

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**“Θεωρητική Μελέτη Προσρόφησης Υδρογόνου
σε Νανοπορώδη υλικά”**

ΣΤΕΡΓΙΑΝΝΑΚΟΣ ΤΑΞΙΑΡΧΗΣ

Υπεύθυνος καθηγητής: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ε. ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**LABORATORY OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL
CHEMISTRY**



Doctoral Thesis

**“Theoretical Study of Hydrogen Adsorption
on Nanoporous Materials”**

STERGIANNAKOS TAXIARCHIS

Thesis Supervisor: GEORGE E. FROUDAKIS

HERAKLION 2015

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Φρουδάκης Γεώργιος

Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων)

Φαράντος Σταύρος

Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Στούμπος Αθανάσιος

Ερευνητής Α' Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Τρικαλίτης Παντελής

Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Γουρνής Δημήτριος

Καθηγητής ΤΜΕΥ Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Στεριώτης Θεόδωρος

Ερευνητής Α' Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Χαραλαμποπούλου Γεωργία

Ερευνήτρια Β' Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

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



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η ανάθεση και η επίβλεψη του θέματος έγινε από τον καθηγητή Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης Γεώργιο Φρουδάκη. Η μελέτη αυτή χρηματοδοτήθηκε με υποτροφία από το πρόγραμμα «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II: Ενίσχυση Ανθρώπινου Ερευνητικού Δυναμικού μέσω της Υλοποίησης Διδακτορικής Έρευνας»

Πρώτα απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Γεώργιο Φρουδάκη ο οποίος μου έδωσε την δυνατότητα να εκπονήσω την διατριβή μου στο εργαστήριο του, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την ουσιαστική επιστημονική καθοδήγηση του, τις πολύτιμες συμβουλές και διαφωτιστικές ιδέες που μου πρόσφερε κατά την διάρκεια του ερευνητικού μου έργου.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω τους καθηγητές Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης Σταύρο Φαράντο και Παντελή Τρικαλίτη για τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής αλλά και σε όλα τα χρόνια που είχα την τιμή να φοιτήσω στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Ευχαριστώ και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή. Δημήτρη. Γουρνή, Δρ. Θεόδωρο. Στεριώτη, Δρ. Αθανάσιο Στούμπο και την Δρ. Γεωργία. Χαραλαμποπούλου, οι οποίοι με τίμησαν με την παρουσία τους και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις τους κατά τη διάρκεια της παρουσίας μου.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ όλους τους φίλους και συνεργάτες του Εργαστηρίου Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας για το ευχάριστο κλίμα που είχαμε στο χώρο εργασίας όλο αυτόν τον καιρό και για τις όμορφες στιγμές εντός και εκτός του εργαστηριακού χώρου. Ιδιαίτερα τον καλό μου φίλο Δρ. Μανώλη Κλώντζα για τις χρήσιμες επιστημονικές και μη συζητήσεις μας, την υποστήριξη και έμπρακτη συμπαράσταση σε όλο αυτό το διάστημα όπως και για τις ψαρευτικές εξορμήσεις μας. Επίσης και όλα τα πρώην μέλη του εργαστηρίου με τα οποία είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί τους Δρ. Γεώργιο Δημητρακάκη, Δρ. Γεώργιο Ψοφογιαννάκη, Δρ. Ανδρέα Μαυραντωνάκη και Δρ. Μπουρμπάκη. Τους συνεργάτες από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Δρ. Σταμάτη Σταματιάδη και Δρ. Μανώλη Τυλλιανάκη για την πολύτιμη υποστήριξη την οποία μου πρόσφερα όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω ολόψυχα όλα τα μέλη της οικογένειας μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου Βασίλη Στεργιαννάκο και Δωροθέα Ματαράκη διότι χωρίς την ανεκτίμητη και αστείρευτη υποστήριξη -ηθική και υλική- δεν θα ήταν δυνατόν να ολοκληρωθεί η μελέτη αυτή. Παράλληλα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους που στάθηκαν δίπλα μου στα εύκολα και στα δύσκολα και στις όμορφες στιγμές που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια στο Ηράκλειο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην σύντροφο μου Σοφία Τσιντάρη για την υπομονή και ανεκτικότητα που επέδειξε κατά την περίοδο της συγγραφής.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Στεργιαννάκος Ταξιάρχης

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, P.O. BOX 2208, Ηράκλειο, 71003, Ελλάδα

Ημερομηνία Γέννησης: 05/12/1983

Τηλ: Κινητό: 0030 6946390147

Γραφείο: 0030 2810545007

Email: chemp674@edu.chemistry.uoc.gr

taxiarchis@outlook.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

- 2011 – 2015

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

- 2009 – 2011

Πτυχίο Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης στο γενικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα, τομέα Φυσικοχημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Βαθμός πτυχίου 9,38 (εννέα και τριάντα οχτώ εκατοστά)

- 2001 – 2009

Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Βαθμός πτυχίου 7,11 (επτά και έντεκα εκατοστά).

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά: Ικανοποιητικό επίπεδο. Certificate of Competency in English– University of Michigan

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Ιούλιος 2004 – Σεπτέμβριος 2004: Πρακτική άσκηση σε ερευνητικό εργαστήριο του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στην Κρήτη (ΙΤΕ) με τίτλο ‘εξέταση διαδικασιών (εκτίναξης) κατά την κατεργασία πολυμερών με λέιζερ’ με επιβλέποντα τον Δρ. Σάββα Γεωργίου.
- 2008 - 2009: Πτυχιακή εργασία στο εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης με τίτλο ‘Θεωρητική μελέτη αλληλεπίδρασης μεθανίου σε π-συζυγιακά συστήματα’ με επιβλέποντα τον Καθ. Γεώργιο Ε. Φρουδάκη.
- 2009 - 2011: Μεταπτυχιακή εργασία στο εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης με τίτλο ‘Σχεδίαση νέων νανο-πορωδών υλικών για αποθήκευση υδρογόνου’ με επιβλέποντα τον Καθ. Γεώργιο Ε. Φρουδάκη.
- 2011 – 2015: Διδακτορική διατριβή στο εργαστήριο Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης με τίτλο ‘Θεωρητική Μελέτη Προσρόφησης Υδρογόνου σε Νανοπορώδη υλικά’ με επιβλέποντα τον Καθ. Γεώργιο Ε. Φρουδάκη.
- Νοέμβριος 2013: Επισκέπτης στο DTU Energy Conversion - Technical University of Denmark, Copenhagen (DK) σε συνεργασία με την ομάδα του Καθ. Tejs Vegge στα πλαίσια της δράσης COST Action MP1103 "Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage" με τίτλο ερευνητικής εργασίας ‘H₂ storage on SiC and BN pillared graphene like architectures’.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- 2011 – 2014: Υποτροφία διδακτορικής διατριβής στο πλαίσιο της Πράξης «**ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ ΙΙ** :Ενίσχυση Ανθρώπινου Ερευνητικού Δυναμικού μέσω της Υλοποίησης Διδακτορικής Έρευνας», του Άξονα Προτεραιότητας: «Ενίσχυση του ανθρώπινου κεφαλαίου για την προαγωγή της έρευνας και της καινοτομίας στις 3 περιφέρειες Σταδιακής Εξόδου» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Συμμετοχή με παρουσίαση στο 5ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 30/6/11 με θέμα: DESIGN AND MULTISCALE THEORETICAL INVESTIGATION OF NOVEL MOFs FOR HYDROGEN STORAGE
- Συμμετοχή με poster στο Διεθνές Συνέδριο MOF2012 (16-19/09/2012): Enhancement of Hydrogen and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Frameworks by Mg²⁺ Functionalization – Stergiannakos T., Tyliannakis E., Klontzas E. Froudakis E.G.
- Συμμετοχή στο NanoTP Workshop με τίτλο "Metal nanoparticles for advanced materials: From theory to practice"03/10/2012
- Συμμετοχή με παρουσίαση στην διημερίδα Ηράκλειτος ΙΙ (4-5/12/2012) με θέμα: Θεωρητική Μελέτη Προσρόφησης Υδρογόνου και Διοξειδίου του Άνθρακα σε Νανοπορώδη Υλικά.
- Συμμετοχή με παρουσίαση στο 6ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 9-10/09/2013 ΤΕΙ Καβάλας με θέμα: THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NOVEL NANOPOROUS MATERIALS.
- Συμμετοχή με poster στο 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Material Science with international participation, 2014 (21st - 24th September 2014, FORTH, Heraklion, Crete, Greece), Novel 3D SiC and BN pillared nanostructures: design principles, electronic and H₂ storage properties.

ΛΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

- Λειτουργικά Συστήματα: Windows (XP – 10), Linux, Unix
- Προγράμματα και Πακέτα Υπολογιστικής Χημείας: Turbomole, Gaussian98, Gaussian03, ORCA, GPAW, DFTB+, GAMESS, TINKER, Material Studio, Avogadro, Molden, MOPAC
- Λογισμικά: Word, Excel, Power Point, OriginPro, ChemCraft, Adope Photoshop, Adope InDesign
- Γλώσσες Προγραμματισμού: Pascal, Fortran, Python

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Bounos, G.; Kolloch, A.; Stergiannakos, T.; Varatsikou, E.; Georgiou, S. Assessment of the attained temperatures and of melting in the nanosecond irradiation of doped poly(methylmethacrylate) at 308, 248, and 193 nm via the examination of dopant reactivity *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (8), pp. 084317-084317-9
- Stergiannakos, T.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Froudakis, G., E. Enhancement of Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks by Mg²⁺ Functionalization: A Multiscale Computational Study *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (39), pp 16855–16858
- Stergiannakos, T.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Trikalitis, P., N.; Froudakis, G., E. Hydrogen Storage in Novel Li-Doped Corrole Metal-Organic Frameworks *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (15), pp 8359–8363
- Stergiannakos, T.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G., E. Enhancement of CO₂ Adsorption in Magnesium Alkoxide IRMOF-10 *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (38), pp 22001–22007

CURRICULUM VITAE

Stergiannakos Taxiarchis

Department of Chemistry, University of Crete, P.O. BOX 2208, Heraklion, 71003, Greece

Date of Birth: 05/12/1983

Tel: Mobile: 0030 6946390147

Office: 0030 2810545007

Email: chemp674@edu.chemistry.uoc.gr
taxiarchis@outlook.com

EDUCATION

- 2011 – 2015
PhD in Theoretical and Computational Chemistry, Chemistry Department, University of Crete, Greece
- 2009 – 2011
Master of Science in Physical Chemistry, Chemistry Department, University of Crete, Greece. (Grade: 9.38/10)
- 2001 – 2009
Bachelor in Chemistry, Chemistry Department, University of Crete, Greece. (Grade: 7.11/10)

FOREIGN LANGUAGES

English: Certificate of Competency in English – University of Michigan

RESEARCH EXPERIENCE

- June 2004 - September 2004: Internship in a research laboratory of the Institute of Technology and Research (FORTH) entitled ‘examination of the ablation processes during the processing of polymers with laser’ under the supervision of Dr. Savas Georgiou
- 2008 - 2009: Dissertation in the laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, entitled ‘Theoretical investigation of methane interaction with p-conjugated systems’ under the supervision of Prof. George E. Froudakis.
- 2009 - 2011: Masters Dissertation in the laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, entitled ‘Design of new nanoporous materials for hydrogen storage’ under the supervision of Prof. George E. Froudakis.
- 2011 - 2015: PhD thesis in the laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, entitled ‘Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Nanoporous Materials’ under the supervision of Prof. George E. Froudakis.
- November 2013: Visit in the DTU Energy Conversion - Technical University of Denmark, Copenhagen (DK) and collaboration with the group of Prof. Tejs Vegge. Part of this work was supported by COST Action MP1103 "Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage" with research work title ‘H₂ storage on SiC and BN pillared graphene like architectures’.

PARTICIPATION IN RESEARCH PROGRAMS

- 2011 – 2014: PhD scholarship co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund».

PARTICIPATION IN CONFERENCES

- Participation with presentation: στο 5th Panhellenic Symposium of Solid State, 30/6/11 entitled: DESIGN AND MULTISCALE THEORETICAL INVESTIGATION OF NOVEL MOFs FOR HYDROGEN STORAGE
- Participation with poster: International Conference of MOF2012 ,Edinburg (16-19/09/2012): Enhancement of Hydrogen and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Frameworks by Mg²⁺ Functionalization – Stergiannakos T., Tyliannakis E., Klontzas E. Froudakis E.G.
- Participation in NanoTP Workshop entitled "Metal nanoparticles for advanced materials: From theory to practice"03/10/2012
- Participation with presentation: Heraclitus II conference (4-5/12/2012) entitled: 'Theoretical study of hydrogen and carbon dioxide adsorption on nanoporous materials'.
- Participation with presentation: 6th Panhellenic Symposium of Solid State 9- (10/09/2013) Technological Institute of Kavala, entitled 'THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NOVEL NANOPOROUS MATERIALS'.
- Participation with poster: 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Material Science with international participation, 2014 (21st - 24th September 2014, FORTH, Heraklion, Crete, Greece), Novel 3D SiC and BN pillared nanostructures: design principles, electronic and H₂ storage properties.

COMPUTATIONAL SKILLS

- Operating Systems: Windows (XP – 10), Linux, Unix
- Computational Chemistry programs and packages: Turbomole, Gaussian98, Gaussian03, ORCA, GPAW, DFTB+, GAMESS, TINKER, Material Studio, Avogadro, Molden, MOPAC
- Softwares: Word, Excel, Power Point, OriginPro, ChemCraft, Adope Photoshop, Adope InDesign
- Programming languages: Pascal, Fortran, Python

PUBLICATIONS

- Bounos, G.; Kolloch, A.; Stergiannakos, T.; Varatsikou, E.; Georgiou, S. Assessment of the attained temperatures and of melting in the nanosecond irradiation of doped poly(methylmethacrylate) at 308, 248, and 193 nm via the examination of dopant reactivity *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (8), pp. 084317-084317-9
- Stergiannakos, T.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Froudakis, G., E. Enhancement of Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks by Mg²⁺ Functionalization: A Multiscale Computational Study *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (39), pp 16855–16858
- Stergiannakos, T.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Trikalitis, P., N.; Froudakis, G., E. Hydrogen Storage in Novel Li-Doped Corrole Metal-Organic Frameworks *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (15), pp 8359–8363
- Stergiannakos, T.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G., E. Enhancement of CO₂ Adsorption in Magnesium Alkoxide IRMOF-10 *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (38), pp 22001–22007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία προκύπτουν από την καύση ορυκτών καυσίμων καθιστούν επιτακτική την ανάγκη να βρεθούν νέα, ανανεώσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον καύσιμα. Ένα από τα επικρατέστερα καύσιμα για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων είναι το υδρογόνο του οποίου όμως η αποτελεσματική αποθήκευση έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα δύσκολη.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η αποθήκευση υδρογόνου σε νανοπορώδη υλικά. Η έρευνα εστιάστηκε στην αποθήκευση υδρογόνου σε πορώδη υλικά τύπου MOF, COF και ZIF τροποποιημένα με δισθενή μέταλλα. Επίσης σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν για αποθήκευση υδρογόνου καινοτόμα πορώδη υλικά με υποστυλωμένες δομές με βάση τα στοιχεία πυρίτιο – άνθρακα (SiC) και βορίου – αζώτου (BN). Επιπλέον μελετήθηκε η ικανότητα δέσμευσης μοριακού υδρογόνου σε υλικά SiC και BN εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς.

Στο πρώτο μέρος της διατριβής αναφέρονται τα βασικά στοιχεία της Οικονομίας Υδρογόνου όπως βασικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου, τρόποι διανομής του, κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου και τέλος οι κυριότεροι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου. Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση σε πορώδη υλικά. Επιπλέον αναφέρονται οι βασικές κατηγορίες υλικών που μελετήθηκαν για αποθήκευση υδρογόνου.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής αναπτύσσεται με λεπτομέρεια η θεωρία και η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία.

Στο τρίτο μέρος της διατριβής θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής. Θα συζητηθούν τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς με την μέθοδο από «πρώτες αρχές» DFT, με την οποία εξετάστηκε η ικανότητα των δισθενών μετάλλων Be Mg, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V και Zn να βελτιώσουν την αποθηκευτική ικανότητα των υλικών τύπου MOF, COF και ZIF τα οποία διαθέτουν οργανική γέφυρα διφαινύλια ή κατεχόλες σε υδρογόνο. Από τα αποτελέσματα βρέθηκε ότι η τροποποίηση αυτή βελτιώνει σημαντικά την ενέργεια αλληλεπίδρασης του μοριακού υδρογόνου σχεδόν με όλα τα μέταλλα που μελετήθηκαν. Στην συνέχεια σχεδιάστηκαν τροποποιημένες δομές των υλικών MOF-5, IRMOF-10, COF-102 και ZIF-68 με αλκόξυ ομάδες του μαγνησίου και μελετήθηκαν με προσομοιώσεις GCMC η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο του

IRMOF-10-Mg και IRMOF-10-2Mg. Οι προσομοιώσεις έδειξαν σημαντική αύξηση στην ογκομετρική και βαρυμετρική προσρόφηση υδρογόνου κυρίως σε μικρές και μέτριες πιέσεις η οποία οφείλεται στην παρουσία της αλκόξυ ομάδας μαγνησίου.

Επίσης στην μελέτη αυτή σχεδιάστηκαν καινοτόμα τρισδιάστατα νανοδομημένα υλικά βασισμένα στα στοιχεία πυρίτιο - άνθρακα (SiC) και βόριο – άζωτο (BN). Οι δομές αυτές είναι βασισμένες στην δομή του Pillared Graphene (PG) και αποτελούνται από φύλλα τύπου γραφενίου και νανοσωλήνες σχηματίζοντας τρισδιάστατα περιοδικά υλικά τα SiC-PG και BN-PG. Η σύνδεση μεταξύ των φύλλων και των νανοσωλήνων πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας κατάλληλους συνδυασμούς πολυγώνων (τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα, ...) σύμφωνα με τον γενικευμένο κανόνα του Euler για πολύγωνα. Τα καινοτόμα αυτά υλικά εμφανίζουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες με ευέλικτα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Από θεωρητικούς υπολογισμούς βρέθηκε πως τα SiC και BN υλικά εμφανίζουν βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες σε υδρογόνο τα οποία οφείλονται στην ηλεκτροστατική τους φύση. Τα δομικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των υλικών αυτών καθώς και η αλληλεπίδραση τους με μοριακό υδρογόνο μελετήθηκαν με τη χρήση των θεωριών DFT (Density Functional Theory) και DFTB (Density Functional based Tight Binding).

Τέλος, εξετάστηκε με κβαντομηχανικές μεθόδους η αλληλεπίδραση υδρογόνου με υλικά SiC και BN εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, και Zn) με τα αποτελέσματα να δείχνουν βελτίωση της ενέργειας αλληλεπίδρασης του μοριακού υδρογόνου με τα περισσότερα από τα μέταλλα μετάπτωσης σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα SiC και BN υλικά.

ABSTRACT

The serious environmental problems arising from burning fossil fuels create a pressing need to find new ones, renewable and environmental friendly. One of the most prominent replacements for fossil fuel is hydrogen, but whose efficient storage has proven particularly difficult.

In this thesis was studied the hydrogen storage in nanoporous materials. The research focused on hydrogen storage in porous materials type MOF, COF and ZIF modified with divalent metals. Also was designed and tested innovative porous materials with pillared structures based on elements of silicon - carbon (SiC) and boron - nitrogen (BN) for hydrogen storage. In addition was studied the binding capability of molecular hydrogen on SiC and BN materials doped with transition metals of the third series.

The first part of the thesis contains the essential elements of the Hydrogen Economy such as basic hydrogen production methods, ways of distribution, main types of fuel cells and finally the main hydrogen storage methods. The present study focuses on the storage of hydrogen by physisorption to porous materials. Furthermore we present the major categories of materials which were studied for hydrogen storage.

The second part of the thesis develops in detail the theory and the methodology applied in this work.

The third part of the thesis presents and analyzes the results of this study. We discuss the results of calculations by “*ab initio*” methods of DFT, which tested the ability of the divalent metals Be Mg, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V and Zn to improve the storage capacity of MOF, COF and ZIF type materials, which have biphenyls or catechols as organic bridges, for molecular hydrogen. The results found that those modifications significantly improve the energy interaction of molecular hydrogen with almost all the metals studied. Next were designed modified structures of MOF-5, IRMOF-10, COF-102 and ZIF-68 with alkoxy groups of magnesium and studied, with GCMC simulations, the hydrogen storage capacity of IRMOF-10-Mg and IRMOF-10-2Mg. The simulations showed a significant increase in the volumetric and gravimetric hydrogen adsorption, mainly in small and moderate pressures, due to the presence of magnesium alkoxy groups.

Also in this study were designed innovative three-dimensional nanostructured materials based on elements of silicon - carbon (SiC) and boron - nitrogen (BN). These structures are

based on the structure of Pillared Graphene (PG) and consist of Graphene-type sheets and nanotubes forming three-dimensional periodic materials SiC-PG and BN-PG. The connection between the sheets and nanotubes takes place using appropriate combination of polygons (three octagons six heptagons, ...), according to the generalized Euler's rule for polygons. These innovative materials exhibit extremely interesting physicochemical properties with flexible geometries. From theoretical calculations we have found that the SiC and BN materials exhibit improved hydrogen storage capacities due to their electrostatic nature. The structural and electronic characteristics of these materials and their interaction with molecular hydrogen were studied using the theories of DFT theory (Density Functional Theory) and DFTB (Density Functional based Tight Binding).

Finally, it was examined by quantum mechanical methods, the hydrogen interaction with SiC and BN materials doped with transition metals of the third series (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) with results showing improved energy interaction of molecular hydrogen with the most of transition metals, compared to non-doped SiC and BN materials.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	III
CURRICULUM VITAE	VII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	XI
ABSTRACT	XIII
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	XV
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	XVII
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	XXIV
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Το ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ	1
1.2 Το ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	1
1.3 ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	3
1.3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	4
1.3.2 ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΝΟΜΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	5
1.3.3 ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	7
1.3.4 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	9
1.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	10
1.4.1 ΦΥΣΙΚΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	12
1.4.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗ	13
1.4.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΦΥΣΙΟΡΟΦΗΣΗ	14
1.5 ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	19
1.5.1 ΜΕΤΑΛΛΟ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (MOF)	20
1.5.2 ΜΕΤΑΛΛΟ - ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ IRMOF	25
1.5.3 ΖΕΟΛΙΘΙΚΑ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (ZIFs)	27
1.5.4 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΚΕΛΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (COFs)	29
1.5.5 ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΙΤΙΟ-ΆΝΘΡΑΚΑΣ (SiC) ΚΑΙ ΒΟΡΙΟ-Άζωτο (BN)	33
1.5.6 ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ	36
1.6 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	40
2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	40
2.1.1 ΑΒ ΙΝΙΤΙΟ ΜΕΘΟΔΟΙ	40
2.1.2 ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΒΑΣΕΩΝ (BSSE)	49
2.1.3 ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ	51
2.1.4 DENSITY FUNCTIONAL BASED TIGHT-BINDING	59
2.1.5 ΗΜΙ - ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	61
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΧΡΟΝΟΥ	63
2.2.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ RESOLUTION OF THE IDENTITY (RI)	63
2.2.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (CLUSTER APPROXIMATION)	66
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ	68
2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ GRAND CANONICAL MONTE CARLO (GCMC)	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	78
3.1 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ MOF, COF ΚΑΙ ZIF ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΔΙΣΘΕΝΗ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	78
3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	78
3.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	83
3.1.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΕΧΟΛΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΔΙΣΘΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΑ	84
3.1.4 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΥΠΟΥ MOF, COF ΚΑΙ ZIF ΜΕ ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	94
3.2 ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ-ΆΝΘΡΑΚΑ (SiC) ΚΑΙ ΒΟΡΙΟΥ-ΑΖΩΤΟΥ (BN)	105
3.2.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ	105
3.2.2 ΜΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ SiC ΚΑΙ BN	110
3.2.3 ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΥΠΟΣΤΥΛΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ SiC ΚΑΙ BN	122
3.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕ ΥΛΙΚΑ SiC ΚΑΙ BN ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	191

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Μοριακό υδρογόνο (H_2).....	1
Εικόνα 1.2 Κύκλος υδρογόνου από μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [5].....	3
Εικόνα 1.3 Μεταφορά υδρογόνου σε αγωγούς (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program).....	5
Εικόνα 1.4 Μεταφορά υδρογόνου σε σωλήνες υψηλής πίεσης (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program).....	5
Εικόνα 1.5 Μεταφορά υδρογόνου με κρυογονικό βυτιοφόρο (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program).....	6
Εικόνα 1.6 Τυπικής κυψέλης καυσίμου (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program).....	8
Εικόνα 1.7 Φυσιορόφηση E_p και χημειορόφηση E_c	15
Εικόνα 1.8 Παραδείγματα για δομές που έχουν δημιουργηθεί από τον συνδυασμό διάφορων δομικών μονάδων, οι οποίες δομές εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία στην χημική αρχιτεκτονική τους (ανόργανες/οργανικές/υβριδικές δομές) και επιπλέον έχουν μεγάλο εύρος στην τοπολογία τους (από 0D/μη-πορώδη/άμορφες δομές μέχρι σε 3D/πορώδη/κρυσταλλικές δομές).	19
Εικόνα 1.9 Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις-κλειδιά coordination polymer (κόκκινο) και metal organic framework (μαύρο) (πηγή από SciFinder)	20
Εικόνα 1.10 Κάποιες ανόργανες δομικές μονάδες α) –γ) και οργανικές δομικές μονάδες δ) – ζ) με διαφορετικό αριθμό και γεωμετρία συναρμογής.....	22
Εικόνα 1.11 Διάφοροι οργανικοί υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως δομικές μονάδες στην σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών [40].....	23
Εικόνα 1.12 Πολυμερή συναρμογής μπορούν να σχηματίσουν μονοδιάστατες αλυσίδες, διδιάστατα πλέγματα ή τρισδιάστατες δομές διαφόρων συμμετριών.....	24
Εικόνα 1.13 Δομή του IRMOF-1, R_1 -δικαρβοξυλικό βενζόλιο ως οργανική γέφυρα, τετραεδρικό σύμπλοκο τεσσάρων ψευδαργύρων με ένα οξυγόνο στο κέντρο, η κίτρινη σφαίρα αντιπροσωπεύει το κενό χώρο του πόρου.	25
Εικόνα 1.14 Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16, τα υλικά αυτά διατηρούν ίδια την ίδια ανόργανη δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ αλλάζοντας μόνο τις οργανικές γέφυρες που αποτελούν τις οργανικές δομικές μονάδες	26
Εικόνα 1.15 Σύγκριση ιμιδαζολικής γέφυρας με τα πυριτικά.	27
Εικόνα 1.16 Διάφορες ιμιδαζολικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs.	27
Εικόνα 1.17 Κρυσταλλικές δομές ZIFs (τα τρία πρώτα κεφαλαία γράμματα κάτω από κάθε παράδειγμα αναφέρεται στον κωδικό της δομής του ζεόλιθου) (πηγή: [53])	28
Εικόνα 1.18 Δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην σύνθεση υλικών τύπου COF.	30
Εικόνα 1.19 Σχηματική αναπαράσταση 2D COFs με συνδέσμους βορονικούς εστέρες, βοροξίνες, ιμίνες και υδραζόνες.....	31

Εικόνα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση COFs μια συνδέσμων από τριαζίνες.....	31
Εικόνα 1.21 Σχηματική παρουσίαση τρισδιάστατων COFs	32
Εικόνα 1.22 Νανοσωλήνες SiC μονού τοιχώματος α) zigzag, β) armchair(πηγή [80])	33
Εικόνα 1.23 Νανοσωλήνες SiC (φωτογραφία από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης) πηγή [72].	33
Εικόνα 1.24 Στιγμιότυπα από υπολογισμούς GCMC προσρόφησης υδρογόνου σε δέσμες SiCNT (πάνω) και CNT (κάτω) για θερμοδυναμικές συνθήκες 175K και σε πιέσεις 10,5, και 1 Μρα.	34
Εικόνα 1.25 (α) TEM εικόνα από BN νανοσωματίδια, (b) HREM εικόνα από BN νανοσωματίδια, (c) και (d) TEM εικόνα από BN νανοσωλήνες. πηγή [201].....	34
Εικόνα 1.26 Πάνω καμπύλες ενέργειας αλληλεπίδρασης υδρογόνου σε (5,5) (τετράγωνο), (9,9) (τρίγωνο), για CNT και BN-NTs με το υδρογόνο πάνω από τον C (μαύρο), N (μπλέ), B (μώβ). πηγή [93].	35
Εικόνα 1.27 Υποστυλωμένο γραφένιο. (πηγή [15]).....	36
Εικόνα 1.28 Νανοσωλήνας ενωμένος με κομμάτι γραφενίου, Α) επτάγωνο, Β) εξαγωνα (πηγή [15]).....	36
Εικόνα 1.29 Υποστυλωμένες δομές (αριστερά) πυριτίου άνθρακα (SiC-PG) και (δεξιά) βορίου-αζώτου.	37
Εικόνα 2.1. Αλληλοεπικάλυψη συναρτήσεων βάσης μεταξύ δυο ατόμων.....	49
Εικόνα 2.2 Οργανική δομική μονάδα προερχόμενη από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματίζοντας τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα λιθίων.....	67
Εικόνα 2.4 Κυψελίδα του τρισδιάστατου υλικού IRMOF-10 και οι επιλεγμένες δομικές μονάδες που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη και επρόκειτο να εφαρμοστεί η προσέγγιση των συσσωματωμάτων.....	67
Εικόνα 2.3 Ανόργανη δομική μονάδα προερχόμενη από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματίζοντας τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα υδρογόνων.	67
Εικόνα 2.5: Τα μόρια στην μοριακή μηχανική είναι ένα σύνολο από σφαίρες (άτομα) ενωμένα μεταξύ τους με ελατήρια (δεσμοί).....	68
Εικόνα 2.6 Η αλλαγή στην γωνία δεσμού οδηγεί σε μεταβολή της ενέργειας του μορίου.	69
Εικόνα 2.7 Διέδρη γωνία μεταξύ δυο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα	69
Εικόνα 3.1 Αλληλεπίδραση φορτίου – επαγόμενου δίπολου.	78
Εικόνα 3.2 Υλικά τύπου MOF, COF και ZIF με οργανικές δομικές μονάδες το βενζόλιο και το διφαινύλιο και η τροποποιημένη εκδοχή τους με αλκοξείδια μετάλλων όπου έχει τονιστεί με μαύρο κύκλο.....	80
Εικόνα 3.3 Κυψελίδα του IRMO-10.	81
Εικόνα 3.4 Α) 2,2' διφαινόλη, Β) κατεχόλη	82
Εικόνα 3.5 Α) μόνο υποκατεστημένο διφαινύλιο με αλκοξείδιο μετάλλου, Β) μόνο υποκατεστημένο βενζόλιο με αλκοξείδιο μετάλλου, Γ) δι - υποκατεστημένο διφαινύλιο με αλκοξείδιο μετάλλου και Δ) δι - υποκατεστημένο βενζόλιο με αλκοξείδιο μετάλλου.....	82
Εικόνα 3.6 Βελτιστοποιημένες δομές τροποποιημένων διφαινυλίων με δισθενή μέταλλα.....	84
Εικόνα 3.7 Α) διέδρη γωνία των φαινολικών δακτυλίων, Β) γωνία κάμψης στις τροποποιημένες διφαινόλες και Γ) δι - υποκατεστημένου διφαινυλίου με δύο αλκόξυ ομάδες μαγνησίου	84
Εικόνα 3.8 Βελτιστοποιημένες δομές τροποποιημένων κατεχόλων με δισθενή μέταλλα.....	85
Εικόνα 3.9 Γωνία εκτός επιπέδου του μετάλλου στις τροποποιημένες κατεχόλες.....	85
Εικόνα 3.10 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένα διφαινύλια με αλκοξείδια μετάλλων	86

