεκτρονίου και  $\hat{U}$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ διαφορετικών ηλεκτρονίων ( $i$  και  $j$ ) για  $N$  ηλεκτρόνια.

Όμως, η πλήρης κυματοσυνάρτηση είναι πολύπλοκη ακόμη και για ένα απλό μόριο, λόγω του ότι κάθε άτομο έχει πολλά ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, η πλήρης ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση για το  $\text{CO}_2$  είναι μια 66 διαστάσεων. Επιπλέον, ο όρος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου της χαμιλτονιανής ( $\sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j)$ ) είναι κρίσιμος και απαιτεί την εξέταση των συσχετίσεων κάθε μεμονωμένου ηλεκτρονίου με όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Επομένως, η κυματοσυνάρτηση του συστήματος είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση που καθιστά μια ακριβή ή αναλυτική λύση ανέφικτη. Ωστόσο, η εξίσωση (20) δείχνει πως η πυκνότητα των ηλεκτρονίων ( $n(r)$ ) προσδιορίζεται από τις μεμονωμένες κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων  $\psi_i$ .

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (21)$$

Οι μέθοδοι DFT εφαρμόζουν δύο θεωρήματα Hohenberg-Kohn για να μειώσουν την πολυπλοκότητα του προβλήματος. Η πρώτη δηλώνει ότι η ενέργεια της βασικής κατάστασης (και άλλες ιδιότητες) καθορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης. Κατά συνέπεια, η λύση της εξίσωσης Schrodinger απαιτεί μια συνάρτηση τριών χωρικών συντεταγμένων, την ηλεκτρονική πυκνότητα, αντί της αρχικής κυματοσυνάρτησης, η οποία έχει  $3N$  μεταβλητές για  $N$  ηλεκτρόνια. Η δεύτερη δηλώνει ότι η σωστή πυκνότητα ηλεκτρονίων ελαχιστοποιεί το συνολικό ενεργειακό συναρτησιακό και στη συνέχεια αντιστοιχεί στη λύση της εξίσωσης του Schrodinger. Αυτό το τελευταίο θεώρημα δίνει μια κατεύθυνση προς την εύρεση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του συστήματος. Οι Kohn και Sham εφάρμοσαν αυτά τα θεωρήματα για να δείξουν ότι η σωστή πυκνότητα ηλεκτρονίων μπορεί να προσδιοριστεί με την επίλυση ενός



συνόλου εξισώσεων ενός ηλεκτρονίου της μορφής που απεικονίζεται στην εξίσωση (22). Οι λύσεις αυτών των εξισώσεων είναι απλές κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου που εξαρτώνται από τρεις χωρικές συντεταγμένες

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (22)$$

Στην εξίσωση (22) περιέχονται 3 δυναμικά :  $V, V_H, V_{XC}$ . Το πρώτο  $V$ , περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και της συλλογής ατομικών πυρήνων, παρόμοια με την  $\hat{V}$ . Αυτό το δυναμικό έχει μια απλή αναλυτική μορφή. Το δεύτερο,  $V_H$ , περιγράφει την άπωση του μονήρους ηλεκτρονίου και της συνολικής πυκνότητας ηλεκτρονίων. Ονομάζεται δυναμικό Hartree και ορίζεται από την εξίσωση (23), όπου η πυκνότητα των ηλεκτρονίων δίνεται από το  $n$

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (23)$$

Είναι σημαντικό ότι αυτό το δυναμικό περιλαμβάνει μια συνεισφορά αυτοαντίδρασης, καθώς το ηλεκτρόνιο που περιγράφεται από την εξίσωση Kohn-Sham συνεισφέρει επίσης στη συνολική πυκνότητα ηλεκτρονίων. Έτσι το  $V_H$  περιλαμβάνει μια μη φυσική αλληλεπίδραση Coulomb που αφορά ένα ηλεκτρόνιο και τον εαυτό του, η οποία διορθώνεται από το  $V_{XC}$ . Αυτό το τελικό δυναμικό,  $V_{XC}$ , χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης ηλεκτρονίων στις εξισώσεις Kohn-Sham για ένα ηλεκτρόνιο. Το δυναμικό ορίζεται τυπικά ως μια “συναρτησιακή παράγωγος” της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης ( $E_{XC}$ ), η οποία δεν είναι γνωστή, εκτός από ένα άεριο ελεύθερων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, υπάρχουν προσεγγίσεις που επιτρέπουν τον υπολογισμό ορισμένων φυσικών μεγεθών με ακρίβεια. Για την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham, ο ορισμός του δυναμικού Hartree  $V_H$  απαιτεί την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ( $n$ ), η οποία εξαρτάται από τις

κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου  $\psi_i$ , η οποία με τη σειρά της απαιτεί την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham. Ως εκ τούτου, εφαρμόζεται μια επαναληπτική προσέγγιση για την εξεύρεση λύσης. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου, ένα παράδειγμα απλουστευμένου αλγορίθμου για την προσέγγιση αυτή περιγράφεται παρακάτω:

1. Ορίζεται μια αρχική δοκιμαστική πυκνότητα ηλεκτρονίων,  $n(r)$ .
2. Υπολογίζονται τα αντίστοιχα δυναμικά  $V, V_H, V_{XC}$  για την πυκνότητα ηλεκτρονίων.
3. Επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham για να βρεθούν οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου  $\psi_i$ .
4. Υπολογισμός της πυκνότητας ηλεκτρονίων,  $n_{KS}$ , από τις κατασκευασμένες εξισώσεις Kohn-Sham χρησιμοποιώντας κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου, από το βήμα 3.
5. Συγκρίνονται η υπολογιζόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων,  $n_{KS}(r)$ , με την πυκνότητα ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται στην επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham,  $n(r)$ . Εάν οι δύο πυκνότητες είναι ίδιες, τότε πρόκειται για την πυκνότητα ηλεκτρονίων της βασικής κατάστασης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας. Εάν οι δύο πυκνότητες είναι διαφορετικές, τότε χρησιμοποιείται μια νέα δοκιμαστική πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n(r)$  και η διαδικασία αρχίζει πάλι από το βήμα 2.

Απαιτούνται αξιόπιστες προσεγγίσεις για το συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής ( $E_{XC}$ ) για την επίλυση των Kohn-Sham εξισώσεων. Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση της συσχέτισης-ανταλλαγής, όπως η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA), η προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (GGA), η μετά-GGA και οι υβριδικές συναρτήσεις. Κάθε συναρτησιακό έχει συγκεκριμένα

πλεονεκτήματα και αδυναμίες που πρέπει να εξεταστούν και να αποδειχθούν. Τελικά, η δύναμη της DFT έγκειται στην απλοποίηση ενός προβλήματος  $3N$  διαστάσεων, όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, σε ένα πρόβλημα 3 διαστάσεων.

Κατά συνέπεια, η DFT είναι μια δημοφιλής επιλογή για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής, τόσο των μορίων, όσο και των κρυστάλλων, λόγω της ακρίβειας που επιτυγχάνεται με σχετικά χαμηλό υπολογιστικό κόστος. Επιπλέον, είναι άμεσα διαθέσιμο και εφαρμόζεται ευρέως σε διάφορα ανοικτού κώδικα, ακαδημαϊκά και εμπορικά πακέτα λογισμικού.

### **2.1.2 Συναρτησιακά**

Το συναρτησιακό πυκνότητας, που ονομάζεται επίσης συναρτησιακό ανταλλαγής και συσχέτισης (XC), αποτελείται από ένα LDA, ένα τμήμα GGA, ένα τμήμα ανταλλαγής Hartree-Fock (υβρίδια) και ένα τμήμα meta-GGA (meta-GGA ή meta-hybrid). Ενδεχομένως, εξαρτάται επίσης από εικονικά τροχιακά Kohn-Sham μέσω της συμπερίληψης ενός εξαρτώμενου από το τροχιακό συσχετισμού (διπλά υβρίδια). LDA σημαίνει προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation), η οποία συνεπάγεται ότι η συνάρτηση XC σε κάθε σημείο του χώρου εξαρτάται μόνο από την πυκνότητα (σπιν) στο ίδιο σημείο. Η GGA σημαίνει Generalized Gradient Approximation (Γενικευμένη Προσέγγιση Βαθμίδας) και είναι μια προσθήκη στο μέρος της LDA, συμπεριλαμβάνοντας όρους που εξαρτώνται από τις παραγώγους της πυκνότητας. Μια υβριδική GGA (για παράδειγμα B3LYP) αντιπροσωπεύει κάποιο συνδυασμό μιας τυπικής GGA με ένα μέρος της ανταλλαγής Hartree-Fock. Μια meta-GGA (για παράδειγμα TPSS) έχει ένα μέρος GGA, αλλά εξαρτάται επίσης από την πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Ένα μετα-υβρίδιο (για παράδειγμα TPSSH) έχει μέρος GGA, ένα μέρος της ανταλλαγής Hartree-Fock και ένα μέρος που εξαρτάται από την πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Για τους όρους αυτούς το ADF υποστηρίζει μεγάλο αριθμό τύπων που υποστηρίζονται στη βιβλιογραφία. Μόνο για τις ενέργειες post-SCF, το ADF υποστηρίζει επίσης διάφορα άλλα meta-GGA συναρτησιακά και περισσότερα υβριδικά συναρτησιακά. Μια διπλή-υβριδική έχει ένα υβριδικό ή ένα μετα-υβριδικό

μέρος, αλλά περιέχει επίσης μια συνεισφορά από τη θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης Møller-Plesset (MP2). Εδώ, μόνο το υβριδικό (μετα-υβριδικό) μέρος εκτιμάται αυτοσυνεπώς, ενώ το μέρος MP2 εκτιμάται μετά την SCF και προστίθεται στην ενέργεια του υβριδικού (μετα-υβριδικού).

### 2.1.3 Διπλά υβριδικό συναρτησιακό DSD-BLYP

Οι υβριδικές μέθοδοι συναρτήσεων πυκνότητας (H-GGA) συνδυάζουν τη συσχέτιση ανταλλαγής μιας συμβατικής μεθόδου GGA με ένα ποσοστό ανταλλαγής Hartree-Fock (ή ακριβούς). Χρησιμοποιείται ένας ορισμένος βαθμός εμπειρισμού για τη βελτιστοποίηση του συντελεστή βαρύτητας για κάθε συστατικό και τα συναρτησιακά που αναμειγνύονται. Στην πραγματικότητα, το ακριβές ποσοστό ανταλλαγής Hartree-Fock δεν μπορεί να αποδοθεί από τις πρώτες αρχές και επομένως προσαρμόζεται ημιεμπειρικά. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι η προσαρμογή αυτών των συντελεστών σε πειραματικές ενέργειες ατομοποίησης, δυναμικά ιονισμού, συγγένειες πρωτονίων, ολικές ατομικές ενέργειες και άλλα δεδομένα, για ένα αντιπροσωπευτικό σύνολο μικρών μορίων.[32] Τα υβριδικά συναρτησιακά έχουν επιτρέψει σημαντική βελτίωση σε σχέση με τα GGA για πολλές μοριακές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, έχουν γίνει μια πολύ δημοφιλής επιλογή στην κβαντική χημεία και χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως. Ωστόσο, στη φυσική στερεάς κατάστασης αυτός ο τύπος συναρτησιακού ήταν πολύ λιγότερο επιτυχημένος λόγω των δυσκολιών στον υπολογισμό του ακριβούς ανταλλακτικού μέρους εντός ενός συνόλου βάσης επίπεδου κύματος. Παραδείγματα υβριδικών συναρτήσεων πυκνότητας περιλαμβάνουν B3LYP[33] B3P86[33,34] etc. Οι μέθοδοι Hybrid-meta GGA (HM-GGA) αντιπροσωπεύουν μια νέα κατηγορία συναρτήσεων πυκνότητας, που βασίζονται σε παρόμοια ιδέα με τις συναρτήσεις M-GGA και βρίσκονται υπό ενεργή ανάπτυξη. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι ξεκινούν από M-GGAs αντί για τυπικές GGAs. Ως εκ τούτου, οι μέθοδοι αυτές εξαρτώνται από την ανταλλαγή Hartree-Fock, την ηλεκτρονική πυκνότητα και την κλίση της, καθώς και την πυκνότητα κινητικής ενέργειας, αποτελούν βελτίωση σε σχέση με τους προηγούμενους φορμαλισμούς, ιδίως όσον αφορά τον προσδιορισμό των υψών φραγμών και των ενεργειών ατομοποίησης.

Μια άλλη κατηγορία είναι τα διπλά υβριδισμένα συναρτησιακά. Ένα διπλό υβριδικό λειτουργικό περιλαμβάνει ένα ορισμένο ποσό ανταλλαγής HF και συσχέτιση PT2 (άρα διπλό υβρίδιο). Αυτή η ιδέα προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Donald Truhlar το 2004 και πιο γνωστή, από τον Stefan Grimme το 2006. Κατά κάποιο τρόπο είναι το πέμπτο βήμα στη σκάλα του Jacob για το DFT, όπου τα μη κατειλημμένα τροχιακά KS περιλαμβάνονται στον υπολογισμό. Η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης μπορεί στη συνέχεια να εκφραστεί ως [35]:

$$E_{xc} = (1 - c_x)E_{x,B88} + c_x E_{x,HF} + c_c E_{c,LYP} + c_o E_{c,MP2} + c_s E_{c,MP2}^s + E_D \quad (24)$$

Συνήθως το ποσό της ακριβούς ανταλλαγής είναι πολύ μεγαλύτερο σε αυτές τις μεθόδους σε σύγκριση με τα απλά υβρίδια, αφού η διαταραχή συσχέτισης μπορεί να διορθώσει ελλείψεις HF ενώ βελτιώνει το σφάλμα αυτοαλληλεπίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να βελτιωθούν τα κινητικά εμπόδια και τα διάχυτα τροχιακά. Ταυτόχρονα, οι δυνάμεις διασποράς (Van der Waals) μπορούν να υπολογιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια λόγω του όρου διαταραχής (το HF και το DFT παραδοσιακά αποτυγχάνουν με αυτό), αν και εξακολουθεί να προβλέπει ασθενέστερες δυνάμεις διασποράς. Η σύγκλιση του διπλού υβριδικού μπορεί να είναι πιο δύσκολη από ό,τι με απλούστερα λειτουργικά. Ο χρόνος εκτέλεσης είναι περίπου διπλάσιος από μια εργασία B3LYP, αλλά μπορεί να βελτιωθεί εάν παρέχεται μια καλή αρχική εικασία. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι λόγω της διαταραχής τα διπλά υβρίδια χρειάζονται μεγαλύτερα σετ βάσης. Με το RI-MP2 ο χρονισμός προσέγγισης μπορεί να βελτιωθεί χωρίς μεγάλη απώλεια στην ακρίβεια.

#### 2.1.4 Σύνολα Βάσης

Ένα σύνολο βάσεων είναι ένα σύνολο συναρτήσεων που συνδυάζονται γραμμικά για τη μοντελοποίηση μοριακών τροχιακών. Οι συναρτήσεις βάσης μπορούν να θεωρηθούν ότι αντιπροσωπεύουν τα ατομικά τροχιακά των ατόμων και εισάγονται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς επειδή οι εξισώσεις που ορίζουν τα μοριακά τροχιακά είναι πολύ δύσκολο να επιλυθούν. Πολλά τυποποιημένα σύνολα βάσης έχουν βελτιστοποιηθεί και δοκιμαστεί προσεκτικά με την πάροδο των ετών. Κατ' αρχήν, ένας χρήστης θα χρησιμοποιούσε το μεγαλύτερο διαθέσιμο σύνολο βάσεων προκειμένου να μοντελοποιήσει μοριακά τροχιακά με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Στην πράξη, το υπολογιστικό κόστος αυξάνεται ραγδαία με το μέγεθος του συνόλου βάσεων, οπότε πρέπει να αναζητηθεί ένας συμβιβασμός μεταξύ ακρίβειας και κόστους. Αν αυτό επιδιώκεται συστηματικά, οδηγεί σε ένα "θεωρητικό χημικό μοντέλο", δηλαδή σε μια καλά καθορισμένη ενεργειακή διαδικασία (π.χ. Hartree-Fock) σε συνδυασμό με ένα καλά καθορισμένο σύνολο βάσεων. Έχουν κατασκευαστεί σύνολα βάσεων από συναρτήσεις Slater, Gaussian, επίπεδου κύματος και δέλτα. Οι συναρτήσεις Slater χρησιμοποιήθηκαν αρχικά επειδή θεωρούνται "φυσικές" και έχουν τη σωστή συμπεριφορά στην αρχή και στις ασυμπτωτικές περιοχές. Ωστόσο, τα ολοκληρώματα απώθησης δύο ηλεκτρονίων (ERIs) που συναντώνται κατά τη χρήση συναρτήσεων βάσης Slater είναι ακριβά και δύσκολα αξιολογήσιμα. Οι συναρτήσεις δέλτα χρησιμοποιούνται σε διάφορα προγράμματα κβαντικής χημείας. Ωστόσο, ενώ οι κώδικες που ενσωματώνουν συναρτήσεις δέλτα είναι απλοί, απαιτούνται χιλιάδες συναρτήσεις για την επίτευξη ακριβών αποτελεσμάτων, ακόμη και για μικρά μόρια. Τα επίπεδα κύματα χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι εξαιρετικά αποδοτικά για υπολογισμούς σε περιοδικά συστήματα, αλλά δεν είναι τόσο βολικά ή φυσικά για μοριακούς υπολογισμούς.

Τα πιο σημαντικά σύνολα βάσης είναι συμβολικά σύνολα ατομοκεντρικών συναρτήσεων Gauss. Ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται εξαρτάται από τον αριθμό των ατομικών τροχιακών πυρήνα και σθένους και από το αν το άτομο είναι ελαφρύ (H ή He) ή βαρύ (όλα τα άλλα). Έχει αποδειχθεί ότι τα

συμπυγμένα σύνολα βάσης είναι υπολογιστικά αποδοτικά και ότι έχουν την ικανότητα να αποδίδουν χημική ακρίβεια. Η επιλογή ενός συνόλου βάσης για κβαντοχημικούς υπολογισμούς είναι πολύ σημαντική. Μερικές φορές είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μικρά σύνολα βάσης για να επιτευχθεί καλή χημική ακρίβεια, αλλά οι υπολογισμοί μπορούν συχνά να βελτιωθούν σημαντικά με την προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης και πόλωσης.

### 2.1.5 Basis Set Superposition Error

Υπάρχει μια σημαντική έλλειψη των υπολογισμών Hartree-Fock (HF) ή DFT μικρών BS. Αυτό το σφάλμα μπορεί να χωριστεί περαιτέρω στο σφάλμα υπέρθεσης συνόλου βάσεων (BSSE) και στο σφάλμα μη πληρότητας συνόλου βάσεων (BSIE). Σχεδόν όλες οι κβαντοχημικές προσομοιώσεις βασίζονται σε συστηματικές αντισταθμίσεις σφαλμάτων μεταξύ του υπολογισμού της αρχικής (αντιδρών) και της τελικής κατάστασης (προϊόν). Το BSSE προκαλείται από το γεγονός ότι με ένα μικρό BS, τα μονομερή και το σύμπλοκο σε μια αντίδραση δεν αντιμετωπίζονται ισότιμα, γεγονός που καταστρέφει την αντιστάθμιση σφάλματος. Συνήθως, αυτό συζητείται στο πλαίσιο μη ομοιοπολικά συνδεδεμένων συμπλόκων, αλλά το ίδιο φαινόμενο εμφανίζεται επίσης για χημικές αντιδράσεις που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, καθώς και σε ενδομοριακούς μετασχηματισμούς. Σε ένα διμερές σύμπλοκο AB, το BS είναι μεγαλύτερο από τα μεμονωμένα των μονομερών A και B, επειδή τα μη κατελημμένα τροχιακά από το A μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το B και αντίστροφα. Αυτός ο μεταβλητός "δανεισμός" των συναρτήσεων βάσης οδηγεί σε τεχνητή μείωση της ενέργειας του συμπλόκου. Η πιο συνηθισμένη προσέγγιση για την παράκαμψη ενός διαμοριακού BSSE είναι το σύστημα διόρθωσης αντίβαρου (CP) που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi[36]. Η διόρθωση αντίβαρου  $\Delta E^{CP}$  για ένα διμερές σύμπλοκο AB ορίζεται ως εξής

$$\Delta E^{CP} = E(A)_a - E(A)_{ab} + E(B)_b - E(B)_{ab} \quad (25)$$

όπου α και β είναι τα BS που ανήκουν στα μονομερή A και B στις γεωμετρίες τους με το σύμπλοκο AB. Η προσέγγιση αυτή ονομάζεται επίσης διόρθωση μοριακού CP, καθώς λαμβάνονται υπόψη μόνο δύο θραύσματα (τα πρώην μονομερή). Η

προσέγγιση χρησιμοποιείται ευρέως και έχει βρεθεί ότι αποτελεί μια ισχυρή προσέγγιση για τις μεθόδους HF και DFT με αυτοσυνεπή πεδία (SCF) όταν εφαρμόζεται σε μοριακά συσσωματώματα. Όμως, για αξιόπιστα αποτελέσματα, πρέπει να διορθώνονται ταυτόχρονα τόσο η διασπορά [37] την οποία θα αναλύσουμε στο επόμενο κεφάλαιο, όσο και η BSSE. Οι διορθώσεις αυτές καθορίζουν άμεσα την ενέργεια και τη γεωμετρία ενός συγκεκριμένου μορίου και, επομένως, έμμεσα επηρεάζουν και άλλες ιδιότητες, όπως ο πληθυσμός φορτίου, η χημική μετατόπιση, η διπολική ροπή ή το χάσμα μεταξύ του υψηλότερου κατειλημμένου και του χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού. Ωστόσο, εάν από ένα μικρό σύνολο βάσεων λείπει, για παράδειγμα, η απαραίτητη ποσότητα συναρτήσεων πόλωσης και διάχυσης για τον ορθό υπολογισμό της διπολικής ροπής, η διόρθωση BSSE δεν μπορεί να το αποκαταστήσει αυτό.

### **2.1.6 Διόρθωση Διασποράς**

Η μέθοδος διόρθωσης της διασποράς ως προσθήκη στην τυπική θεωρία πυκνότητας Kohn-Sham DFT-D έχει βελτιωθεί όσον αφορά την υψηλότερη ακρίβεια, το ευρύτερο φάσμα εφαρμογής και τον λιγότερο εμπειρισμό. Τα κύρια νέα συστατικά είναι οι ειδικοί συντελεστές διασποράς ανά ζεύγος ατόμων και οι ακτίνες αποκοπής που υπολογίζονται και οι δύο από τις πρώτες αρχές. Οι συντελεστές για τους νέους όρους διασποράς όγδοης τάξης υπολογίζονται με τη χρήση καθιερωμένων αναδρομικών σχέσεων. Οι πληροφορίες που εξαρτώνται από τη γεωμετρία του συστήματος χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά σε μια προσέγγιση τύπου DFT-D με τη χρήση της νέας έννοιας των κλασματικών αριθμών συναρμογής CN. Χρησιμοποιούνται για την παρεμβολή μεταξύ των συντελεστών διασποράς ατόμων σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα. Η μέθοδος απαιτεί μόνο την προσαρμογή δύο παγκόσμιων παραμέτρων για κάθε συναρτησιακό πυκνότητας, είναι ασυμπτωτικά ακριβής για ένα αέριο ασθενώς αλληλεπιδρώντων ουδέτερων ατόμων και επιτρέπει εύκολα τον υπολογισμό ατομικών δυνάμεων. Εξετάζονται όροι μη προσθετικότητας τριών σωμάτων. Η μέθοδος έχει αξιολογηθεί σε τυποποιημένα σύνολα αναφοράς για διαμοριακές και ενδομοριακές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις με ιδιαίτερη έμφαση στη συνεπή περιγραφή συστημάτων



ελαφρών και βαρέων στοιχείων. Θεαματικές βελτιώσεις διαπιστώνονται για ένα μοντέλο αναδίπλωσης τριπεπτιδίων και για όλα τα δοκιμασμένα μεταλλικά συστήματα. Η διόρθωση της συμπεριφοράς μεγάλης εμβέλειας και η χρήση ακριβέστερων συντελεστών C6 οδηγούν επίσης σε πολύ καλύτερη περιγραφή μεγάλων άπειρων συστημάτων, όπως φαίνεται για τα φύλλα γραφενίου και την προσρόφηση βενζολίου σε επιφάνεια Ag111. Για το γραφένιο διαπιστώνεται ότι η συμπερίληψη όρων τριών σωμάτων αποδυναμώνει σημαντικά κατά περίπου 10% τη διαστρωματική σύνδεση. Προτείνεται η αναθεωρημένη μέθοδος DFT-D ως γενικό εργαλείο για τον υπολογισμό της ενέργειας διασποράς σε μόρια και στερεά κάθε είδους με τον DFT και τις σχετικές μεθόδους ηλεκτρονικής δομής χαμηλού κόστους για μεγάλα συστήματα. Η συνολική ενέργεια DFT-D3 δίνεται από τη σχέση

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp} \quad (26)$$

όπου  $E_{KS-DFT}$  είναι η συνήθης αυτοσυνεπής ενέργεια KS όπως προκύπτει από το επιλεγμένο DFT και  $E_{disp}$  είναι η διόρθωση διασποράς ως άθροισμα των ενεργειών δύο και τριών σωμάτων

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (27).$$

## 2.2 Το μοντέλο της Μοριακής Μηχανικής

Η μοριακή μηχανική (MM) ασχολείται με την κλασική (δηλαδή μέσω της Νευτώνειας μηχανικής) περιγραφή μοριακών και υπερμοριακών συστημάτων. Οι απλουστευμένες παραδοχές και προσεγγίσεις επιτρέπουν τη χρήση της MM για ευρείες εφαρμογές σε διάφορα συστήματα, ξεκινώντας από απλά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους (όπως πολυάριθμοι υδρογονάνθρακες) έως μεγάλα βιομοριακά σύμπλοκα (όπως αυτά των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων και των θραυσμάτων μεμβρανών) ή υλικά συγκροτήματα πολλών χιλιάδων ατόμων. Κατά τη διάρκεια μιας περιόδου λίγο μεγαλύτερης από μισό αιώνα, ο αριθμός των δημοσιεύσεων που χρησιμοποιούν αυτή την προσέγγιση αυξήθηκε κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Στη δεκαετία του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970 του περασμένου αιώνα ήταν μάλλον εύκολο να παρακολουθήσει κανείς σχεδόν όλες τις εργασίες που σχετίζονταν με τους υπολογισμούς MM, όμως σήμερα είναι πολύ δύσκολο να παρακολουθήσει κανείς όλες τις εργασίες που σχετίζονται με την προσέγγιση MM ακόμη και στον μάλλον περιορισμένο τομέα εφαρμογής (π.χ. στη δομή και τη λειτουργία των βιοπολυμερών). Η μέθοδος MM χρησιμοποιείται πλέον όχι μόνο σε θεωρητικές και υπολογιστικές εργασίες αλλά και ως μέρος πειραματικών μελετών (π.χ., πολλές δομές πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων και συμπλόκων τους με άλλα μόρια που έχουν κατατεθεί στην Τράπεζα Δεδομένων Πρωτεϊνών [38] και στην Τράπεζα Δεδομένων Νουκλεϊκών Οξέων [39] είναι αποτελέσματα βελτιώσεων MM). Οι ημιεμπειρικοί όροι τύπου MM χρησιμοποιούνται ευρέως τώρα σε ορισμένες μελέτες που βασίζονται στην κβαντομηχανική. Η συστηματική συμπερίληψη τέτοιων όρων ξεκίνησε από την προσθήκη του όρου διασποράς στους τυπικούς υπολογισμούς της λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας, για τη δημιουργία της λεγόμενης μεθόδου DFTD. Πρόσφατες εξελίξεις και εφαρμογές διαφόρων μεθόδων DFT-D (DFT-D2, DFT-D3) κατέδειξαν την προβλεπτική τους ικανότητα για βιομοριακά συστήματα [40]. Από τις αρχές της τρέχουσας χιλιετίας, οι όροι που μοιάζουν με MM περιλαμβάνονται συχνά στις λεγόμενες ενισχυμένες μεθόδους ημιεμπειρικής κβαντομηχανικής. Τόσο η διασπορά (D) όσο και οι όροι διόρθωσης δεσμών υδρογόνου (H) χρησιμοποιούνται σε τέτοιες μεθόδους συνήθως που αναφέρονται ως μέθοδοι SQM-DH. Η ταχεία επέκταση των προσομοιώσεων MM είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης νέων κλάδων της φυσικής επιστήμης που σχετίζονται με τη μοριακή βιολογία με τις πολυάριθμες εφαρμογές της, με την κατευθυνόμενη σύνθεση νέων ουσιών με επιθυμητές ιδιότητες (συμπεριλαμβανομένων νέων φαρμάκων και νέων υλικών για τη βιομηχανία), καθώς και με πολλούς άλλους τομείς της λεγόμενης νανοεπιστήμης. Οι προσομοιώσεις MM επιτρέπουν την προκαταρκτική επιλογή των ενώσεων με επιθυμητές ιδιότητες πριν από τις πειραματικές δοκιμές, ακόμη και πριν από την ίδια τη χημική σύνθεση. Μερικές φορές είναι αδύνατο να εκλογικεύσει κανείς πλήρως τα πειραματικά αποτελέσματα χωρίς την κατασκευή μηχανιστικού μοντέλου σε ατομικό επίπεδο. Σε πολλές περιπτώσεις, το μοντέλο δεν μπορεί να προκύψει μόνο από πειραματικά δεδομένα,

π.χ. η ακρίβεια των προτύπων περίθλασης ακτίνων Χ για θραύσματα βιοπολυμερών δεν είναι επαρκής για την εξαγωγή ακριβών συντεταγμένων ατόμων λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος και των εγγενών ανωμαλιών των θέσεων των ατόμων (π.χ. αποεστίαση των μορίων νερού). Σε άλλες περιπτώσεις, το πολύπλοκο μοριακό σύστημα δεν μπορεί να χαρακτηριστεί από μια ενιαία τρισδιάστατη δομή αλλά από ένα σύνολο διαμορφώσεων. Οι προσομοιώσεις MM επιτρέπουν την κατασκευή συνηθισμένων μοριακών μοντέλων σε ατομικό επίπεδο επαρκώς πολύπλοκων συστημάτων ευνοϊκών από ενεργειακή άποψη. Τα μοντέλα αυτά μπορούν να απεικονιστούν με προγράμματα γραφικών και είναι έτοιμα να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω έρευνες και βελτιώσεις (π.χ. με μεθόδους κβαντομηχανικής ή με νέες πειραματικές προσεγγίσεις). Η προσέγγιση MM αποτελεί γενίκευση και ποσοτική αναπαράσταση αυτών των μοντέλων μέσω μαθηματικών εκφράσεων. Ένα σύνολο τέτοιων εκφράσεων μαζί με αριθμητικούς συντελεστές αναφέρεται συνήθως ως πεδίο δυνάμεων- η ίδια η μέθοδος MM αναφέρεται συχνά ως μέθοδος πεδίου δυνάμεων. Οι άκαμπτες μπάλες των γραφικών υπολογιστών ή τα πλαστικά (μεταλλικά, ξύλινα κ.λπ.) μοντέλα αντικαθίστανται από "μαλακά" και τα σκληρά ραβδιά από ελατήρια. Η προσέγγιση της "σκληρής σφαίρας" μπορεί να θεωρηθεί ως απλουστευμένη (σε πολλές περιπτώσεις υπεραπλουστευμένη) προσέγγιση MM. Παρ' όλα αυτά, πολύ σημαντικά αποτελέσματα επιτεύχθηκαν μέσω αυτής της προσέγγισης στα μέσα του περασμένου αιώνα. Η σύγχρονη μέθοδος MM και οι περισσότερες από τις μαθηματικές εκφράσεις των πεδίων δυνάμεων είναι τα αποτελέσματα των προσπαθειών πολλών ερευνητών για σχεδόν μισό αιώνα, δοκιμές και λάθη τόσο γνωστών και ευρέως αναφερόμενων συγγραφέων, όσο και εκείνων που συνέβαλαν σε συγκεκριμένα τμήματα των υπολογισμών της μη-δραστικής ενέργειας για μια επιλεγμένη κατηγορία μορίων. Το κύριο αντικείμενο είναι ένα μάλλον απλό σχήμα MM που υποδηλώνει ότι τα συστήματα (μόρια ή τα συμπλέγματά τους) αποτελούνται από άτομα, με κάθε άτομο να προσομοιώνεται ως ένα μόνο σημειακό σωματίδιο. Οι περισσότεροι υπολογισμοί για βιολογικά σημαντικά μόρια χρησιμοποιούν το λεγόμενο μοντέλο κατηγορίας 1. Θα αναφερθούν εν συντομία πιο περίπλοκα σχήματα που λαμβάνουν υπόψη πρόσθετα κέντρα