Εικόνα 3.11 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόλες με αλκοξείδια μετάλλων	87
Εικόνα 3.12 Κατεχόλη- O_2Fe με H_2 , kubas αλληλεπίδραση.....	89
Εικόνα 3.13 Ανακατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόλες με (αριστερά) αλκαλικές γαίες και με (δεξιά) μέταλλα μετάπτωσης.....	90
Εικόνα 3.14 Ανακατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένα διφαινύλια με (πάνω) αλκαλικές γαίες και με (κάτω) μέταλλα μετάπτωσης.....	91
Εικόνα 3.15 Σχεδιάγραμμα με ενέργειες δέσμησης και μήκος δεσμού H_2 για τροποποιημένες κατεχόλες με μέταλλα	92
Εικόνα 3.16 Σχεδιάγραμμα με ενέργειες δέσμησης και μήκος δεσμού H_2 για τροποποιημένα 4,4' διακρβοξυδιφαινύλια με μέταλλα	93
Εικόνα 3.17 Σχεδιάγραμμα όπου συγκρίνονται οι ενέργειες δέσμησης H_2 με) τροποποιημένες κατεχόλες (μπλε μπάρες και με τροποποιημένα δικαρβοξυλικά διφαινύλια (κόκκινες μπάρες).....	93
Εικόνα 3.18 Η δομή της κυψελίδας του MOF-5-2Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου.	95
Εικόνα 3.19 Η δομή της κυψελίδας του IRMOF-10-2Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου.	96
Εικόνα 3.20 Οι δομικές μονάδες του COF-102 και COF-102-4Mg α) η τετραεδρική μονάδα τετραφαινυλομεθάνιο, β) βορονικός δακτύλιος B_3O_3 και γ) τροποποιημένη μονάδα TPB με αλκόξυ ομάδες μαγνησίου	97
Εικόνα 3.21 Η δομή της κυψελίδας του COF-102-8Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου	97
Εικόνα 3.22 α) $b1m$ μια από τις δομικές μονάδες του ZIF-68 και β) τροποποιημένο $b1m$ με αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου	98
Εικόνα 3.23 Η δομή της κυψελίδας του ZIF-68-Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου	98
Εικόνα 3.24 Βαρυμετρικές ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για πιέσεις μέχρι 100 bar και για θερμοκρασία 77K (πάνω) και 300K (κάτω).	101
Εικόνα 3.25 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφηση υδρογόνου στους 77K και 10 bar για α) το IRMOF-10 και β) για το IRMOF-10 τροποποιημένο με ένα μαγνήσιο. Με πράσινο, κόκκινο, άσπρο και γκρι τα άτομα Mg, O, H και C αντίστοιχα.	102
Εικόνα 3.26 Ογκομετρικές ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για πιέσεις μέχρι 100 bar και για θερμοκρασία 77K (πάνω) και 300K (κάτω).	103
Εικόνα 3.27 Υποστυλωμένο γραφένιο.	106
Εικόνα 3.28 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 3 οκτάγωνα (μπλε). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφιτικό φύλλο για συνδέσμους με 3 οκτάγωνα.	107
Εικόνα 3.29 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 6 επτάγωνα (πράσινο χρώμα). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφιτικό φύλλο για συνδέσμους με 6 επτάγωνα.	107

Εικόνα 3.30 Πάνω: νανοσωλήνες <i>armchair</i> (αριστερά) και <i>zigzag</i> (δεξιά) με 2 οκτάγωνα (μπλέ) και 2 επτάγωνα (πράσινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 2 οκτάγωνα και 2 επτάγωνα.	108
Εικόνα 3.31 Πάνω: νανοσωλήνες <i>armchair</i> (αριστερά) και <i>zigzag</i> (δεξιά) με 4 οκτάγωνα (μπλέ) και 2 πεντάγωνα (κόκκινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 4 οκτάγωνα και 2 πεντάγωνα.	108
Εικόνα 3.32 Πάνω: νανοσωλήνες <i>armchair</i> (αριστερά) και <i>zigzag</i> (δεξιά) με 6 οκτάγωνα (μπλε) και 6 πεντάγωνα (κόκκινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 6 οκτάγωνα και 6 πεντάγωνα.	109
Εικόνα 3.33 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-3Oct (6,6).	111
Εικόνα 3.34 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-3Oct (6,6).	111
Εικόνα 3.35 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-3Oct (9,0).	111
Εικόνα 3.36 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-3Oct (9,0).	111
Εικόνα 3.37 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Ept (6,6).	112
Εικόνα 3.38 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Ept (6,6).	112
Εικόνα 3.39 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Ept (9,0).	112
Εικόνα 3.40 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Ept (9,0).	112
Εικόνα 3.41 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-2Oct2Ept (4,4).	113
Εικόνα 3.42 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-2Oct2Ept (4,4).	113
Εικόνα 3.43 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-2Oct2Ept (8,0).	113
Εικόνα 3.44 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-2Oct2Ept (8,0).	113
Εικόνα 3.45 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-4Oct2Pent (4,4).	114
Εικόνα 3.46 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-4Oct2Pent (4,4).	114
Εικόνα 3.47 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-4Oct2Pent (8,0).	114
Εικόνα 3.48 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-4Oct2Pent (8,0).	114
Εικόνα 3.49 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Oct6Pent (6,6).	115
Εικόνα 3.50 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Oct6Pent (6,6).	115
Εικόνα 3.51 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Oct6Pent (12,0).	115
Εικόνα 3.52 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Oct6Pent (12,0).	115
Εικόνα 3.53 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (6,6) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (6,6)	117
Εικόνα 3.54 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (9,0) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (9,0)	117
Εικόνα 3.55 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (9,0) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (9,0)	117
Εικόνα 3.56 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (4,4) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (4,4)	118
Εικόνα 3.57 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (4,4)	118
Εικόνα 3.58 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (4,4)	118
Εικόνα 3.59 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (4,4) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (4,4)	119
Εικόνα 3.60 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (8,0)	119
Εικόνα 3.61 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (8,0)	119

Εικόνα 3.62 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (6,6) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (6,6).	120
Εικόνα 3.63 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (12,0).	120
Εικόνα 3.64 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (12,0).	120
Εικόνα 3.65 Περιοδική δομή και στις τρεις κατευθύνσεις ενός SiC-PG υλικού.	122
Εικόνα 3.66 Κυψελίδες του καρβίδιου του πυριτίου (SiC) σε μορφή φύλλου α) μοναδιαία κυψελίδα 1x1, β) υπερκυψελίδα 2x2, γ), υπερκυψελίδα 3x3 δ) υπερκυψελίδα 4x4.	127
Εικόνα 3.67 Ενεργειακά διάκενα (E_g) σε σχέση με zigzag νανοσωλήνες SiC-NTs $n,0$, με πορτοκαλί χρώμα είναι υπολογισμένες ενέργειες της παρούσας μελέτης ενώ με μπλε χρώμα είναι τιμές ενέργειας από τη βιβλιογραφία (Wu et al.).....	129
Εικόνα 3.68 Ενεργειακά διάκενα (E_g) σε σχέση με armchair νανοσωλήνες SiC-NTs $n,0$, με πορτοκαλί χρώμα είναι υπολογισμένες ενέργειες της παρούσας μελέτης ενώ με μπλε χρώμα είναι τιμές ενέργειας από τη βιβλιογραφία (Wu et al.).....	130
Εικόνα 3.69 Σύγκριση των μεθόδων RI-BP/def2-SVP (πράσινο) και DFTB+/matsci (κόκκινο) στις γεωμετρίες SiC-PG-3Oct (6,6) (πάνω) και BN-PG-3Oct (6,6).	131
Εικόνα 3.70 Slab SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο έξι επτάγωνα	132
Εικόνα 3.71 Περιοδική κρυσταλλική δομή τετραγωνικής συμμετρίας υποστυλωμένων δομών 'πλάκας', αριστερά είναι η πρόσοψη της κυψελίδας, στη μέση η κάτοψη της κυψελίδας και δεξιά είναι η επανάληψη του κρυσταλλικού κελιού όπου με κόκκινες γραμμές φαίνεται η συμμετρία μεταξύ των νανοσωλήνων. ..	133
Εικόνα 3.72 Περιοδική κρυσταλλική δομή εξαγωνικής συμμετρίας υποστυλωμένων δομών 'πλάκας', αριστερά είναι η πρόσοψη της κυψελίδας, στη μέση η κάτοψη της κυψελίδας και δεξιά είναι η επανάληψη του κρυσταλλικού κελιού όπου με κόκκινες γραμμές φαίνεται η συμμετρία μεταξύ των νανοσωλήνων. ..	133
Εικόνα 3.73 Μεταβλητά γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υποστυλωμένων δομών α) απόσταση μεταξύ νανοσωλήνων (td), β) απόσταση μεταξύ των φύλλων (ld) και γ) διάμετρος νανοσωλήνα (d).....	134
Εικόνα 3.74 Κάτοψη της υποστυλωμένης δομής 'πλάκας' SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο τρία οκτάγωνα σε τετραγωνική (αριστερά) και εξαγωνική (δεξιά) συμμετρία.	134
Εικόνα 3.75 Μήκος νανοσωλήνα (ld) και απόσταση μεταξύ τους (td).....	135
Εικόνα 3.76 Ακραία περίπτωση όπου το μήκος του νανοσωλήνα και η απόσταση μεταξύ τους είναι η μικρότερη δυνατή.	135
Εικόνα 3.77 Υποστηλωμένες δομές με μεταβλητή την διάμετρο του νανοσωλήνα.	136
Εικόνα 3.78 Σύνδεσμοι (3 οκτάγωνα) με αντίθετες κατευθύνσεις.	136
Εικόνα 3.79 Σχεδιάγραμμα με τα ενεργειακά διάκενα που υπολογίστηκαν για διάφορες υποστυλωμένες δομές SiC-PG, BN-PG και Carbon-PG.....	152
Εικόνα 3.80 Περιοδική δομή και στις τρεις κατευθύνσεις των SiC-PG (6,6), BN-PG (6,6) και PG (6,6) με σύνδεσμο τρία οκτάγωνα, αριστερά) πρόσοψη, δεξιά) κάτοψη.	153
Εικόνα 3.81 Μοντέλο προσομοίωσης όπως προκύπτει από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων για περιοδικές δομές τύπου γραφενίου.	154
Εικόνα 3.82 Πιθανές θέσεις αλληλεπίδρασης (A,B,Γ,Δ) των 3d μετάλλων μετάπτωσης αριστερά) $Si_{15}C_{15}H_{14}$ και δεξιά) $B_{15}N_{15}H_{14}$	156

Εικόνα 3.83 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Sc με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	157
Εικόνα 3.84 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ti με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	157
Εικόνα 3.85 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου V με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	157
Εικόνα 3.86 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cr με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	158
Εικόνα 3.87 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Mn με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	158
Εικόνα 3.88 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Fe με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	158
Εικόνα 3.89 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Co με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	159
Εικόνα 3.90 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ni με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	159
Εικόνα 3.91 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cu με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	159
Εικόνα 3.92 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Zn με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτοψη).....	160
Εικόνα 3.93 Παραμόρφωση της δομής $Si_{15}C_{15}H_{14}$ όταν τα μέταλλα αλληλεπιδρούν Α) πάνω από το άτομο του πυριτίου, Β) πάνω από το άτομο του άνθρακα.....	161
Εικόνα 3.94 Σύγκριση δομών από υπολογισμούς χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές βάσης, την def2-SVP και την def2-TZVP.....	163
Εικόνα 3.95 Ενέργειες διάσπασης (αριστερά) και μήκος δεσμού (αριστερά) ομοιοπυρινικών διμερών μετάλλων.....	164
Εικόνα 3.96 Σύγκριση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των $Si_{15}C_{15}H_{14}-M$ με τις ενέργειες δέσμευσης των M-M.....	165
Εικόνα 3.97 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Sc με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	166
Εικόνα 3.98 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ti με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	166
Εικόνα 3.99 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου V με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	166
Εικόνα 3.100 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cr με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	167
Εικόνα 3.101 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Mn με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	167
Εικόνα 3.102 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Fe με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	167
Εικόνα 3.103 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Co με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	168
Εικόνα 3.104 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ni με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	168
Εικόνα 3.105 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cu με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	168
Εικόνα 3.106 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Zn με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).....	169
Εικόνα 3.107 Σύγκριση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των $B_{15}N_{15}H_{14}-M$ με τις ενέργειες δέσμευσης των M-M.....	171
Εικόνα 3.108 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Sc$	173
Εικόνα 3.109 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Ti$	173
Εικόνα 3.110 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-V$	174
Εικόνα 3.111 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Cr$	174
Εικόνα 3.112 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Mn$	175
Εικόνα 3.113 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Fe$	175
Εικόνα 3.114 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Co$	176
Εικόνα 3.115 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Ni$	176

Εικόνα 3.116 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Cu$	177
Εικόνα 3.117 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Zn$	177
Εικόνα 3.118 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Zn$	177
Εικόνα 3.119 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Sc$	178
Εικόνα 3.120 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Ti$	178
Εικόνα 3.121 Αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-V$	179
Εικόνα 3.122 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cr$	179
Εικόνα 3.123 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cr$	180
Εικόνα 3.124 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Mn$	180
Εικόνα 3.125 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Mn$	181
Εικόνα 3.126 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Fe$	181
Εικόνα 3.127 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Co$	182
Εικόνα 3.128 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Ni$	182
Εικόνα 3.129 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cu$	183
Εικόνα 3.130 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης; υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cu$	183
Εικόνα 3.131 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Zn$	184
Εικόνα 3.132 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Zn$	184
Εικόνα 3.133 Ενέργειες αλληλεπίδρασης υδρογόνου σε τροποποιημένο $Si_{15}C_{15}H_{14}$ και $B_{15}N_{15}H_{14}$ με μέταλλα μετάπτωσης.....	187
Εικόνα 3.134 Μήκος δεσμού H-H κατά την αλληλεπίδραση H_2 με $Si_{15}C_{15}H_{14}-M$ (πορτοκαλί) και με $B_{15}N_{15}H_{14}-M$ (μπλε)	188
Εικόνα 3.135 Απόσταση H_2 από το μέταλλο κατά την αλληλεπίδραση H_2 με $Si_{15}C_{15}H_{14}-M$ (πορτοκαλί) και με $B_{15}N_{15}H_{14}-M$ (μπλε).....	188
Εικόνα 3.136 Ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση H_2 με $Si_{15}C_{15}H_{14}-M$	189
Εικόνα 3.137 Ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση H_2 με $B_{15}N_{15}H_{14}-M$	190

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων του υδρογόνου σε σχέση με κάποια κοινά καύσιμα [3].	2
Πίνακας 1.2 Τεχνικοί στόχοι συστήματος για αποθήκευση υδρογόνου σε αυτοκινούμενο όχημα (πηγή U.S. DOE [7])	11
Πίνακας 2.1 Συχνά χρησιμοποιούμενοι όροι για περιγραφή δυναμικών	71
Πίνακας 3.1 Ενέργειες αλληλεπίδρασης BE_{CP} υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόμενες και με τροποποιημένα διφαινύλια, d_{H-H} μήκος δεσμού H_2 , d_{H_2-M} απόσταση του κέντρου μάζας υδρογόνου με το μέταλλο, Q_m μερικό φορτίο μετάλλου πριν την αλληλεπίδραση και S η πολλαπλότητα του διμερούς.	88
Πίνακας 3.2 Συγκεντρωτικός πίνακας με τις υποστυλωμένες δομές SiC και BN για διάφορους νανοσωλήνες και συνδέσμους.....	116
Πίνακας 3.3 Ενεργειακό διάκενο για δομές SiC φύλλο τύπου γραφενίου.....	127
Πίνακας 3.4 Ενεργειακά διάκενα (E_g) zigzag SiC νανοσωλήνων.....	128
Πίνακας 3.5 Ενεργειακά διάκενα E_g armchair SiC νανοσωλήνων.....	129
Πίνακας 3.6 Ενεργειακά διάκενα (E_g) για διάφορα μήκη νανοσωλήνων (ld) και για διάφορες αποστάσεις μεταξύ αυτών.....	135
Πίνακας 3.7 Συνοπτικός πίνακας με τις σταθερές δομές που προκύπτουν από την τροποποίηση του $Si_{15}C_{15}H_{14}$ με 3d μέταλλα μετάπτωσης. Με ✓ σημαίνει πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια	160
Πίνακας 3.8 Πίνακας με τις ενέργειες αλληλεπίδρασης BE, το φορτίο μετάλλου q_m , την πολλαπλότητα του σπιν $2S+1$ και τον συνολικό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στο μέταλλο για τις δομές με την χαμηλότερη ενέργεια για κάθε μέταλλο.....	161
Πίνακας 3.9 Ενέργειες διάσπασης (D_0) και μήκος δεσμού (r_e) διμερών μετάλλων.....	164
Πίνακας 3.10 Συνοπτικός πίνακας με τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες που προκύπτουν από την τροποποίηση του $B_{15}N_{15}H_{14}$ με 3d μέταλλα μετάπτωσης. Με ✓ σημαίνει πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια.....	169
Πίνακας 3.11 Πίνακας με τις ενέργειες αλληλεπίδρασης BE, το φορτίο μετάλλου q_m , την πολλαπλότητα του σπιν $2S+1$ και τον συνολικό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στο μέταλλο για τις δομές των τροποποιημένων δομών $B_{15}N_{15}H_{14}$ με την χαμηλότερη ενέργεια για κάθε μέταλλο.....	170

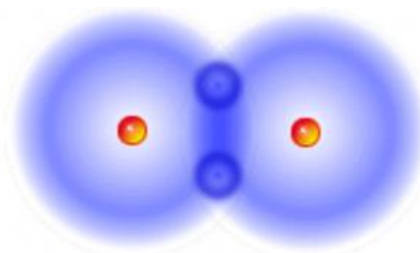
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το Ενεργειακό Πρόβλημα

Με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την οικονομική ανάπτυξη αυξάνονται ραγδαία και οι ενεργειακές ανάγκες. Η κατανάλωση ενέργειας σχετίζεται με ένα εύρος δραστηριοτήτων όπως η παραγωγή καταναλωτικών προϊόντων, η οικιακή θέρμανση και η μεταφορά. Σήμερα το 97% των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η ολοένα αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας θα οδηγήσει μοιραία στην εξάντληση των πηγών ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον, η καύση ορυκτών καυσίμων ευθύνεται κατά μεγάλο ποσοστό για την εκπομπή αερίων, υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς και επιβλαβών για το περιβάλλον ρύπων, πρόβλημα, το οποίο αναμένεται να χειροτερέψει διότι προβλέπεται ότι στις επόμενες δεκαετίες ο στόλος των αυτοκινούμενων οχημάτων θα αυξηθεί ραγδαία με αποτέλεσμα και η κατανάλωση καυσίμων. Είναι λοιπόν, επιτακτική ανάγκη να αναπτυχθούν εναλλακτικά, ανανεώσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον καύσιμα. Το υδρογόνο έχει προταθεί ως το ιδανικότερο καύσιμο για να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα.

1.2 Το Υδρογόνο ως Φορέας Ενέργειας

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα, αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή είναι το ελαφρύτερο και αφθονότερο χημικό στοιχείο, αποτελεί περίπου το 75% της συνολικής μάζας των χημικών στοιχείων που απαντώνται στο σύμπαν και περίπου το 90% σε αριθμό ατόμων [1]. Στην Γη, κάτω από κανονικές συνθήκες, το συναντάμε στην μοριακή του μορφή (H_2), το καθαρό αέριο υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο ενώ η αφθονία του στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρή (1ppm/vol.) διότι είναι ένα εξαιρετικά ελαφρύ αέριο και είναι αδύνατον να συγκρατηθεί από την βαρύτητα της γης, με αποτέλεσμα να διαφεύγει στο διάστημα. Παρόλα αυτά είναι το τρίτο σε αφθονία χημικό στοιχείο στην επιφάνεια της Γής [2] κυρίως ως χημικό συστατικό σε ενώσεις υδρογονανθράκων και στο νερό.



Εικόνα 1.1 Μοριακό υδρογόνο (H_2)

Το υδρογόνο έχει προταθεί ως ιδανικός φορέας ενέργειας για τρεις βασικούς λόγους:

- α) Έχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά κιλό (Πίνακας 1.1) από τα υπάρχοντα καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη, μεθανόλη, μεθάνιο).
- β) Οι κυψέλες καυσίμων οι οποίες χρησιμοποιούν καύσιμο υδρογόνο έχουν μεγαλύτερη απόδοση από αυτήν των μηχανών εσωτερικής καύσης πετρελαίου και βενζίνης.
- γ) Η καύση του δεν έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν χρησιμοποιείται με άμεσο τρόπο (χωρίς να χρειαστεί να παραχθεί από ορυκτά καύσιμα) και τα μόνα προϊόντα που παράγονται είναι νερό και θερμότητα.

Πίνακας 1.1 Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων του υδρογόνου σε σχέση με κάποια κοινά καύσιμα [3].

	Υδρογόνο	Βενζίνη	Μεθάνιο	Μεθανόλη
Σημείο Βρασμού/K	20.3	350-400	111.7	337
Πυκνότητα σε υγρή κατάσταση/ $Kg \cdot m^{-3}$	70.8	~700	425	797
Πυκνότητα σε αέρια κατάσταση ^a / $Kg \cdot m^{-3}$	0.08	~4.7	0.66	-
Θερμότητα εξάτμισης ^b / $KJ \cdot Kg^{-1}$	444	~300	577	1168
Θερμότητα καύσης ^c / $KJ \cdot Kg^{-1}$	120	44.5	50.0	20.1
Θερμότητα καύσης ^d / $KJ \cdot Kg^{-1}$	8,960	31,170	21,250	16,020
Θερμότητα ανάφλεξης ^e /K	858	495	807	658

^a στο σημείο βρασμού

^b σε STP

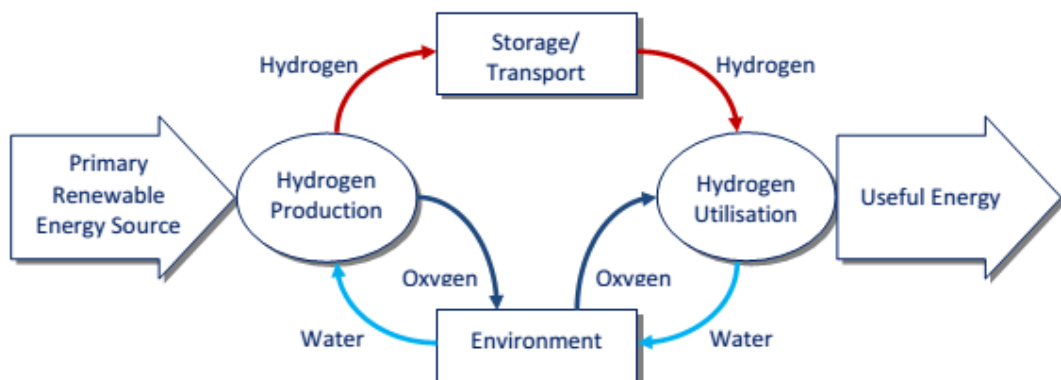
^c παραλείποντας την ενέργεια των αερίων καύσης

^d αναφέρεται σε καύσιμο σε υγρή μορφή

^e στον αέρα.

1.3 Οικονομία Υδρογόνου

Ο όρος «Οικονομία Υδρογόνου» αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον John Bockris κατά την ομιλία του το 1970 στο Technical Center της General Motors (GM) [6] με σκοπό την προώθηση του υδρογόνου ως πιθανό καύσιμο για αυτοκινούμενα οχήματα και για μικρές κινητές συσκευές. Η Οικονομία υδρογόνου στοχεύει στο να δώσει έναν σαφή και ολοκληρωμένο τρόπο για να απομακρυνθούμε από την καταστρεπτική εποχή των ορυκτών καυσίμων και να οδηγηθούμε προς ένα νέο ενεργειακό καθεστώς. Το υδρογόνο είναι απλώς φορέας ενέργεια αλλά έχει όλες τις προοπτικές για να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα [4] καθώς μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και να χρησιμοποιηθεί χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον με θερμοκηπικά αέρια και επιβλαβή ρύπους. Υπάρχουν προκλήσεις που καλείται η επιστημονική κοινότητα να επιλύσει προτού η Οικονομία Υδρογόνου μπορέσει να γίνει πραγματικότητα, κάποιες από αυτές είναι η παραγωγή, η αποθήκευση, η διανομή και η καύση του υδρογόνου. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζεται ο κύκλος του υδρογόνου.



Εικόνα 1.2 Κύκλος υδρογόνου από μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [5]

1.3.1 Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ποικίλες χημικές ενώσεις όπως νερό, υδρογονάνθρακες, βιομάζα, υδρόθειο, υδρίδια του βορίου και γενικότερα χημικές ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο. Όπως προαναφέρθηκε στην Γη το υδρογόνο δεν μπορεί να βρεθεί σε μεγάλες ποσότητες στην μοριακή του κατάσταση, θα πρέπει λοιπόν μέσω διαφόρων διεργασιών να εξαχθεί από τις παραπάνω ενώσεις, για να πραγματοποιηθεί αυτή η διάσπαση όμως χρειάζεται ενέργεια. Οι μορφές ενέργειας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταξινομούνται στις εξής τέσσερις κατηγορίες: θερμική, ηλεκτρική, φωτεινή και βιοχημική καθώς και συνδυασμοί αυτών. Η απαιτούμενη ενέργεια παράγεται από ανανεώσιμες και μη πηγές όπως ηλιακή, αιολική, βιομάζα, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες κ.α.. Το υδρογόνο γενικά μπορεί να παραχθεί με ενέργεια παραγόμενη τόσο από ανανεώσιμες και μη πηγές, το βασικό πλεονέκτημα των ανανεώσιμων πηγών είναι ή μη παραγωγή επιβλαβών ρύπων καθώς είναι φιλικές προς το περιβάλλον σε αντίθεση με τις μη ανανεώσιμες. Η παραγωγή υδρογόνου μέχρι σήμερα προέρχεται κυρίως από συμβατικές πηγές όπως κάρβουνο, πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.α.. Συνοπτικά, οι κυριότεροι τρόποι παραγωγής υδρογόνου είναι ::

- α) Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό
- β) Μερική οξείδωση υδρογονανθράκων
- γ) Αεριοποίηση κάρβουνου και αντίδραση με οξυγόνο
- δ) Θερμοχημική διάσπαση νερού
- ε) Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού
- στ) Ηλεκτρόλυση
- ζ) Φωτοβιολογική παραγωγή υδρογόνου
- η) Μικροβιακή μετατροπή βιομάζας

1.3.2 Τρόποι Διανομής Υδρογόνου

Μέχρι σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου χρησιμοποιείται σε διεργασίες που πραγματοποιούνται σε κοντινές αποστάσεις με αποτέλεσμα να μη υπάρχουν υποδομές χαμηλού κόστους και ενέργειας για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις.

Οι σημερινοί τρόποι διανομής υδρογόνου γίνεται μέσω αγωγών, οδικών δικτύων με μεταφορά σε σωλήνες υψηλής πίεσης ή υγροποιημένο σε κρυογονικές συνθήκες σε δεξαμενές βυτιοφόρων ή δεξαμενόπλοιων. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσα σε στερεούς ή υγρούς φορείς στους οποίους μπορεί να αποθηκευτεί σε διαφορετική χημική κατάσταση από την μοριακή του.

- Οι αγωγοί είναι ο λιγότερο δαπανηρός τρόπος μεταφοράς μεγάλων όγκων αέριου υδρογόνου. Όμως αυτή τη στιγμή οι υποδομές για αγωγούς υδρογόνου (στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής) είναι μικρές, σε σχέση με τις αντίστοιχες για φυσικό αέριο. Τέτοιες υποδομές βρίσκονται σε λίγες μόνο περιοχές, κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια πετρελαίου και χημικά εργοστάσια.



Εικόνα 1.3 Μεταφορά υδρογόνου σε αγωγούς (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

- Η μεταφορά συμπιεσμένου υδρογόνου μέσω του οδικού δικτύου σε σωλήνες υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται μόνο για κοντινές αποστάσεις λόγω του υψηλού κόστους. Για μεταφορά σε αποστάσεις πάνω από 200 μίλια από τον τόπο παραγωγής το κόστος γίνεται απαγορευτικό.



Εικόνα 1.4 Μεταφορά υδρογόνου σε σωλήνες υψηλής πίεσης (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

- Το υγροποιημένο υδρογόνο (-253°C) είναι πυκνότερο και με υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αέρια μορφή του, οπότε προτιμάται για μεταφορά υδρογόνου σε μεγαλύτερες αποστάσεις από ότι με τους σωλήνες υψηλής πίεσης. Η υγροποίηση όμως του υδρογόνου είναι ακριβή και απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Παρόλα αυτά, επειδή η μεταφορά μέσω αγωγών είναι περιορισμένη, η μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις γίνεται σε υγρή μορφή μέσα σε υπερ-μονωτικά κρυογονικά βυτιοφόρα και ατμοποιείται στον τόπο κατανάλωσης.



Εικόνα 1.5 Μεταφορά υδρογόνου με κρυογονικό βυτιοφόρο (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

Οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη των παρακάτω τεχνολογιών:

- αξιόπιστη συμπίεση υδρογόνου με χαμηλότερο κόστος
- καλύτερη απόδοση, χαμηλότερο κόστος σε μαζική αποθήκευση υδρογόνου
- νέα υλικά χαμηλότερου κόστους για αγωγούς υδρογόνου
- αποδοτικότερη και με χαμηλότερο κόστος διαδικασία υγροποίησης υδρογόνου

1.3.3 Χρήση Υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένας πολύ ευέλικτος φορέας ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές στις οποίες υπάρχει ανάγκη από ενέργεια. Η αποθηκευμένη ενέργεια που φέρει το μοριακό υδρογόνο συνήθως μπορεί να αξιοποιηθεί με δύο μεθόδους. Το υδρογόνο μπορεί να καεί σε μηχανή εσωτερική καύσης και να παραχθεί κινητική ενέργεια ή να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμων και να παραχθεί ηλεκτρισμός.

Καύση

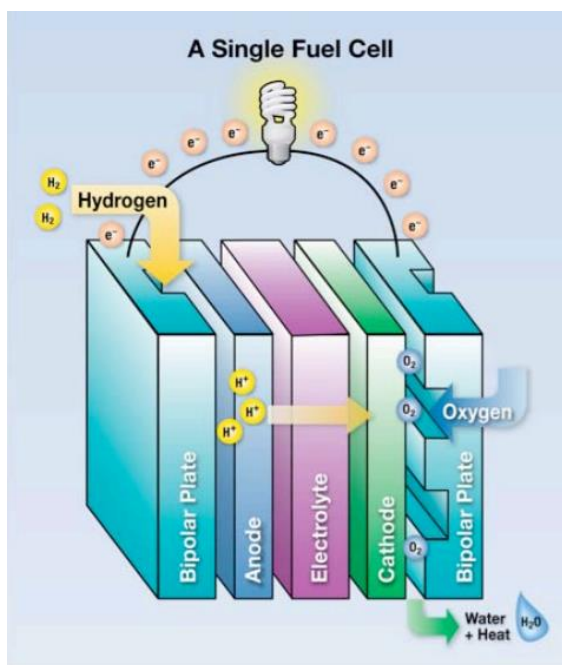
Όπως όλα τα καύσιμα, έτσι και το υδρογόνο μπορεί να καεί με μια απλή αντίδραση οξειδωσης και να παραχθεί νερό. Εντούτοις, από την καύση του παράγονται σε μικρές ποσότητες ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως νιτρικά οξείδια. Η ποσότητα των NO_x που παράγονται εξαρτάται από την αναλογία αέρα/καυσίμου, την αναλογία συμπίεσης στην μηχανή, την ταχύτητα λειτουργίας, η χρονική στιγμή της ανάφλεξης και από την εκάστοτε μέθοδο θερμικής αραίωσης η οποία έχει χρησιμοποιηθεί. Επίσης, μπορεί να παραχθούν μικρές ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα σε περίπτωση που διαρρεύσουν μικρές ποσότητες λαδιού στον χώρο της καύσης. Η μηχανές εσωτερικής καύσης υδρογόνου είναι σχεδιασμένες να λειτουργούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώνουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις εκπομπές αυτών των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Όπως και με τις παραδοσιακές μηχανές πετρελαίου, η απόδοση μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμική και κατόπιν σε κινητική περιορίζεται από την απόδοση Carnot [6].

Κυψέλες καυσίμων

Οι κυψέλες καυσίμων είναι συστήματα, τα οποία μπορούν να αξιοποιήσουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια του μοριακού υδρογόνου, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε αυτοκινούμενα οχήματα όπως αυτοκίνητα, λεωφορεία, και ηλεκτρικά ποδήλατα, επίσης είναι ιδανικές για μονάδες καταναλωμένης ηλεκτρικής ενέργειας σε κτίρια προσφέροντας ευελιξία στην τροφοδοσία ισχύος, ειδικά όταν συνδυάζονται με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βρίσκουν χρήση και ως εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας μεγάλης ή μικρής κλίμακας (UPS) και μπορούν να αντικαταστήσουν μπαταρίες σε φορητές συσκευές. Οι κυψέλες καυσίμων παράγουν ηλεκτρισμό μετατρέποντας απευθείας την χημική ενέργεια του υδρογόνου με απόδοση έως δύο φορές περισσότερο από τις παραδοσιακές τεχνολογίες καύσης. Ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας βασισμένο σε καύση έχει απόδοση 33 – 35%, ενώ ένα σύστημα κυψέλης καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει απόδοση έως και 60% και ακόμα περισσότερο με συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Μια μηχανή εσωτερικής καύσης βενζίνης ενός

συμβατικού οχήματος έχει απόδοση λιγότερη από 20% στην μετατροπή της χημικής ενέργειας σε κινητική για ένα όχημα που κινείται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες οδήγησης, ενώ οχήματα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου που χρησιμοποιούν ηλεκτρικούς κινητήρες έχουν καλύτερη ενεργειακή απόδοση και αξιοποιούν 40 – 60% της χημικής ενέργειας, η οποία συνεπάγεται μείωση 50% στην κατανάλωση καυσίμου σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμων έχουν αθόρυβη λειτουργία, λιγότερα κινούμενα μηχανικά μέρη και εφαρμόζονται εύκολα σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.

Κατά την καύση του υδρογόνου, συντελείται μια αντίδραση μεταξύ του μοριακού οξυγόνου και του υδρογόνου σχηματίζοντας νερό και θερμότητα, μια διεργασία η οποία είναι απόλυτα καθαρή και φιλική προς το περιβάλλον. Η διεργασία της καύσης αποτελείται από δύο διαδικασίες που συμβαίνουν στις δύο αντίστοιχες μεριές του ηλεκτρολύτη διατηρώντας τα δύο αέρια χωριστά, αλλά επιτρέποντας την μεταφορά ιόντων από το ένα στο άλλο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την αντίδραση μεταφέρονται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα ένα μέρος της χημικής ενέργειας να μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική με θεωρητική απόδοση 83%, αλλά στην πραγματικότητα αυτή η απόδοση είναι μικρότερη. Παρόλα αυτά, αν συγκριθεί με τις παραδοσιακές τεχνολογίες, οι κυψέλες καυσίμων είναι κατά πολύ αποδοτικότερες.



Εικόνα 1.6 Τυπικής κυψέλης καυσίμου (πηγή: U.S. Department of Energy Hydrogen Program)

Οι κυψέλες καυσίμων κατηγοριοποιούνται αντίστοιχα με τα συστήματα ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα δηλαδή, με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Οι κύριες κατηγορίες κυψελών καυσίμων είναι οι εξής:

- α) Alkaline fuel cells (AFC)
- β) Phosphoric acid fuel cells (PAFC)
- γ) Solid oxide fuel cells (SOFC)
- δ) Proton exchange membrane (PEM) fuel cells
- ε) Molten Carbonate fuel cells (MCFC)
- στ) Direct Methanol fuel cells (DMFC)
- ζ) Regenerative fuel cells (RFC)

1.3.4 Αποθήκευση Υδρογόνου

Το κυριότερο πρόβλημα για την πραγματοποίηση της Οικονομίας Υδρογόνου είναι η αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου για αυτοκινούμενες εφαρμογές. Όπως ήδη αναφέρθηκε το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο και μικρότερο στοιχείο κάνοντας πολύ δύσκολο να αποθηκευτεί μέσα σε μικρό χώρο. Σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, 1 kg αέριο υδρογόνο καταλαμβάνει χώρο 11 m³. Το πρόβλημα λοιπόν, με το υδρογόνο, είναι πρόβλημα συμπίεσης αερίου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό όπως με συμπίεση, υγροποίηση ή αποθήκευση του μέσα σε στερεά υλικά. Η παρούσα εργασία θα εστιάσει στην αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά υλικά, στα οποία η αποθήκευση επιτυγχάνεται μέσω αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των μορίων υδρογόνου και των ατόμων του υλικού. Ανάλογα με τη φύση των αλληλεπιδράσεων, η αποθήκευση πραγματοποιείται με φυσικό (φυσιορόφη) ή χημικό τρόπο (χημειορόφηση).

1.4 Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα για να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο ως καύσιμο σε ευρεία κλίμακα είναι ο αποτελεσματικός τρόπος αποθήκευσης του. Για την χρήση του σε οχήματα, θα πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα η αποθήκευση ανάλογης ποσότητας υδρογόνου έτσι ώστε να επιτυγχάνεται, η ίδια απόσταση αυτονομίας με αυτή των σημερινών συμβατικών αυτοκινήτων. Στον ενεργειακό τομέα, τα σημεία κλειδιά είναι η γρήγορη και φθηνή αποθήκευση υδρογόνου. Το μοριακό υδρογόνο έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με το βάρος του, ενώ ανά μονάδα όγκου είναι σχετικά χαμηλό. Το χαρακτηριστικό αυτό εγείρει σημαντικές προκλήσεις στον τρόπο αποθήκευσης του σε σύγκριση με την αποθήκευση βενζίνης η οποία είναι υγρό καύσιμο. Το U.S. DOE (United States Department of Energy) έχει ορίσει σαν στόχο σε επίπεδο συστήματος την ενεργειακή πυκνότητα στα 5.5% κατά βάρος και 40 g υδρογόνου ανά m³ ως το έτος 2015 και ο απόλυτος στόχος είναι 7.5% κατά βάρος και 70 g υδρογόνου ανά m³ έτσι ώστε το σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου να έχει το κατάλληλο βάρος και μέγεθος ώστε ένα όχημα με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου να έχει αυτονομία οδήγησης απόστασης 560 χιλιομέτρων. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι βασικές επιλογές για την πραγματοποίηση αποτελεσματικής αποθήκευσης σύμφωνα με τους στόχους που τέθηκαν από DOE.

Πίνακας 1.2 Τεχνικοί στόχοι συστήματος για αποθήκευση υδρογόνου σε αυτοκινούμενο όχημα (πηγή U.S. DOE [7])

Storage Parameter	Units	2017	Ultimate
Gravimetric Capacity	wt.%	5,5	7,5
Volumetric Capacity	gH ₂ /L	40	70
Operating ambient temperature	°C	-40/60	-40/60
Min/max delivery temperature	°C	-40/85	-40/85
Cycle life (1/4 tank to full)	cycles	1500	1500
Min delivery pressure from storage system *	bar	5	3
Max delivery pressure from storage system *	bar	12	12
System fill time (for 5kg of H ₂)	min	3,3	2,5

Οι τρεις βασικοί τρόποι αποθήκευσης είναι:

- να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί υπό πίεση σε μια δεξαμενή
- να ψυχθεί στο σημείο υγροποίησης και να αποθηκευτεί σε κατάλληλες μονωμένες δεξαμενές
- να αποθηκευτεί μέσα σε στερεά υλικά

1.4.1 Φυσική Αποθήκευση Υδρογόνου

Συμπιεσμένο υδρογόνο

Η αποθήκευση υδρογόνου υπό πίεση έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια με επιτυχία.

Οι τρεις κύριοι τύποι δεξαμενών που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- από ατσάλι
- από αλουμίνιο εσωκλεισμένο σε fiberglass
- από πλαστικό εσωκλεισμένο σε fiberglass

Σε σταθερά συστήματα όπου το βάρος και το μέγεθος δεν είναι πρόβλημα οι δεξαμενές από ατσάλι είναι μια πολύ καλή λύση, όμως για αυτοκινούμενα οχήματα οι παραδοσιακές ατσάλινες δεξαμενές είναι προβληματικές ως προς το βάρος και τον όγκο τους. Τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη ενός νέου τύπου, σύνθετης δεξαμενής όπου μπορεί να αποθηκευτεί το υδρογόνο υπό πίεση 350 bar και να πληροί τους κανόνες ασφαλείας. Οι δεξαμενές αυτού του τύπου αποθηκεύουν το υδρογόνο σε ποσοστό 10 - 12% κατά βάρος λύνοντας το πρόβλημα του βάρους. Πρόοδος έχει γίνει και σε δεξαμενές που αποθηκεύουν υδρογόνο υπό πίεση 700 bar, οι δεξαμενές αυτές θα λύσουν το πρόβλημα του όγκου και κατά συνέπεια θα επιτευχθεί ο στόχος της μεταφοράς του υδρογόνου σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης έχουν σχεδιαστεί ελαφριές, σύνθετες δεξαμενές, οι οποίες εκμεταλλεύονται τον χώρο καλύτερα από τις συνήθεις δεξαμενές κυλινδρικού τύπου.

Υγροποιημένο υδρογόνο

Για να αποθηκευτεί το υδρογόνο στην υγρή του μορφή πρέπει να είναι κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του (33 K) και πίεση (13 bar), συνήθως αποθηκεύεται στην θερμοκρασία βρασμού του (20.3 K) [8]. Η ογκομετρική πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του συμπιεσμένου, με τιμή στα 70.8 kg/m³. Παρόλο αυτά υπάρχουν σοβαρά μειονεκτήματα όσον αφορά την αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή. Εξατμίζεται και διαρρέει πολύ εύκολα από το σύστημα και με αποτέλεσμα χρειάζονται σχετικά μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να πραγματοποιηθεί η υγροποίηση του. Επιπλέον απαιτείται να δαπανηθεί το 30% της αποθηκευμένης ενέργειας για να διατηρηθεί σε υγρή κατάσταση.

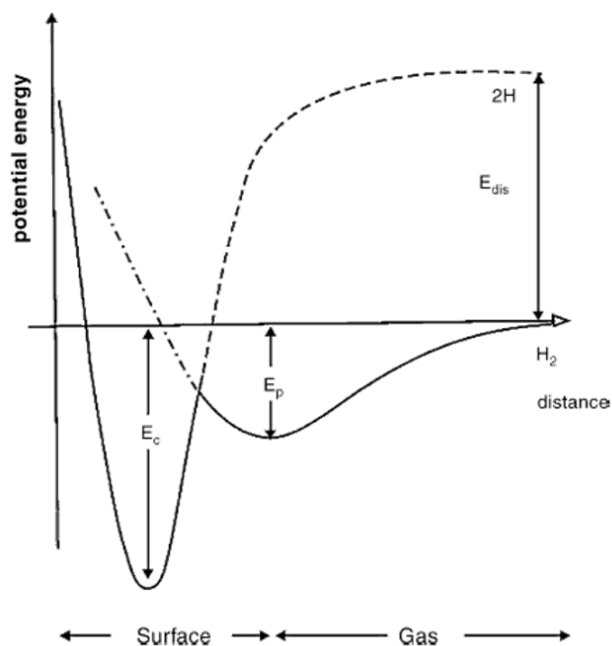
1.4.2 Αποθήκευση Υδρογόνου με Χημειορόφηση

Υδρίδια μετάλλων

Μερικά μέταλλα και κράματα μετάλλων έχουν την ικανότητα να απορροφούν υδρογόνο κάτω από ήπιες πιέσεις και θερμοκρασίες δημιουργώντας υδρίδια. Τα υδρίδια είναι ενώσεις, οι οποίες περιέχουν υδρογόνο μαζί με ένα ή περισσότερα άλλα στοιχεία. Μια δεξαμενή υδριδίου μετάλλου απαρτίζεται από ένα σύστημα διαχείρισης θερμότητας και ένα κοκκώδες μέταλλο, το οποίο απορροφά υδρογόνο όπως ένα σφουγγάρι το νερό. Το σύστημα διαχείρισης θερμότητας αφαιρεί θερμότητα όταν γεμίζει η δεξαμενή με υδρογόνο, ενώ προσθέτει θερμότητα όταν αυτό απομακρύνεται από την δεξαμενή, η θερμότητα αυτή μπορεί να προέρχεται από μια κυψέλη καυσίμου. Οι δεξαμενές υδριδίων μετάλλων είναι πολύ ασφαλείς σε περίπτωση σύγκρουσης επειδή η πτώση πίεσης στην τρυπημένη δεξαμενή θα οδηγήσει σε μείωση θερμότητας του μεταλλικού υδριδίου, το οποίο θα σταματήσει την απελευθέρωση υδρογόνου. Αρκετά μέταλλο-υδρίδια είναι διαθέσιμα εμπορικά, και αποτελούν πολύ καλή λύση για την αποθήκευση υδρογόνου όταν το βάρος του συστήματος δεν αποτελεί πρόβλημα. Σε αυτοκινούμενα οχήματα το πρόβλημα με τα υδρίδια μετάλλων είναι το υψηλό βάρος τους, σε σχέση με την ποσότητα υδρογόνου που αποθηκεύεται. Πλήθος ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στο προαναφερθέν πρόβλημα χωρίς την εύρεση αποτελεσματικής λύσης και αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές να στραφούν προς νέες ιδέες για την αντιμετώπιση του προβλήματος, η μία είναι να μειώσουν το βάρος του κράματος και η άλλη είναι η εύρεση μιας κατάλληλης μεθόδου ώστε να επιτυγχάνονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε υδρογόνο. Επιπλέον προσπάθειες γίνονται επίσης και για την εύρεση φθηνότερων μεταλλικών κραμάτων που θα έχουν την ικανότητα να απορροφούν ικανοποιητικές ποσότητες υδρογόνου και ταυτόχρονα να μπορεί να απελευθερώνεται σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες. Το πρόγραμμα στα υδρίδια μετάλλων της International Energy Agency (IEA) έχει ορίσει στόχο την 5% κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου και απελευθέρωση του σε θερμοκρασίες < 100 °C. Ένα αρκετά ελπιδοφόρο και φθινό υδρίδιο μετάλλου είναι το NaAlH_4 , το υλικό αυτό πληροί σχεδόν όλες τις IEA προϋποθέσεις φτάνοντας σε αποθήκευση υδρογόνου 4% κατά βάρος και θερμοκρασία απελευθέρωσης 150 °C.

1.4.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοπορώδη Υλικά με Φυσιορόφηση

Μια πολύ ελπιδοφόρα λύση για αποθήκευση υδρογόνου είναι αυτής της φυσικής προσρόφησης σε πορώδες υλικά. Ως φυσιορόφηση ενός αερίου σε ένα στερεό χαρακτηρίζεται ο εμπλουτισμός των μορίων του αερίου στην διεπαφή μεταξύ της στερεάς φάσης της επιφάνειας του υλικού και της αέριας φάσης του αερίου, χωρίς την δημιουργία χημικού δεσμού ή τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό ή την απορρόφηση του στο εσωτερικό της μάζας του υλικού. Χαρακτηριστικά της φυσικής προσρόφησης είναι η χαμηλή τιμή ενθαλπίας ρόφησης και η πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης και είναι ένα φαινόμενο που ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίας ή/και υψηλές πιέσεις. Ο μηχανισμός ο οποίος είναι υπεύθυνος για αυτό το φαινόμενο είναι συνδυασμός ελκτικών αλληλεπιδράσεων διασποράς (ή van der Waals) και απωστικών δυνάμεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και των προσροφημένων μορίων αερίου. Το αποτέλεσμα αυτών των δύο διαφορετικών ομάδων αλληλεπιδράσεων είναι ένα ελάχιστο στην καμπύλη δυναμικής ενέργειας του μοριακού υδρογόνου που κατά προσέγγιση έχει απόσταση μια μοριακή ακτίνα από την επιφάνεια του στερεού. Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από δυνάμεις μακράς εμβέλειας οι οποίες παράγονται από τις διακυμάνσεις στην κατανομή φορτίου των μορίων του αερίου και των ατόμων της επιφάνειας του στερεού, δημιουργώντας ελκτικές δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων και επαγόμενων δίπολων. Σε μικρές όμως αποστάσεις, υπάρχει σημαντική αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονιακών νεφών μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια με αποτέλεσμα οι απώσεις να αυξάνουν σε σημαντικό βαθμό. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας που προκύπτει για το μόριο του αερίου που προσεγγίζει την επιφάνεια του υλικού είναι γνωστή ως δυναμικό Lennard-Jones. Η τάξη μεγέθους αυτού του είδους αλληλεπιδράσεων εξαρτάται πολύ από την φύση του αερίου το οποίο προσροφάτε και από το προσροφητικό υλικό, για αέριο υδρογόνο η τυπική τιμή ενέργειας προσρόφησης κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10 kJ/mol, η οποία είναι μια τάξη μικρότερη από αυτή της χημειορόφησης. Στην Εικόνα 1.7 φαίνεται η καμπύλη δυναμικής ενέργειας ενός μορίου υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του προσροφητή τόσο για την προσρόφηση στην ατομική του μορφή με διάσπαση (χημειορόφηση) όσο και για την προσρόφηση του στην μοριακή του μορφή (φυσιορόφηση).



Εικόνα 1.7 Φυσιορρόφηση E_p και χημειορρόφηση E_c

Στην φυσική προσρόφηση δεν υπάρχει ενέργεια ενεργοποίησης που να αποτρέπει το μόριο του αερίου να προσεγγίσει την επιφάνεια και να φτάσει στο ελάχιστο του πηγαδιού της δυναμικής καμπύλης. Οπότε, αν δεν υπάρχουν προβλήματα διάχυσης, η διαδικασία της φυσικής προσρόφησης δεν χρειάζεται ενεργοποίηση και χαρακτηρίζεται από γρήγορη κινητική ρόφησης.

Επειδή η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο τα προσροφητικά υλικά, τα οποία έχουν μεγάλες επιφάνειες μπορούν να συκρατούν και μεγάλες ποσότητες προσροφημένου αερίου. Τα πορώδη υλικά είναι μια ειδική κατηγορία συνθετικών υλικών που φέρουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα βάρους λόγω ύπαρξης πορώδους. Η δομή, το σχήμα, ο αριθμός και το μέγεθος των πόρων του υλικού καθορίζουν και τις προσροφητικές του ιδιότητες. Η ταξινόμηση των πορώδων υλικών ταξινομούνται κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [9] σύμφωνα με το μέσο όρο της διάστασης των πόρων στις εξής κατηγορίες:

- α) μακροπόροι, $d > 50\text{nm}$
- β) μεσοπόροι, $2 < d < 50 \text{ nm}$
- γ) μικροπόροι $d < 2 \text{ nm}$

Οι μικρόποροι κατηγοριοποιούνται σε επιπλέον δύο κατηγορίες: οι ultra-μικρόποροι $d < 0.7 \text{ nm}$ και οι υπερ-μικρόποροι $0.7 \text{ nm} < d < 2 \text{ nm}$.

Η κάθε κατηγορία πόρων παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφηση και κατά συνέπεια διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά.

Οι πιο συχνές κατηγορίες πορώδων υλικών που έχουν μελετηθεί για αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση είναι διάφορες νανοδομές άνθρακα: άμορφοι άνθρακες, γραφιτικές ίνες, δομές νανοκόκων, φουλερένια, νανοσωλήνες μονού ή πολλαπλού τοιχώματος, φύλλα γραφενίου [10], [11], [12], [13], [14] ακόμα και εξωτικές θεωρητικές δομές όπως τα υποστυλωμένα γραφένια [15]. Άλλα πορώδη υλικά που έχουν μελετηθεί είναι μέταλλο οργανικά σκελετικά υλικά (Metal Organic Framework, MOF) [16], [17], [18], ομοιοπολικά σκελετικά υλικά (Covalent Organic Framework, COF), ζεόλιθοι [19], [20], ζεολιθικά ιμιδαζολικά σκελετικά υλικά (Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF), μικροπορώδη διασταυρωμένα πολυμερή (Polymers of Intrincic Microporosity-PIMs, Hyper-Crosslinked Polymers-HPC) [21], [22], [23] ή και υλικά τύπου Prussian Blue [24]. Τα υλικά αυτά έχουν χαμηλή πυκνότητα μάζας και γρήγορες κινητικές ρόφησης/εκρόφησης που τα καθιστούν κατάλληλα μέσα για αποθήκευση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (77 – 80 K). Μελέτες έχουν δείξει πως η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων του υλικού επηρεάζουν το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου και έχουν καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματική αποθήκευση του. Παρόλα αυτά, θεωρητικές μελέτες προβλέπουν πως τα νανοδομημένα ανθρακικά υλικά δεν μπορούν να επιτύχουν τους στόχους που έχουν τεθεί από το DOE [25], [26], [27], [28], [29]. Κάτω από ιδανική δομή η αποθηκευτική ικανότητα ενός τέτοιου υλικού έχει εκτιμηθεί πως δεν μπορεί να ξεπεράσει το 1 wt % σε πίεση 10 MPa και σε θερμοκρασία 293 K [30].

Η ιδανική λύση για αποθήκευση υδρογόνου είναι να αλληλεπιδρά το υδρογόνο με το πορώδες υλικό με ισχύ ανάμεσα σε αυτή που συναντάμε στην φυσιορόφη και στη χημειορόφηση ώστε να μη χρειάζεται ενέργεια για την εκρόφηση του, ενώ παράλληλα να παραμένει στην μοριακή του μορφή. Λαμβάνοντας υπόψη την θερμοκρασία λειτουργίας (-20 έως +50° C) και σε πιέσεις έως 100 bar η ενέργεια αλληλεπίδρασης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 5-10 kcal/mol.

Η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων του μοριακού υδρογόνου κατά την προσρόφηση σε πορώδη υλικά είναι εξαιρετικά σημαντική για να σχεδιαστούν υλικά, τα οποία έχουν βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες σε υδρογόνο. Το υδρογόνο προσροφάται με φυσιορόφηση κατά βάση με δυνάμεις van der Waals που περιλαμβάνουν ελκτικές δυνάμεις διασποράς (London), ελκτικές και απωστικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις τύπου Keesom-Debye και απωστικές αλληλεπιδράσεις τροχιακών (Pauli), επιπλέον μπορούν να λαμβάνουν κοινές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτισμένων κέντρων ή με

αλληλεπιδράσεις που εμπλέκονται μοριακά τροχιακά όπως τύπου Kubas. Τα υλικά, τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω αλληλεπιδρούν με το υδρογόνο συνήθως με την κατηγορία ασθενών δυνάμεων τύπου van der Waals οι οποίες έχουν ισχύς της τάξεως του 1kcal/mol, ισχύς που δεν επιτρέπει να επιτευχθούν οι στόχοι DOE για αποθήκευση υδρογόνου.

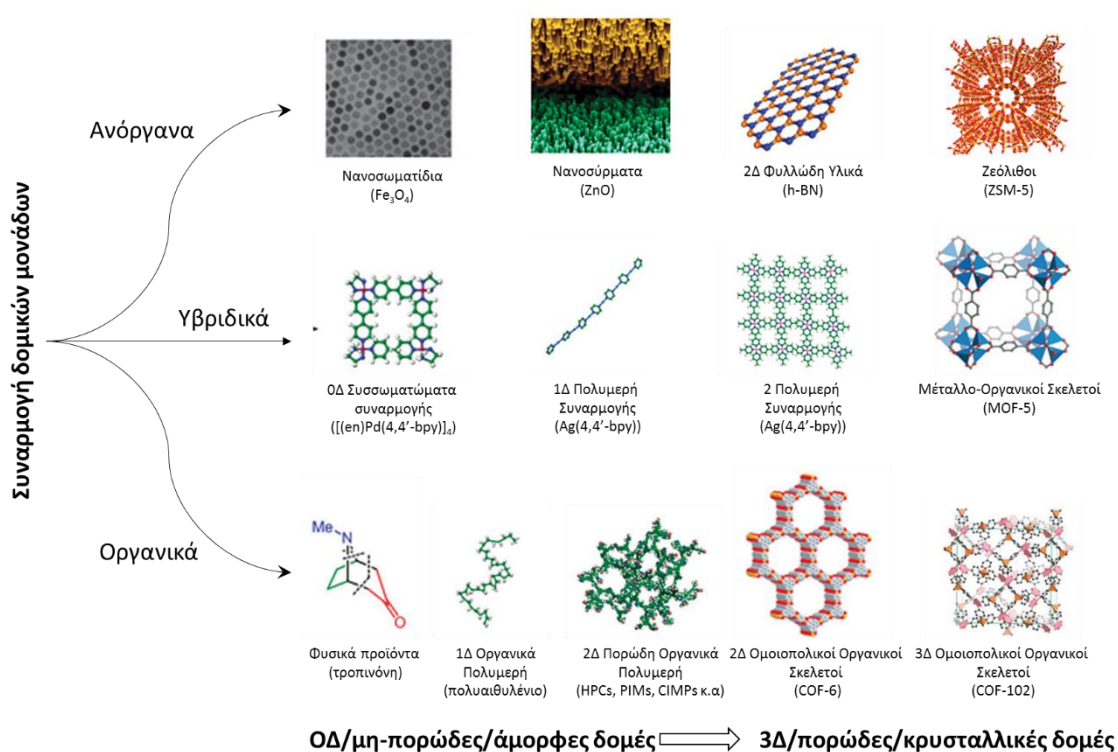
Πολλές προσπάθειες για να βελτιωθεί η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο με φυσιορόφηση έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να δημιουργηθούν υλικά με φορτισμένα κέντρα ώστε το υδρογόνο να αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ισχυρότερες από τις van der Waals και εξαρτώνται από την φύση των φορτισμένων κέντρων. Το υδρογόνο δεν φέρει καθόλου φορτίο και δεν έχει μόνιμη διπολική πάρα μόνο τετραπολική με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά ασθενώς με ουδέτερα άτομα. Κάτω όμως από ηλεκτροστατικό πεδίο ενός ιόντος ή άλλου φορτισμένου κέντρου το ηλεκτρονιακό νέφος του υδρογόνου πολώνεται μερικώς μέσω επαγόμενης διπολικής ροπής ενισχύοντας την αλληλεπίδραση του με το υλικό. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι η αλληλεπίδραση υδρογόνου με νανοσωλήνες βορίου – αζώτου ή με νανοσωλήνες πυριτίου – άνθρακα ή με υλικά που έχουν τροποποιηθεί ή εμπλουτιστεί με αλκαλικά μέταλλα ή ιόντα [31], [32], [33]. Η στρατηγική πάνω στο πεδίο αυτό αποτελεί κυρίως την χρήση ατόμων ή ιόντων μετάλλων κατά βάση ελαφιών αλκαλικών μετάλλων ή αλκαλικών γαιών.

Η άλλη κατηγορία αλληλεπιδράσεων που έχουν γίνει προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν για προσρόφηση υδρογόνου είναι αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμπληρωμένων τροχιακών του υδρογόνου και μετάλλων μετάπτωσης [34] ή ιόντων αυτών [35]. Τα σύμπλοκα αυτά είναι πολύ γνωστά στην χημεία μεταβατικών μετάλλων, η αλληλεπίδραση αυτή πραγματοποιείται μέσω σ-δεσμού, δίνοντας το υδρογόνο τα δύο ηλεκτρόνια του από σ τροχιακό σε μη κατειλημμένο τροχιακό του μετάλλου, ενώ ταυτόχρονα τα μέταλλο δίνει πίσω με δεσμό επαναφοράς τα d ηλεκτρόνια του στο σ^* του υδρογόνου κάνοντας τον δεσμό του να επιμηκυνθεί, σε αλληλεπιδράσεις καθαρά τύπου Kubas ο δεσμός του υδρογόνου επιμηκύνεται μεταξύ 0.85 Å – 0.90 Å. αν η επιμήκυνση κυμαίνεται πάνω από τα 0.9 Å το υδρογόνο θεωρείται πως βρίσκεται σε ομολυτική διάσπαση προς σχηματισμό υδρίδιου μετάλλου. Η δημιουργία τέτοιων συμπλόκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αποθήκευση υδρογόνου καθώς η ισχύς του δεσμού μετάλλου – υδρογόνου κυμαίνεται στην περιοχή 5 - 10 kcal/mol. όπου είναι η ιδανική περιοχή για αποθήκευση υδρογόνου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές συναντώνται σε υλικά που έχουν στην δομή τους μέταλλα μετάπτωσης με ακόρεστες θέσεις συναρμογής τα οποία έχουν διαθέσιμα d ηλεκτρόνια, τα οποία συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση, επίσης και σε πορώδη υλικά εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης [36],

[37], [38], [39]. Παρόλα αυτά, τα μέταλλα μετάπτωσης στην ατομική τους μορφή έχουν τάση να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποθηκευτική ικανότητα του υλικού σε υδρογόνο, επιπλέον τα υλικά που έχουν στην δομή τους μέταλλα μετάπτωσης εμφανίζουν αυξημένο βάρος.