αλληλεπιδράσεων, πρόσθετους όρους και ακριβέστερες εκφράσεις (τα λεγόμενα μοντέλα MM κλάσης 2 και 3). Η μοριακή μηχανική περιγράφει τα μόρια με όρους "συνδεδεμένων ατόμων" (άτομα στο μόριο), οι θέσεις των οποίων παραμορφώνονται από κάποια εξιδανικευμένη γεωμετρία (ισορροπίας) λόγω μη συνδεδεμένων αλληλεπιδράσεων με τα άτομα του ίδιου μορίου και άλλων μορίων. Η προσέγγιση MM χρησιμοποιεί σιωπηρά την αρχική προσέγγιση τόσο για τα κλασικά όσο και για τα κβαντικά υπολογιστικά χημικά συστήματα, δηλαδή την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Η MM δεν περιλαμβάνει ρητά τα ηλεκτρόνια, αλλά οι διαφορετικές διαμορφώσεις των ηλεκτρονιακών κελυφών των ατόμων του ίδιου χημικού στοιχείου λαμβάνονται σιωπηρά υπόψη στις παραμέτρους του πεδίου δυνάμεων. Ορισμένοι συγγραφείς θεωρούν ως κέντρα αλληλεπιδράσεων όχι μόνο τα άτομα αλλά και τα μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων, τους χημικούς δεσμούς και άλλα σημεία ενός μορίου. Η πρώτη κύρια προσέγγιση της μεθόδου MM είναι η προσθετικότητα για διάφορα επίπεδα υπολογισμών, δηλαδή η προσθετικότητα των ενεργειακών όρων που είναι υπεύθυνοι για τις συνεισφορές διαφορετικής φυσικής φύσης και η προσθετικότητα των συνεισφορών των ατόμων. Η απλή ("μινιμαλιστική") αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου ή μοριακού συμπλόκου ως συνάρτηση των συντεταγμένων των ατόμων,  $R$ , μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα άθροισμα τεσσάρων κύριων όρων, κάθε όρος αποτελεί άθροισμα πολλών συνεισφορών

$$\Delta E(R) = \sum E_b + \sum E_a + \sum E_t + \sum E_{nb} \quad (28)$$

Το άθροισμα στους όρους γίνεται επί όλων των χημικών δεσμών (πρώτος όρος), των γωνιών σθένους (δεύτερος όρος), των γωνιών στρέψης (τρίτος όρος) και όλων των ζευγών ατόμων που δεν συνδέονται μεταξύ τους ή με κοινό τρίτο άτομο (τελευταίος όρος). Οι ενεργειακοί όροι εξαρτώνται από τις αμοιβαίες θέσεις των ατόμων και από τις ρυθμιζόμενες σταθερές (παραμέτρους), οι παράμετροι προτείνεται να είναι μεταβιβάσιμες μεταξύ ατόμων και μορίων του ίδιου τύπου. Η δυνατότητα μεταφοράς των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων είναι η δεύτερη σημαντική υπόθεση του MM, και ο αριθμός των τύπων ατόμων του ίδιου χημικού στοιχείου εξαρτάται από το συγκεκριμένο πεδίο δυνάμεων.

### 2.2.1 Εφαρμογή Μοριακής Μηχανικής

Οι πρώτες εφαρμογές της μηχανιστικής προσέγγισης των διαμορφώσεων και των αλληλεπιδράσεων των μορίων στον υπολογιστή (και όλες οι "προ-υπολογιστές") αγνόησαν ορισμένους ενεργειακούς όρους (π.χ. τέντωμα, κάμψη, στρέψη ή ηλεκτροστατικούς). Ορισμένες σύγχρονες εργασίες μπορούν επίσης να αγνοήσουν ορισμένους όρους προκειμένου να μειώσουν τον αριθμό των μεταβλητών της ενεργειακής συνάρτησης, π.χ. θεωρώντας τα μήκη των δεσμών ως σταθερές (οι μεταβολές τους σε πολλές περιπτώσεις είναι πολύ μικρές και δεν έχουν καμία επίδραση στην ενέργεια και τη γεωμετρία των δομών ελάχιστης ενέργειας). Η απλούστερη από αυτές τις προσεγγίσεις θεωρεί τα μήκη δεσμών και τις γωνίες σθένους ως σταθερές, αγνοεί την ενέργεια στρέψης και χρησιμοποιεί την "προσέγγιση της σκληρής σφαίρας" για τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις. Οι διαμορφώσεις είναι απαγορευμένες όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα βρίσκονται πιο κοντά το ένα στο άλλο από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals (αυτές οι διαμορφώσεις έχουν άπειρη θετική ενέργεια), ενώ όλες οι άλλες είναι επιτρεπτές (με μηδενική ενέργεια). Ήδη αυτή η υπεραπλουστευμένη προσέγγιση επιτρέπει την απόκτηση ορισμένων σημαντικών αποτελεσμάτων, π.χ. την απόρριψη ορισμένων διαμορφώσεων και ακόμη και τη δυνατότητα σύνθεσης του μορίου με αναπόφευκτα πολύ κοντινές θέσεις μη συνδεδεμένων ατόμων. Οι περισσότεροι σύγχρονοι υπολογισμοί MM περιλαμβάνουν πρόσθετους όρους εκτός από αυτούς που έχουν ήδη αναφερθεί. Αυτοί οι όροι αναφέρονται στην άμεση επιβολή πειραματικών δεδομένων (π.χ. περιορισμοί που προκύπτουν από το NMR στις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή στα συνολικά χαρακτηριστικά του μακρομορίου) και στην περιγραφή ειδικών κβαντικών φαινομένων που δεν λαμβάνονται υπόψη από τους τυπικούς τύπους των δυναμικών πεδίων MM. Η πολυπλοκότητα των μαθηματικών εκφράσεων και ο αριθμός των παραμέτρων εξαρτώνται από τα εξεταζόμενα συστήματα. Το πρόβλημα "ποια άτομα ανήκουν στον ίδιο τύπο και ποια είναι διαφορετικού τύπου" εξετάζεται από τους συγγραφείς συγκεκριμένων πεδίων δυνάμεων και λογισμικού ανάλογα με τις εργασίες και τους πόρους του υπολογιστή. Ο τύπος ατόμου μπορεί να εξαρτάται όχι μόνο από το χημικό στοιχείο και τη διαμόρφωση του ηλεκτρονιακού κελύφους αλλά και από τα γειτονικά άτομα

και από τη δομή ολόκληρου του μοριακού τεμαχίου (π.χ. οι άνθρακες εξαμελών και πενταμελών αρωματικών δακτυλίων που έχουν τα ίδια τρία συνδεδεμένα άτομα μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκουν σε διαφορετικούς τύπους ατόμων). Όσο ευρύτερες είναι οι εφαρμογές που σχεδιάζονται για το πεδίο δυνάμεων, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των τύπων ατόμων που θα πρέπει να εμπλέκονται και τόσο πιο πολύπλοκοι τύποι πεδίου δυνάμεων θα πρέπει να κατασκευαστούν. Τα πρώτα έργα που ασχολήθηκαν με τις εργασίες που αφορούσαν συγκεκριμένα συστήματα (π.χ. οι διαμορφώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων ή πεπτιδικών θραυσμάτων) περιείχαν συνήθως λίγες παραμέτρους- τα σύγχρονα πεδία δυνάμεων μπορεί να περιέχουν χιλιάδες παραμέτρους (παρά τη χρήση των κανόνων συνδυασμού που αναφέρθηκαν παραπάνω). Οι μαθηματικές μορφές των εξισώσεων και οι αριθμοί των τύπων ατόμων και των ρυθμιζόμενων παραμέτρων αντιπροσωπεύουν έναν συμβιβασμό μεταξύ της απλότητας (για την επεξεργασία και την χρήση) και της ακρίβειας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται.

### **2.2.2 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων**

Εκτός από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, τα πεδία δυνάμεων περιέχουν επίσης μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις δρουν μεταξύ ατόμων του ίδιου μορίου και ατόμων άλλων μορίων. Τα πεδία δυνάμεων συνήθως χωρίζουν τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις σε δύο: τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση προκύπτει λόγω της άνιση κατανομής του φορτίου σε ένα μόριο. Ένα απλό παράδειγμα είναι το μόριο φθοριούχου υδρογόνου (HF), όπου το άτομο του υδρογόνου είναι ελαφρώς θετικό και το φθόριο ελαφρώς αρνητικό. Στο πλαίσιο του πεδίου δυνάμεων αυτή η άνιση κατανομή φορτίου μπορεί να μοντελοποιηθεί με την τοποθέτηση σημειακών φορτίων σε κάθε μία από τις ατομικές θέσεις. Λόγω της διατήρησης του φορτίου για ένα ουδέτερο μόριο, το άθροισμά τους είναι μηδέν. Η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των σημειακών φορτίων μοντελοποιείται γενικά από ένα δυναμικό Κουλόμπ

$$E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (29)$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η επιτρεπτότητα του ελεύθερου χώρου,  $q_i$  είναι τα ατομικά φορτία και  $r_{ij}$  είναι η απόσταση μεταξύ  $i$  και  $j$ . Μια εναλλακτική προσέγγιση που χρησιμοποιείται σε ορισμένα πεδία δυνάμεων είναι η μοντελοποίηση της ηλεκτροστατικής χρησιμοποιώντας σημειακά δίπολα στα άτομα ή τους δεσμούς. Στο πλαίσιο ενός πεδίου δυνάμεων, η αλληλεπίδραση van der Waals συνήθως θεωρείται ότι αποτελείται από όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων (ή μορίων) που δεν καλύπτονται από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνει τη διασπορά, την απώθηση και την επαγωγή, μεταξύ άλλων αλληλεπιδράσεων. Η αλληλεπίδραση διασποράς προκύπτει λόγω των συσχετίσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων σε διαφορετικά άτομα. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ενέργειας και συνεπώς σε έλξη. Η αλληλεπίδραση απώθησης προκύπτει όταν τα νέφη ηλεκτρονίων δύο ατόμων ή μορίων επικαλύπτονται. Αυτό προκύπτει από την απώθηση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, καθώς είναι όλα αρνητικά φορτισμένα, και από την αρχή του αποκλεισμού. Η αλληλεπίδραση επαγωγής προκύπτει λόγω της παραμόρφωσης της κατανομής φορτίου ενός ατόμου ή μορίου στο πεδίο των γειτόνων του. Για να αποκτήσουμε μια λογική λειτουργική μορφή για την  $E_{vdw}$  είναι και πάλι εποικοδομητικό να εξετάσουμε τη συμπεριφορά της με την απόσταση. Σε μικρές αποστάσεις η ατομική άπωση οδηγεί σε μεγάλες θετικές τιμές του  $E_{vdw}$  που τείνουν προς το άπειρο καθώς η απόσταση μηδενίζεται. Σε μεγάλες αποστάσεις η αλληλεπίδραση διασποράς δίνει μικρές αρνητικές τιμές που μηδενίζονται καθώς η απόσταση πηγαίνει στο άπειρο. Μια από τις πιο συνηθισμένες μορφές για το  $E_{vdw}$  που περιλαμβάνει αυτή τη συμπεριφορά είναι το δυναμικό Lennard-Jones (LJ), το οποίο έχει τη μορφή

$$E_{vdw}^{LJ} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (30)$$

όπου  $A_{ij}$  και  $C_{ij}$  είναι κατάλληλες σταθερές. Η  $E_{vdw}^{LJ}$  μπορεί εναλλακτικά να δοθεί ως

$$E_{vdw}^{LJ} = 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (31)$$

### 2.2.3 Εισαγωγή στο Grand Canonical Monte Carlo

Η υπολογιστική χημεία είναι η οδός για τη θεωρητική μελέτη μιας ποικιλίας διεργασιών χημικής σημασίας, έχοντας ως εργαλείο μαθηματικές μεθόδους σε συνδυασμό με θεμελιώδεις νόμους της φυσικής. Ανάλογα με την επιθυμητή ακρίβεια και τη φύση του εξεταζόμενου συστήματος, μπορεί κανείς σήμερα να λάβει χρήσιμες πληροφορίες για συστήματα που περιέχουν έως και αρκετές χιλιάδες σωματίδια. Ένα από τα κύρια προβλήματα στην υπολογιστική χημεία είναι η επιλογή του κατάλληλου επιπέδου θεωρίας για ένα δεδομένο πρόβλημα, και η δυνατότητα αξιολόγησης της ποιότητας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν. Παρ' όλα αυτά, όταν πρόκειται να μελετηθούν μεγάλα συστήματα, το υπολογιστικό κόστος αυτών των μεθόδων είναι απαγορευτικό και πρέπει κανείς να συμβιβαστεί μεταξύ του επιπέδου της θεωρίας και του μεγέθους του συστήματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο κλασικός τρόπος περιγραφής του συστήματος έχει αποδειχθεί σε πολλές περιπτώσεις ένα πολύ σημαντικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο εργαλείο. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων αυτής της αντιμετώπισης είναι η δυνατότητα αντιμετώπισης μεγάλων συστημάτων, δεδομένου ότι είναι υπολογιστικά ανέξοδη σε σύγκριση με άλλες ακριβέστερες μεθόδους, όπως η ab-initio. Επιπλέον, μπορεί να ληφθεί υπόψη η εξάρτηση των προσομοιώσεων από την πίεση και τη θερμοκρασία, σε αντίθεση με τους υπολογισμούς ab-initio. Με αυτόν τον τρόπο, μπορούν να προσομοιωθούν οι πειραματικές συνθήκες, επιτρέποντάς μας να συμπεράνουμε, όσον αφορά την ευθύνη των υπολογισμών μέσω της σύγκρισης με τις αντίστοιχες πειραματικές μελέτες.