1.5 Νανοπορώδη Υλικά

Η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια έχοντας εμπνευση την φύση η οποία είναι ικανή να φτιάχνει πολύπλοκα χημικά συστήματα με πολύπλοκες και προηγμένες λειτουργίες έχει κάνει μεγάλες προόδους στην κατασκευή πολλών υλικών με χημικές δομές διαστάσεων από 0D έως 3D συναρμόζοντας ποικίλες δομικές μονάδες με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους. Τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη ποικιλία καθώς μπορούν να είναι από μηδενικής διάστασης (0D) έως και τρισδιάστατα (3D), από ανόργανα μέχρι και καθαρά οργανικά, από άμορφα μέχρι σαφώς τακτοποιημένη δομή και από μη πορώδη μέχρι πορώδη φύση. Στην Εικόνα 1.8 είναι κάποια παραδείγματα της παραπάνω ποικιλομορφίας.

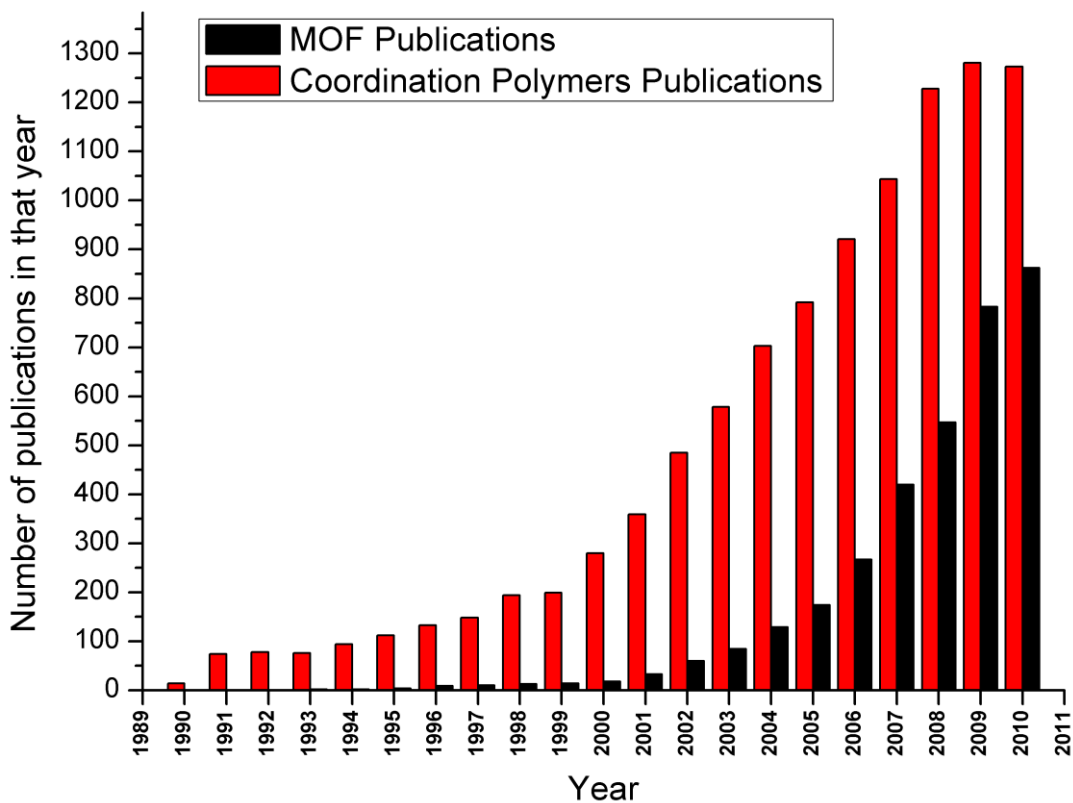


Εικόνα 1.8 Παραδείγματα για δομές που έχουν δημιουργηθεί από τον συνδυασμό διάφορων δομικών μονάδων, οι οποίες δομές εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία στην χημική αρχιτεκτονική τους (ανόργανες/οργανικές/υβριδικές δομές) και επιπλέον έχουν μεγάλο εύρος στην τοπολογία τους (από 0D/μη-πορώδη/άμορφες δομές μέχρι σε 3D/πορώδη/κρυσταλλικές δομές).

Η αρχιτεκτονική αυτών των υλικών επιτυγχάνεται επιλέγοντας διαφορετικές στρατηγικές στον τρόπο σύνδεσης των δομικών μονάδων όπως ασθενείς αλληλεπιδράσεις (όπως π-π αλληλεπιδράσεις αρωματικών συστημάτων) ή ισχυρές αλληλεπιδράσεις (όπως ομοιοπολικοί δεσμοί). Για παράδειγμα, τα υβριδικά μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά είναι αποτέλεσμα συναρμογής δομικών μονάδων όπως μεταλλικά ιόντα με οργανικά μόρια που έχουν τον ρόλο της γέφυρας.

1.5.1 Μέταλλο – Οργανικά Σκελετικά Υλικά (MOF)

Τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά πορωδών υλικών έχει κάνει δυναμική εμφάνιση στην ερευνητική κοινότητα. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά ως μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (Metal-Organic Frameworks, MOF) τα οποία είναι υλικά που ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία υλικών των πολυμερών συναρμογής (Coordination Polymers). Το ενδιαφέρον που προκάλεσαν και η σημαντικότητα αυτών των υλικών φαίνεται από την ραγδαία αύξηση των αριθμών των δημοσιευμένων εργασιών πάνω στα υλικά αυτά (Εικόνα 1.9)



Εικόνα 1.9 Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών όπου περιέχουν τις λέξεις-κλειδιά coordination polymer (κόκκινο) και metal organic framework (μαύρο) (πηγή από SciFinder)

Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους (μια άλλη κατηγορία πορωδών υλικών) όπου η σκελετική τους δομή αποτελείται καθαρά από ανόργανα στοιχεία, τα MOF είναι υβριδικά υλικά που αποτελούνται από ανόργανες και οργανικές δομικές μονάδες.

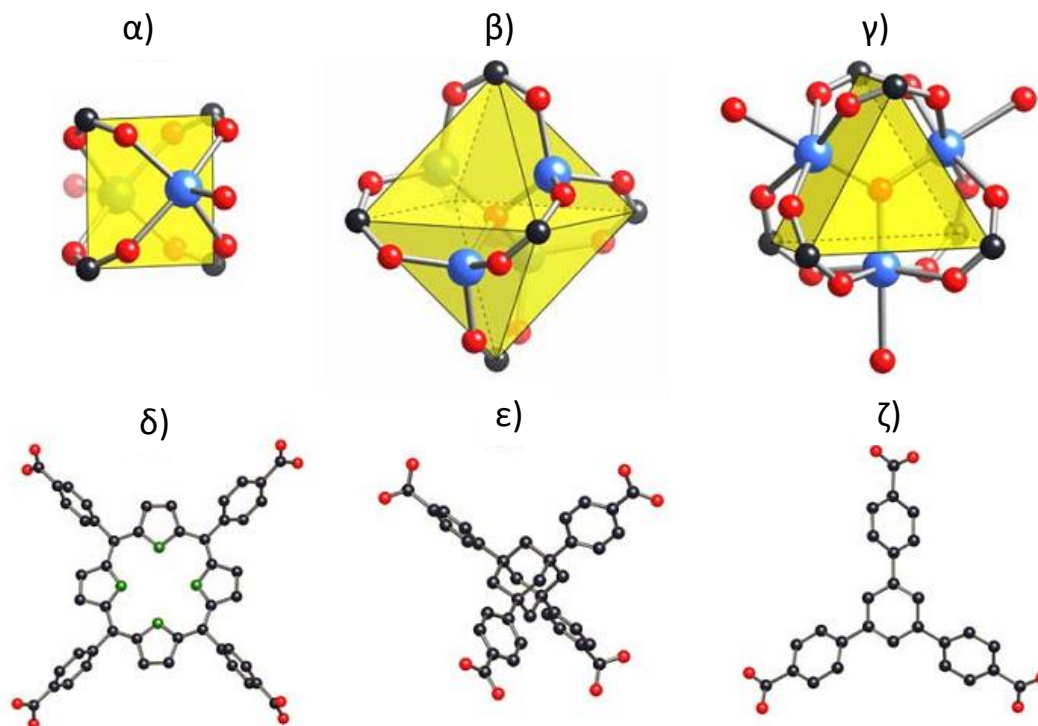
Η σύνθεση των MOFs ξεκίνησε στις αρχές του 1990 στην προσπάθεια κατασκευής νέων υλικών τύπου Prussian Blue (π.χ. $K_2Zn_3[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$) αντικαθιστώντας τους οργανικούς υποκαταστάτες τους (κυάνια) με άλλους οργανικούς υποκαταστάτες όπως νιτρίλια, αμίνες και καρβοξυλικές ομάδες. Στην αρχή, η παραπάνω μεθοδολογία είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία πολλών νέων υλικών αλλά η κατασκευή τους αντιμετώπιζε προβλήματα σταθερότητας κατά την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη. Τα τελευταία χρόνια έχει

επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην κατασκευή αυτών των υλικών και έχει επιτευχθεί η σύνθεση μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών μικροπορωδών δομών. Η επιτυχία αυτή βασίστηκε στην χρήση οργανικών άκαμπτων υποκαταστατών με δι- ή τρι- καρβοξυλικών ομάδων και στην προσεκτική επιλογή πειραματικής σύνθεσης. Τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές από τους ζεόλιθους, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε στοχευμένες εφαρμογές των δύο παραπάνω υλικών. Για παράδειγμα, ο σκελετός των ζεόλιθων φέρει αρνητικό φορτίο ενώ ο σκελετός των MOFs συνήθως φέρει θετικό ή ουδέτερο φορτίο. Μια εφαρμογή που προέρχεται από την προαναφερθείσα ιδιότητα είναι η κατιοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων και η ανιοντοαλλακτική ικανότητα των MOFs.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των μέταλλο – οργανικών πλεγμάτων είναι η ποικιλία των πόρων που σχηματίζουν ξεπερνώντας την διάμετρο των 10 \AA , αλλάζοντας το μέγεθος της ανόργανης ή της οργανικής δομικής μονάδας. Η ποικιλία στην διάμετρο του πόρου που μπορούν να έχουν τα MOFs φαίνεται από την σύνθεση μιας ολόκληρης οικογένειας isorecticular MOFs ή αλλιώς IRMOF-n ($n=1,\dots,20$). Τα υλικά αυτά έχουν υπολογιστεί ότι διαθέτουν πόρους διαμέτρου 3.9 \AA έως και 19.1 \AA . Τα IRMOF υλικά έχουν δείξει ότι μπορούν να διατηρήσουν την τρισδιάστατη σκελετική μορφολογία ενώ μεταβάλλεται το μέγεθος της οργανικής δομικής τους μονάδας.

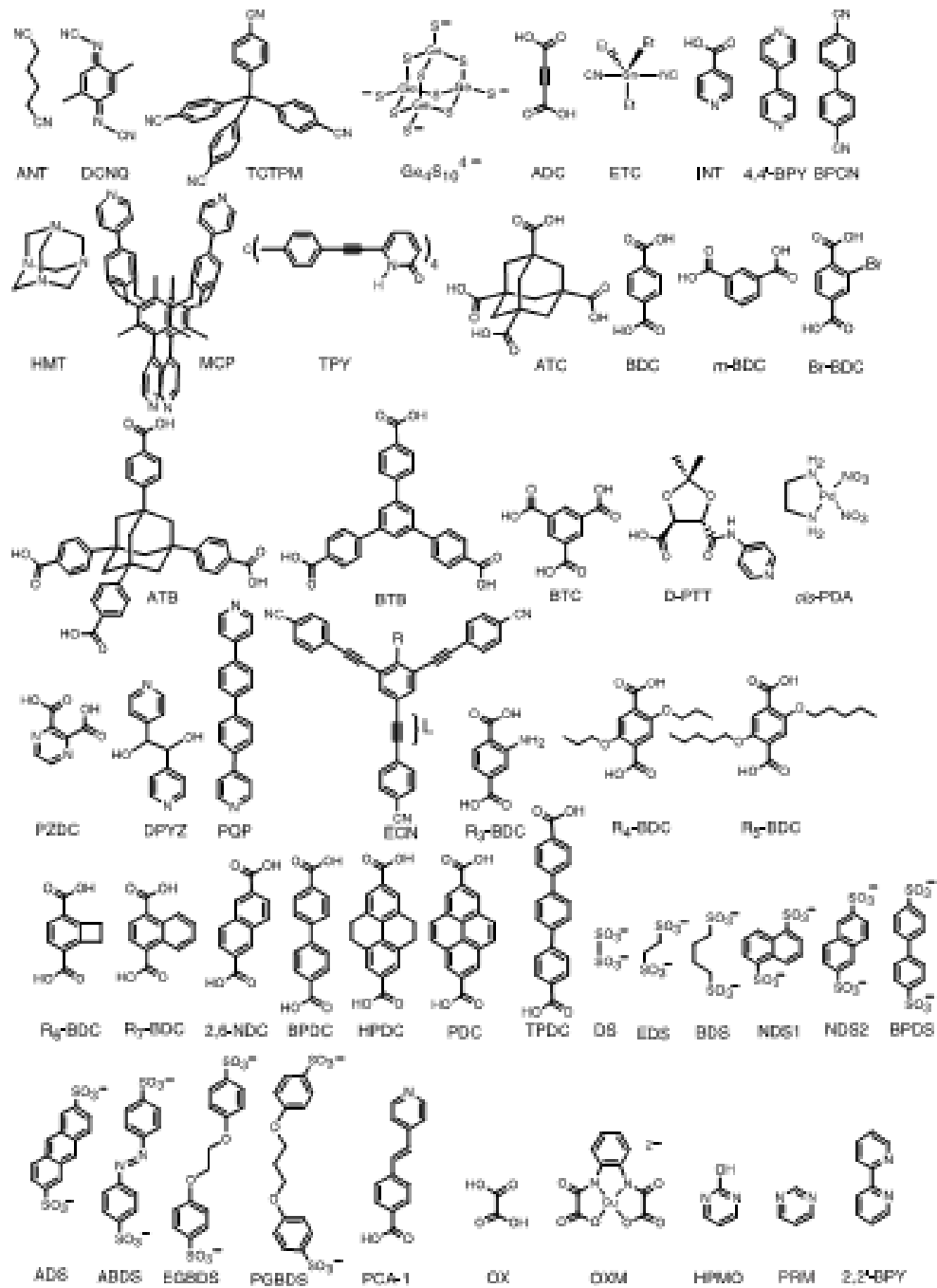
Η επιτυχής σύνθεση μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών σκελετικών δομών και οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν οδήγησαν στην εξερεύνηση αυτών για διάφορες πιθανές εφαρμογές, μία από αυτές είναι και η αποθήκευση αερίων. Πολλά από τα υλικά αυτά βρέθηκε να έχουν την ικανότητα συγκράτησης αερίου μεθανίου στο εσωτερικό των πόρων τους. Συγκεκριμένα το IRMOF-6 μπορεί να αποθηκεύει μεθάνιο σε ποσότητα 155 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$, αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που εμφανίζει να έχει ο ζεόλιθος 5A (87 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$). Η υψηλή αυτή απόδοση στην αποθήκευση μεθανίου στα IRMOF οφείλεται στην αυξημένη υδροφοβικότητα που προσδίδουν οι οργανικές δομικές μονάδες του σκελετού σε συνδυασμό με τον μεγάλο όγκο και μέγεθος των πόρων τους.

Όπως προαναφέρθηκε ο σκελετός των υλικών τύπου MOF δομείται από μια organic;h δομική μονάδα η οποία έχει τον ρόλο του συνδετικού μέσου μεταξύ των διαδοχικών ανόργανων δομικών μονάδων. Πέρα από τις δύο βασικές δομικές μονάδες μπορεί συμπληρωματικά να εμπεριέχουν φιλοξενούμενα μόρια που δεν είναι δεσμευμένα, τα οποία δρουν σαν εκμαγείο ή κάποια ανιόντα ή οργανικοί υποκαταστάτες. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό και των δύο δομικών μονάδων είναι ο αριθμός και η γεωμετρία συναρμογής τους (Εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10 Κάποιες ανόργανες δομικές μονάδες α)–γ) και οργανικές δομικές μονάδες δ)–ζ) με διαφορετικό αριθμό και γεωμετρία συναρμογής

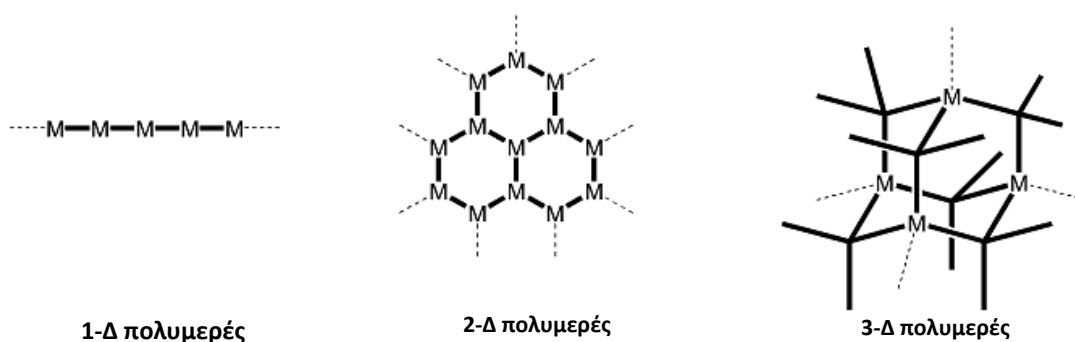
Στην παρακάτω Εικόνα 1.11 φαίνεται μια σειρά από οργανικούς υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός μεγάλου αριθμού δομών τύπου MOF [40]



Εικόνα 1.11 Διάφοροι οργανικοί υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως δομικές μονάδες στην σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών [40]

Οι ανόργανες δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία μπορεί να είναι είτε μεμονωμένα άτομα ή κάποιο σύμπλεγμα των δύο ή περισσότερων από αυτά. Η δομή συνολικά του σκελετού εξαρτάται από τον αριθμό συναρμογής των συμπλεγμάτων, από τις πειραματικές συνθήκες στις οποίες θα συντεθεί και από το είδος των ατόμων μετάλλων μετάπτωσης και τον αριθμό οξείδωσης αυτών. Όλες αυτοί οι παράμετροι μπορούν να οδηγήσουν σε ένα πλήθος από διαφορετικές γεωμετρίες συναρμογής (Εικόνα 1.12). Οι διαφορετικές δομές μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη γεωμετρική συμμετρία που έχει η δομή ή με βάση τον αριθμό των διαστάσεων του πορώδους (pore dimensionality) που σχηματίζουν μέσα στην δομή. Έτσι κατατάσσονται οι δομές αυτές όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.10 στις εξής κατηγορίες:

- α) δομές μονοδιάστατων αλυσίδων
- β) δομές δισδιάστατου πλέγματος
- γ) δομές τρισδιάστατου πλέγματος

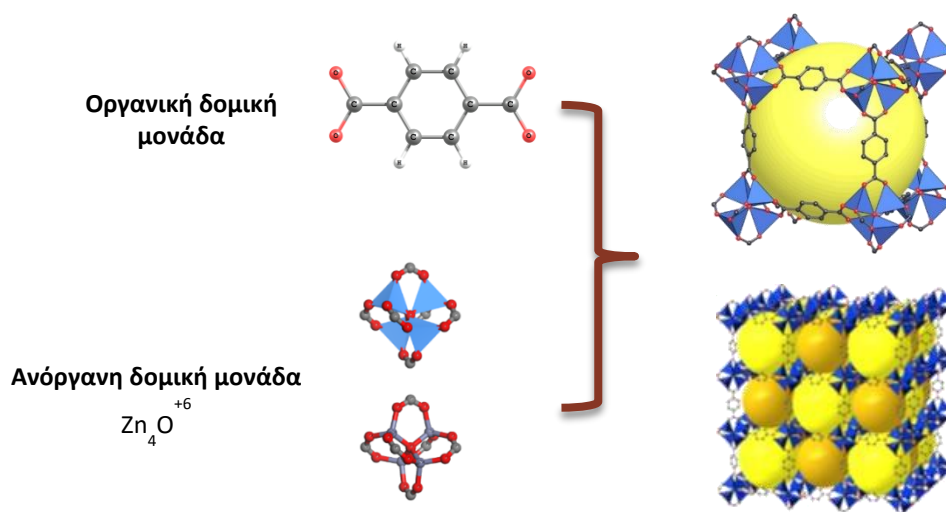


Εικόνα 1.12 Πολυμερή συναρμογής μπορούν να σχηματίσουν μονοδιάστατες αλυσίδες, δισδιάστατα πλέγματα ή τρισδιάστατες δομές διαφόρων συμμετριών.

Οι δομές τρισδιάστατου πλέγματος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περεταίρω σύμφωνα με την τοπολογική συμμετρία που κατέχει η δομή, όπως κυβική, εξαγωνική, ορθορομβική κι άλλες.

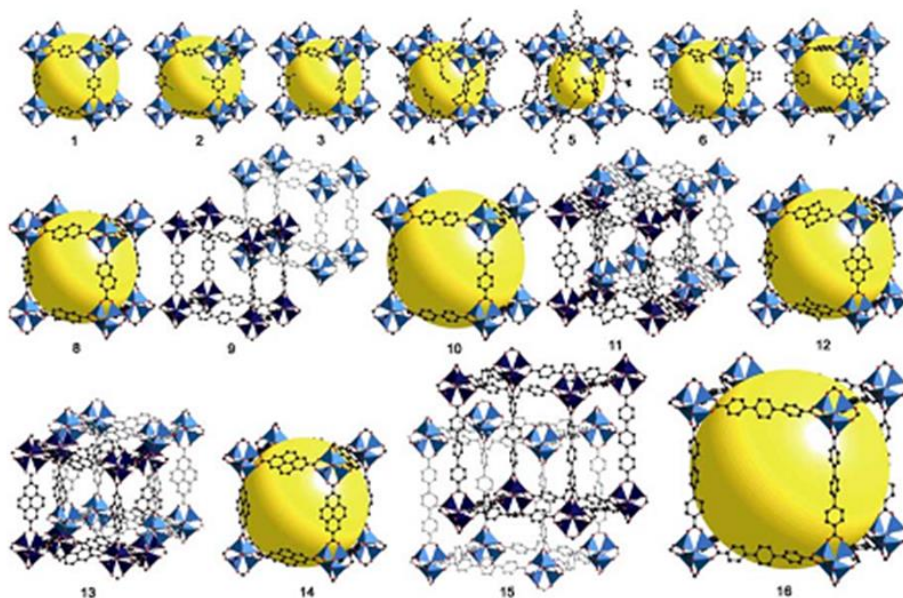
1.5.2 Μέταλλο - Οργανικά Σκελετικά Υλικά IRMOF

Η πιο γνωστή ίσως υποκατηγορία μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών (MOFs) είναι τα υλικά IRMOF (**I**so**R**eticular **M**etal-**O**rganic **F**rameworks). Τα υλικά αυτά συντέθηκαν για πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του Yaghi στα τέλη της δεκαετίας 1990 και προτάθηκαν για πρώτη φορά σαν πιθανά υλικά για αποθήκευση υδρογόνου το 2003, ακολουθώντας τις κατασκευαστικές αρχές των υλικών MOF [41] [42]. Οι δομές των IRMOFs έχουν προκύψει ακολουθώντας στοχευμένη σκελετική στρατηγική (reticular synthesis) και αποτελούνται από μία οργανική δομική μονάδα και μια ανόργανη δομική μονάδα, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο μέταλλο-οργανικό σκελετικό υλικό και δίκτυο πόρων. Τα υλικά αυτά έχουν άκαμπτες οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις ανόργανες μονάδες που είναι μεταλλικά συμπλέγματα οκταεδρικής συμμετρίας οδηγώντας σε δομή κυβικής συμμετρίας (Εικόνα 1.12). Οι οργανικοί υποκαταστάτες μπορεί είναι ένα ή πολύ-αρωματικά συστήματα με δύο καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα τους, οι οποίες συναρμολογούνται με τις ανόργανες μονάδες οι οποίες αποτελούνται από ένα μεταλλικό σύμπλεγμα με μοριακό τύπο Zn_4O^{+6} , όπου είναι ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου συναρμοσμένο τετραεδρικά με τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Τα άτομα του Zn με την σειρά τους είναι συναρμοσμένο τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου, από τα οποία το ένα είναι το κεντρικό άτομο οξυγόνου του μεταλλικού συμπλόκου και τα άλλα τρία οξυγόνα ανήκουν από τρεις διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες των οργανικών γεφυρών. Κάθε ανόργανη δομική μονάδα είναι συναρμοσμένη με οχτώ οργανικές σχηματίζοντας τρισδιάστατη δομή κυβικής συμμετρίας.



Εικόνα 1.13 Δομή του IRMOF-1, R₁-δικαρβοξυλικό βενζόλιο ως οργανική γέφυρα, τετραεδρικό σύμπλοκο τεσσάρων ψευδαργύρων με ένα οξυγόνο στο κέντρο, η κίτρινη σφαίρα αντιπροσωπεύει το κενό χώρο του πόρου.

Όλες οι δομές της οικογένειας των IRMOF (IRMOF-1 έως και IRMOF-20) συντίθενται έχοντας την ίδια ανόργανη δομική μονάδα και αλλάζοντας μόνο την οργανική (Εικόνα 1.13). Έτσι, μετά την σύνθεση του IRMOF-1 (ή γνωστό ως MOF-5) που χρησιμοποιήθηκε το βενζόλιο ως οργανική γέφυρα (benzene dicarboxylate, BDC), παρασκευάστηκε και η υπόλοιπη σειρά της οικογένειας χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες οργανικές γέφυρες με λειτουργικές ομάδες.

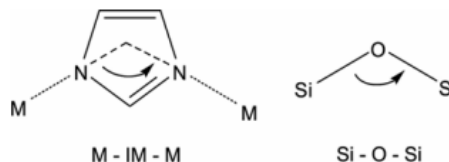


Εικόνα 1.14 Η οικογένεια των υλικών IRMOF 1-16, τα υλικά αυτά διατηρούν ίδια την ίδια ανόργανη δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ αλλάζοντας μόνο τις οργανικές γέφυρες που αποτελούν τις οργανικές δομικές μονάδες

1.5.3 Ζεολιθικά Ιμιδαζολικά Σκελετικά Υλικά (ZIFs)

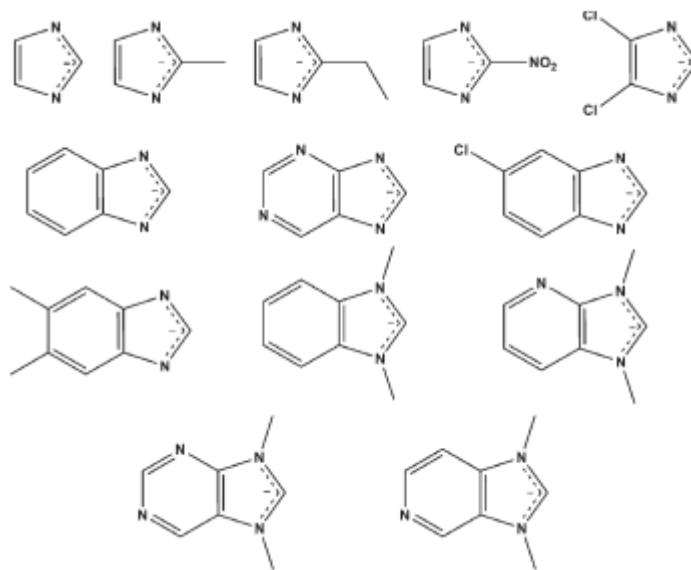
Το ιμιδαζόλιο (ImH) θεωρείται συνήθως ως βάση αλλά στην πραγματικότητα έχει αμφολυτική φύση και ενώ ενώσεις με Cu, Zn και Co είναι γνωστές πολλά χρόνια αλλά όλες ήταν δομές μη πορώδεις και με υψηλή πυκνότητα.

Οι ενώσεις M-Im-M έχουν μεγάλη γωνία (145° Εικόνα 1.15) και πολύ κοντά με αυτή των πυριτικών, οπότε γεννήθηκε η ιδέα πως με την χρήση τετραεδρικών μετάλλων M μπορεί να υπάρξει κρυσταλλική δομή με μόνιμο πορώδες. Τα



Εικόνα 1.15 Σύγκριση ιμιδαζολικής γέφυρας με τα πυριτικά.

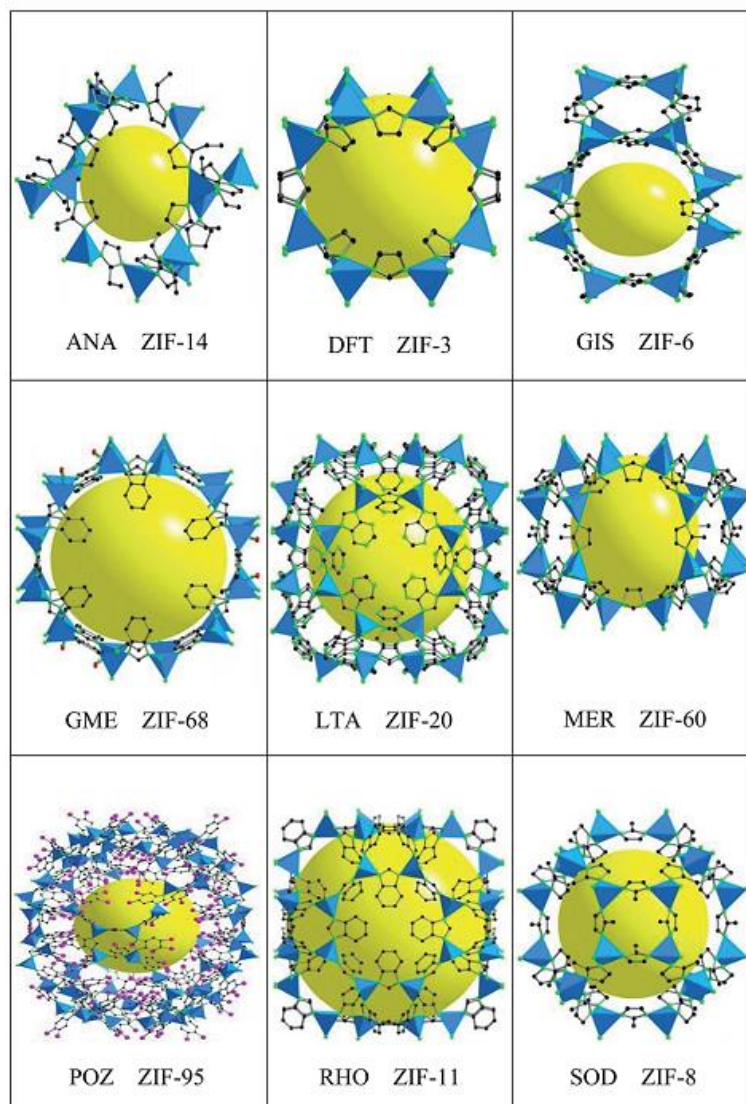
ζεολιθικά ιμιδαζολικά σκελετικά υλικά είναι μια κατηγορία των μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών τα οποία έχουν παρόμοια τοπολογία και δομή με τους ζεόλιθους [43] [44], υπάρχουν όμως υλικά τύπου ZIF που η δομή τους δεν έχει τοπολογία αντίστοιχη με γνωστές δομές ζεόλιθων [45]. Τα ZIFs μπορούν να έχουν πόρους που φέρουν μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες λόγω της μεγάλης ποικιλίας υποκατεστημένων ιμιδαζολίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση τους (Εικόνα 1.16).