#### 2.2.4 Μοριακή Μοντελοποίηση

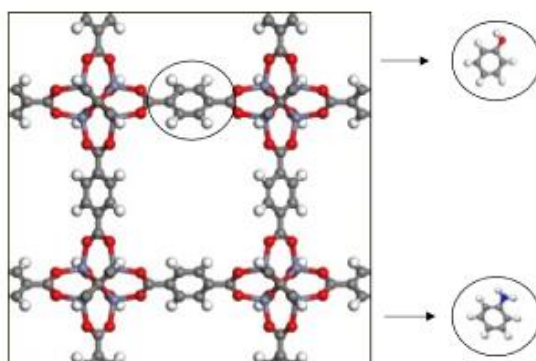
Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι μέθοδοι μοριακής μοντελοποίησης των φαινομένων της επιφάνειας και των διεπιφανειών έχουν αναπτυχθεί εκτενώς. Από την άλλη πλευρά, ο όρος "ατομική μοντελοποίηση σε υπολογιστή" ή "ατομική προσομοίωση" χρησιμοποιείται ευρέως. Ο όρος αυτός αφορά τις υπολογιστικές μεθόδους που βασίζονται στις πρώτες αρχές της κβαντομηχανικής και προσπαθούν να επιλύσουν την εξίσωση Schrodinger για το σύστημα "μοντέλο" που μοντελοποιείται. Οι παραπάνω μέθοδοι που βασίζονται σε θεμελιώδεις φυσικές σταθερές δεν εξαρτώνται από συγκεκριμένα άτομα ή υλικά και, συνεπώς, μπορούν να εφαρμοστούν σε οποιοδήποτε σύστημα, ανεξάρτητα από τη διαθεσιμότητα ή μη πειραματικών δεδομένων. Οι υπό εξέταση μέθοδοι βασίζονται τόσο στις θεωρίες Hartree Fock όσο και στις κβαντικές τοπικές θεωρίες συναρτήσεων πυκνότητας LDA που εφαρμόζονται κυρίως στη μελέτη νέων υλικών για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους πριν από οποιαδήποτε σύνθεση. Τα αποτελέσματα επιτρέπουν κάποιες νέες εσωτερικές γνώσεις για τη συμπεριφορά των υλικών σε ατομικό επίπεδο, οι οποίες είναι δύσκολο ή αδύνατο να αποκτηθούν με άλλο τρόπο. Παρά τη συνεχή αύξηση της ισχύος των υπολογιστών, η ευρεία χρήση της ατομικής μοντελοποίησης σε υπολογιστές είναι μάλλον περιορισμένη, ενώ φαίνεται ότι σημαντικό ρόλο παίζουν οι τεχνικές διατομικών αλληλεπιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων ελαχιστοποίησης, Monte Carlo MC και μοριακής δυναμικής MD. Σε αυτές τις μεθόδους, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων περιγράφονται από απλές αναλυτικές εξισώσεις που περιέχουν ελκτικούς και απωστικούς όρους με παραμέτρους που επιλέγονται ώστε να αναπαράγουν πειραματικά ή κβαντομηχανικά δεδομένα *ab initio*. Έτσι, αυτές οι μέθοδοι που ονομάζονται "τεχνικές μοριακής μοντελοποίησης" αναφέρονται τόσο σε προσεγγιστικές μεθόδους στατιστικής θερμοδυναμικής όσο και σε μεθόδους μοριακής προσομοίωσης σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Έχουν αναδειχθεί ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τη βελτίωση της θεμελιώδους κατανόησης των βασικών μικροσκοπικών φαινομένων και για τη συμβολή στην επίλυση προβλημάτων βιομηχανικής σημασίας όσον αφορά ευρεία πεδία χημικών και φυσικοχημικών διεργασιών. Ξεκινώντας από την ατομική κλίμακα, η μοριακή

μοντελοποίηση είναι το κατάλληλο εργαλείο για την ανάπτυξη ποιοτικής και ποσοτικής γνώσης των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων σε ένα ευρύ φάσμα συστημάτων. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της μοριακής μοντελοποίησης επιφανειακών φαινομένων περιλαμβάνει την αναγνώριση και ανάκτηση χρήσιμων ή ακόμη και προγνωστικών πληροφοριών για το σύστημα που ερευνάται. Όταν πρόκειται για πολύπλοκα μοριακά συστήματα όπως πορώδη και ετερογενή στερεά που βρίσκονται σε επαφή με ρευστά, οι πειραματικές μελέτες έχουν προηγηθεί των θεωρητικών. Η υπολογιστική μοντελοποίηση μπορεί επίσης να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την ταχεία ανάπτυξη βιομηχανικών διεργασιών διαχωρισμού. Καθώς βελτιώνονται οι τεχνολογίες προγραμματισμού και αυξάνεται η υπολογιστική ισχύς, οι υπό εξέταση μέθοδοι θα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως προσθήκη στα πειράματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 3.1 Τροποποίηση Λειτουργικών Ομάδων και DFT αποτελέσματα

Μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την αύξηση των δυνατοτήτων προσρόφησης SO<sub>2</sub> των MOF είναι η λειτουργικοποίηση των οργανικών συστατικών συνδέσμων τους για την ενσωμάτωση ισχυρότερων θέσεων προσρόφησης. Ένα παράδειγμα λειτουργικού συνδέτη είναι ο βενζολικός δακτύλιος του MOF-5 (Σχήμα 3.6). Για τον σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν στρατηγικά λειτουργικές ομάδες που ελέγχθηκαν για την ισχύ δέσμευσής τους έναντι του διοξειδίου του θείου με μεθόδους εφαρμοσμένης κβαντικής χημείας.



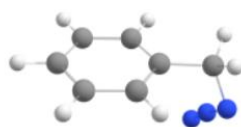
### Σχήμα 3.6: Παράδειγμα τροποποίησης του MOF-5.

Το βενζόλιο έχει έξι απεντοπισμένα  $p$  ηλεκτρόνια σε έξι τροχιακά  $p$  που επικαλύπτονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Οι ηλεκτρονιόφιλοι υποκαταστάτες μπορούν να ασκήσουν αποτελέσματα συντονισμού τα αποτελέσματα συντονισμού εμφανίζονται μέσω του συστήματος  $\pi$  και μπορεί να είναι είτε δότες ηλεκτρονίων (π.χ.  $-\text{OCH}_3$ ) όπου τα ηλεκτρόνια  $p$  ωθούνται προς τον δακτύλιο, είτε δέκτες ηλεκτρονίων (π.χ.  $-\text{CH}=\text{O}$ ) όπου τα ηλεκτρόνια  $p$  απομακρύνονται από τον δακτύλιο.

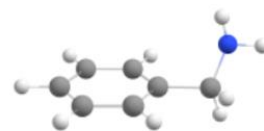
Προκειμένου να μελετήσουμε την ισχύ της αλληλεπίδρασης των επιλεγμένων μονομερών με το διοξείδιο του θείου, πρέπει κατ' αρχάς να βρούμε την πιο σταθερή διαμόρφωσή τους. Δεν μπορεί κανείς εύκολα να μαντέψει το σχήμα όλων των πιθανών διαμορφώσεων, ιδίως για μεγαλύτερα και πιο πολύπλοκα μόρια. Οι αλγόριθμοι αναζήτησης διαμορφώσεων χρησιμεύουν ως αυτοματοποιημένο μέσο για τη δημιουργία πολλών διαφορετικών διαμορφώσεων και τη σύγκρισή τους με βάση τις σχετικές ενέργειες. Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήσαμε μια ενδεδειγμένη αναζήτηση διαμόρφωσης για κάθε μονομερές, χρησιμοποιώντας τα εργαλεία αναζήτησης διαμόρφωσης του Avogadro μαζί με εκτεταμένη βιβλιογραφική αναζήτηση πειραματικών δεδομένων. Οι ενεργειακά ευνοϊκότερες διαμορφώσεις για κάθε μονομερές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7 .



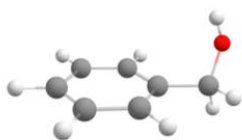
$C_6H_5-H$



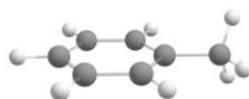
$C_6H_5-CH_2N_3$



$C_6H_5-CH_2NH_2$



$C_6H_5-CH_2OH$



$C_6H_5-CH_3$



$C_6H_5-CHNH$



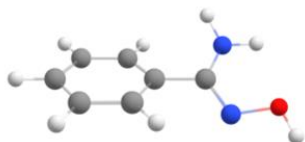
$C_6H_5-CHCHNO_2$



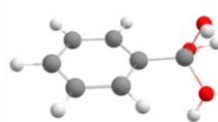
$C_6H_5-CHNOH$



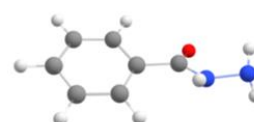
$C_6H_5-CN$



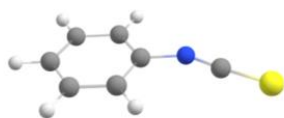
$C_6H_5-CNH_2NOH$



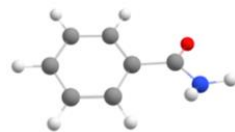
$C_6H_5-C(OH)_3$



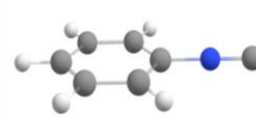
$C_6H_5-CONHNH_2$



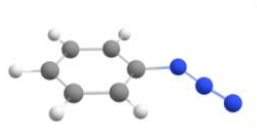
$C_6H_5-NCS$



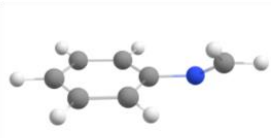
$C_6H_5-CONH_2$



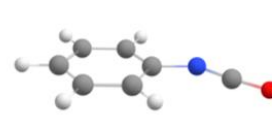
$C_6H_5-NC$



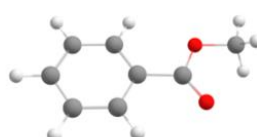
$C_6H_5-N_3$



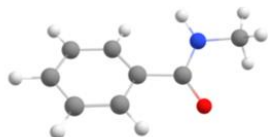
$C_6H_5-NCH_2$



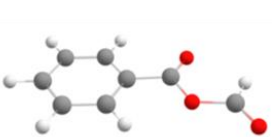
$C_6H_5-NCO$



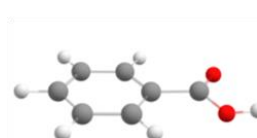
$C_6H_5-COOCH_3$



$C_6H_5-CONHCH_3$



$C_6H_5-COOCHO$



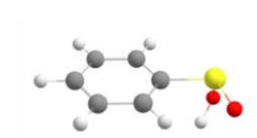
$C_6H_5-COOH$



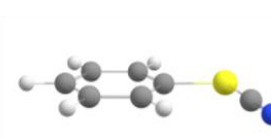
$C_6H_5-F$



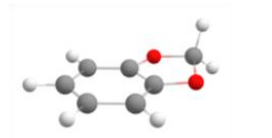
$C_6H_5-NH_2$



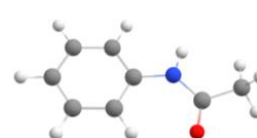
$C_6H_5-SOOH$



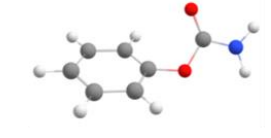
$C_6H_5-SCN$



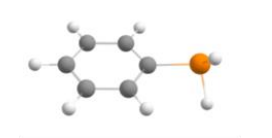
$C_6H_5-O_2CH_2$



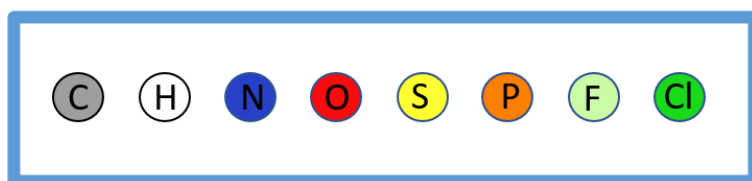
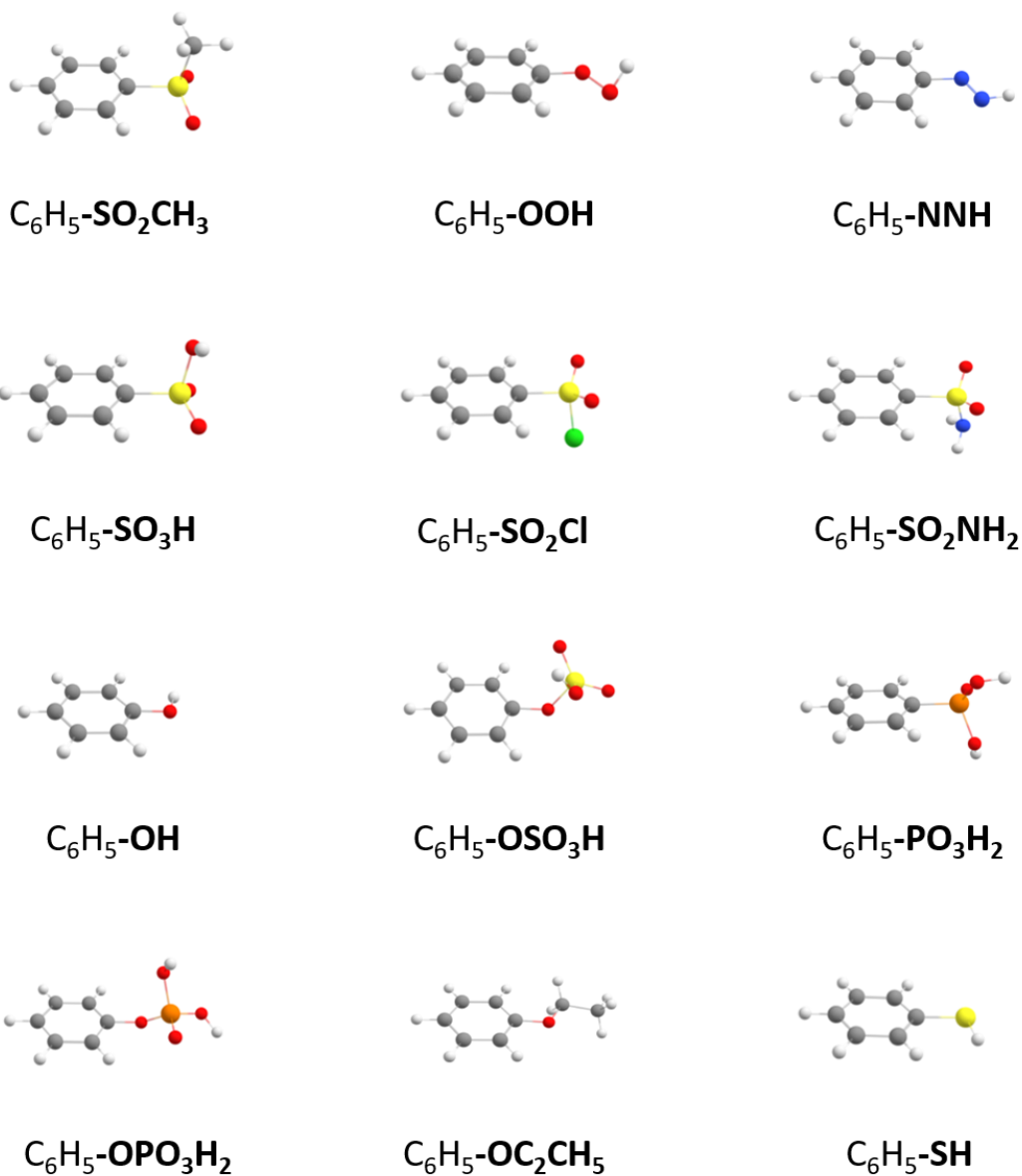
$C_6H_5-NHCOCH_3$



$C_6H_5-OCNH_2$



$C_6H_5-PH_2$



**Σχήμα 3.7:** Οι ενεργειακά ευνοϊκότερες διαμορφώσεις για κάθε μονομερές, βελτιστοποιημένες με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP και BSSE correction.

Στην συνέχεια δημιουργήσαμε πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις των δύο μονομερών (SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-X) οι οποίες βελτιστοποιήθηκαν με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP [35,41,42]. Βρέθηκε η ενεργειακά ευνοϊκότερη διαμόρφωση για κάθε σύστημα και παρατηρήσαμε ότι τα υδρογόνα των λειτουργικών ομάδων δείχνουν να αλληλεπιδρούν με τα οξυγόνα του SO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, στις ενεργειακά μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις, οι αποστάσεις μεταξύ του O και του H κυμαίνονταν από 1.9 έως 2.2 Å. Επιπλέον παρατηρείται μια διαφορά μεταξύ της αρχικής γωνίας του SO<sub>2</sub> και της βελτιστοποιημένης γωνίας που προκύπτει κατά την αλληλεπίδραση με τους τροποποιημένους βενζολικούς δακτυλίους. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2) παρουσιάζεται η γωνία του SO<sub>2</sub> και οι αποστάσεις του O του SO<sub>2</sub> με τα H 5 λειτουργικών ομάδων, οι οποίες όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1. παρουσιάζουν ενίσχυση της σύνδεσης σε σύγκριση με το βενζόλιο  $\geq 100\%$ .