Εικόνα 1.16 Διάφορες ιμιδαζολικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs.

Επειδή τα ZIFs έχουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά και από MOF και από ζεόλιθους έχουν ιδιότητες που συνδυάζουν τα προτερήματα και των δύο, όπως πολύ μεγάλη επιφάνεια, ομοιόμορφους πόρους, υψηλή κρυσταλλικότητα, ποικιλία σε λειτουργικές ομάδες και εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα [46] [47] [48]. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών τα ZIFs έχουν εφαρμογές σε πεδία όπως κατάλυση, διαχωρισμός και

αποθήκευση αερίων [49] [50] [51] [52]. Κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών ZIF φαίνονται στην παρακάτω Εικόνα 1.17.

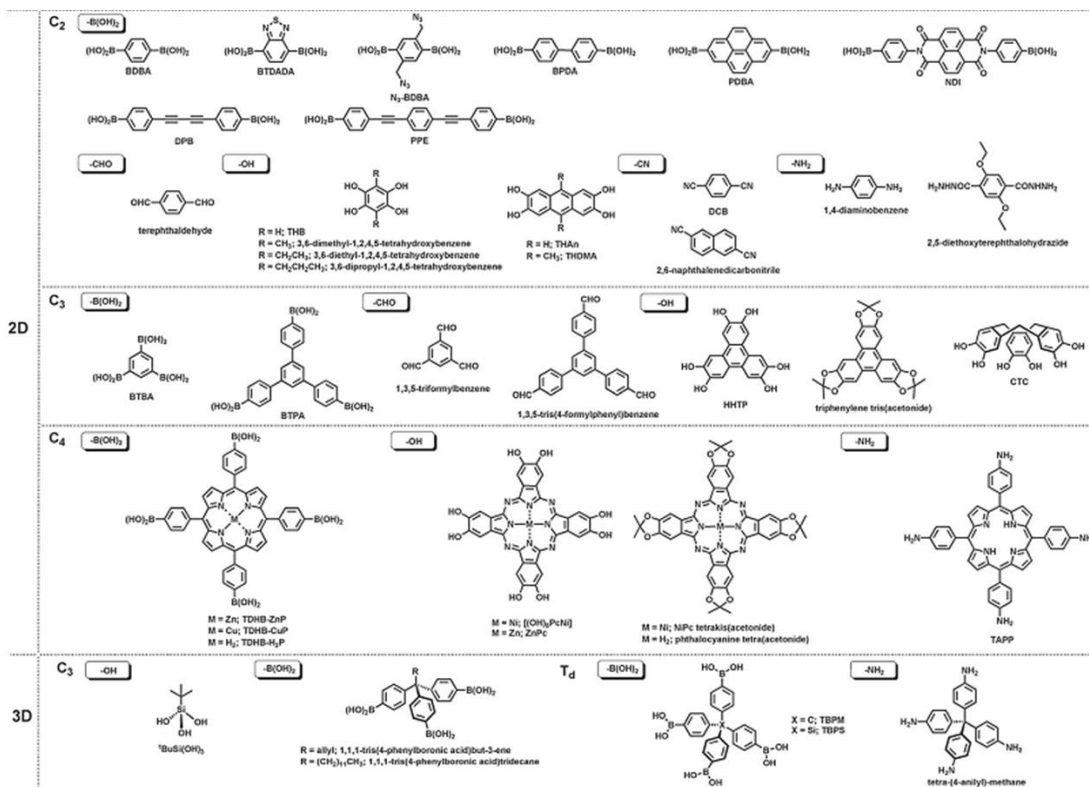


Εικόνα 1.17 Κρυσταλλικές δομές ZIFs (τα τρία πρώτα κεφαλαία γράμματα κάτω από κάθε παράδειγμα αναφέρεται στον κωδικό της δομής του ζεόλιθου) (πηγή: [53])

Το υψηλό πορώδες, η χημική και θερμική σταθερότητα τους και το μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες που είναι διαθέσιμες ως οργανικές γέφυρες τα καθιστούν ελπιδοφόρα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου. Συγκεκριμένα, πειραματική μελέτη έχει δείξει το ZIF-8 να μπορεί να αποθηκεύσει μοριακό υδρογόνο έως και 4.4.wt% κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες [54].

1.5.4 Ομοιοπολικά Οργανικά Σκελετικά Υλικά (COFs)

Οι δομικές μονάδες στα COFs είναι όπως και στα MOFs, οργανικά μόρια που φτιάχνουν μια περιοδική σκελετική δομή, αλλά τώρα όλα τα στοιχεία της δομής εν αντίθεση με τα MOFs είναι οργανικά. Συνήθως, ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ οργανικών δομικών μονάδων φτιάχνουν άμορφα στερεά ή πολύ χαμηλής κρυσταλλικότητας. Παρόλο που υπάρχουν περιπτώσεις όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν υλικά με μικροκρυσταλλικές δομές κάνοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς όπως B – O, C – N και B – N, τα υλικά αυτά είναι πορώδη, έχουν κρυσταλλική δομή και αποτελούνται αποκλειστικά από ελαφριά άτομα (H, C, B, N και O), τα οποία είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα υλικά αυτά έχουν κάποια χαρακτηριστικά όπως το υψηλό πορώδες, η μεγάλη τους ενεργή επιφάνεια και το πολύ χαμηλό βάρος που τα καθιστά ελπιδοφόρα υλικά για αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο. Το 2005 ο Yaghi και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που κατάφεραν να συνθέσουν τα πρώτα υλικά τύπου COF [55]. Οι διαστάσεις των δομικών μονάδων είναι αυτές που καθορίζουν αν το COF είναι δύο διαστάσεων 2D COF (Εικόνα 1.19) ή τριών διαστάσεων 3D COF (Εικόνα 1.18). Στα 2D COF οι ομοιοπολικοί δεσμοί του σκελετού περιορίζονται μόνο μεταξύ των δισδιάστατων φύλλων, τα οποία φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο φτιάχνοντας ένα πολυστρωματικό περιοδικό υλικό με ευθυγραμμισμένες στήλες. Δομές αυτού του τύπου προσφέρουν ένα μοναδικό τρόπο σύνθεσης οργανωμένων π συστημάτων που αλλιώς θα ήταν πολύ δύσκολο να δημιουργηθούν με ομοιοπολικές ή/και με μη ομοιοπολικές προσεγγίσεις. Από την άλλη πλευρά στα 3D COF ο σκελετός τους εκτείνεται και στις τρεις κατευθύνσεις και αυτό επιτυγχάνεται με δομικές μονάδες που περιέχει άτομα άνθρακα ή άτομα πυριτίου σε υβριδισμό sp^3 , χαρακτηριστικά τα υλικά αυτά έχουν υψηλές ειδικές επιφάνειες (πολλές φορές πάνω από $4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), χαμηλές πυκνότητες (μέχρι και $0.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) και αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα (600°C). Ανάλογα με την συνθετική διαδικασία υπάρχει μεγάλο εύρος από δομικές μονάδες που είναι ικανές να δώσουν δομές τύπου COF. Στην Εικόνα 1.18 συνοψίζονται μερικές δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση των COF, τα γενικά τους χαρακτηριστικά είναι η δομική σταθερότητα και η ικανότητα να συνδέονται προς διάφορες κατευθύνσεις με συμμετρικό τρόπο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι στα υλικά αυτά. Οι δομικές αυτές μονάδες είναι στην πλειοψηφία τους βορονικά οξέα και κατεχόλες.



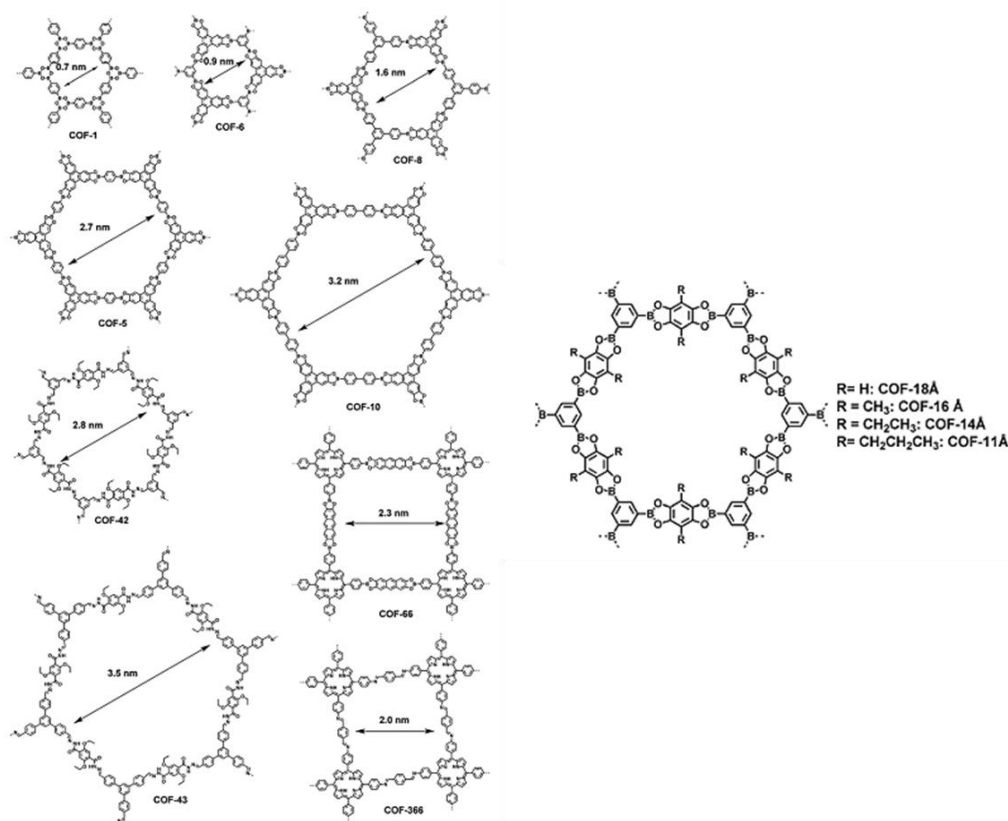
Εικόνα 1.18 Δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην σύνθεση υλικών τύπου COF.

Όπως και στην περίπτωση των MOFs έτσι και στα υλικά τύπου COF υπάρχει η δυνατότητα σχεδίασης τους μέσω της δικτυωτής χημείας [56] [57] [58] [59] [60]. Και στις δύο περιπτώσεις (COF και MOF) από τα κύρια μελήματα που απασχολούν το σχεδιασμό τους είναι το πορώδες και η τακτικότητα της δομής. Η εμπειρία που αποκτήθηκε από τα συστήματα τύπου MOF μπορεί να εφαρμοστεί και στην σύνθεση των COFs. Πρέπει όμως να αναφερθεί πως η αυτό-συναρμολόγηση των δομικών μονάδων κατά την δημιουργία του κρυσταλλικού MOF μέσω δεσμών συναρμογής είναι πολύ πιο εύκολο από την δημιουργία κρυσταλλικού COF μέσω ομοιοπολικών δεσμών.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το θέμα του πορώδους απασχολεί ιδιαίτερα όπως και σε όλα τα πορώδη οργανικά πολυμερή. Μια στρατηγική που χρησιμοποιείτε πολύ συχνά είναι η χρήση άκαμπτων δομικών μονάδων, το μήκος των δομικών μονάδων καθορίζουν το μέγεθος του πόρου ενώ το σχήμα τους καθορίζει την τοπολογία του πόρου. Στην πλειοψηφία τους αυτές οι δομικές μονάδες είναι βοροξίνες [61], τριαζίνες [62], ιμίνες [63] ή υδραζόνες [64] τα οποία είναι όλα άκαμπτα και με επίπεδη γεωμετρία. Από τις δομικές μονάδες τις Εικόνα 1.18 για να φτιαχτεί COF με υψηλό πορώδες προτιμώνται αυτές που διαθέτουν αρωματικότητα.

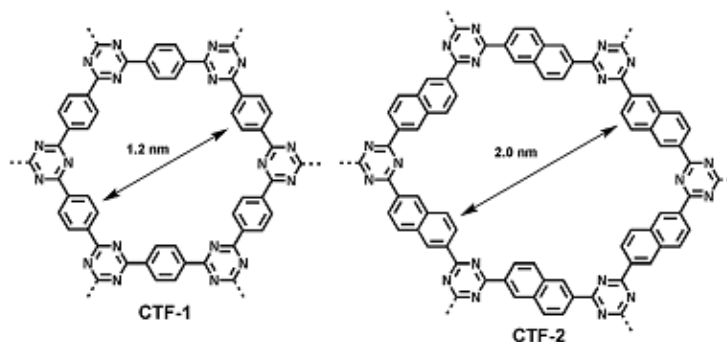
Πολλές φορές το πορώδες δεν διασφαλίζει και την κρυσταλλικότητα κατά την σύνθεση των COF. Ένα πολύ συχνό φαινόμενο στα πορώδη οργανικά πολυμερή είναι ο σχηματισμός

ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών που οδηγεί σε υλικά με άτακτες δομές [65] [66]. Είναι εμφανές πως το κλειδί για την σύνθεση των COFs είναι ο έλεγχος της δομικής τακτικότητας επιλέγοντας προσεκτικά τις δομικές μονάδες. Μια σειρά COF, τα οποία είναι ευρέως γνωστά βασίζονται στην χημεία του βορίου και ο λόγος είναι ότι τα βορονικά οξέα μπορούν είτε να αυτό-συμπυκνωθούν, είτε να συμπυκνωθούν με την βοήθεια δι-αλκοολών σχηματίζοντας συνδέσμους εξαμελών και πενταμελών εστέρων.



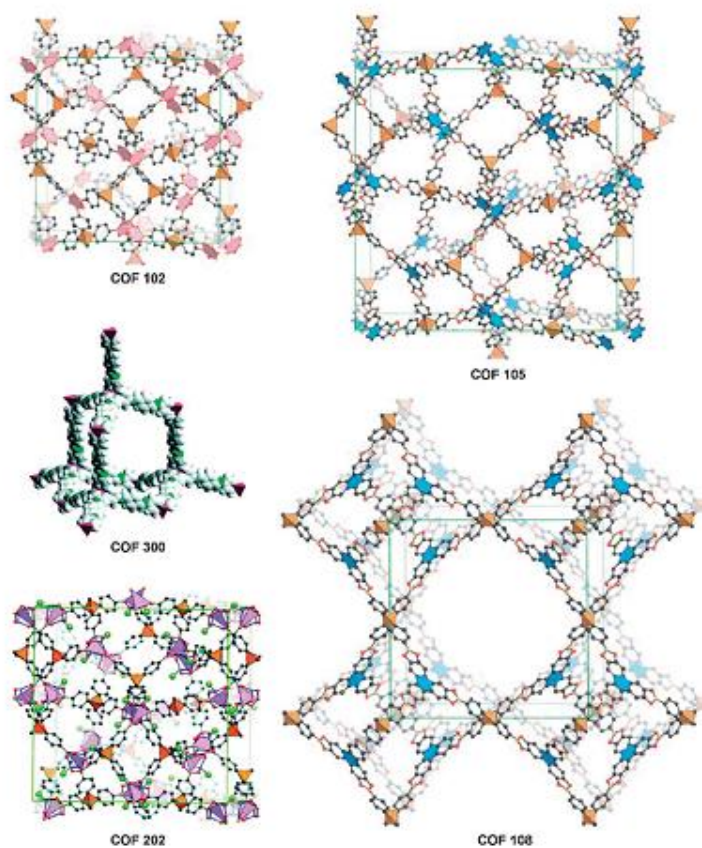
Εικόνα 1.19 Σχηματική αναπαράσταση 2D COFs με συνδέσμους βορονικούς εστέρες, βοροξίνες, ιμίνες, και υδραζόνες.

Μια άλλη κατηγορία COF, τα οποία ονομάζονται ομοιοπολικοί τριαζινικοί δακτύλιοι covalent triazine-based frameworks (CTFs) [67] [68] παρασκευάζεται με τριμερισμό κυανικών ομάδων κάτω από ιοντοθερμικές συνθήκες (Εικόνα 1.20)



Εικόνα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση COFs με συνδέσμους από τριαζίνες

Τα CFTs εμφανίζουν ταυτόχρονα υψηλή θερμική, χημική και μηχανική σταθερότητα και επιπλέον έχουν υψηλό βαθμό σύζευξης, παρόλα αυτά εμφανίζουν χαμηλή κρυσταλλικότητα.

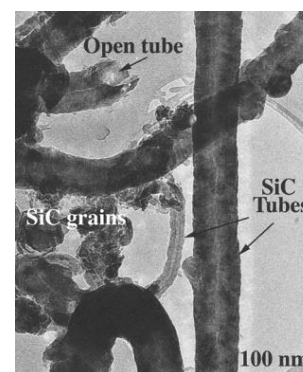


Εικόνα 1.21 Σχηματική παρουσίαση τρισδιάστατων COFs

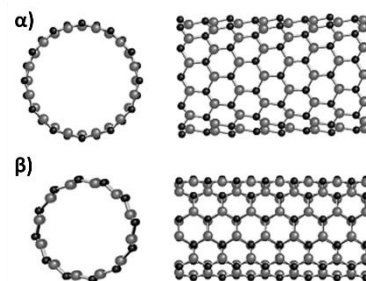
Όπως αναφέρθηκε τα COFs διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια πόρων και πολύ μικρή πυκνότητα καθώς στον σκελετό της δομής τους δεν εμπεριέχονται βαριά άτομα, επίσης οι δομικές μονάδες μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν με κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, όλα τα παραπάνω καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα για αποθήκευση μοριακού υδρογόνου. Υπολογιστικές και θεωρητικές μελέτες [69] [70] έχουν δείξει πως κάποια από τα COFs είναι εξαιρετικά για αποθήκευση υδρογόνου.

1.5.5 Υλικά Βασισμένα στα Στοιχεία Πυρίτιο-Άνθρακας (SiC) και Βόριο-Άζωτο (BN)

Μετά την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima το 2001 [71] υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για τις φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Μεγάλο μέρος τις έρευνας επικεντρώθηκε στο να σχεδιαστούν και να συντεθούν νέα υλικά που να έχουν την μορφή σωλήνα από άλλα στοιχεία πέρα από τον άνθρακα [72], [73] [74], ή να βρεθούν υποθετικά μοντέλα στη θεωρία [75]. Το πυρίτιο ήταν το πρώτο στοιχείο που δοκιμάστηκε να αντικαταστήσει τον άνθρακα. Το πυρίτιο παρά το ότι βρίσκεται μαζί με τον άνθρακα στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στιβάδα έχει πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά δεσμών. Η διαφορά τους είναι πως ο άνθρακας έχει πιο σταθερό sp^2 υβριδισμό ενώ το πυρίτιο προτιμά τον sp^3 υβριδισμό και αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο άνθρακας να φτιάχνει δομές αλυσίδας ή επίπεδες ενώ το πυρίτιο τρισδιάστατες. Οι πρώτες προσπάθειες για να συντεθούν δομές όπου το πυρίτιο έχει αντικαταστήσει τον άνθρακα όπως σε δομές φουλερενίων ήταν αποτυχημένες αφού ήταν εντελώς ασταθείς και κατέρρεαν σχηματίζοντας συσσωματώματα. Νανοσωλήνες πυριτίου-άνθρακα (SiC-NTs) συντέθηκαν με επιτυχία για πρώτη φορά το 2001, οι νανοσωλήνες αυτοί είναι ανάλογοι με τους νανοσωλήνες άνθρακα και παρουσιάζουν μονοδιάστατη μορφή [72], [73]. Η δομή και η σταθερότητα των υλικών αυτών έχει μελετηθεί εκτενέστατα και με λεπτομέρεια με μεθόδους κβαντικής χημείας [76] [77] [78] [79]. Από τις θεωρητικές αυτές μελέτες βρέθηκε πως οι νανοσωλήνες πυριτίου άνθρακα είναι σταθεροί όταν η αναλογία Si/C είναι 1:1 [80]. Η πιο σταθερή δομή των νανοσωλήνων SiC έχει βρεθεί να είναι με τα άτομα Si και C να εναλλάσσονται χωρίς να υπάρχουν ίδια άτομα το ένα δίπλα στο άλλο (Εικόνα 1.22). Οι SiC-NTs έχουν διαπιστωθεί πως έχουν εξωτερική επιφάνεια η οποία είναι εξαιρετικά δραστική και η οποία είναι εύκολο στο να τροποποιηθεί με κατάλληλες ομάδες, οι οποίες είναι ικανές να ρυθμίσουν τις ηλεκτρονικές, οπτικές ή/και αποθηκευτικές ικανότητες τους, για παράδειγμα η ηλεκτρονική δομή μπορεί να ρυθμιστεί με επιλεκτική υδρογόνωση [81]. Πέρα από τη μορφή νανοσωλήνα πυριτίου-άνθρακα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν



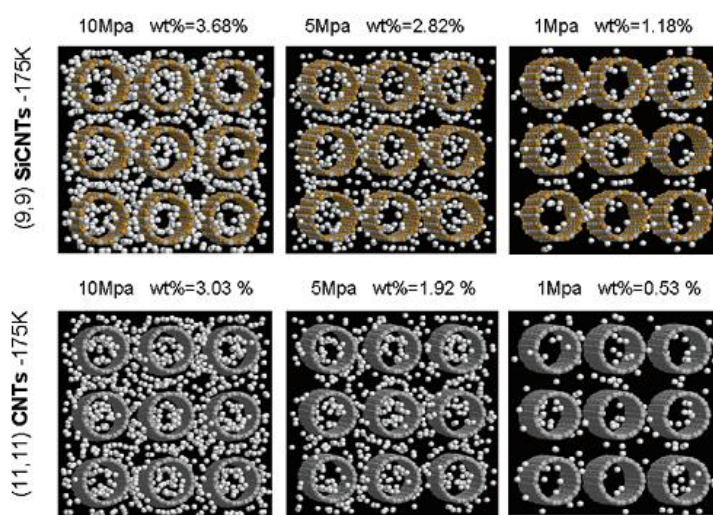
Εικόνα 1.23 Νανοσωλήνες SiC (φωτογραφία από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης) πηγή [72].



Εικόνα 1.22 Νανοσωλήνες SiC μονού τοιχώματος α) zigzag, β) armchair(πηγή [80])

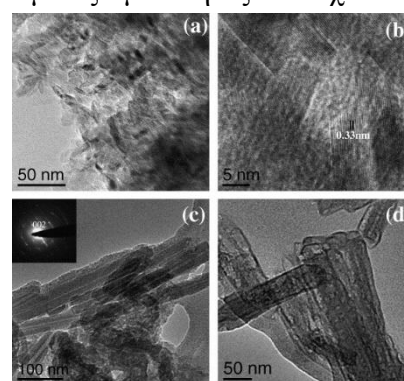
τους, για παράδειγμα η ηλεκτρονική δομή μπορεί να ρυθμιστεί με επιλεκτική υδρογόνωση [81]. Πέρα από τη μορφή νανοσωλήνα πυριτίου-άνθρακα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν

και φυλώδεις δομές τύπου γραφενίου [82]. Σε αυτές τις δομές όπως έχουν δείξει θεωρητικοί υπολογισμοί υπάρχει μεταφορά φορτίου από το άτομο του Si στο άτομο του C δίνοντας στα υλικά αυτά σημειακά φορτία που απουσιάζουν από τις δομές βασισμένες στον άνθρακα, πάνω σε αυτά τα μερικά φορτία μπορούν να αλληλεπιδράσουν τα μέταλλα ισχυρότερα απ' ό,τι σε καθαρό γραφένιο αλλά και να βελτιώσουν την αλληλεπίδραση του υδρογόνου με δυνάμεις φορτίου-επαγόμενου δίπολου. Στην θεωρητική μελέτη πολλαπλής κλίμακας του Μπουμπρακίς et al. [83] οι υπολογισμοί έδειξαν πως το υδρογόνο προσροφάται σε SiC-NTs με 20% περισσότερη ενέργεια αλληλεπίδρασης από ότι σε νανοσωλήνες άνθρακα και συνεπώς να έχουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο (Εικόνα 1.24)



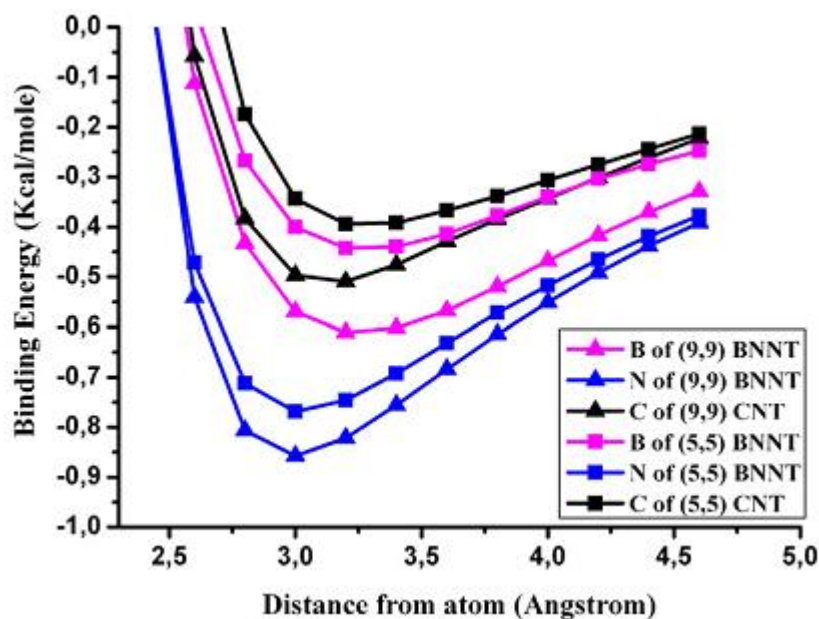
Εικόνα 1.24 Στιγμιότυπα από υπολογισμούς GCMC προσρόφησης υδρογόνου σε δέσμες SiCNT (πάνω) και CNT (κάτω) για θερμοδυναμικές συνθήκες 175K και σε πιέσεις 10,5,και 1 Mpa.

Άλλα υλικά που είναι ανάλογα με του νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες βορίου-αζώτου (BN-NTs) [84] [85] [86] [87]. Πέρα από τις δομικές ομοιότητες που έχουν μεταξύ τους διαφέρουν σημαντικά σε χημικές και φυσικές ιδιότητες [88] [89] [90]. Σε αντίθεση με τους CNTs οι ηλεκτρικές ιδιότητες των BN-NTs δεν εξαρτώνται από τον τύπο ή την διάμετρο του σωλήνα και εμφανίζουν υψηλό ενεργειακό διάκενο 5.5 eV. Από την στιγμή που οι BN-NTs αποτελούνται από άτομα του βορίου και αζώτου η ηλεκτρονιακή δομή τους διαφέρει από αυτή των CNTs. Όπως και στην περίπτωση των SiC-NTs οι BN-NTs έχουν ασύμμετρη κατανομή φορτίου στον δεσμό B-N [91], η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του βορίου έλκεται από τα άτομα του αζώτου λόγω της υψηλότερης ηλεκτραρνητικότητας του με αποτέλεσμα ο δεσμός B-N να πολώνεται και να



Εικόνα 1.25 (a) TEM εικόνα από BN νανοσωματίδια, (b) HREM εικόνα από BN νανοσωματίδια, (c) και (d) TEM εικόνα από BN νανοσωλήνες. πηγή [201]

αποκτά μερικό ιοντικό χαρακτήρα και αυτό οδηγεί στο να μεγαλώνει το ενεργειακό διάκενο. Πειραματικά, έχει αναφερθεί πως το υδρογόνο αποθηκεύεται περισσότερο σε BN-NTs απ' ότι σε CNTs [92] με προσρόφηση υδρογόνου σε BN-NTs πολλαπλού τοιχώματος έως και 2.6 wt% σε θερμοκρασία δωματίου. Θεωρητικές ab-initio μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον Μπουμπρακίς et al. [93] έδειξαν πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά σε BN-NTs έως και 40% ισχυρότερα από τι σε CNTs (Εικόνα 1.26)



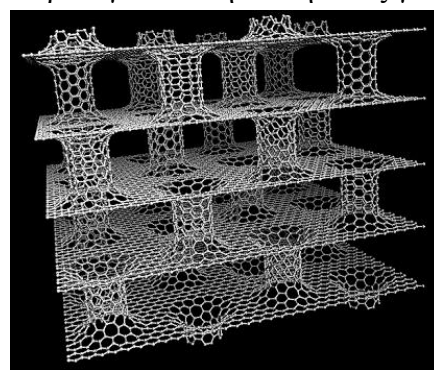
Εικόνα 1.26 Πάνω καμπύλες ενέργειας αλληλεπίδρασης υδρογόνου σε (5,5) (τετράγωνο), (9,9) (τρίγωνο), για CNT και BN-NTs με το υδρογόνο πάνω από τον C (μαύρο), N (μπλέ), B (μόβ). πηγή [93].

Υλικά που είναι βασισμένα στα στοιχεία πυρίτιο – άνθρακα ή βόριο – άζωτο όπως SiCNTs και BNNTs λόγω της ιοντικής φύσης τους είναι κατάλληλα για αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο.

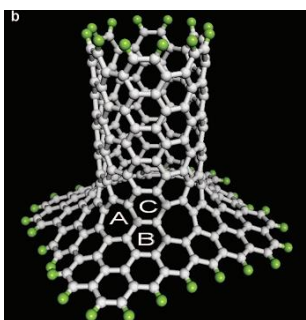
1.5.6 Υποστλωμένες Δομές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) είναι υλικά που όταν πρωτοεμφανίστηκαν θεωρούνταν από τα πιο ελπιδοφόρα μεταξύ των υποψήφιων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου λόγω της υψηλής ενεργής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους. Είναι υλικά ελαφριά και έχουν εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα [94] [95] [96]. Μετά την επιτυχή σύνθεση τους [71] οι έρευνες επικεντρώθηκαν στις αποθηκευτικές τους ικανότητες. Οι πρώτες μελέτες έδειξαν πως οι CNTs μπορούν θεωρηθούν πολύ καλά υλικά για αντιστρεπτή αποθήκευση υδρογόνου [96] [97], αλλά όπως αποδείχτηκε αργότερα κάτω από ήπιες συνθήκες οι αποθηκευτικές τους ικανότητες δεν ήταν ικανοποιητικές [98] [99] [100]. Ένας πιθανός τρόπος να βελτιωθεί η αποθηκευτική τους ικανότητα είναι να συντεθούν καινοτόμες δομές, οι οποίες να έχουν μεγάλη επιφάνεια και κατάλληλο όγκο πόρων για αποθήκευση όπως για παράδειγμα οι νανοπάπυροι άνθρακα (CNSs) [101] και τα γραφίτικά φύλλα με παρένθετα φουλερένια [102].

Από θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν από τους Mpourmpakis et. al. [103] και Kuc et. al. [104] βρέθηκε πως η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο είχε βελτιωθεί. Επιπλέον έχει αποδειχθεί πως το πορώδες της δομής επηρεάζει την αποθηκευτική ικανότητα [105] [106] [107], συνδυάζοντας λοιπόν μεγάλο όγκο μικροπορώδους με στενό μικροπόρο επιτυγχάνεται να βελτιωθεί η αποθηκευτική του ικανότητα. Κινούμενοι προς αυτή την κατεύθυνση μια θεωρητική καινοτόμα δομή του άνθρακα σχεδιάστηκε από τους Dimitrakakis et. al. το λεγόμενο υποστλωμένο γραφένιο (PG) [15] (Εικόνα 1.27). Η δομή αυτή αποτελείται από φύλλα γραφενίου σε διάφορες αποστάσεις τα οποία σταθεροποιούνται με νανοσωλήνες άνθρακα σε διάταξη κάθετη προς τα γραφένια. Το υλικό αυτό έχει πολύ ευέλικτα γεωμετρικά χαρακτηριστικά καθώς μπορεί να επιλεγθεί το είδος του νανοσωλήνα, το μήκος του αλλά και η απόσταση μεταξύ τους. Η σύνδεση του νανοσωλήνα με το γραφένιο επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας έξι επτάγωνα στο σημείο σύνδεσης (Εικόνα 1.28).

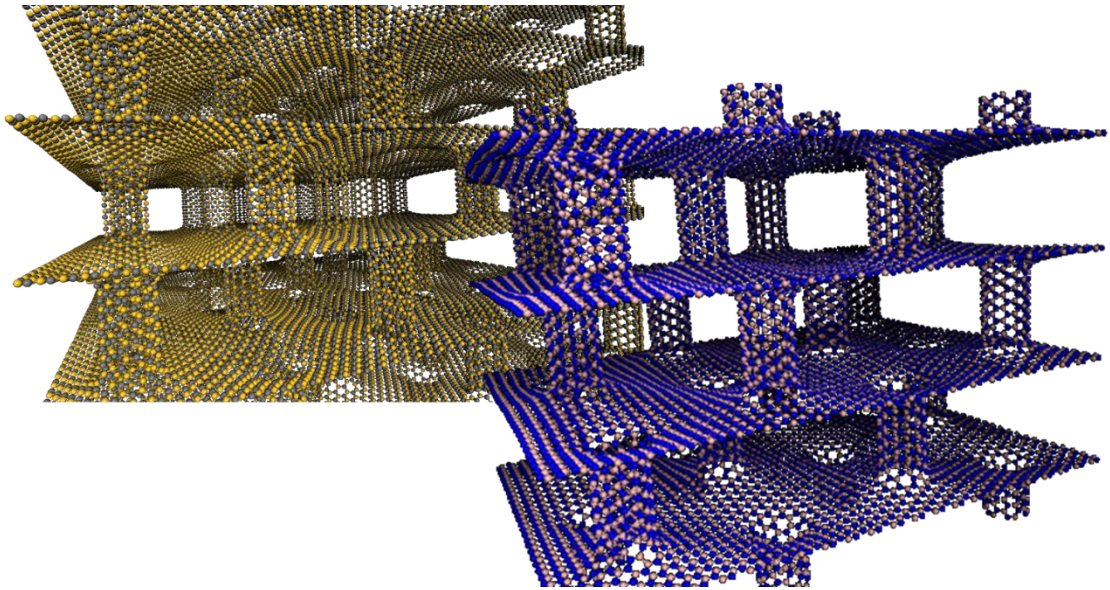


Εικόνα 1.27 Υποστλωμένο γραφένιο. (πηγή [15])



Εικόνα 1.28 Νανοσωλήνας ενωμένος με κομμάτι γραφενίου, A) επτάγωνα, B) εξάγωνα (πηγή [15])

Ένας άλλος τρόπος για να βελτιωθεί η αποθηκευτική ικανότητα των γραφιτικών υλικών είναι να εισαχθούν στην επιφάνεια τους ομάδες με σημειακά φορτία [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114] [115]. ενισχύοντας έτσι την αλληλεπίδραση υδρογόνου με δυνάμεις τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου. Στην παρούσα διατριβή θα καταβληθεί προσπάθεια να συνδυαστούν οι δύο παραπάνω στρατηγικές, θα σχεδιαστούν υποστρωμένες δομές όπως του PG αλλά με βάση υλικά που έχουν από την φύση τους μερικό ιοντικό χαρακτήρα όπως του πυριτίου-άνθρακα και βορίου-αζώτου (ΚΕΦ 1.5.5) με σκοπό να δημιουργηθούν βελτιωμένα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου.



Εικόνα 1.29 Υποστρωμένες δομές (αριστερά) πυριτίου άνθρακα (SiC-PG) και (δεξιά) βορίου-αζώτου.

1.6 Σκοπός Εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να ερευνηθούν υποψήφια νανοπορώδη υλικά που φέρουν βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες για αέριο υδρογόνο. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.4.3 για την αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση, οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν στην καλή απόδοση του πορώδους υλικού είναι, η επιθυμητή ισχύς αλληλεπίδρασης, ώστε να επιτυγχάνεται εύκολη και αντιστρεπτή εκρόφηση και ταυτόχρονα ικανοποιητικό ποσοστό αποθηκευμένου υδρογόνου κάτω από ήπιες θερμοδυναμικές συνθήκες. Άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αποθηκευτική ικανότητα του υλικού είναι η μεγάλη ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα βάρους. Τέλος, η διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια θα πρέπει να είναι προσβάσιμη στα μόρια υδρογόνου. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο στρατηγικές για να δημιουργηθούν υλικά με βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες σε υδρογόνο, α) βελτιώνοντας τις αλληλεπιδράσεις υπάρχοντος ή νέου πορώδους υλικού τροποποιώντας το με μέταλλα που φέρουν δισθενές φορτίο και β) σχεδιάζοντας νέα πορώδη υλικά που να διαθέτουν ευέλικτα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ενεργή επιφάνεια και όγκος πόρου. Επιπλέον, ο σκελετός της δομής τους θα πρέπει να διαθέτει κατάλληλα κέντρα αλληλεπίδρασης που θα βελτιώνουν την αποθηκευτική τους ικανότητα ακόμα περισσότερο.

Η παρούσα διατριβή αποτελείται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος συνοψίζονται τα αποτελέσματα για αλληλεπίδραση υδρογόνου σε δύο οργανικούς υποκαταστάτες που τροποποιήθηκαν με δισθενή μέταλλα αλκαλικών γαιών και μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που μελετήθηκαν, το διφαινύλιο και η κατεχόλη, αποτελούν την οργανική δομική μονάδα σε πορώδη υλικά τύπου MOF, COF και ZIF. Για την συστηματική αυτή μελέτη πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί DFT προκειμένου να προσδιοριστεί η γεωμετρία και η ισχύς της αλληλεπίδρασης του υδρογόνου τόσο με τον οργανικό υποκαταστάτη όπως υπάρχει στο υλικό όσο και με την τροποποιημένη εκδοχή τους με δισθενή μέταλλα. Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo ώστε να ερευνηθεί η προσροφητική ικανότητα των υλικών που σχεδιάστηκαν.

Στο δεύτερο μέρος της μελέτης σχεδιάστηκαν καινοτόμα πορώδη υλικά με βάση τα στοιχεία πυρίτιο - άνθρακα (SiC) και βόριο - άζωτο (BN) με δομές που είναι βασισμένες σε αυτή του υποστρωμένου γραφενίου (Pillared Graphene, PG). Οι δομές αυτές έχουν εξαιρετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που συνδυάζονται με τα πολύ ευέλικτα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης του σκελετού των υλικών

αυτών παρουσιάζεται βελτιωμένη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο σε σχέση με τις αντίστοιχες δομές με βάση τον άνθρακα. Στο σημείο αυτό μελετήθηκαν συστηματικά με την υπολογιστική μέθοδο DFTB μια σειρά από περιοδικές υποστυλωμένες δομές σε μορφή «πλάκας» για τις δομικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Η σειρά αυτή αποτελείται από δομές που φέρουν διάφορους συνδυασμούς πολυγώνων (τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα κ.α.) που ικανοποιούν τον γενικευμένο κανόνα του Euler για πολύεδρα, ώστε να πραγματοποιηθεί η σύνδεση του νανοσωλήνα με τα επίπεδα φύλλα τύπου γραφενίου.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας θα μελετήθηκαν με DFT μέθοδο την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τα μοριακά μοντέλα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ που έχουν προκύψει με την μέθοδο των συσσωματωμάτων από τις περιοδικές δομές SiC και BN τύπου γραφενίου εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης της 3d σειράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Η υπολογιστική χημεία είναι ένας κλάδος της Χημείας που σαν στόχο έχει την επίλυση χημικών προβλημάτων μέσω προσομοιώσεων χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους της θεωρητικής χημείας που έχουν υλοποιηθεί σε πακέτα υπολογιστικών προγραμμάτων. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική χημεία προκειμένου να μελετηθεί ένα μοριακό σύστημα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κύριες κατηγορίες:

2.1 Μέθοδοι Κβαντικής Χημείας

2.1.1 Ab initio Μέθοδοι

Ab initio είναι ένας λατινικός όρος που σημαίνει «από πρώτες αρχές», στην θεωρητική χημεία, αυτό σημαίνει πως οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούνται σε υπολογισμούς όπου τα πειραματικά δεδομένα αγνοούνται εντελώς. Συνήθως αυτού του τύπου υπολογισμοί κάνουν χρήση μαθηματικές προσεγγίσεις για την λύση της κβαντομηχανικής εξίσωσης του Schrödinger.

Εξίσωση Schrödinger

Αν από το σύστημα που μελετάτε ερευνώνται ιδιότητες που σχετίζονται με την ηλεκτρονική του κατάσταση τότε η κλασική μηχανική είναι ανεπαρκής καθώς τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφριά σωματίδια και η χρήση της κβαντικής μηχανικής είναι επιβεβλημένη. Βεβαίως, η αφετηρία όλης της κβαντικής μηχανικής είναι η εξίσωση του Schrödinger, της η οποίας η χρονοανεξάρτητη και μη σχετιστική της μορφή είναι:

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

όπου \hat{H} είναι ο τελεστής της Χαμιλτονιανής, E είναι η ολική ενέργεια του συστήματος και Ψ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες ιδιότητες για το σύστημα. Ένα σύστημα που έχει N πυρήνες οι θέσεις τους περιγράφονται από τις συντεταγμένες $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N \equiv \mathbf{R}$ και οι μάζες τους M_1, \dots, M_N , και N_e ηλεκτρόνια με συντεταγμένες $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e} \equiv \mathbf{r}$. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος θα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{I=0}^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2}_{T_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N_e} \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{V_{NN}(\mathbf{R})} - \underbrace{\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_i|}}_{V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \quad (1)$$

όπου $Z_I e$ είναι το φορτίο των πυρήνων, T_N και T_e είναι οι τελεστές της κινητικής ενέργεια των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, V_{ee} , V_{NN} και V_{eN} είναι οι τελεστές της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου, πυρήνα – πυρήνα και ηλεκτρονίου – πυρήνα. Ο σκοπός κάθε κβαντομηχανικής υπολογιστικής μεθόδου είναι η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger του συστήματος που μελετάτε. Δυστυχώς όμως, είναι πολύ περίπλοκο να λυθεί η εξίσωση αυτή πάρα μόνο για πολύ απλά συστήματα, για το λόγο αυτόν πρέπει να χρησιμοποιηθούν κατάλληλες προσεγγίσεις που να επιτρέπουν την επίλυση της.

Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Ένα τρόπος για να απλοποιηθεί η εξίσωση του Schrödinger για μοριακά συστήματα είναι να θεωρηθεί πως οι πυρήνες είναι ακίνητοι, στην πραγματικότητα κινούνται απλά πολύ πιο αργά από τα ηλεκτρόνια. Αυτή η προσέγγιση ονομάζεται Born-Oppenheimer και οδηγεί στην λεγόμενη «ηλεκτρονιακή» εξίσωση του Schrödinger.

$$\hat{H}^{el} \psi^{el} = E^{el} \psi^{el} \quad (2)$$

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{electrons} \nabla_i^2 - \sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^{electrons} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Ο όρος που περιγράφει την κινητική ενέργεια των πυρήνων λείπει από την (3). Η συνολική ενέργεια θα περιγράφεται αν στην E^{el} προστεθεί η ενέργεια των απώσεων Coulomb πυρήνα - πυρήνα.

$$E = E^{el} + \sum_{A<B}^{nuclei} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

Προσέγγιση Hartree-Fock

Η ηλεκτρονική εξίσωση του Schrödinger (3) στην μορφή που είναι παραμένει δύσχρηστη και χρειάζεται να εφαρμοστούν περαιτέρω προσεγγίσεις προκειμένου να απλοποιηθεί περαιτέρω. Μια λογική προσέγγιση είναι να θεωρηθεί πως τα ηλεκτρόνια κινούνται ανεπηρέαστα το ένα από το άλλο, στην πράξη τα μεμονωμένα ηλεκτρόνια περιορίζονται σε συναρτήσεις, τα οποία ονομάζονται μοριακά τροχιακά, τα οποία το κάθε ένα καθορίζεται με την παραδοχή πως το ηλεκτρόνιο κινείται σε ένα μέσο πεδίο (mean field) όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Η ολική κυματοσυνάρτηση γράφεται σε μορφή μιας

ορίζουσας η οποία ονομάζεται ορίζουσα Slater. Η ορίζουσα αυτή θα πρέπει να είναι αντισυμμετρική κατά την ανταλλαγή συντεταγμένων των ηλεκτρονίων.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_n(N) \end{bmatrix} \quad (5)$$

Όπου χ_i ονομάζεται τροχιακή στροφορμή και είναι αποτέλεσμα μια χωρικής συνάρτησης, η αλλιώς μοριακό τροχιακό Ψ_i και μιας συνάρτησης spin α ή β . Το σετ των μοριακών τροχιακών που δίνουν την χαμηλότερη ενέργεια λαμβάνονται με μια διαδικασία που ονομάζεται 'αυτό-συνεπές πεδίο' (SCF).

Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Η παραπάνω προσέγγιση Hartree-Fock οδηγεί σε ένα σετ από συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις (εξισώσεις Hartree-Fock), η κάθε εξίσωση περιλαμβάνει τις συντεταγμένες ενός ηλεκτρονίου. Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να λυθούν αριθμητικά, παρόλα αυτά, είναι χρήσιμο να εισαχθεί μια επιπλέον προσέγγιση προκειμένου να μετατρέψει τις εξισώσεις Hartree-Fock σε ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων. Σε αυτό το σημείο είναι λογικό να θεωρηθεί πως οι λύσεις ενός ηλεκτρονίου για πολύ-ηλεκτρονικά συστήματα θα μοιάζουν πολύ με τις λύσεις ενός ηλεκτρονίου για το άτομο του υδρογόνου. Στην πράξη τα μοριακά τροχιακά εκφράζονται ως γραμμικός συνδυασμός από ένα πεπερασμένο σύνολο (ένα σετ βάσεων) από γνωστές καθορισμένες συναρτήσεις, γνωστές ως συναρτήσεις βάσης

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (6)$$

όπου C είναι οι συντελεστές των άγνωστων μοριακών τροχιακών. Επειδή συνήθως οι συναρτήσεις Φ έχουν κέντρο τους πυρήνες ονομάζονται ατομικά τροχιακά και η εξίσωση (6) ονομάζεται γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO).

Εξισώσεις Roothaan-Hall

Αν εφαρμοστούν οι προσεγγίσεις Hartree-Fock και LCAO στην ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger οδηγούμαστε στις εξισώσεις Roothaan-Hall [116] [117]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (7)$$

όπου ϵ είναι η ενέργεια του τροχιακού, \mathbf{S} είναι η μήτρα αλληλεπικάλυψης, η οποία εκφράζει την έκταση, στην οποία οι συναρτήσεις βάσεων βλέπουν η μία την άλλη, και όπου \mathbf{F} είναι η μήτρα Fock και η οποία είναι κάτι ανάλογο της Χαμιλτονιανής στην εξίσωση Schrödinger, τα στοιχεία της μήτρας Fock δίνονται:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (8)$$

το $H_{\mu\nu}^{core}$ ονομάζεται η βασική Χαμιλτονιανή (core Hmailtonian), τα στοιχεία της οποία δίνονται:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \varphi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A^{nuclei} \frac{Z_A}{r} \right] \varphi_{\nu}(r) dr \quad (9)$$

Τα στοιχεία Coulomb και ανταλλαγής δίνονται:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^{basis\ functions} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (10)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^{basis\ functions} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (11)$$

όπου P είναι η λεγόμενη μήτρα πυκνότητας τα στοιχεία των οποίων έχουν σχέση με το αποτέλεσμα από ένα άθροισμα συντελεστών δύο μοριακών τροχιακών πάνω από όλα τα συμπληρωμένα μοριακά τροχιακά.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (12)$$

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

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(r_1)\varphi_{\nu}(r_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_{\lambda}(r_2)\varphi_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (13)$$

Λόγω του τεράστιου αριθμού, η επεξεργασία και η εκτίμηση των ολοκληρωμάτων 2-ηλεκτρονίων αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου των υπολογισμών Hartree-Fock. Υπολογιστικοί μέθοδοι που βασίζονται στις εξισώσεις Roothaan-Hall ονομάζονται μοντέλα Hartree-Fock. Η ενέργεια που προκύπτει από τις μέθοδοι αυτές χρησιμοποιώντας ένα ολοκληρωμένο σετ βάσεων ονομάζεται ενέργεια Hartree-Fock.

Σετ βάσεων

Οι πρώτες συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στην υπολογιστική χημεία ήταν τα τροχιακά τύπου Slater (STO's) λόγω της ομοιότητας τους με το άτομο του υδρογόνου, τα Slater ατομικά τροχιακά περιγράφονται από συναρτήσεις που εξαρτώνται από τις σφαιρικές συντεταγμένες

$$\Phi_i^{STO}(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης, ζ είναι ο εκθέτης ο οποίος καθορίζει το μέγεθος του τροχιακού, r, θ και φ είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες και Y_{lm} η στροφορμή και βεβαίως n, l, m οι τρεις βασικοί κβαντικοί αριθμοί. Τα τροχιακά αυτά περιγράφουν καλά τις κοντινές και τις μακρινές αποστάσεις, δυστυχώς όμως συναρτήσεις αυτού του τύπου είναι ακατάλληλες για να υπολογιστούν γρήγορα τα ολοκληρώματα 2-ηλεκτρονίων. Στην πράξη τα σετ βάσεων που χρησιμοποιούνται σε μέθοδοι Hartree-Fock, συναρτησιακών της ηλεκτρονιακής πυκνότητα αλλά και σε μετα-Hartree-Fock είναι συναρτήσεις τύπου Gaussian. Το σχήμα των τροχιακών τύπου Slater μπορεί να προσεγγιστεί φτιάχνοντας ένα γραμμικό συνδυασμό από τις συναρτήσεις τύπου Gaussian. Τα τροχιακά τύπου Gaussian (GTO) σχετίζονται πολύ με τα τύπου Slater (STO), έχουν πολυώνυμα καρτεσιανών συντεταγμένων και ακολουθεί εκθετικός όρος υψωμένος στο r^2 , οι συναρτήσεις αυτές είναι πολύ πιο εύκολο να υπολογιστούν στα ολοκληρώματα 2-ηλεκτρονίων

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (15)$$

ξανά όπου N η σταθερά κανονικοποίησης, α είναι εκθέτης που ρυθμίζει το μέγεθος του τροχιακού, x, y και z είναι καρτεσιανές συντεταγμένες και όπου l, m , και n δεν είναι κβαντικοί αριθμοί αλλά απλοί ακέραιοι εκθέτες των καρτεσιανών συντεταγμένων που ρυθμίζουν το σχήμα της στροφορμής ($L=l+m+n$). Η ονομασία 'τροχιακά τύπου Gaussian' είναι παραπλανητικός καθώς στην πραγματικότητα δεν είναι τροχιακά αλλά απλοποιημένες συναρτήσεις όπου και στην βιβλιογραφία μετονομάστηκαν σε 'πρωταρχικές Gaussian'. Η απουσία του όρου r^{n-1} στις GTO τις περιορίζει στο να προσεγγίζει μόνο τροχιακά 1s, 2p, 3d, 4f ..., ωστόσο όμως συνδυασμός των Gaussian είναι σε θέση να περιγράψει σωστά και τα υπόλοιπα ατομικά τροχιακά, παρακάτω ακολουθούν κάποια παραδείγματα των GTOs

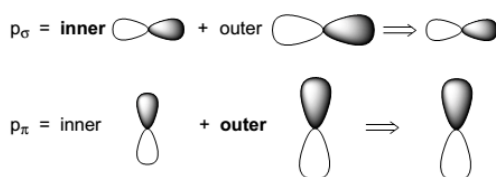
$$\begin{array}{lll} 1s = Ne^{-\alpha r^2} & 2p_x = Ne^{-\alpha r^2} x & 3d_{xx} = Ne^{-\alpha r^2} x^2 \\ & 2p_y = Ne^{-\alpha r^2} y & 3d_{xy} = Ne^{-\alpha r^2} xy \\ & 2p_z = Ne^{-\alpha r^2} z & 3d_{xz} = Ne^{-\alpha r^2} xz \\ & & 3d_{yy} = Ne^{-\alpha r^2} y^2 \\ & & 3d_{yz} = Ne^{-\alpha r^2} yz \\ & & 3d_{zz} = Ne^{-\alpha r^2} z^2 \end{array}$$

Minimal Basis Sets STO-nG

Η απλούστερη δυνατή παρουσίαση ατομικών τροχιακών είναι τα σετ βάσεων STO-nG. Περιλαμβάνει μόνο εκείνες τις συναρτήσεις που χρειάζονται για να συμπεριληφθούν όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου και παράλληλα να διατηρεί την ολική σφαιρική συμμετρία. Τα σετ αυτά έχουν δύο σοβαρές αδυναμίες, η πρώτη είναι ότι όλες οι συναρτήσεις είτε είναι σφαιρικές ή φτιάχνουν σετ που να είναι σφαιρικό, αυτό σημαίνει πως τα άτομα με σφαιρικότητα περιγράφονται καλύτερα από αυτά που είναι μη σφαιρικά με αποτέλεσμα μεταξύ διαφορετικών μοριακών συστημάτων οι υπολογισμοί να ευνοούν αυτά που έχουν άτομα με την περισσότερη σφαιρική συμμετρία. Το δεύτερο πρόβλημα έγκειται στο γεγονός πως οι συναρτήσεις είναι ατομοκεντρικές και αυτό περιορίζει την σωστή περιγραφή των δεσμών (κατανομή ηλεκτρονίων μεταξύ πυρήνων). Οι βάσεις αυτές δίνουν πολύ φτωχά αποτελέσματα και είναι ακατάλληλες για αξιόπιστους υπολογισμούς.

Split Valence Basis Sets

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

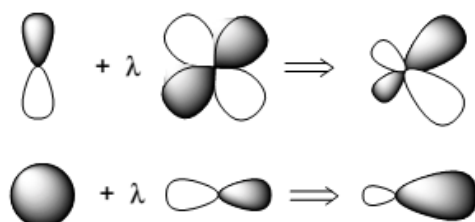


Οι βάσεις αυτές περιγράφουν τα τροχιακά των εσωτερικών στιβάδων με ένα σετ συναρτήσεων και τα τροχιακά σθένους με δύο σετ από συναρτήσεις. Μεταξύ των πιο απλών split-valence σετ βάσεων είναι τα 3-21G και 6-31G. Στο 3-21G κάθε τροχιακό εσωτερικού ηλεκτρονίου περιγράφεται από τρεις Gaussians ενώ οι συναρτήσεις για το 'εσωτερικό' και για το 'εξωτερικό' μέρος των συναρτήσεων σθένους περιγράφονται από δύο και μία Gaussian αντίστοιχα, παρομοίως στο σετ βάσεων 6-31G για τα τροχιακά των εσωτερικών ηλεκτρονίων περιγράφονται από έξι Gaussians και τα τροχιακά σθένους από τρία και μία συνάρτηση Gaussian. Επιπλέον σετ βάσεων για τα τροχιακά σθένους μπορούν να δώσουν ακόμα περισσότερη ευελιξία στα τροχιακά αυτά όπως για παράδειγμα το σετ βάσεων 6-311G όπου το τροχιακό σθένους περιγράφεται από τρεις, μια και μια Gaussian αντίστοιχα.

Polarization Basis Sets

Το δεύτερο πρόβλημα που προκύπτει στις STO-nG σετ βάσεων μπορεί να αντιμετωπιστεί προσφέροντας συναρτήσεις d τύπου για τα ελαφριά άτομα του περιοδικού πίνακα όπου τα τροχιακά σθένους τους είναι τύπου s και p (για την περίπτωση του H χρησιμοποιούνται p τύπου τροχιακά). Το αποτέλεσμα είναι να φτιάχνονται υβριδικά τροχιακά όπως pd και sp

Αυτό επιτρέπει την μετατόπιση της ηλεκτρονιακής κατανομής μακριά από τις θέσεις των πυρήνων.



Μεταξύ των πιο απλών σετ βάσεων πόλωσης είναι τα 6-31G* και 6-311G*, τα σετ αυτά προέρχονται από τα αντίστοιχα 6-31G και 6-311G προσθέτοντας συναρτήσεις πόλωσης d-τύπου γραμμένες σε όρους από μία Gaussian.

Σετ Βάσεων με συναρτήσεις διάχυσης

Υπολογισμοί σε συστήματα, τα οποία περιέχουν ιόντα εμφανίζουν ειδικά προβλήματα, ο λόγος είναι πως τα επιπλέον ηλεκτρόνια του συστήματος συγκρατούνται χαλαρά από συγκεκριμένα άτομα. Σε τέτοιες περιπτώσεις τα σετ βάσεων χρειάζεται να συμπληρωθούν με επιπλέον συναρτήσεις s και p τύπου σε μη υδρογονοειδή άτομα, ένα σετ βάσεων με συναρτήσεις διάχυσης που χρησιμοποιείται συχνά είναι το 6-311+G*. Παρόμοια κατάσταση, στην οποία μπορεί να προκύψει το ίδιο πρόβλημα όπως στην προηγούμενη περίπτωση είναι στους υπολογισμούς διεγερμένων καταστάσεων. Στην πράξη όμως οι συναρτήσεις διάχυσης δημιουργούν προβλήματα γραμμικής εξάρτησης μεταξύ των συναρτήσεων βάσης.

Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset

Το 1934, ο Møller και ο Plesset [118] πρότειναν μία μέθοδο ώστε να συμπεριλαμβάνεται η ηλεκτρονιακή συσχέτιση στους υπολογισμούς. Στην μέθοδο αυτή η πραγματική Χαμιλτονιανή \hat{H} γράφεται ως ένα άθροισμα από μηδενικής τάξης Χαμιλτονιανής (\hat{H}_0) και με μια διαταραχή (\hat{V})

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (16)$$

όπου λ είναι μια παράμετρος που παίρνει τιμές $\lambda = 0 \dots 1$, όταν $\lambda = 1$ τότε ο τελεστής \hat{H} έχει την πραγματικής της τιμή. Οι ιδιοσυναρτήσεις Ψ_i και οι ιδιοτιμές E_i που αντιστοιχούν στον τελεστή \hat{H} εκφράζονται σε δυνάμεις του λ :

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \Psi_i^{(n)} \quad (17)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} \dots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (18)$$

όπου $E_i^{(1)}$ είναι η διόρθωση πρώτης τάξης στην ενέργεια, $E_i^{(2)}$ η διόρθωση δευτέρας τάξης, και ούτω καθεξής. Οι ενέργειες διόρθωσης κάθε τάξης δίνονται από:

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} dr, \quad (19)$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(0)} dr, \quad (20)$$

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(1)} dr, \quad (21)$$

$$E_i^{(3)} = \int \Psi_i^{(0)} \hat{V} \Psi_i^{(2)} dr. \quad (22)$$

Έτσι, για να προσδιοριστούν οι διορθώσεις της ενέργειας, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι κυματοσυναρτήσεις της εκάστοτε τάξης. Στην προσέγγιση Møller-Plesset η Χαμιλτονιανή μηδενικής τάξης \hat{H}_0 είναι το άθροισμα των ενός ηλεκτρονίου Fock τελεστή (f_i) για N ηλεκτρόνια, και αντίστοιχα η μηδενικής τάξης ενέργεια $E_i^{(0)}$ θα ισούται με το άθροισμα των τροχιακών ενεργειών (ε_i) για τα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=0}^{i=N} f_i \quad (23)$$

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=0}^{\text{καταλαλημένα}} \varepsilon_i \quad (24)$$

Επόμενο βήμα είναι να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση μεγαλύτερης τάξης. Για να γίνει αυτό πρέπει να προσδιοριστεί η μορφή του τελεστή διαταραχής \hat{V} . Η διαταραχή αυτή είναι η διαφορά μεταξύ πραγματικής Χαμιλτονιανής και μηδενική τάξεως, \hat{H}_0 :

$$\hat{V} = \sum_{i=0}^{\text{καταλαλημένα}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=0}^{\text{καταλαλημένα}} \sum_j (J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij}) \quad (25)$$

όπου ο πρώτος όρος στην δεξιά μεριά της παραπάνω εξίσωσης είναι η ακριβής άπωση ηλεκτρονίων και ο δεύτερος όρος είναι όπως υπολογίζεται από το άθροισμα των Fock τελεστών από τα κατειλημμένα τροχιακά. Στην εξίσωση (37) J και K είναι οι τελεστές Coulomb και ανταλλαγής. Η διόρθωση πρώτης τάξεως $E_0^{(1)}$ στην μηδενικής τάξεως ενέργεια $E_0^{(0)}$ (MP1) είναι:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H} | \Psi_0^{(0)} \rangle \\
&= E_{HF}
\end{aligned}$$

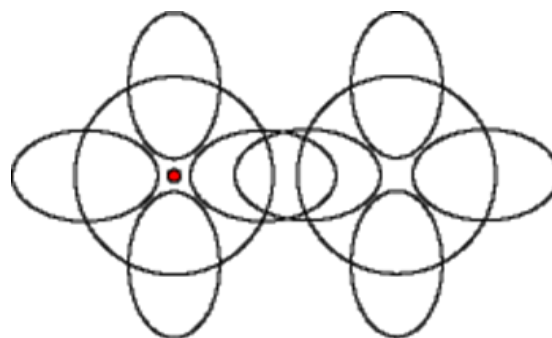
Από την παραπάνω σχέση φαίνεται πως από το άθροισμα της μηδενικής τάξεως και πρώτης τάξεως ενέργειες παράγεται η ενέργεια Hartree-Fock. Η MP1 λοιπόν δεν βελτιώνει την ενέργεια που υπολογίζεται πέρα της HF, για ένα είναι χρήσιμη η θεωρία διαταραχής Møller-Plesset πρέπει να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον δευτέρας τάξεως για να προκύψει ικανοποιητική προσέγγιση στην ενέργεια συσχέτισης. Αυτού του επιπέδου θεωρίας διαταραχών ονομάζεται MP2. Η πλήρης έκφραση της δευτέρας τάξης διόρθωσης στην ενέργεια δίνεται από:

$$E_i^{(2)} = \sum_i^{occupied} \sum_{j>i} \sum_a^{virtual} \sum_{b>a} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (27)$$

Οι υπολογισμοί διαταραχών πολλών σωμάτων είναι συνήθως ιδιαίτερα απαιτητικοί σε υπολογιστική ισχύ. Για παράδειγμα, η MP2 μέθοδος κλιμακώνεται περίπου N_B^5 , όπου N_B είναι ο αριθμός των σετ βάσεων. Για το λόγο αυτόν χρησιμοποιείται συνήθως σε υπολογισμούς ενός σημείου ενώ η γεωμετρία για μεγάλα συστήματα βελτιστοποιείται με χαμηλότερου επιπέδου θεωρίας, π.χ. με θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT). Παρόλα αυτά, οι Møller-Plesset υπολογισμοί (ιδιαίτερα οι MP2 υπολογισμοί) είναι από τις πιο διαδομένες μεθόδους για τον υπολογισμό ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως οι van der Waals σε κβαντομηχανικούς υπολογισμούς μέτρων και μεγάλων συστημάτων.