System	Binding Energy (kcal/mol)	Binding Energy Enhancement (%)
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-10.1	146%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OSO <sub>3</sub> H	-9.8	139%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-9.3	127%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNH <sub>2</sub> NOH	-9.2	124%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>3</sub> H	-8.2	100%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-8.1	98%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NCH <sub>2</sub>	-7.7	88%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NNH	-7.6	85%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CONH <sub>2</sub>	-7.5	83%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-7.5	83%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHNOH	-7.1	73%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OCONH <sub>2</sub>	-7.1	73%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CONHNH <sub>2</sub>	-7.0	71%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C(OH) <sub>3</sub>	-7.0	71%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CONHCH <sub>3</sub>	-6.7	63%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-6.6	63%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH	-6.5	59%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SOOH	-6.3	54%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OOH	-6.1	49%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	-5.9	44%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NHCOCH <sub>3</sub>	-5.9	44%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> OH	-5.9	44%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHNH	-5.6	37%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	-5.3	29%

SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	-5.2	27%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-5.1	24%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOCHO	-5.1	24%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHCHNO <sub>2</sub>	-4.9	20%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOCH <sub>3</sub>	-4.9	20%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SCN	-4.7	15%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SH	-4.6	12%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-4.6	12%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	-4.5	10%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> Cl	-4.5	10%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CN	-4.4	7%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N <sub>3</sub>	-4.2	2%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	-4.1	0%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NCO	-4.0	-2%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NCS	-4.0	-2%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NC	-3.9	-5%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -PH <sub>2</sub>	-3.5	-15%
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -F	-3.5	-15%

**Πίνακας 3.1:** Η ενέργεια αλληλεπίδρασης (kcal/mol) για κάθε σύστημα και το ποσοστό αύξησης της ενέργειας σύνδεσης με την εισαγωγή της λειτουργικής ομάδας σε σύγκριση με το βενζόλιο.

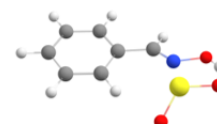
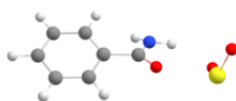
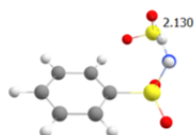
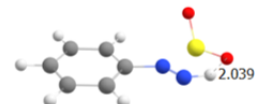
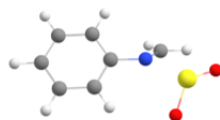
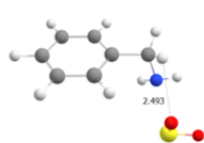
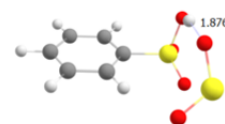
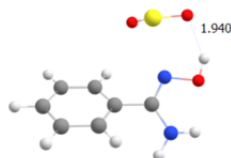
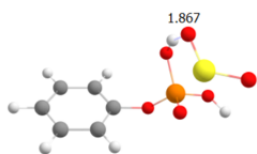
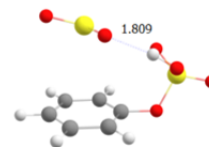
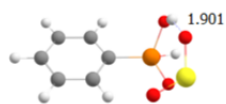
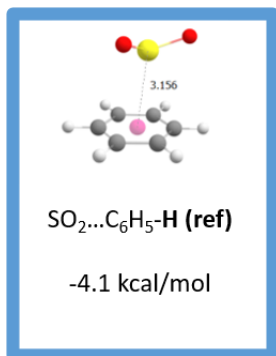
System	O <sup>∧</sup> SO (Initial Geometry 119.1°)	Distance Between H(FG)...O(SO <sub>2</sub> )
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	116.8°	1.90 Å
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OSO <sub>3</sub> H	116.9°	1.81 Å
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	117.2°	1.87 Å
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNH <sub>2</sub> NOH	117.0°	1.94 Å
SO <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>3</sub> H	117.4°	1.87 Å

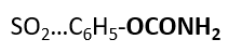
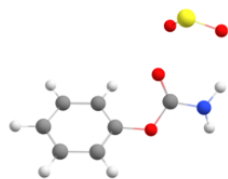
**Πίνακας 3.2:** Η διαφορά της γωνία του O<sup>∧</sup>SO και οι απόστασεις των O του SO<sub>2</sub> με τα H 5 λειτουργικών ομάδων, οι οποίες παρουσιάζουν ενίσχυση της σύνδεσης σε σύγκριση με το βενζόλιο ≥100%.

Τις συγκεκριμένες αποστάσεις, καθώς και την αλλαγή της γωνίας O<sup>∧</sup>SO μπορούμε να τις παρατηρήσουμε στο Σχήμα 3.8. στο οποίο παρουσιάζονται τα ολικά ελάχιστα

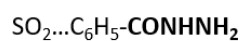
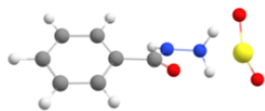


των 42 συστημάτων  $\text{SO}_2\cdots\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ , βελτιστοποιημένα με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP και διορθωμένα με το σφάλμα BSSE.

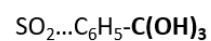
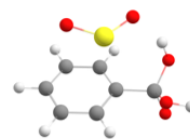




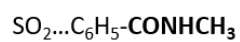
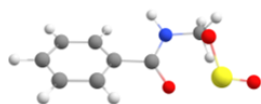
-7.1 kcal/mol



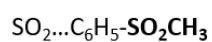
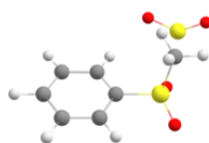
-7.0 kcal/mol



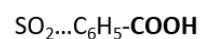
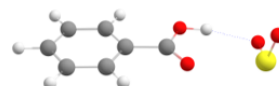
-7.0 kcal/mol



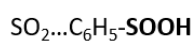
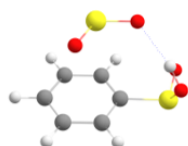
-6.7 kcal/mol



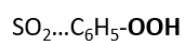
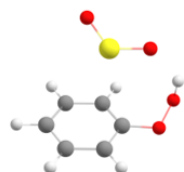
-6.6 kcal/mol



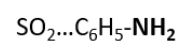
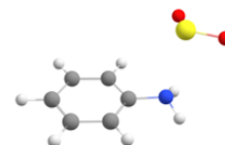
-6.5 kcal/mol



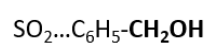
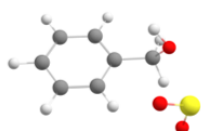
-6.3 kcal/mol



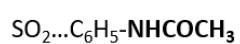
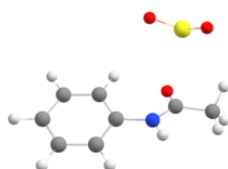
-6.1 kcal/mol



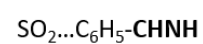
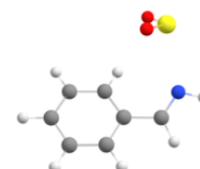
-5.9 kcal/mol



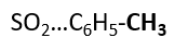
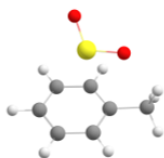
-5.9 kcal/mol



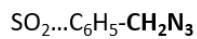
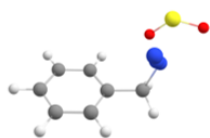
-5.9 kcal/mol



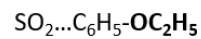
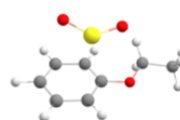
-5.6 kcal/mol



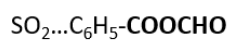
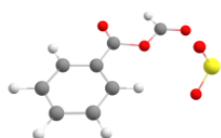
-5.3 kcal/mol



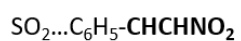
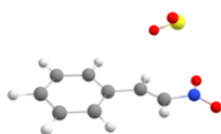
-5.2 kcal/mol



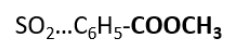
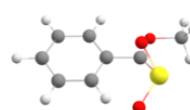
-5.1 kcal/mol



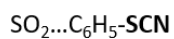
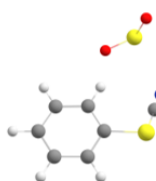
-5.1 kcal/mol



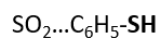
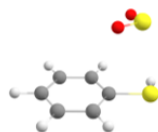
-4.9 kcal/mol



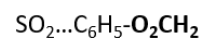
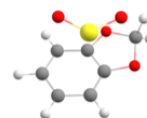
-4.9 kcal/mol



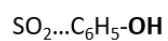
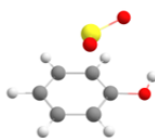
-4.7 kcal/mol



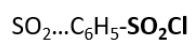
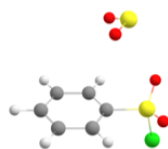
-4.6 kcal/mol



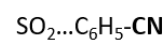
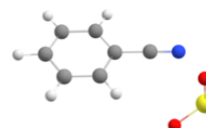
-4.6 kcal/mol



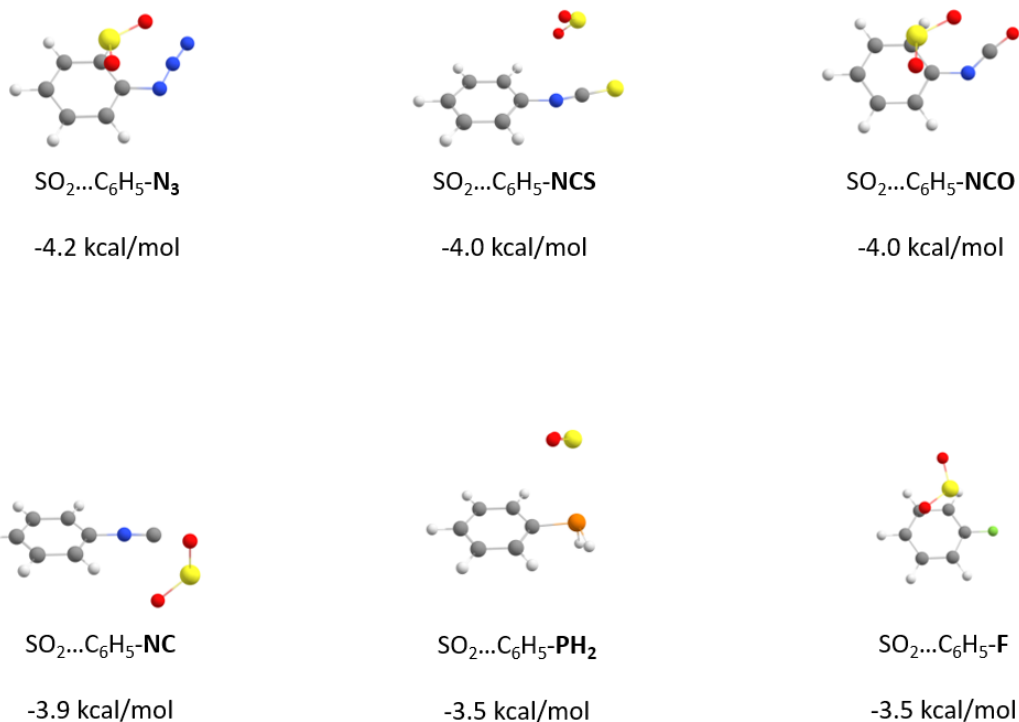
-4.5 kcal/mol



-4.5 kcal/mol

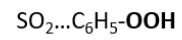
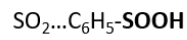
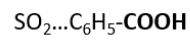
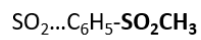
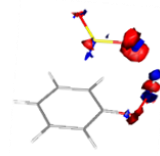
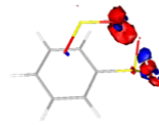
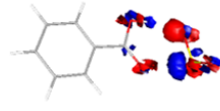
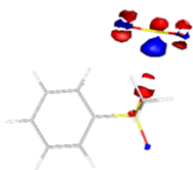
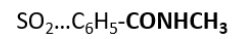
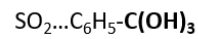
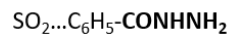
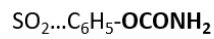
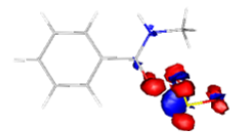
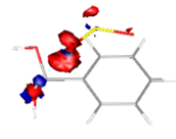
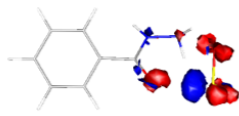
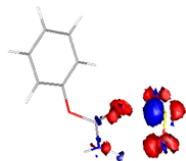
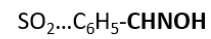
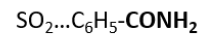
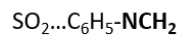
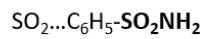
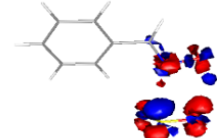
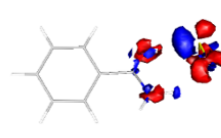
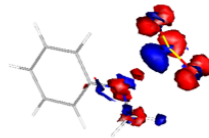
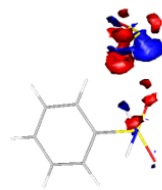
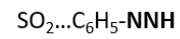
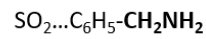
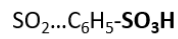
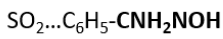
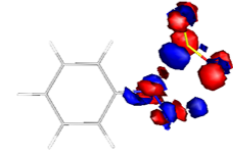
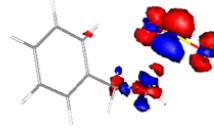
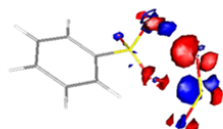
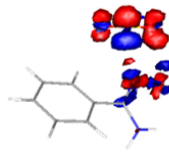
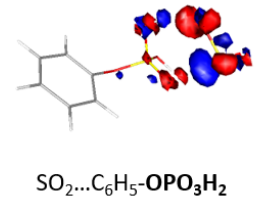
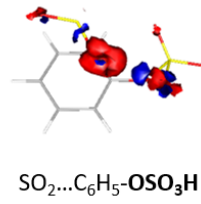
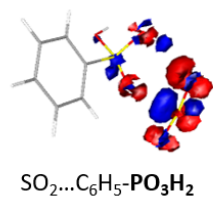
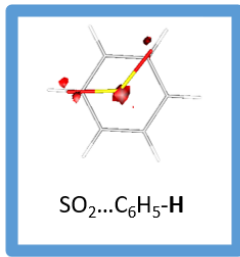