2.1.2 Διόρθωση Επικάλυψης Συναρτήσεων Βάσεων (BSSE)

Ένα πρόβλημα που προκύπτει σε μελέτες ασθενών αλληλεπιδράσεων είναι η μη ισορροπημένη περιγραφή του μοριακού συστήματος αλλά και των μονομερών μορίων που το αποτελούν. Το πρόβλημα αυτό προέρχεται από το γεγονός ότι, τα σύνολα βάσεων συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται έχουν πεπερασμένο αριθμό συναρτήσεων, έτσι καθώς τα άτομα των μονομερών πλησιάζουν το ένα το άλλο και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, οι συναρτήσεις βάσης τους αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα τα μονομερή να ‘δανείζονται’ συναρτήσεις από τα πλησιέστερα άτομα που τα περιβάλλουν αυξάνοντας αποτελεσματικά το σετ βάσεων τους, ως αποτέλεσμα οι υπολογισμοί και οι παραγόμενες ιδιότητες όπως η ενέργεια να βελτιώνονται. Το σφάλμα αυτό ονομάζεται basis set superposition error (BSSE) και εμφανίζεται περισσότερο σε υπολογισμούς με μικρό σετ βάσεων. Επειδή ο υπολογισμός της ενέργειας του μοριακού συστήματος είναι βελτιωμένος λόγω της αύξησης των συναρτήσεων βάσεων που το περιγράφει σε αντίθεση με τις υπολογιζόμενες ενέργειες των μονομερών του, η υπολογιζόμενη ενέργεια αλληλεπίδρασης που ορίζεται από την διαφορά ενέργειας του σύνθετου συστήματος από τα απομονωμένα μονομερή του θα είναι υπερεκτιμημένη :



Εικόνα 2.1. Αλληλοεπικάλυψη συναρτήσεων βάσης μεταξύ δυο ατόμων

$$\Delta E_{bind} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (28)$$

όπου E_{AB} η ενέργεια του διμερούς συστήματος και E_A , E_B οι ενέργειες των απομονωμένων μονομερών αντίστοιχα.

Η προφανής λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από το BSSE είναι να χρησιμοποιηθούν ολοκληρωμένες βάσεις συναρτήσεων με άπειρο αριθμό συναρτήσεων, η οποία λύση είναι τεχνικώς αδύνατη. Δύο μέθοδοι έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση του σφάλματος που προκύπτει λόγω του BSSE, πρώτη προσέγγιση είναι η chemical Hamiltonian approach (CHA) [119, 120, 121], αυτή η προσέγγιση αποτρέπει εξαρχής την ανάμιξη των συναρτήσεων βάσης μεταξύ των μονομερών αντικαθιστώντας τους συμβατικούς χαμιλτονιανούς συντελεστές με όρους που περιέχουν προβολές. Η δεύτερη μέθοδος που είναι και η πιο δημοφιλής είναι η counterpoise correction (CP) [122], που προτάθηκε από τους Boys και Bernardi [123], σύμφωνα με τη μέθοδο CP η διορθωμένη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(B) + E_{AB}^B(B) \quad (29)$$

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

Θα πρέπει εδώ να επισημάνθει ότι στην περίπτωση που τα μονομερή δεν παρουσιάζουν παραμόρφωση κατά τον σχηματισμό του διμερούς ($E_{AB}^A(A) = E_A^A(A)$ και $E_{AB}^B(B) = E_B^B(B)$), τότε η (29) γίνεται $\Delta E_{bind}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)$. Την σχέση (29) μπορεί να ξαναγραφεί σε μια πιο βολική μορφή ως:

$$\Delta E_{bind}^{CP} = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] + [E_{AB}^A(A) - E_A^A(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)] \quad (30)$$

ή αλλιώς

$$\Delta E_{bind}^{CP} = E_{int}^{CP}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (31)$$

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

2.1.3 Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας

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

Οι σημερινές DFT μέθοδοι που εφαρμόζονται σε μοριακά συστήματα είναι βασισμένες στην προσέγγιση Kohn-Sham, που στηρίχθηκαν πάνω σε δύο θεωρήματα που δημοσιεύτηκαν από τους Hohenberg και Kohn το 1964. Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn λέει πως όλες οι ιδιότητες ενός μορίου στην βασική του ηλεκτρονιακή κατάσταση, όπως η ενέργεια, μπορούν να προσδιοριστούν από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho_0(x, y, z)$ της βασικής κατάστασης του συστήματος, με άλλα λόγια δεδομένης $\rho_0(x, y, z)$ μπορεί να υπολογιστεί οποιαδήποτε ιδιότητα βασικής κατάστασης όπως η ενέργεια, E_0 :

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (32)$$

Η σχέση (32) λέει πως η ενέργεια E_0 είναι συναρτησιακό της πυκνότητας $\rho_0(x, y, z)$

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (33)$$

Το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn επιβεβαιώνει πως υπάρχει ένα συναρτησιακό F αλλά δεν λέει πώς να βρεθεί, το οποίο είναι και το κύριο πρόβλημα όλων των DFT μεθόδων. Το σημαντικό με αυτό το θεώρημα είναι ότι εγγυάται την ύπαρξη ενός τρόπου να υπολογιστούν οι μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και μπορούμε να συμπεράνουμε πως προσεγγιστικά συναρτησιακά θα μας δώσουν τουλάχιστον προσεγγιστικές απαντήσεις. Το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn στην θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας είναι ένα ανάλογο με το θεώρημα των μεταβολών της κυματοσυνάρτησης. Το θεώρημα αυτό λέει πως μια δοκιμαστική συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας θα δώσει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση (η συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της πραγματικής βασικής κατάστασης) από την πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια από αυτές τις δοκιμαστικές συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κινούνται κάτω από το δυναμικό των ατομικών πυρήνων. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται 'εξωτερικό δυναμικό' και ορίζεται ως

$v(r)$, και η ηλεκτρονιακή ενέργεια ως $E_v = E_v[\rho_0]$. Το δεύτερο θεώρημα μπορεί να εκφραστεί ως:

$$E_u[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \quad (34)$$

όπου ρ_t η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και $E_0[\rho_0]$ η πραγματική ενέργεια βασικής κατάστασης από την αντίστοιχη πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η δοκιμαστική ηλεκτρονιακή πυκνότητα πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω συνθήκες, $\int \rho_t(r) dr = n$, όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων του μορίου και $\rho_t(r) \geq 0$ για όλα τα r .

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

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

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

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (35)$$

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

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\text{nuclei } A} -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(r_i) \quad (36)$$

όπου $v(r_i)$ το εξωτερικό δυναμικό. Η συνάρτηση της πυκνότητας ρ μπορεί να εισαχθεί στον όρο $\langle V_{Ne} \rangle$ γνωρίζοντας ότι:

$$\int \Psi \sum_{i=1}^{2n} f(r_i) \Psi dt = \int \rho(r) f(r) dr \quad (37)$$

όπου $f(r_i)$ η συνάρτηση συντεταγμένων των $2n$ ηλεκτρονίων του συστήματος και Ψ η ολική κυματοσυνάρτηση. Από τις εξισώσεις (36) και (37), η αναμενόμενη τιμή είναι $\langle V_{Ne} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle$ και επειδή $\hat{V} = Vx$ ισχύει:

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho(r) v(r) dr \quad (38)$$

έτσι η εξίσωση (35) γίνεται:

$$E_0 = \int \rho(r) v(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (39)$$

Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (39) οι Kohn και Sham πρότειναν την ιδέα ενός αναφορικού συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Πρώτα ορίστηκε η ποσότητα $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$ ως η απόκλιση της πραγματικής κινητικής ενέργειας από αυτή του αναφορικού συστήματος:

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle \equiv \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle \quad (40)$$

Στην συνέχεια ορίστηκε η ποσότητα $\Delta \langle V_{ee} \rangle$ ως η απόκλιση της πραγματικής ενέργειας άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου από την κλασική ενέργεια Coulomb άπωσης φορτίου-σύννεφου (charge-cloud):

$$\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (41)$$

Με τις εξισώσεις (40) και (41) η εξίσωση (39) γίνεται:

$$E_0 = \int \rho(r) v(r) dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (42)$$

Το άθροισμα της απόκλισης της κινητικής ενέργειας από το αναφορικό σύστημα και της απόκλισης της δυναμικής ενέργεια άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου από το κλασικό σύστημα ονομάζεται συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης (exchange-correlation functional), E_{xc} .

$$E_{xc} \equiv \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (43)$$

Ο όρος $\Delta \langle T \rangle$ εκφράζει την κινητική ενέργεια συσχέτισης (kinetic correlation energy) και ο όρος $\Delta \langle V_{ee} \rangle$ την δυναμική ενέργεια συσχέτισης και ανταλλαγής.

Την εξ. (42) ξαναγράφεται χρησιμοποιώντας την εξ. (43):

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (44)$$

$$+ E_{xc}[\rho_0]$$

Ο πρώτος όρος από την εξ. (44) μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστό η ρ_0 από την παρακάτω σχέση:

$$\int \rho(r)v(r)dr = \int \left[\rho_0(r_1) \sum_{nuclei A} -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] dr_1 = - \sum_{nuclei A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \quad (45)$$

Ο δεύτερος όρος της εξ. (44) είναι η προβλεπόμενη τιμή από το άθροισμα των τελεστών κινητικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου που δρουν πάνω στην πολύ-ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση βασικής κατάστασης του αναφορικού συστήματος:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \langle \Psi_r \left| \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_r \rangle \quad (46)$$

Από την στιγμή που έχει θεωρηθεί πως τα ηλεκτρόνια του αναφορικού συστήματος δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους η Ψ_r γράφεται ως μια απλή ορίζουσα Slater των κατειλημμένων spin μοριακών τροχιακών, για ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων η ορίζουσα Slater είναι:

$$\Psi_r = -\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (47)$$

Τα τέσσερα spin τροχιακά της ορίζουσας είναι τα KS spin τροχιακά του αναφορικού συστήματος, η εξ. (46) μπορεί να ξαναγραφεί με όρους των χωρικών KS τροχιακών χρησιμοποιώντας τους κανόνες Slater-Condon για απλούστευση των ολοκληρωμάτων χρησιμοποιώντας τις ορίζουσες Slater:

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \Psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \Psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (48)$$

Το άθροισμα των ολοκληρωμάτων σε αυτή την εξίσωση είναι υπολογίσιμο.

Ο τρίτος όρος της εξ. (44) είναι η ενέργεια ενός κλασικού δυναμικού απόσβεως και μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστό η ρ_0 .

Ο τέταρτος όρος της εξ. (44) είναι το συναρτησιακό ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης, $E_{xc}[\rho_0]$ ο οποίος είναι ο μοναδικός όρος, όπου χρειάζεται να εφευρεθεί μια μέθοδος για τον υπολογισμό του. Η επινόηση ενός συναρτησιακού καλής ακρίβειας για τον υπολογισμό της ενέργειας από την συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι το κύριο πρόβλημα στις DFT μέθοδοι.

Η ολοκληρωμένη μορφή της εξ. (44):

$$E_0 = - \sum_{nuclei A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (49)$$

Ο όρος που υπόκειται περισσότερο σε σφάλματα είναι ο $E_{XC}[\rho_0]$, ο οποίος εμπειρεύει το ακριβές αλλά άγνωστο συναρτησιακό, παρόλα αυτά το σφάλμα αυτό είναι σχετικά μικρό.

Οι εξισώσεις Kohn-Sham

Οι KS εξισώσεις μπορούν να αποκτηθούν εφαρμόζοντας το θεώρημα μεταβολών στην DFT όπου διασφαλίζεται από το δεύτερο θεώρημα Hohenberg-Kohn. Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αναφορικού συστήματος, η οποία είναι ίδια με το αληθινό σύστημα μπορεί να δοθεί από την εξίσωση:

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (50)$$

όπου ψ_i^{KS} είναι το KS χωρικό τροχιακό. Αντικαθιστώντας την παραπάνω έκφραση τροχιακών στην εξίσωση ενέργειας (49) και μεταβάλλοντας το E_0 σε σχέση με το ψ_i^{KS} εξαναγκάζοντας το να παραμείνει όρθοκανονικό, οδηγούμαστε στις KS εξισώσεις:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{nuclei} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + u_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (51)$$

όπου ε_i^{KS} είναι τα KS ενεργειακά επίπεδα και $u_{XC}(1)$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης. Το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης ορίζεται ως η παράγωγος του συναρτησιακού $E_{XC}[\rho(r)]$ ως προς το $\rho(r)$:

$$u_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (52)$$

Οι KS εξισώσεις μπορούν να γραφτούν ως:

$$\hat{h}^{KS}(1) \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (53)$$

Ο KS τελεστής \hat{h}^{KS} ορίζεται από την εξίσωση (51).

Οι KS εξισώσεις είναι ακριβείς, δηλαδή δεδομένης γνωστής συνάρτησης πυκνότητας $\rho_0(r)$ και το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{XC}[\rho_0]$ η KS εξίσωση θα δώσει την ακριβή ενέργεια σε αντίθεση με τις HF εξισώσεις όπου την ηλεκτρονιακή συσχέτιση δεν μπορούν να την διαχειριστούν σωστά με αποτέλεσμα ποτέ να μην μπορούν να δώσουν την

πραγματική ενέργεια χωρίς την χρήση διορθωτικών μεθόδων για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής συσχέτισης όπως η θεωρία διαταραχών ή αλληλεπίδραση διαμορφώσεων.

Local density approximation

Η *local density approximation* (LDA) είναι η πιο απλή προσέγγιση του συναρτησιακού $E_{XC}[\rho_0]$ και εφαρμόζεται σε ένα ομογενοποιημένο ηλεκτρονιακό αέριο, δηλαδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με την θέση. Στην LDA το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης E_{XC}^{LDA} και η συναρτησιακή παράγωγος του v_{XC}^{LDA} μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια. Μια ειδική περίπτωση της LDA είναι η μέθοδος Xα του Slater που αναπτύχθηκε πριν της προσέγγισης KS, στην οποία το κομμάτι της συσχέτισης από το συναρτησιακό $E_{XC}[\rho_0]$ αγνοείται και μόνο το συναρτησιακό της ανταλλαγής χρησιμοποιείται

$$E_{XC}^{X\alpha} = E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right) \alpha \int [\rho(r)]^{-4/3} dr \quad (54)$$

Η παράμετρος α είναι εμπειρική και παίρνει τιμές από 1 έως $\frac{2}{3}$ δίνοντας λογικά αποτελέσματα όταν το σύστημα αποτελείται από άτομα.

Local spin density approximation (LSDA)

Η προσέγγιση LSDA είναι όπως η LDA με την διαφορά ότι τα ηλεκτρόνια με α και β spin ορίζονται σε διαφορετικά χωρικά KS τροχιακά (Ψ_a^{KS} και Ψ_b^{KS}), και σε διαφορετικές συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ρ^α και ρ^β). Το πλεονέκτημα της LSDA σε σχέση με την LDA είναι πως μπορεί να διαχειριστεί συστήματα με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως ρίζες και συστήματα τα οποία είναι μακριά από την γεωμετρία ισορροπίας που αποκτούν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Στα συστήματα, τα οποία όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα οι δύο προσεγγίσεις είναι ισότιμες. Αντίστοιχα στην LSDA όπως και στην LDA μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια το συναρτησιακό E_{XC}^{LSDA} και η παράγωγος του v_{XC}^{LSDA} . Οι γεωμετρίες, οι δονήσεις και οι ιδιότητες από την κατανομή ηλεκτρονίων που δίνονται από την LSDA τείνουν να δίνουν και καλά αποτελέσματα αλλά όπως και στην HF δίνουν φτωχά αποτελέσματα στις ενέργειες διάσπασης.

Gradient corrected συναρτησιακά

Το μοντέλο του ομογενοποιημένου ηλεκτρονιακού αερίου έχει σοβαρές αδυναμίες αφού η ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε ένα άτομο ή μόριο διαφέρει σημαντικά από σημείο σε σημείο. Οι περισσότεροι DFT υπολογισμοί στην σημερινή εποχή χρησιμοποιούν συναρτησιακά ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης που χρησιμοποιούν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και την κλίση της (πρώτη παράγωγος), αυτά τα συναρτησιακά ονομάζονται *gradient-corrected* ή *generalized-gradient approximation (GGA)* ή *nonlocal* συναρτησιακά ως αντίθεση με τα local LDA και LSDA συναρτησιακά. Τα συναρτησιακά ανταλλαγής-συσχέτισης είναι το άθροισμα των συναρτησιακών της ενέργειας ανταλλαγής και συσχέτισης $E_{XC} = E_X + E_C$, ο όρος E_X είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον E_C έτσι παρατηρούνται σημαντικές βελτιώσεις στους υπολογισμούς όταν εφαρμόζονται οι διορθώσεις κλίσης στο συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής. Μερικά παραδείγματα των GGA συναρτησιακών για την ενέργεια ανταλλαγής είναι η Becke 86 και η Gill 1996 (G96), ενώ για την ενέργεια συσχέτισης είναι η Lee-Yang-Parr (LYP) και η Perdew 1986 (P86). Όλα αυτά τα συναρτησιακά συνήθως χρησιμοποιούνται μαζί με βάσεις συναρτήσεων τύπου Gaussian (συναρτήσεις με $\exp(-r^2)$) για την παρουσίαση των KS τροχιακών.

Υβριδικά συναρτησιακά

Τα υβριδικά συναρτησιακά χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την DFT ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης με έναν όρο που υπολογίζεται από την HF θεωρία. Από την HF θεωρία η ηλεκτρονιακή ενέργεια εκφράζεται ως:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (55)$$

Από αυτή την εξίσωση αν αφαιρεθεί η βασική ενέργεια που οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων και στην έλξη ηλεκτρονίων-πυρήνων και αφαιρεθεί η ενέργεια δυναμικού coulomb, στην εξ. (55) μένει ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής:

$$E_X = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (K_{ij}) \quad (56)$$

Η εξ. (56) μπορεί να εκφραστεί με βάση των KS τροχιακών που είναι παρόμοια με της HF:

$$E_X^{HF} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \Psi_i^{KS}(1) \Psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_i^{KS}(2) \Psi_j^{KS}(1) \rangle \quad (57)$$

Το πιο γνωστό υβριδικό συναρτησιακό είναι βασισμένο στο συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης από τον Becke το 1993 και τροποποιήθηκε από τον Stevens *et al.* το 1994 παρουσιάζοντας το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης LYP 1988, αυτό το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης ονομάστηκε Becke3LYP ή αλλιώς συναρτησιακό B3LYP και έχει την παρακάτω μορφή:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha_0 - \alpha_X)E_X^{LSDA} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_X E_X^{B88} + (1 - \alpha_C)E_C^{VWN} + \alpha_C E_C^{LYP} \quad (58)$$

Όπου, ο όρος E_X^{LSDA} είναι μια ακριβής DFT LSDA non-gradient-corrected ανταλλαγής συναρτησιακό, E_X^{HF} είναι το συναρτησιακό της ενέργειας ανταλλαγής βασισμένο στην HF με KS τροχιακά, E_X^{B88} είναι Becke 88 συναρτησιακό για την ενέργεια ανταλλαγής, E_C^{VWN} είναι η συνάρτηση Vosko, Wilk, Nusair η οποία απαρτίζεται από συναρτησιακά ακριβείας για ομοιογενές 'αέριο' ηλεκτρονίων από την LDA και LSDA, και τέλος E_C^{LYP} είναι το LYP συναρτησιακό για την ενέργεια συσχέτισης. Οι παράμετροι α_0 , α_X , α_C ρυθμίζονται έτσι ώστε η υπολογιζόμενη ενέργεια να ταιριάζει όσο το δυνατόν καλύτερα με τις μοριακές ενέργειες ατομοποίησης.

2.1.4 Density Functional Based Tight-Binding

Παρόλο την τεχνολογική πρόοδο στην υπολογιστική βιομηχανία, η απόδοση των υπολογιστών δεν είναι ακόμα αρκετή για να διαχειριστούν τις αυξημένες απαιτήσεις που χρειάζονται σε υψηλής ακρίβειας κβαντομηχανικούς υπολογισμούς για μεγάλα συστήματα. Η DFT μέθοδος είναι αρκετά γρήγορη σε σχέση με τις άλλες κβαντομηχανικές μεθόδους, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε συστήματα με μέγεθος πάνω από μερικών εκατοντάδων ατόμων. Ένας τρόπος για να χρησιμοποιηθεί η DFT σε μεγάλα συστήματα είναι να αναπτυχθούν προσεγγιστικά μοντέλα DFT με βελτιωμένες επιδόσεις. Ένα πολύ ελπιδοφόρο μοντέλο είναι η density functional based tight-binding (DFTB) θεωρία. Η DFTB έχει αναγνωριστεί ως ένα γρήγορο και αποτελεσματικό κβαντομηχανικό υπολογιστικό εργαλείο [124] [125] και επιτρέπει να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί σε συστήματα με μερικές χιλιάδες άτομα χωρίς να χρειάζεται υπερβολικά χρονοβόρους υπολογισμούς και σημαντικούς υπολογιστικούς πόρους [126] [127] [128] [129].

Στην DFTB η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γράφεται ως ένα άθροισμα μιας πυκνότητας αναφοράς ρ_0 και μια μικρής διαταραχής $\delta\rho$,

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r) \quad (59)$$

Το συναρτησιακό της ενέργειας από την θεωρία της DFT δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\langle x_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | x_i \rangle - \langle x_i | \sum_{\kappa}^{\text{πυρήνες}} \frac{Z_{\kappa}}{|r_i - r_{\kappa}|} | x_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle x_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | x_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (60)$$

Στην σχέση (70) εισάγεται η (69) και ο όρος $E_{xc}[\rho(r) + \delta\rho(r)]$ αναπτύσσεται σε σειρά Taylor μέχρι και τον δεύτερο όρο. Τότε η ενέργεια που σχετίζεται με την πυκνότητα αναφοράς $\rho_0(r)$ δίνεται από:

$$E[\rho_0(r)] = \langle \psi_i(r) | -\frac{1}{2} - \sum_{\kappa}^{\text{πυρήνες}} \frac{Z_{\kappa}}{|r_i - r_{\kappa}|} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} | \psi_i(r) \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho_0(r)] - \int V_{xc}[\rho_0(r)]\rho_0(r) dr + E_N + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|r_i - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \right) dr dr' \quad (61)$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης είναι το άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών, ο δεύτερος διορθώνει το διπλό μέτρημα στον Coulomb όρο, ο τρίτος όρος διορθώνει την καινούργια ενέργεια ανταλλαγής – συσχέτισης, E_N είναι η άπωση των πυρήνων, και ο τελευταίος όρος είναι οι διορθώσεις που σχετίζονται με τις διακυμάνσεις στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τα

KS τροχιακά $\psi_i(r)$ περιγράφονται από γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών (LCAO) με κέντρο τους πυρήνες:

$$\psi_i(r) = \sum_v^N C_v^i \varphi_v(r - R_N) \quad (62)$$

όπου φ_v είναι οι συναρτήσεις βάσεων, C_v^i είναι οι συντελεστές αναπτύγματος, και R_N είναι οι συντεταγμένες των πυρήνων. Η ενέργεια στην εξίσωση (72), χωρίς να αλλάξει η πυκνότητα, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί βελτιστοποιώντας τα τροχιακά με μεταβολική ελαχιστοποίηση των συντελεστών των σετ βάσεων. Μέσω του LCAO μοντέλου οι εξισώσεις KS μετατρέπονται σε:

$$\sum_v^N C_v^i (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (63)$$

για όλα τα μ, ν

όπου η μήτρα των στοιχείων της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}^0$ και η μήτρα επικάλυψης των στοιχείων $S_{\mu\nu}$ δίνονται:

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \Phi_\mu | H^0 | \Phi_\nu \rangle \quad (64)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle \quad (65)$$

Προκειμένου να επιταχυνθεί η διαδικασία της διαγωνοποίησης εισάγονται επιπλέον απλουστοποιήσεις ανάλογες με αυτές που υπάρχουν στις ημι - εμπειρικές θεωρίες:

$$\langle \mu | h^{KS} | \nu \rangle = \begin{cases} \varepsilon_\mu & \text{όταν } \mu = \nu \\ \langle \mu | [T + \vartheta_{eff}(\rho_{0,A}(\mathbf{r}) + \rho_{0,B}(\mathbf{r}))] | \nu \rangle & \text{όταν } \mu \in A, \nu \in B \\ 0 & \text{κάτι άλλο} \end{cases} \quad (66)$$

όπου ε είναι οι ενέργειες των KS τροχιακών σε ένα μόνο άτομο, T είναι ο τελεστής της κινητικής ενέργειας και ϑ_{eff} είναι το αποτελεσματικό δυναμικό προερχόμενο από τις ηλεκτρονιακές και πυρηνικές πυκνότητες από δύο μόνο άτομα A και B. Με την προηγούμενη προσέγγιση συνεπάγεται πως όλα τα στοιχεία της μήτρα που είναι εκτός διαγώνιου εξαρτώνται μόνο από τα δύο άτομα A και B. Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μόνο μια φορά και τότε αποθηκεύεται ως κατάταξη στον πίνακα σε διάφορες τιμές αποστάσεων.

Οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων υπολογίζονται από την πρώτη παράγωγο της ολικής ενέργειας σε σχέση με τις συντεταγμένες των πυρήνων. Για ένα άτομο a που εντοπίζεται στο R_a στην a κατεύθυνση η ολική δύναμη F_a^α δίνεται από:

$$F_a^\alpha = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial R_a^\alpha} \quad (67)$$

2.1.5 Ημί - Εμπειρικές Μέθοδοι

Οι υπολογισμοί με ημί - εμπειρικές μέθοδοι έχουν παρόμοια δομή με αυτούς με Hartree-Fock αλλά πολλές πληροφορίες που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό, όπως τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων, υπολογίζονται προσεγγιστικά ή και παραλείπονται εντελώς. Για να διορθωθεί το σφάλμα που προκύπτει από την παράλειψη κάποιων κομματιών από τον υπολογισμό η μέθοδος παραμετροποιείται κάνοντας προσαρμογή καμπύλης ορισμένων παραμέτρων έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά σε πειραματικά δεδομένα. Η ποιότητα των αποτελεσμάτων από ημί - εμπειρικές μεθόδους εξαρτάται πολύ από το πόσο συγγενικό είναι το σύστημα που μελετάται με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίηση. Εάν το σύστημα είναι παρόμοιο με το σετ της παραμετροποίησης τότε τα αποτελέσματα θα έχουν καλή ακρίβεια, εάν όμως όχι τότε θα είναι φτωχά και λανθασμένα. Οι ημί - εμπειρικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την περιγραφή οργανικών και μικρών βιολογικών συστημάτων όπου το είδος των ατόμων που υπάρχουν σε αυτά είναι λίγα. Επίσης, έχουν φτιαχτεί και ημί - εμπειρικές μέθοδοι αποκλειστικά για ανόργανα συστήματα. Οι ημί - εμπειρικές μέθοδοι μπορούν να χωριστούν στις εξής βασικές κατηγορίες:

- Περιορισμένες στα π-ηλεκτρόνια: Μέθοδοι όπως η Parisere-Parr-Pople (PPP) [130] [131] έχουν παραμετροποιηθεί αποκλειστικά για να δίνουν καλά αποτελέσματα για τις π ηλεκτρονιακά διεγερμένες καταστάσεις σε οργανικά μοριακά συστήματα όπως τα πολυένια.
- Περιορισμένα σε όλα τα ηλεκτρόνια σθένους:
 - Μέθοδοι που τις εισήγαγε πρώτος ο John Pople [132] [133] [134] όπως οι CNDO/2, INDO και NDDO. Αυτές οι μέθοδοι παραμετροποιούνται βασιζόμενες όχι σε πειραματικά δεδομένα αλλά από αποτελέσματα ab initio υπολογισμών χρησιμοποιώντας το ελάχιστο σετ βάσεων. Πλέον σπάνια χρησιμοποιούνται τέτοιες μέθοδοι αυτούσιες αλλά συνήθως είναι η βάση για μεταγενέστερες μεθόδους.
 - Μέθοδοι που προέρχονται από την ομάδα του Michael Dewar [135] και βρίσκονται στα υπολογιστικά πακέτα MOPAC, AMPAC και SPARTAN. Κάποιες από αυτές είναι οι MINDO, MNDO [136], AM1 [137], PM3 [138], RM1 [139], PM6 [140], PM7 [141] και SAM1 [142]. Αυτές οι μέθοδοι έχουν παραμετροποιηθεί με δεδομένα από θερμοκρασίες σχηματισμού ΔH_f^0 , διπολικές ροπές, δυναμικά ιονισμού και γεωμετρίες.

- Μέθοδοι όπως οι Sparkle/PM3 [143], Sparkle/PM7 [144], Sparkle/RM1 [145] και Sparkle/AM1 όπου ο κύριος στόχος τους είναι η περιγραφή γεωμετριών για συμπλέγματα λανθανιδών.
- Μέθοδοι με κύριο σκοπό τον υπολογισμό διεγερμένων καταστάσεων και την πρόβλεψη ηλεκτρονιακών φασμάτων. Τέτοιες μέθοδοι είναι η ZINDO και SINDO [146] [147].

2.2 Μέθοδοι Μείωσης του Υπολογιστικού Χρόνου

2.2.1 Προσέγγιση Resolution of the Identity (RI)

Η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT) στη σημερινή της μορφή έχει δώσει ικανοποιητικές λύσεις σε προβλήματα σε μοριακά συστήματα μεγάλου μεγέθους. Οι μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης είναι εξαιρετικά απαιτητικές σε υπολογιστική ισχύ για μεγάλα μοριακά συστήματα, το πρόβλημα αυτό το έλυσε η DFT μέθοδος. Το ερώτημα που τίθεται είναι πως είναι δυνατόν να μειωθεί ο υπολογιστικός χρόνος της DFT μέθοδο χωρίς να θυσιαστεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Την απάντηση κατάφερε να δώσει η προσέγγιση Resolution of the Identity (RI) [148].