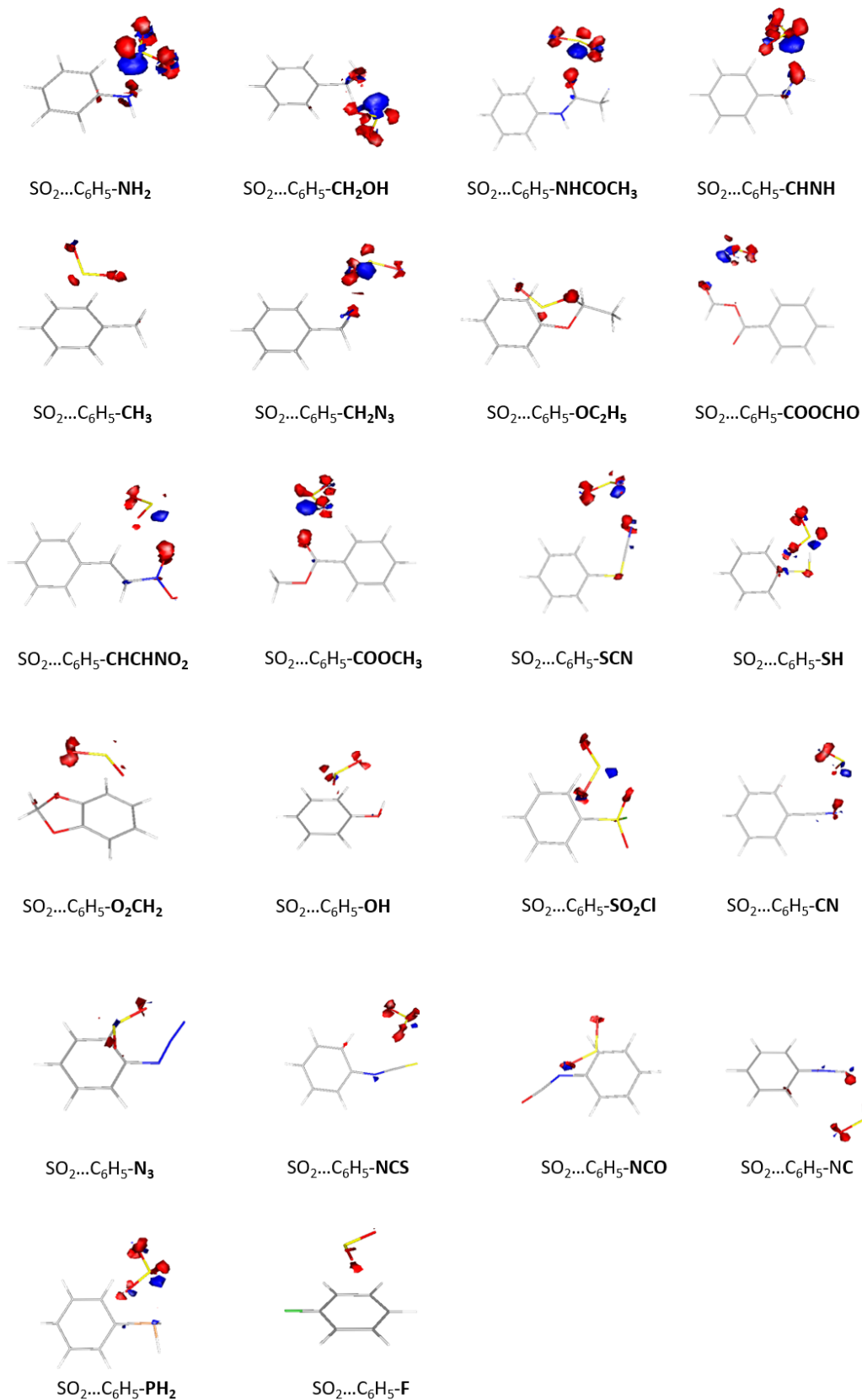
-4.4 kcal/mol



**Σχήμα 3.8:** Τα ολικά ελάχιστα των συστημάτων SO<sub>2</sub>...C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-X, βελτιστοποιημένα με RI-DSDBLYP/def2-TZVPP & BSSE correction.

Η γεωμετρία των βελτιστοποιημένων δομών μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή και να εξηγηθεί από τα διαγράμματα ανακατανομής της πυκνότητας των ηλεκτρονίων. Λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης των αλληλεπιδράσεων του SO<sub>2</sub> με τα άλλα μόρια, τα εν λόγω διαγράμματα έχουν την ικανότητα να προβλέπουν τα πιο σταθερά σύμπλοκα SO<sub>2</sub> με οργανικά μόρια (Σχήμα 3.9). Οι κόκκινες περιοχές αντιστοιχούν σε περιοχές πλούσιων ηλεκτρονίων και βρίσκονται γύρω από τα άτομα οξυγόνου, ενώ οι μπλε περιοχές αντιστοιχούν σε περιοχές φτωχών ηλεκτρονίων και βρίσκονται κυρίως γύρω από τα άτομα υδρογόνου. Οι πλούσιες σε ηλεκτρόνια περιοχές γύρω από τα άτομα οξυγόνου του SO<sub>2</sub> αλληλεπιδρούν με τις φτωχές σε ηλεκτρόνια περιοχές (γύρω από τα άτομα υδρογόνου) των λειτουργικών βενζολίων.





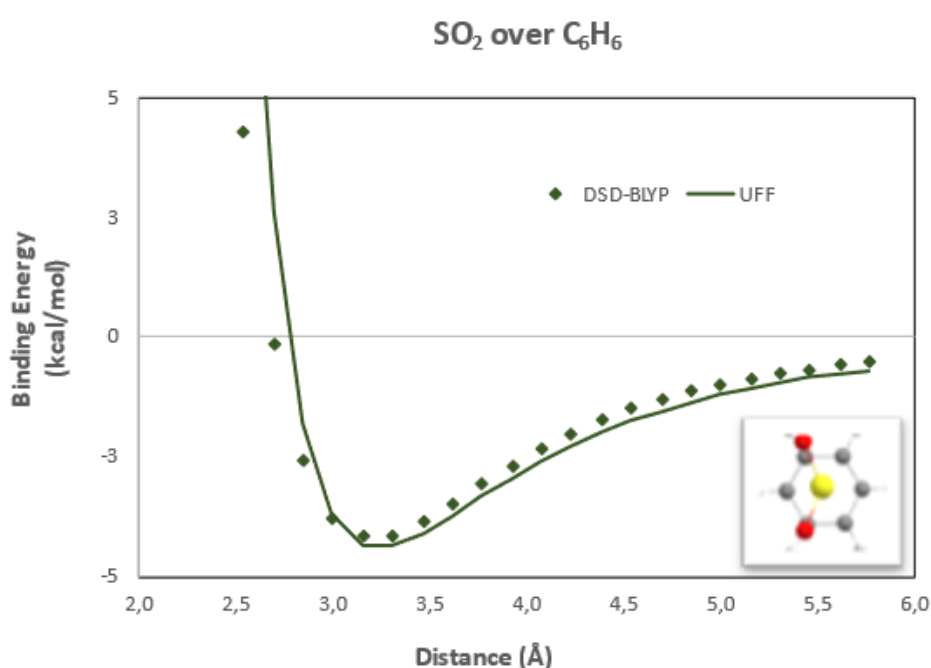
**Σχήμα 3.9:** Ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

### 3.2 Grand Canonical Monte Carlo

Από τον DFT υπολογισμό των λειτουργικών ομάδων, επιλέχθηκαν οι τρεις υποψήφιες ομάδες με τις καλύτερες ενέργειες αλληλεπίδρασης για περαιτέρω μελέτες GCMC, δηλαδή τα  $-\text{CNH}_2\text{NOH}$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$  και  $-\text{OSO}_3\text{H}$ . Για να προχωρήσουμε στις προσομοιώσεις GCMC, πρώτο βήμα είναι ο υπολογισμός των παραμέτρων του δυναμικού για όλα τα διαφορετικά είδη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων και η επιλογή μιας κατάλληλης δομής MOF. Η εισαγωγή των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων απαιτεί τη βελτιστοποίηση ολόκληρης της δομής του συνδέσμου προκειμένου να ληφθούν ακριβείς θέσεις των ατόμων των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων. Τέλος, θα πρέπει να αποδοθούν ατομικά φορτία σε όλα τα άτομα του MOF μέσω του ηλεκτροστατικού δυναμικού από την ανάλυση CHELPG [43].

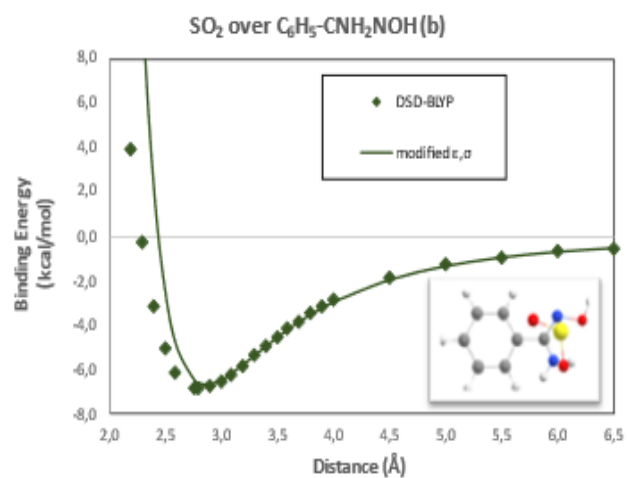
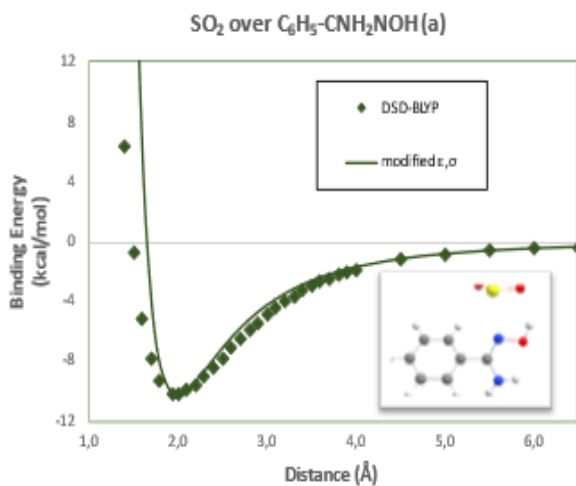
Για να περιγράψουμε με ακρίβεια τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διοξειδίου του θείου και των ατόμων του MOF, χρησιμοποιήσαμε αποτελέσματα που προέκυψαν από τους DFT υπολογισμούς και προσαρμόσαμε τις παραμέτρους του δυναμικού UFF [44] σε αυτά τα αποτελέσματα. Στην αρχή βελτιστοποιούμε τον δακτύλιο του βενζολίου και εφαρμόζουμε την ανάλυση πληθυσμού CHELPG προκειμένου να λάβουμε τα σημειακά φορτία για τα άτομα του δακτυλίου. Στη συνέχεια, κάναμε χρήση ενός προσαρμοσμένου κώδικα σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran [45] που λαμβάνει ως είσοδο, τον αριθμό των σημείων και τις γεωμετρίες για κάθε σημείο DFT, τα σημειακά φορτία του δακτυλίου όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο CHELPG και τέλος, τα  $\epsilon$  και  $\sigma$  για το φιλοξενούμενο μόριο  $\text{SO}_2$  μαζί με τα σημειακά φορτία, τα οποία προέρχονται από το TraPPE [46] και διατηρούνται σταθερά κατά την διάρκεια της προσαρμογής. Επίσης μετά την προσαρμογή του μη τροποποιημένου βενζολικού δακτυλίου (βλέπε Σχήμα 3.10), οι τιμές  $\epsilon$  και  $\sigma$  για τα άτομα του δακτυλίου παραμένουν και αυτά σταθερά. Για κάθε μία από τις διαφορετικές γεωμετρίες των σημείων DFT, ο κώδικας υπολογίζει τις αποστάσεις μεταξύ κάθε ατόμου του φιλοξενούμενου μορίου με κάθε άτομο του δακτυλίου. Για κάθε απόσταση του διμερούς το πρόγραμμα υπολογίζει τη συνολική ενέργεια που προέρχεται από το άθροισμα του δυναμικού Lennard Jones και τις

αλληλεπιδράσεις Coulomb ως το άθροισμα των ενεργειών για το συγκεκριμένο σημείο και η οποία είναι η ενέργεια της κλασικής μηχανικής. Τέλος, οι ενέργειες που προκύπτουν από την κλασική δυναμική εκφράζονται μέσα από ένα διάγραμμα δυναμικού και συγκρίνονται με τις ενέργειες DFT για κάθε απόσταση. Για να προσαρμόσουμε τις παραμέτρους, αλλάζουμε τις τιμές  $\epsilon$  και  $\sigma$  για τα διάφορα άτομα της λειτουργικής ομάδας και ο κώδικας επαναλαμβάνει τη διαδικασία. Αυτό επαναλαμβάνεται μέχρι να έχουμε μια συμφωνία μεταξύ κλασικών και κβαντικών υπολογισμών.

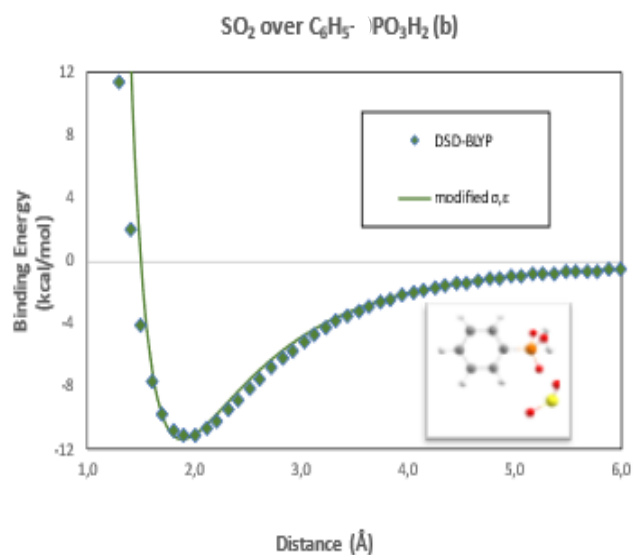
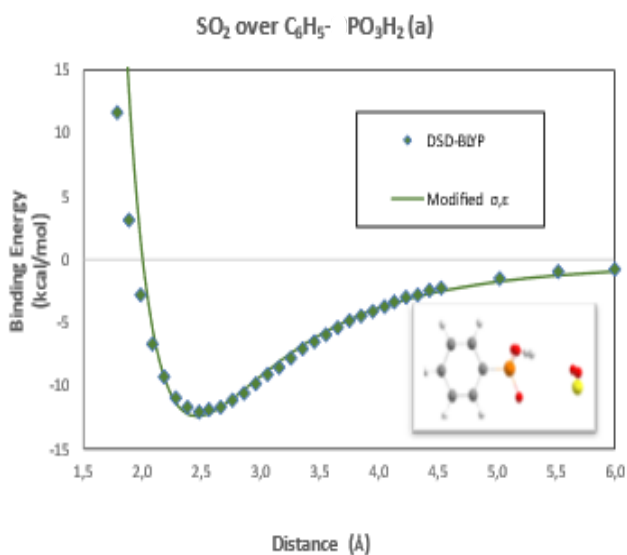


**Σχήμα 3.10:** Προσαρμογή των παραμέτρων ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του SO<sub>2</sub> πάνω στο βενζόλιο.

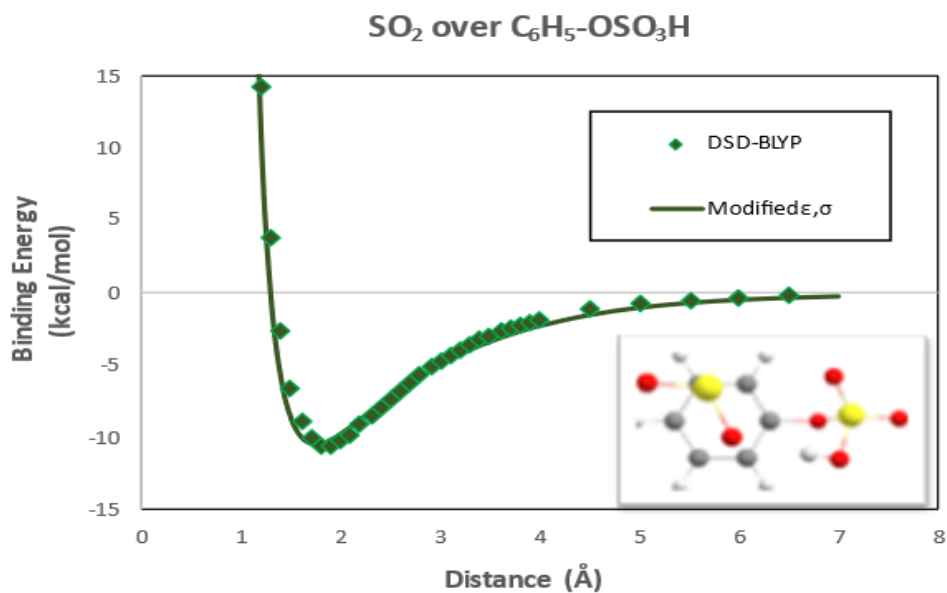




**Σχήμα 3.11:** Προσαρμογή των παραμέτρων ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του  $\text{SO}_2$  πάνω στο  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CNH}_2\text{NOH}$ .

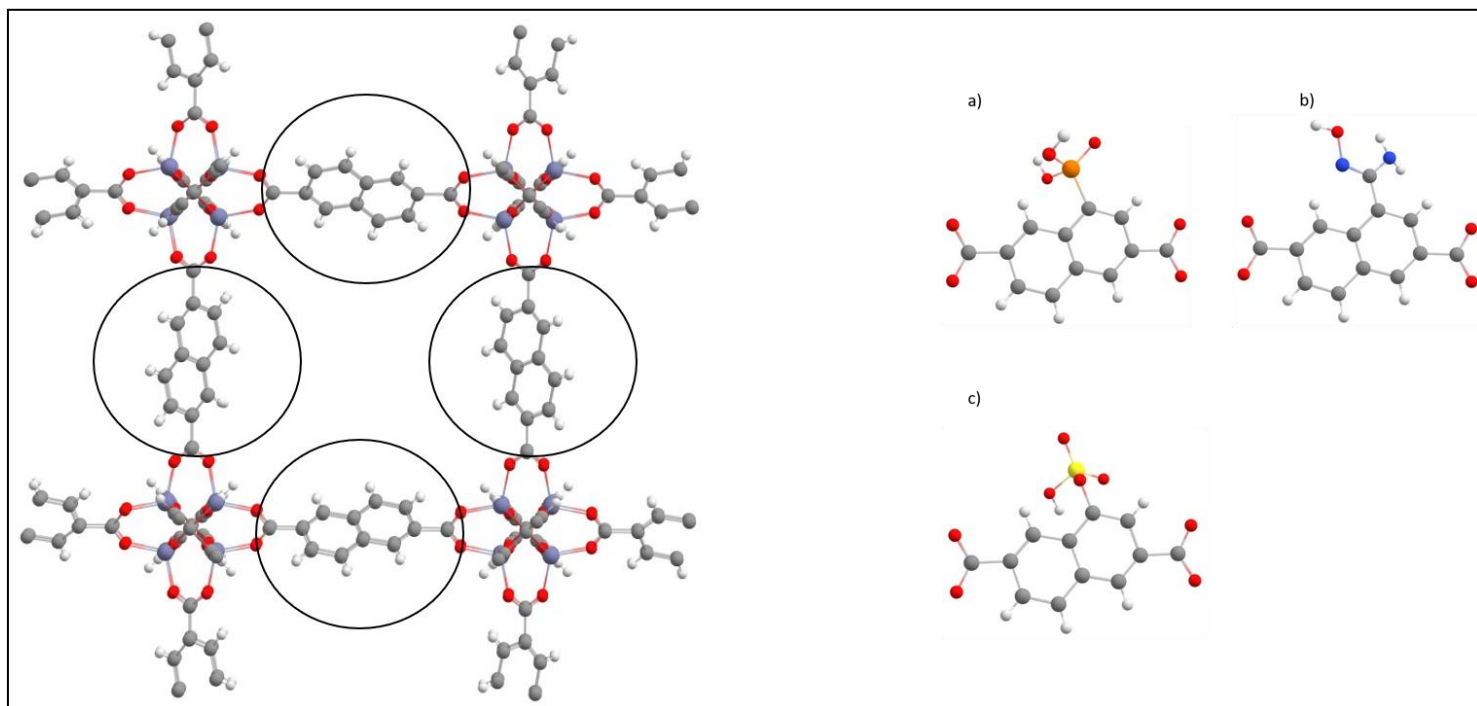


**Σχήμα 3.12:** Προσαρμογή των παραμέτρων ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του  $\text{SO}_2$  πάνω στο  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-PO}_3\text{H}_2$ .



**Σχήμα 3.13:** Προσαρμογή των παραμέτρων ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) του δυναμικού UFF στα δεδομένα QM που προέκυψαν από την DFT σάρωση του  $\text{SO}_2$  πάνω στο  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OSO}_3\text{H}$ .

Για την εφαρμογή της στρατηγικής λειτουργικοποίησης των οργανικών συνδέσμων επιλέξαμε το IRMOF-8. Το IRMOF-8 λειτουργικοποιήθηκε με  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CNH}_2\text{NOH}$  και  $-\text{OSO}_3\text{H}$  (Σχήμα 3.14).



**Σχήμα 3.14:** Λειτουργικοποίηση του IRMOF-8 με a)  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , b)  $-\text{CNH}_2\text{NOH}$ , c)  $-\text{OSO}_3\text{H}$

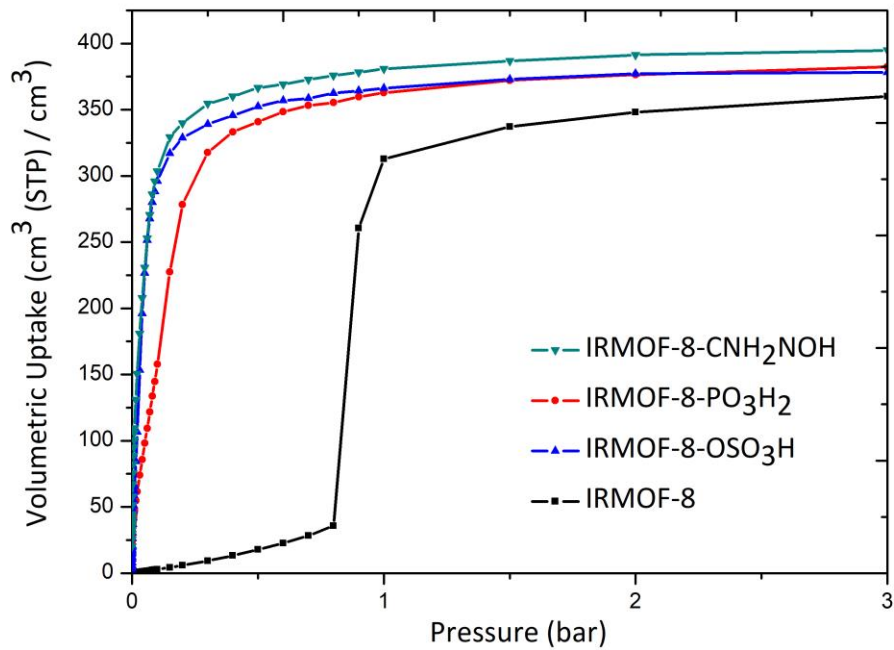
### 3.3 Αποτελέσματα Grand Canonical Monte Carlo

Οι υπολογισμοί GCMC [47] πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο λογισμικού RASPA [48]. Εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες και στις τρεις διαστάσεις. Όλες οι αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones υπολογίστηκαν μέχρι μια απόσταση αποκοπής 12,8 Å. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελιά που περιλάμβαναν αρκετές επαναλαμβανόμενες μονάδες έτσι ώστε όλα τα μήκη ακμών να είναι μεγαλύτερα από 25,6 Å, δηλαδή διπλάσια από την ακτίνα αποκοπής LJ. Το πλαίσιο θεωρήθηκε άκαμπτο με όλα τα άτομα του πλαισίου να παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Για κάθε σημείο προσομοίωσης εκτελέστηκαν 50000 κύκλοι για την εξισορρόπηση του συστήματος και ακολούθησαν επιπλέον 50000 κύκλοι για τη δειγματοληψία πάνω στους μέσους όρους του συνόλου.

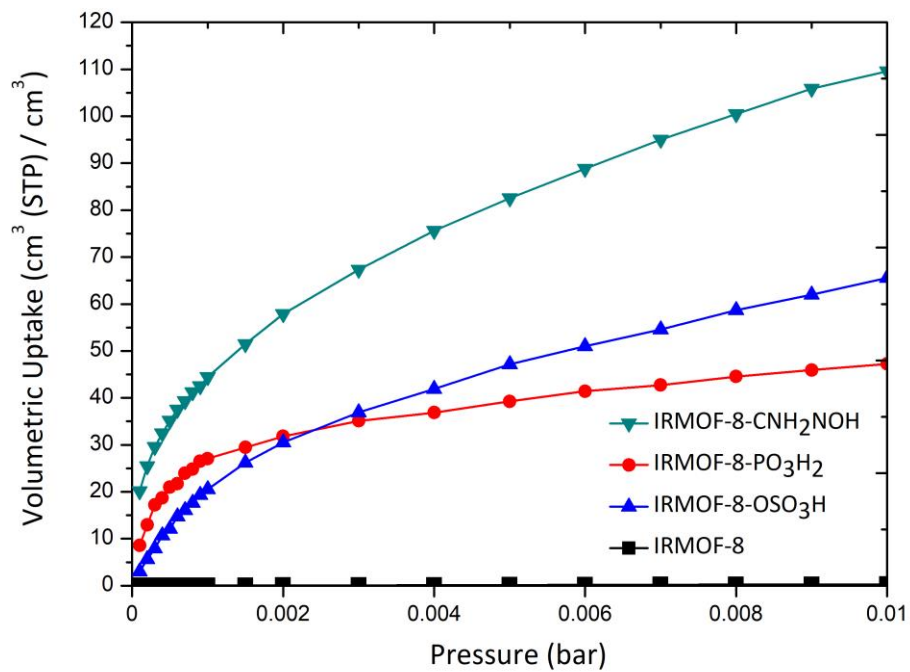
Κάθε κύκλος περιελάμβανε N βήματα, όπου N ήταν ο αριθμός των μορίων στο σύστημα κατά την τρέχουσα φόρτιση. Οι κινήσεις Monte Carlo που επιχειρήθηκαν είναι η μεταφορά, η στρέψη, η δημιουργία και η διαγραφή και όλες οι κινήσεις

είχαν την ίδια πιθανότητα πραγματοποίησης. Ελήφθησαν οι ισόθερμες ολικής βαρυμετρικής (mmol/g) και ογκομετρικής ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) απορρόφησης στους 298K σε πιέσεις έως 3 bar τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στα Σχήμα 3.15 και Σχήμα 3.16.

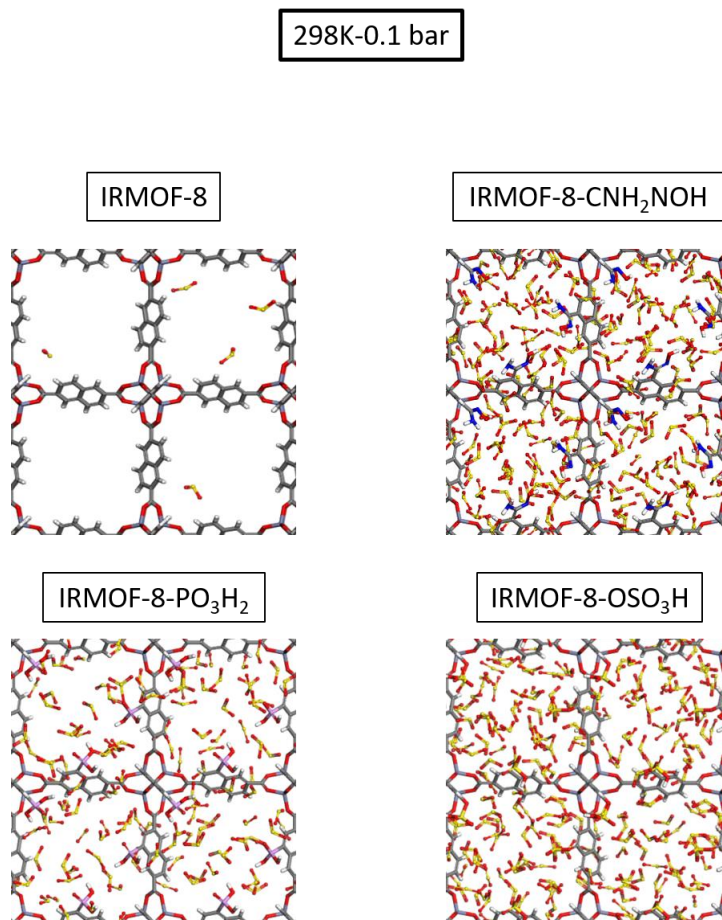
Φαίνεται σαφώς ότι η ενισχυμένη αλληλεπίδραση αυτών των λειτουργικών ομάδων με το διοξείδιο του θείου, αντανακλάται στην αντίστοιχη προσρόφηση αερίου από τον τροποποιημένο IRMOF-8. Στο Σχήμα 3.15, η προσρόφηση αναφέρεται σε ογκομετρικούς όρους, οι οποίοι σχετίζονται άμεσα με τον αριθμό των μορίων που προσροφώνται, δεδομένου ότι ο όγκος της κυψελίδας είναι ο ίδιος για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Η βελτίωση της απόδοσης για τις τροποποιημένες δομές είναι πιο έντονη στο χαμηλό όριο φόρτισης, δηλαδή στο χαμηλό εύρος πίεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16. Επίσης, στο Σχήμα 3.17 βλέπουμε τα στιγμιότυπα για τις δομές IRMOF-8, IRMOF-8-OSO<sub>3</sub>H, IRMOF-8-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και IRMOF-8-CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NOH που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις GCMC στους 298 K και 0,01 bar. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι σε αυτό το όριο η προσρόφηση καθορίζεται κυρίως από την ενέργεια αλληλεπίδρασης και όχι από άλλους παράγοντες που μπορεί να συμβάλλουν σε υψηλότερες πιέσεις όπως η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος του πόρου.



**Σχήμα 3.15:** Ογκομετρική ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=3\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).



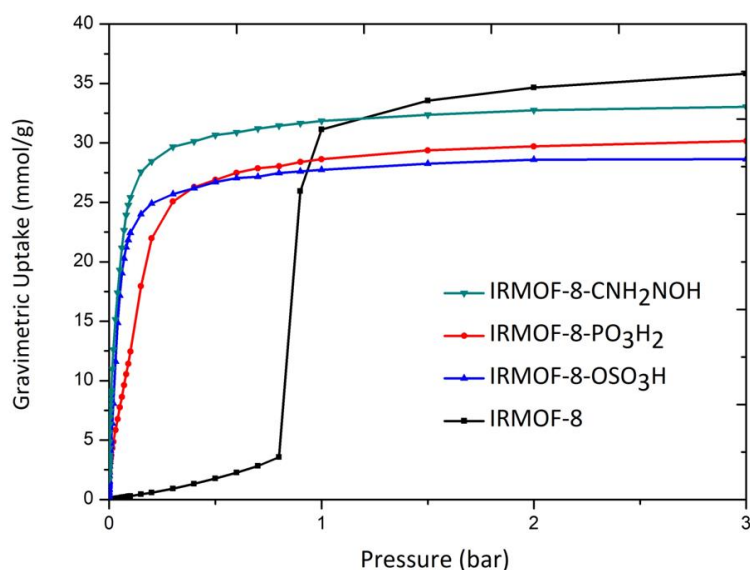
**Σχήμα 3.16:** Ογκομετρική ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) πρόσληψη  $\text{SO}_2$  σε  $T=298\text{K}$  και  $P=0.01\text{ bar}$  των IRMOF-08 και IRMOF-08-n ( $n: -\text{PO}_3\text{H}_2, -\text{CNH}_2\text{NOH}, -\text{OSO}_3\text{H}$ ).



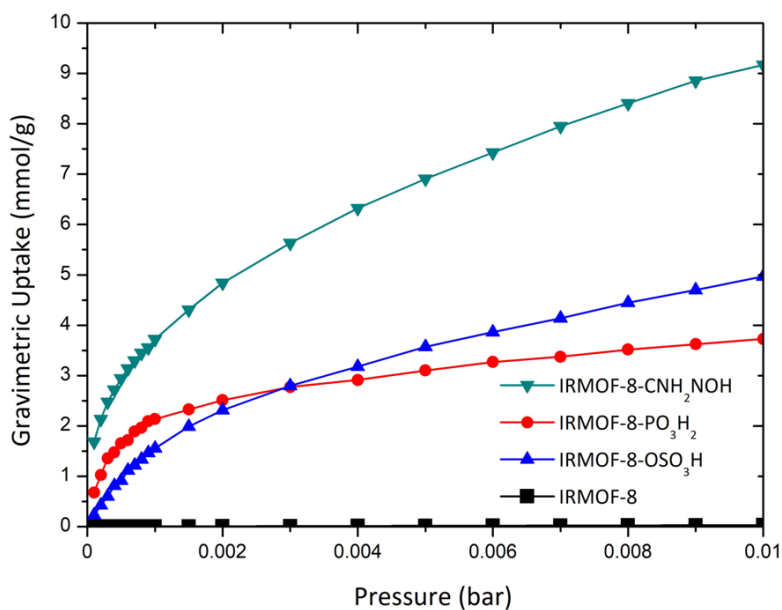
**Σχήμα 3.17:** Τα στιγμιότυπα για τις δομές IRMOF-08, IRMOF-08-OSO<sub>3</sub>H, IRMOF-08-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και IRMOF-08-CNH<sub>2</sub>NOH που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις GCMC στους 298 K και 0,01 bar.

Όσον αφορά τη βαρυμετρική απορρόφηση, η τάση φαίνεται να είναι η ίδια σε χαμηλή φόρτιση αλλά διαφορετική σε καταστάσεις υψηλής πίεσης, όπως μπορούμε να δούμε από τα Σχήματα 3.18 και 3.19. Στο Σχήμα 3.18 παρουσιάζεται η βαρυμετρική απορρόφηση για αυτά τα συστήματα υπό χαμηλή και υψηλή πίεση. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η απορρόφηση αλλάζει σε υψηλές πιέσεις, καθώς σε ένα σημείο οι καμπύλες βαρυμετρικής απορρόφησης για τις διάφορες δομές διασταυρώνονται και το μη τροποποιημένο υλικό φαίνεται να υπερτερεί των άλλων πέρα από αυτό το σημείο, κάτι που μπορούμε να δούμε και στο σχήμα 3.19. Λόγω της μεγαλύτερης μάζας των τροποποιημένων υλικών και των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν, όταν βρίσκονται σε χαμηλή πίεση σχήμα 3.17, η αύξηση

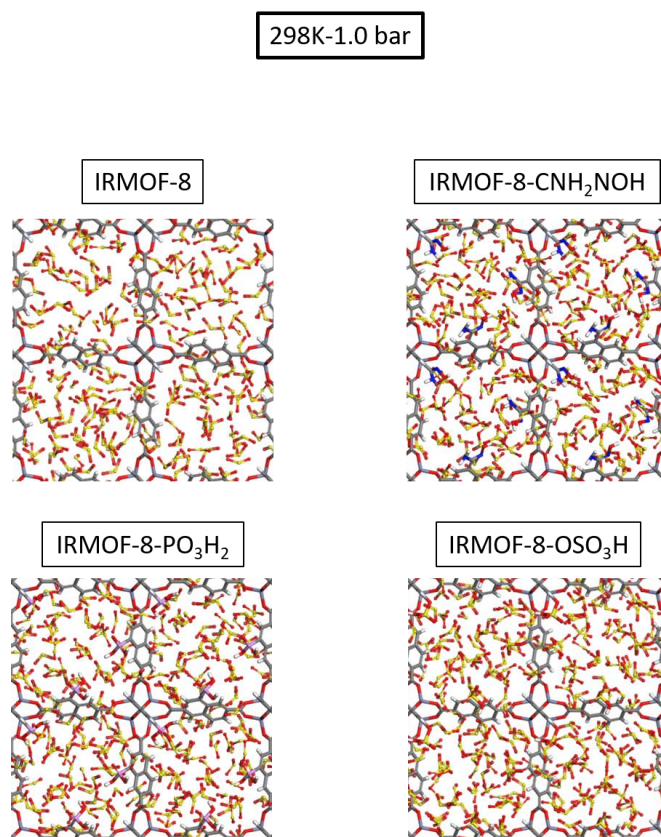
του αριθμού των μορίων που προσροφώνται είναι αρκετά μεγάλη ώστε να αντισταθμίζει την αύξηση του βάρους. Ενώ σε υψηλότερες πιέσεις, η αύξηση δεν είναι τόσο μεγάλη και συνεπώς δεν αντισταθμίζει την αύξηση της μοριακής μάζας. Πιο περιληπτικά, σε υψηλή πίεση τα υλικά με τις μεγαλύτερες επιφάνειες και ελεύθερους όγκους έχουν περισσότερο χώρο για τα φιλοξενούμενα μόρια και κατά συνέπεια παρουσιάζουν την υψηλότερη απορρόφηση.



**Σχήμα 3.18:** Βαρυμετρική (mmol/g) πρόσληψη SO<sub>2</sub> σε T=298K και P=3 bar των IRMOF-08 και IRMOF-08-n (n: -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CNH<sub>2</sub>NOH, -OSO<sub>3</sub>H).



**Σχήμα 3.19:** Βαρυμετρική (mmol/g) πρόσληψη SO<sub>2</sub> σε T=298K και P=0.01 bar των IRMOF-08 και IRMOF-08-n (n: -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CNH<sub>2</sub>NOH, -OSO<sub>3</sub>H).



**Σχήμα 3.20:** Τα στιγμιότυπα για τις δομές IRMOF-08, IRMOF-08-OSO<sub>3</sub>H, IRMOF-08-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και IRMOF-08-CN<sub>H</sub><sub>2</sub>NOH που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις GCMC στους 298 K και 1 bar.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήσαμε την επίδραση της λειτουργικότητας των συνδέσμων των δομών MOF στην ενίσχυση της ικανότητας πρόσληψης διοξειδίου του θείου, μέσω μοριακών προσομοιώσεων πολλαπλής κλίμακας. Σαν πρώτο βήμα υπολογίσαμε την αλληλεπίδραση μεταξύ του SO<sub>2</sub> με 41 τροποποιημένα βενζόλια της μορφής C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-X (X: οι διάφορες λειτουργικές ομάδες). Από αυτό το σύνολο, 36 λειτουργικές ομάδες παρουσίασαν υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης σε σύγκριση με



το βενζόλιο, με 5 από αυτές να παρουσιάζουν ενίσχυση της σύνδεσης  $\geq 100\%$ . Προκειμένου να περιγράψουμε με ακρίβεια τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φιλοξενούμενων μορίων SO<sub>2</sub> και των ατόμων του MOF, χρησιμοποιήσαμε αποτελέσματα που προέκυψαν από DFT και προσαρμόσαμε τις παραμέτρους του δυναμικού UFF σε αυτά τα αποτελέσματα με την βοήθεια της διαδικασίας προσαρμογής. Τροποποιήσαμε το IRMOF-8 με τις λειτουργικές ομάδες που παρουσίασαν την ισχυρότερη δέσμευση προς το διοξείδιο του θείου σύμφωνα με τους υπολογισμούς DFT (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CNH<sub>2</sub>NOH και -OSO<sub>3</sub>H). Για όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση της ογκομετρικής απορρόφησης στους 298K και P=3 bar, ενώ στην βαρυμετρική απορρόφηση σημαντική ενίσχυση λόγω των λειτουργικών ομάδων είχαμε στους T=298 K και P=0,01 bar, διότι σε υψηλότερες πιέσεις, η αύξηση δεν είναι τόσο μεγάλη και συνεπώς δεν αντισταθμίζει την αύξηση της μοριακής μάζας. Συνολικά, η εργασία μας δημιούργησε μια συστηματική βάση δεδομένων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πειραματικές και περαιτέρω υπολογιστικές μελέτες σχετικά με την ενίσχυση της ικανότητας πρόσληψης SO<sub>2</sub> από πορώδη υλικά γενικά (π.χ. MOFs, COFs, ZIFs κ.λπ.).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Filonchik, M.; Hurynovich, V.; Yan, H.; Gusev, A.; Shpilevskaya, N. Impact Assessment of COVID-19 on Variations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO and AOD over East China. *Aerosol Air Qual. Res.* **2020**, *20*, 1530–1540, doi:10.4209/aaqr.2020.05.0226.
2. Carn, S.A.; Fioletov, V.E.; Mclinden, C.A.; Li, C.; Krotkov, N.A. A Decade of Global Volcanic SO<sub>2</sub> Emissions Measured from Space. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–12, doi:10.1038/srep44095.
3. Jain, R.K.; Cui, Z. “Cindy”; Domen, J.K. Chapter 4 - Environmental Impacts of Mining. In; Jain, R.K., Cui, Z. “Cindy”, Domen, J.K.B.T.-E.I. of M. and M.P., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2016; pp. 53–157 ISBN 978-0-12-804040-9.
4. Boulton, R.B.; Singleton, V.L.; Bisson, L.F.; Kunkee, R.E. The Role of Sulfur Dioxide in Wine BT - Principles and Practices of Winemaking. In; Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F., Kunkee, R.E., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1999; pp. 448–473 ISBN 978-1-4757-6255-6.
5. Payne, C.H.; Beavers, D. V; Cain, R.F. The Chemical and Preservative Properties of Sulfur Dioxide Solution for Brining Fruit. **1969**.
6. AlQahtani, M.S.; Wang, X.; Gray, J.L.; Knecht, S.D.; Bilén, S.G.; Song, C. Plasma-Assisted Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur: Influence of Nonthermal Plasma and Temperature on Iron Sulfide Catalyst. *J. Catal.* **2020**, *391*, 260–272,

- doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.013>.
7. Zhong, Q.; Shen, H.; Yun, X.; Chen, Y.; Ren, Y.; Xu, H.; Shen, G.; Ma, J.; Tao, S. Effects of International Fuel Trade on Global Sulfur Dioxide Emissions. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2019**, *6*, 727–731, doi:10.1021/acs.estlett.9b00617.
  8. Razmkhah, M.; Moghadam, S.; Pourafshari Chenar, M.; Moosavi, F. Potential of Diamines for Absorption of SO<sub>2</sub>: Effect of Methanol Group. *J. Mol. Liq.* **2020**, *319*, 114163, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114163>.
  9. Paik, S.C.; Kim, H.; Chung, J.S. The Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> to Elemental Sulfur with H<sub>2</sub> or CO. *Catal. Today* **1997**, *38*, 193–198, doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00067-9).
  10. Chung, J.S.; Paik, S.C.; Kim, H.S.; Lee, D.S.; Nam, I.S. Removal of H<sub>2</sub>S and/or SO<sub>2</sub> by Catalytic Conversion Technologies. *Catal. Today* **1997**, *35*, 37–43, doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00132-0).
  11. Liang, D.-C.; Zeng, R.; Wang, C.-W.; Ding, Q.-C.; Wei, L.-S.; Peng, X.-L.; Liu, J.-Y.; Yu, J.; Jia, C.-S. Prediction of Thermodynamic Properties for Sulfur Dioxide. *J. Mol. Liq.* **2022**, *352*, 118722, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118722>.
  12. Wark, K.; Warner, C.F. *Air Pollution: Its Origin and Control*; Harper and Row Publishers, New York, NY: United States, 1981;
  13. Planning, U.S.E.P.A.O. of A.Q.; Standards; Air, U.S.E.P.A.O. of *Latest Findings on National Air Quality: 2000 Status and Trends*; US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, 2001; Vol. 1;.
  14. Polarz, S.; Smarsly, B. Nanoporous Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 581–612, doi:10.1166/jnn.2002.151.
  15. Yaghi, O.M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N.W.; Chae, H.K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* **2003**, *423*, 705–714, doi:10.1038/nature01650.
  16. Kitagawa, S.; Uemura, K. Dynamic Porous Properties of Coordination Polymers Inspired by Hydrogen Bonds. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119, doi:10.1039/B313997M.
  17. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.200300610>.
  18. Murdock, C.R.; Lu, Z.; Jenkins, D.M. Employing a Semirigid Linker. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2182–2187.
  19. Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M<sub>2</sub>(4,4’-Bpy)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O]}<sub>n</sub> (M = Co, Ni, Zn). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1725–1727, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.199717251>.
  20. Noro, S.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Yamashita, M. Framework Engineering by Anions and Porous Functionalities of Cu(II)/4,4’-Bpy Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568–2583,

- doi:10.1021/ja0113192.
21. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969, doi:10.1021/cr200304e.
  22. Meek, S.T.; Greathouse, J.A.; Allendorf, M.D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267, doi:10.1002/adma.201002854.
  23. Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal-Organic Frameworks – From Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131–136, doi:10.1016/j.micromeso.2011.08.016.
  24. Laye, R.H.; McInnes, E.J.L. Solvothermal Synthesis of Paramagnetic Molecular Clusters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2811–2818, doi:https://doi.org/10.1002/ejic.200400256.
  25. Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1985**, *24*, 1026–1040, doi:https://doi.org/10.1002/anie.198510261.
  26. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295*, 469–472, doi:10.1126/science.1067208.
  27. Zhang, J.J.; Wojtas, L.; Larsen, R.W.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M.J. Temperature and Concentration Control over Interpenetration in a Metal-Organic Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17040–17041, doi:10.1021/ja906911q.
  28. Zhang, J.; Wojtas, L.; Larsen, R.W.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M.J. Temperature and Concentration Control over Interpenetration in a Metal-Organic Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17040–17041, doi:10.1021/ja906911q.
  29. L., R.N.; Juergen, E.; Mohamed, E.; T., V.D.; Jaheon, K.; Michael, O.; M., Y.O. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science (80-. )*. **2003**, *300*, 1127–1129, doi:10.1126/science.1083440.
  30. Chae, H.K.; Siberio-Pérez, D.Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A.J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals. *Nature* **2004**, *427*, 523–527, doi:10.1038/nature02311.
  31. Xu, Q. *Nanoporous Materials: Synthesis and Applications*; 2013; ISBN 9781439892077.
  32. Becke, A.D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377, doi:10.1063/1.464304.
  33. Becke, A.D. 33. 8822. bibte. Density-functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-exchange Mixing. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040–1046, doi:10.1063/1.470829.

34. Perdew, J.P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824, doi:10.1103/PhysRevB.33.8822.
35. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, J.M.L. DSD-BLYP: A General Purpose Double Hybrid Density Functional Including Spin Component Scaling and Dispersion Correction. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20801–20808, doi:10.1021/jp1070852.
36. Boys, S.F.; Bernardi, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566, doi:10.1080/00268977000101561.
37. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465, doi:https://doi.org/10.1002/jcc.21759.
38. Berman, H.; Henrick, K.; Nakamura, H. Announcing the Worldwide Protein Data Bank. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2003**, *10*, 980, doi:10.1038/nsb1203-980.
39. Berman, H.M.; Olson, W.K.; Beveridge, D.L.; Westbrook, J.; Gelbin, A.; Demeny, T.; Hsieh, S.H.; Srinivasan, A.R.; Schneider, B. The Nucleic Acid Database. A Comprehensive Relational Database of Three-Dimensional Structures of Nucleic Acids. *Biophys. J.* **1992**, *63*, 751–759, doi:10.1016/S0006-3495(92)81649-1.
40. Brandenburg, J.G.; Grimme, S. Accurate Modeling of Organic Molecular Crystals by Dispersion-Corrected Density Functional Tight Binding (DFTB). *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1785–1789, doi:10.1021/jz500755u.
41. Zheng, J.; Xu, X.; Truhlar, D.G. Minimally Augmented Karlsruhe Basis Sets. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 295–305, doi:10.1007/s00214-010-0846-z.
42. Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065, doi:10.1039/B515623H.
43. Breneman, C.M.; Wiberg, K.B. Determining Atom-centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373, doi:10.1002/jcc.540110311.
44. Rappe, A.K.; Casewit, C.J.; Colwell, K.S.; Goddard, W.A.; Skiff, W.M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035, doi:10.1021/ja00051a040.
45. Ortega 1932-, J.M. *An Introduction to Fortran 90 for Scientific Computing*; Fort Worth : Saunders College Pub., [1994] ©1994;
46. Potoff, J.J.; Ketko, M.B.H.; Kamath, G. Development of an Optimized Intermolecular Potential for Sulfur Dioxide. *Comput. Mol. Sci. Eng. Forum - Core Program. Top. 2011 AIChE Annu. Meet.* **2011**, 228–229.
47. Tylianakis, E.; Froudakis, G.E. Grand Canonical Monte Carlo Method for Gas Adsorption and Separation. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, *6*, 335–348, doi:10.1166/jctn.2009.1040.

48. Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D.E.; Snurr, R.Q. RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials. *Mol. Simul.* **2016**, *42*, 81–101, doi:10.1080/08927022.2015.1010082.