Σε έναν DFT υπολογισμό ένα μεγάλο μέρος της υπολογιστικής ισχύος και χρόνου καταναλώνεται για τον υπολογισμό των Coulomb ολοκληρωμάτων που έχουν την μορφή :

$$J = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) \quad (68)$$

Τα ολοκληρώματα αυτά είναι τεσσάρων κέντρων και η λύση τους αυξάνεται γεωμετρικά με παράγοντα N^4 σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Αντίθετα ο υπολογισμός του όρου ανταλλαγής συσχέτισης:

$$E_{XC} = \int f(p, \nabla_p, \dots) d\tau \quad (69)$$

αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Το πρόβλημα με τον υπολογισμό των Coulomb ολοκληρωμάτων είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί με την βοήθεια κάποιων βοηθητικών συναρτήσεων βάσεων όπου μπορούν να αναπτύξουν τον όρο της πυκνότητας ως εξής:

$$\rho(r) \approx \bar{\rho}(r) = \sum_a c_a \cdot a(r) \quad (70)$$

όπου $a(r)$ ή $\beta(r)$ οι βοηθητικές συναρτήσεις βάσης.

Η αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών με όρους των συναρτήσεων βάσης ν και μ δίνει τον τύπο για την πυκνότητα:

$$\rho(r) = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \nu(r) \mu(r) \quad (71)$$

Ο τύπος της πυκνότητας φορτίου είναι:

$$(\rho|\sigma) = \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \sigma(r_2) d\tau \quad (72)$$

Οι συντελεστές c_a από την σχέση (70) καθορίζονται από την συνθήκη:

$$(\rho - \bar{\rho} | \rho - \bar{\rho}) = \min \quad (73)$$

η οποία οδηγεί στο γραμμικό σύστημα των εξισώσεων:

$$\sum_{\beta} (\alpha | \beta) c_{\beta} = \gamma_{\alpha} \quad (74)$$

όπου

$$\gamma_{\alpha} = \sum_{\nu\mu} (\alpha | \nu\mu) D_{\nu\mu} \quad (75)$$

Η συνθήκη (73) είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την αντικατάσταση:

$$(\nu\mu | \kappa\lambda) \approx \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu | \alpha) (\alpha | \beta)^{-1} (\beta | \kappa\lambda) \quad (76)$$

όπου $(\alpha | \beta)^{-1}$ υποδηλώνει την μητροστοιχεία του αντίστροφου πίνακα. Η διαδικασία αυτή μοιάζει με την επίλυση της ταυτότητας και για αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή πήρε την ονομασία Resolution of the Identity (RI).

Από τις εξισώσεις (74) και (76) η ενέργεια Coulomb γίνεται:

$$J = \frac{1}{2} (\rho | \rho) \geq \bar{J} = \frac{1}{2} (\bar{\rho} | \bar{\rho}) = \frac{1}{2} (\rho | \bar{\rho}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \quad (77)$$

η αναπαράσταση μήτρας του τελεστή Coulomb γίνεται:

$$J_{\nu\mu} \approx \bar{J}_{\nu\mu} = \sum_{\alpha} (\nu\mu | \alpha) c_{\alpha} \quad (78)$$

Η εξίσωση (76) έχει λύση εάν το βοηθητικό σετ βάσης είναι γραμμικά ανεξάρτητο όπου η μήτρα $(\alpha | \beta)$ θα είναι αυστηρώς θετική. Καλή ακρίβεια μπορεί να επιτευχθεί εάν το βοηθητικό σετ βάσης είναι αρκετά ευπροσάρμοστο και πλησιάζει την τελειότητα.

Σε αυτό το σημείο προκύπτουν τα εξής προβλήματα

- για να επιτευχθεί σταθερή αριθμητική επίλυση της (74) πρέπει να είναι δυνατόν να οριστεί ένα επαρκώς ακριβές βοηθητικό σύνολο βάσης.
- η διάσταση N_j του βοηθητικού συνόλου βάσης πρέπει να μείνει σε μικρά νούμερα έτσι ώστε οι υπολογισμοί να είναι εφικτοί αφού πρέπει το $(\alpha | \beta)$ να κρατηθεί στη μνήμη.

Η ερευνητική ομάδα του Dr. Reinhart Ahlrichs κατάφερε να κατασκευάσει βελτιστοποιημένες βοηθητικών συνόλων βάσεις [149] επιτρέποντας την επίτευξη κέρδους υπολογιστικού χρόνου χωρίς να θυσιαστεί η ακρίβεια των υπολογισμών σε σχέση με τους

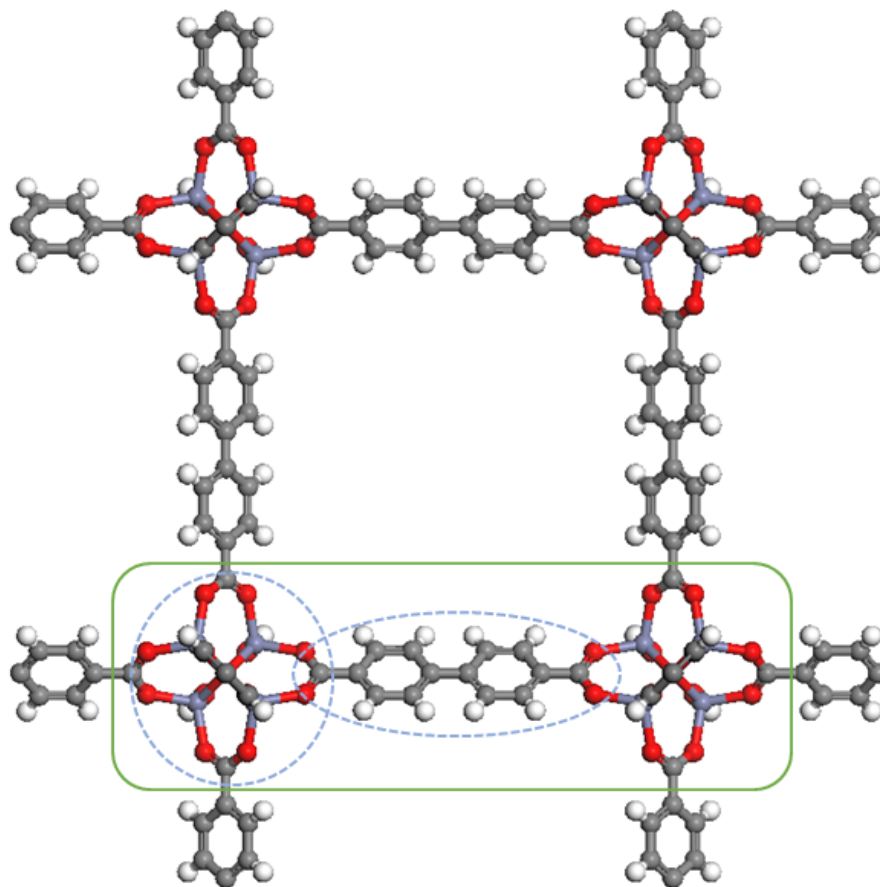
συμβατικούς τρόπους υπολογισμού των ολοκληρωμάτων τεσσάρων κέντρων. Η βάση SVP αναφέρεται ότι δίνει πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η βάση SVP μοιάζει πολύ με την 6-31G* που χρησιμοποιείται στο πρόγραμμα υπολογιστικής χημείας GAUSSIAN [150]. Η SVP αναφέρεται ότι υπολογίζει ενέργειες με ακρίβεια της τάξης των 0.1 mH ή 0.26 kJ/mol για τα άτομα. Τα μήκη δεσμών υπολογίζονται με ακρίβεια 0.1 pm, όπως επίσης τις γωνίες δεσμών με ακρίβεια 0.1° και τη διπολική ροπή με ακρίβεια 0.01 Debye.

2.2.2 Προσέγγιση των Συσσωματωμάτων (Cluster Approximation)

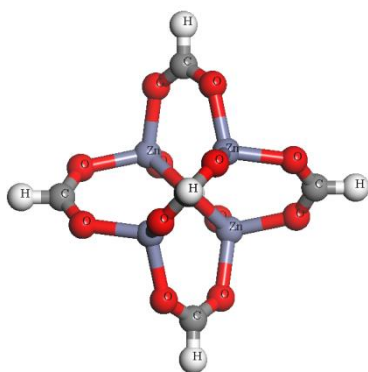
Τα μοριακά συστήματα που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη έχουν συνήθως μεγάλο αριθμό ατόμων καθιστώντας εξαιρετικά δαπανηρή αν όχι ανέφικτη την υπολογιστική μελέτη τους από πρώτες αρχές. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την προσέγγιση των συσσωματωμάτων, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σε αυτού του είδους υπολογισμούς, όπως και στην παρούσα εργασία.

Με την προσέγγιση αυτή επιλέγεται ένα κομμάτι από το υλικό, στο οποίο υπάρχει ενδιαφέρον να εξεταστούν οι ιδιότητες του. Κατά τον τεμαχισμό του υλικού προκύπτουν κάποιοι ακόρεστοι δεσμοί οι οποίοι τερματίζονται με κατάλληλα άτομα (συνήθως υδρογόνο) ή και με κατάλληλα μόρια. Η προσέγγιση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην μελέτη της αλληλεπίδρασης μορίων με διαφόρων τύπων νανοσωλήνες. Κατά αντίστοιχο τρόπο η προσέγγιση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά τύπου MOF, διαχωρίζοντας το υλικό στην οργανική δομική του μονάδα και στην ανόργανη δομική του μονάδα, προκύπτοντας δύο μικρότερα μοριακά μοντέλα τα οποία μπορούν πλέον να μελετηθούν με μεθόδους υπολογιστικής χημείας υψηλής ακρίβειας και να υπολογιστούν μοριακές ιδιότητες που είναι πολύ πιθανό να είναι ίδιες με αυτές που θα υπολογίζονταν από το αρχικό μοντέλο. Με την τεχνική αυτή μειώνεται ο υπολογιστικός χρόνος αφού δεν χρειάζεται να μελετηθεί ολόκληρη η κυψελίδα του υλικού που απαρτίζεται από εκατοντάδες άτομα, αλλά περιορίζεται σε μοριακά συστήματα που είναι μόλις μερικών δεκάδων ατόμων. Η παρούσα διαδικασία επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν ακριβείς υπολογιστικές μεθόδους από πρώτες αρχές με μεγάλες βάσεις συναρτήσεων.

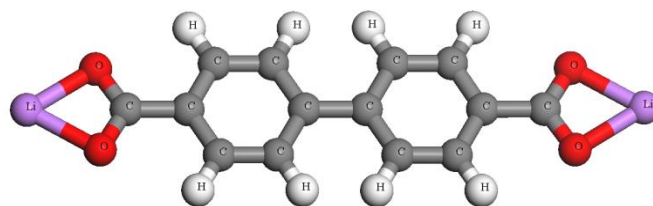
Παρακάτω ακολουθεί ένα παράδειγμα προσέγγισης των συσσωματωμάτων που εφαρμόζεται στο IRMOF-10



Εικόνα 2.4 Κυψελίδα του τρισδιάστατου υλικού IRMOF-10 και οι επιλεγμένες δομικές μονάδες που μας ενδιαφέρουν ως προς μελέτη και επρόκειτο να εφαρμοστεί η προσέγγιση των συσσωματωμάτων.



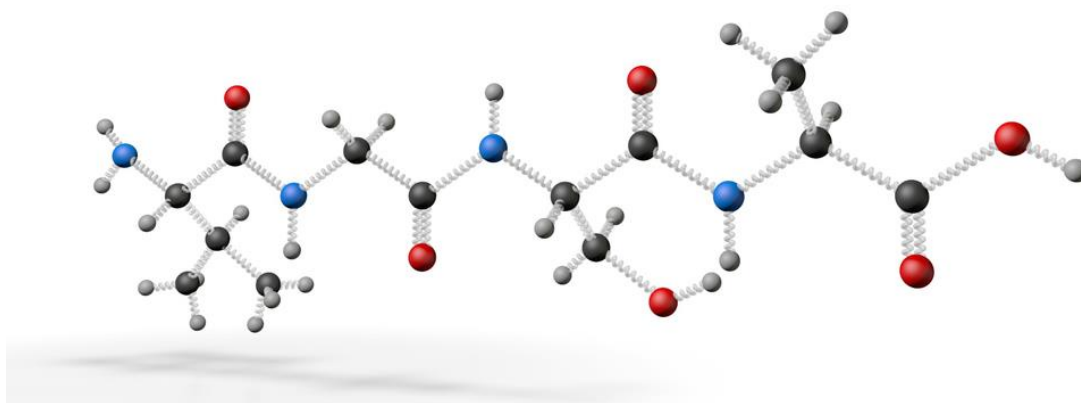
Εικόνα 2.3 Ανόργανη δομική μονάδα προερχόμενη από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματίζοντας τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα υδρογόνων.



Εικόνα 2.2 Οργανική δομική μονάδα προερχόμενη από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων και τερματίζοντας τους ακόρεστους δεσμούς με άτομα λιθίων.

2.3 Μέθοδοι Μοριακής Μηχανικής

Ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στην υπολογιστική χημεία είναι η μέθοδος της μοριακής μηχανικής. Μεγάλα συστήματα όπως είναι τα βιομόρια, είναι δύσκολο έως και αδύνατον να μελετηθούν υπολογιστικά ακόμα και με τις ημι-εμπειρικές μέθοδοι. Η μοριακή μηχανική επιτρέπει να μελετηθούν τέτοια μεγάλα συστήματα αποτελεσματικά χωρίς την χρήση κβαντομηχανικής. Η μοριακή μηχανική είναι ένα μαθηματικό μοντέλο που θεωρεί τα άτομα ενός μορίου ως σφαίρες και τους δεσμούς ως ελατήρια (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5: Τα μόρια στην μοριακή μηχανική είναι ένα σύνολο από σφαίρες (άτομα) ενωμένα μεταξύ τους με ελατήρια (δεσμοί)

Στην μοριακή μηχανική η ενέργεια του μορίου εκφράζεται ως ένα άθροισμα απλών κλασσικών εξισώσεων. Η μαθηματική έκφραση της ενέργειας και οι παράμετροι της, αποτελούν ένα δυναμικό πεδίο (forcefield). Αυτές οι εξισώσεις περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων, οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

$$E = E_{covalent} + E_{noncovalent} \quad (79)$$

Η ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι το άθροισμα των εκτάσεων δεσμών και των κάμψεων γωνιών και δίδρων:

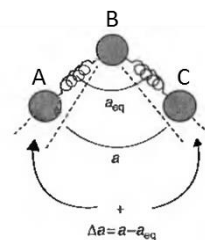
$$E_{covalent} = \sum_{bonds} E_{stretch} + \sum_{angles} E_{bend} + \sum_{dihedral} E_{torsion} \quad (80)$$

Ο όρος $E_{stretch}$ είναι η διαφορά δυναμικής ενέργειας ενός ελατηρίου καθώς εκτείνεται από την απόσταση ισορροπίας

$$E_{stretch} = k_{stretch}(l - l_{eq})^2 \quad (81)$$

όπου $k_{stretch}$ είναι η σταθερά αναλογίας του ελατηρίου, όσο μεγαλύτερη αυτή η σταθερά τόσο 'σκληρότερος' είναι ο δεσμός/ελατήριο, l είναι το μήκος του δεσμού κατά την έκταση και l_{eq} το μήκος του δεσμού στην κατάσταση ισορροπίας.

Ο όρος E_{bend} είναι η διαφορά ενέργειας καθώς μεταβάλλεται η γωνία κάμψης μιας τριατομικής μονάδας A-B-C (Εικόνα 2.6), η έκφραση της ενέργειας κάμψης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση που είναι ανάλογη της εξίσωσης (81):

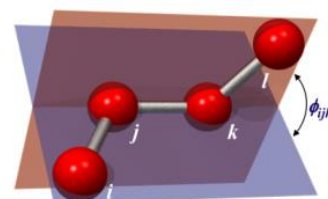


Εικόνα 2.6 Η αλλαγή στην γωνία δεσμού οδηγεί σε μεταβολή της ενέργειας (82)

$$E_{bend} = k_{bend}(a - a_{eq})^2$$

όπου k_{bend} είναι η σταθερά αναλογίας της κάμψης, a η γωνία κατά την στρέβλωση και a_{eq} η γωνία στην κατάσταση ισορροπίας.

Ο όρος $E_{torsion}$ είναι η δυναμική ενέργεια καθώς μεταβάλλεται η διεδρη γωνία ή αλλιώς γωνία περιστροφής (η γωνία μεταξύ δύο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα Εικόνα 2.5), η δυναμική ενέργεια περιστροφής δίνεται από ένα συνδυασμό από εξισώσεις της μορφής ημίτονων ή συνημίτονων:



Εικόνα 2.7 Διεδρη γωνία μεταξύ δυο επιπέδων που σχηματίζουν τέσσερα άτομα

$$E_{torsion} = k_0 + \sum_{r=1}^n k_r [1 + \cos r\theta] \quad (83)$$

Η ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι το άθροισμα αλληλεπιδράσεων van der Waals, ηλεκτροστατικών και αλληλεπιδράσεις λόγω σύζευξης δύο δεσμικών αλληλεπιδράσεων

$$E_{noncovalent} = E_{vdW} + E_{coulomb} + E_{conjunction} \quad (84)$$

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

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

- Δυνάμεις διασποράς (δυνάμεις London), ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μορίων λόγω εμφάνισης στιγμιαίας διπολικής ροπής.

Η πιο απλή συνάρτηση που χρησιμοποιείται στα δυναμικά πεδία για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας είναι το δυναμικό Lennard-Jones:

$$U(r_{AB}) = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad (85)$$

όπου ε_{AB} είναι το ελάχιστο στο πηγάδι δυναμικού, $\sigma_{AB} = 2^{-1/6} r_{min,AB}$ όπου r_{min} είναι το άθροισμα των van der Waals ακτινών των ατόμων και r_{AB} η απόσταση των ατόμων μεταξύ τους.

Η δυναμική ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων δίνεται από την σχέση Coulomb:

$$U_{AB} = \frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0 r_{AB}} \quad (86)$$

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης σύζευξης δύο δεσμικών αλληλεπιδράσεων εκφράζεται από το άθροισμα όρων που περιγράφουν τη σύζευξη μεταξύ επιμήκυνσης δεσμού και κάμψης γωνίας, επιμήκυνσης δεσμού και δίδερης γωνίας και συσχέτιση μεταξύ κάμψεων γωνίας:

$$E_{conjunction} = E_{bond-angle} + E_{bond-torsion} + E_{angle-angle} \quad (87)$$

όπου

$$E_{bond-angle} = K_{b\theta} [(l - l_0) + (l' - l'_0)] (\theta - \theta_0) \quad (88)$$

$$E_{bond-torsion} = \left(\frac{K_{b\omega}}{2} \right) (l - l_0) (1 + \cos 3\omega) \quad (89)$$

$$E_{angle-angle} = K_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (90)$$

Παρακάτω παρατίθεται ένας συνοπτικός πίνακας με όρους που χρησιμοποιούνται συχνά στα δυναμικά πεδία της μοριακής μηχανικής

Πίνακας 2.1 Συχνά χρησιμοποιούμενοι όροι για περιγραφή δυναμικών

Όνομα	Χρήση	Όρος ενέργειας
Harmonic	Bond stretch	$k(l - l_0)^2$
Harmonic	Angle bend	$k(\theta - \theta_0)^2$
Cosine	Torsion	$k[1 + \cos(n\theta)]$
Leonard-Jones 6-12	van der Waals	$4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^6$
Leonard-Jones 10-12	van der Waals	$4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$
Coulomb	Electrostatic	$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$
Taylor	Stretch-bend	$k(\theta - \theta_0)[(l_1 - l_2)(l_2 - l_{2_0})]$
Morse	Bond stretch	$D_e [1 - e^{-a(l-l_0)}]^2$

l – μήκος δεσμού

θ – γωνία δεσμού

k, a, A, B – σταθερές για μια συγκεκριμένη υβριδική κατάσταση ενός στοιχείου

n – ένας ακέραιος αριθμός

r – μη δεσμική απόσταση

q – φορτίο

D_e – ενέργεια διάσπαση

2.4 Μέθοδος Μοριακών Προσομοιώσεων Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Η μελέτη των ιδιοτήτων μοριακών συστημάτων που απαρτίζονται από χιλιάδες άτομα είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί με μεθόδους από πρώτες αρχές. Μια μέθοδος που επιτρέπει να μελετώνται τέτοια συστήματα είναι των μοριακών προσομοιώσεων. Τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιούν δεδομένα που έχουν εξαχθεί από υπολογισμούς από πρώτες αρχές σε μεμονωμένα μέρη των μοριακών συστημάτων προς μελέτη, εξάγοντας από αυτές μακροσκοπικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη προσροφητικών ιδιοτήτων απλών αερίων σε υπαρκτά και θεωρητικά υλικά, για το λόγο αυτόν αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση των προσροφητικών ικανοτήτων σκελετικών πορωδών υλικών και πως επηρεάζονται από φυσικοχημικά και δομικά τους χαρακτηριστικά, όπως της ειδικής επιφάνειας, του όγκου, του μεγέθους και του σχήματος των πόρων της δομής. Η καλή κατανόηση για τον ρόλο που συντελεί το καθένα χαρακτηριστικό της δομής στην προσροφητική ικανότητα αερίων επιτρέπει να εξαχθούν συμπεράσματα για την καταλληλότητα συνθετικών και προτεινόμενων υλικών, όπως επίσης και την επιλογή της καταλληλότερης στρατηγικής για την βελτίωση των προσροφητικών ικανοτήτων των υλικών αυτών. Η κύρια μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων για την μελέτη προσρόφησης αερίων που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), που αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo.

Οι προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo [151] χρησιμοποιούν ένα στατιστικό σύνολο κατά το οποίο το χημικό δυναμικό μ , ο όγκος του συστήματος V και η θερμοκρασία T παραμένουν σταθερά (στατιστικό σύνολο (μ, V, T)), επιτρέποντας το συνολικό αριθμό των σωματιδίων N να μεταβάλλεται. Η δυνατότητα του αριθμού N να μεταβάλλεται κάνει χρήσιμη τη μέθοδο στον προσδιορισμό των προσροφητικών ικανοτήτων ενός συγκεκριμένου αερίου σε ένα συγκεκριμένο μέσο, αρκεί να είναι γνωστό το χημικό δυναμικό για η επιθυμητή θερμοκρασία T και η επιθυμητή πίεση P . Το χημικό δυναμικό μπορεί να προσδιορισθεί είτε απευθείας από την αντίστοιχη καταστατική εξίσωση ή από τη μέθοδο Widom [152]. Για την ακρίβεια, με τους τρόπους αυτούς προσδιορίζεται το επιπρόσθετο χημικό δυναμικό (excess chemical potential) μ_{ex} , το οποίο είναι η διαφορά του πραγματικού χημικού δυναμικού που αντιστοιχεί σε ένα πραγματικό αέριο, μ_{real} , και αυτού που αντιστοιχεί σε ένα ιδανικό αέριο, μ_{ideal} , τα οποία συνδέονται με την εξίσωση:

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ex} \quad (91)$$

Οι δύο μέθοδοι που προαναφέρθηκαν μπορεί να δώσουν διαφορετικές τιμές του χημικού δυναμικού με αποτέλεσμα να προκύπτουν και διαφορετικές τιμές για το μέγεθος του αριθμού των σωματιδίων που προσροφόνται.

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

Κατά το βήμα της δημιουργίας νέων σωματιδίων μέσα στο σύστημα, η θέση που θα εισαχθεί το σωματίδιο μέσα στον όγκο V του συστήματος επιλέγεται τυχαία και στην συνέχεια υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Η δυναμική ενέργεια που προκύπτει είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων του νέου σωματιδίου με τα προϋπάρχοντα σωματίδια του κουτιού προσομοίωσης, που στη περίπτωση μας είτε πρόκειται για άλλα μόρια αερίου είτε για τα άτομα που αποτελούν την επιφάνεια του πόρου του υλικού που εξετάζονται. Αν η εισαγωγή του νέου ατόμου οδηγεί σε δυναμική ενέργεια μικρότερη από αυτή που είχε το σύστημα πριν την εισαγωγή, τότε η εισαγωγή του νέου σωματιδίου γίνεται αποδεκτή. Εάν η δυναμική ενέργεια δεν είναι μικρότερη, τότε υπολογίζεται η πιθανότητα να δεχτούμε αυτή την εισαγωγή από την εξίσωση:

$$P_{creation} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (92)$$

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

$$Z = \Lambda^{-1} \exp \left(\frac{\mu}{k_b T} \right) \quad (93)$$

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

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2}{k_b T \cdot m}} \quad (94)$$

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

$$P_{destruction} = \min \left[1, \frac{Z \cdot V}{N + 1} \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{K_b T} \right) \right] \quad (95)$$

Οι άλλοι δύο τύποι δοκιμών που πραγματοποιούνται είναι η μετακίνηση σωματιδίων μέσα στο κουτί προσομοίωσης και η περιστροφή τους, οι οποίες πραγματοποιούνται και διαχειρίζονται μέσω του αλγόριθμου Metropolis [153]. Η μετακίνηση ενός σωματιδίου μέσα στο κουτί μπορεί να γίνει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, αρκεί η νέα θέση να βρίσκεται εντός μιας νοητής σφαίρας με κέντρο την παλιά θέση και να μην ξεπερνά σε μήκος μια μέγιστη τιμή που έχει οριστεί από το πρόγραμμα. Η επιλογή του σωματιδίου που θα μετατοπιστεί μέσα στο κουτί είναι τυχαία. Στην πράξη δεν είναι γνωστό από πριν η μέγιστη τιμή μετακίνησης και για αυτό κατά την διάρκεια της προσομοίωσης αυξομειώνεται η τιμή αυτή με τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη πιθανότητα αποδοχής της μετακίνησης. Με τον τρόπο αυτό, οι μικρές μετατοπίσεις γίνονται ευκολότερα αποδεκτές ενώ οι μεγάλες είναι πιθανότερο να απορριφτούν. Συνήθως η μέγιστη τιμή μετατόπισης είναι τέτοια ώστε σχεδόν οι μισές δοκιμαστικές μετατοπίσεις να γίνονται αποδεκτές. Παρόμοια διαδικασία ακολουθείται και κατά την περιστροφή των σωματιδίων, όπου και πάλι η μέγιστη τιμή περιστροφής ρυθμίζεται με αντίστοιχο τρόπο. Μετά από κάθε μετατόπιση ή περιστροφή ενός σωματιδίου, υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια που προκύπτει από αυτή την μεταβολή στο σύστημα και η πιθανότητα αποδοχής αυτής της μεταβολής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$P_{displacement/rotation} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{U_n - U_o}{k_b T} \right) \right] \quad (96)$$

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

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

δυναμικά, μεταξύ των οποίων το πιο δημοφιλές είναι το δυναμικό τύπου Lennard-Jones (L-J) [154]. Το δυναμικό αυτό για την αλληλεπίδραση δύο ατόμων i και j έχει τη μορφή:

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (97)$$

όπου ε_{ij} είναι το ελάχιστο της συνάρτησης του δυναμικού, σ_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων όταν η ενέργεια του δυναμικού είναι μηδέν και r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε πολύ κοντινή απόσταση όπου επικρατούν οι απωστικές δυνάμεις λόγω της άπωσης των ηλεκτρονιακών νεφών, ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση όπου επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις λόγω διασποράς. Οι παράμετροι δυναμικού ε και σ των ατόμων ενός συστήματος μπορούν να ληφθούν είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από δυναμικά γενικής χρήσης (DREIDING [155], UFF [156], OPLS-AA [157] τα οποία περιέχουν παραμέτρους για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα) είτε από υπολογισμούς από πρώτες αρχές με προσαρμογή των δεδομένων αυτών στη εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό L-J. Στην περίπτωση που είναι διαθέσιμες μόνο τιμές των παραμέτρων σ και ε από δυναμικά γενικής χρήσης, τότε αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των ε_{ij} και σ_{ij} . Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι με τη χρήση των κανόνων των Lorentz και Berthelot, σύμφωνα με τους οποίους οι παράμετροι ε_{ij} και σ_{ij} για δύο ετεροάτομα i και j δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (98)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (99)$$

Ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει με την χρήση παραμέτρων που προέρχονται από γενικού τύπου δυναμικά είναι η αδυναμία τους να περιγράψουν σωστά τις αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες στη δομή τους. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι αποτελούνται από άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 . Λόγω της καμπυλότητας που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες, η προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων ενός ατόμου υδρογόνου με ένα άτομο άνθρακα του νανοσωλήνα δεν περιγράφονται ικανοποιητικά με τις υπάρχουσες παραμέτρους δυναμικού. Έτσι, απαιτείται η τροποποίηση τους για τη σωστή περιγραφή του συστήματος. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν και αυτές να έχουν σημαντικό ρόλο ανάλογα με το σύστημα. Αυτό εξαρτάται από το αν το σύστημα εμφανίζει διπολικές ή και μεγαλύτερες ηλεκτρικές ροπές που είτε υπάρχουν εξαρχής είτε προκαλούνται σε ένα εύκολα

πολώσιμο μόριο λόγω της ύπαρξης μερικών φορτίων στη δομή. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ δύο ατόμων εκτιμώνται από το δυναμικό Coulomb:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_j}{r} \quad (100)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και q είναι τα αντίστοιχα μερικά φορτία των ατόμων. Αυτός ο τρόπος υπολογισμού των ηλεκτροστατικών δυνάμεων είναι πιο εύκολος υπολογιστικά, ενώ τα μερικά φορτία μπορούν να βρεθούν με την πραγματοποίηση υπολογισμών από πρώτες αρχές. Εναλλακτικά, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να προσδιοριστούν με την χρησιμοποίηση των ηλεκτρικών ροπών που προέρχονται από την ανάπτυξη σε σειρά ενός σημείου της μοριακής κατανομής φορτίου (one point multipole expansion).

Ένα άλλο σημαντικό θέμα για τις αλληλεπιδράσεις που προσομοιώνονται με GCMC μεταξύ προσροφόμενου σωματιδίου και προσροφητή είναι οι διορθώσεις στο διατομικό δυναμικό λόγω κβαντικών φαινομένων. Το θέμα αυτό έχει εξεταστεί από διάφορες πλευρές χωρίς να έχουν καταλήξει οριστικά για ποια συστήματα οι διορθώσεις αυτές είναι απαραίτητες. Φαίνεται όμως, ότι είναι απαραίτητες όταν υπάρχουν χαμηλές θερμοκρασίες (77K) και όταν το περιβάλλον προσρόφησης είναι πολύ περιορισμένο σε χώρο. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για να ληφθούν υπόψη τα κβαντικά φαινόμενα στις προσομοιώσεις GCMC είναι με βάση το φορμαλισμό των Feynman και Hibbs (FH) [158] και το αντίστοιχο δυναμικό που προκύπτει. Σύμφωνα με την προσέγγιση τους, η αναπαράσταση ενός κβαντικού σωματιδίου μπορεί να γίνει από ένα κυματοπακέτο γκαουσιανής μορφής με πλάτος $\frac{\hbar}{(12 \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{1/2}}$. Με τον τρόπο αυτόν, το διορθωμένο δυναμικό μπορεί να προκύψει παίρνοντας το μέσο όρο του κλασικού δυναμικού πάνω στη γκαουσιανή συνάρτηση. Με προέκταση της γκαουσιανής συνάρτησης μέχρι δευτέρου βαθμού προκύπτει η συνάρτηση του δυναμικού FH:

$$U_{FH} = U_{cl} + \left(\frac{\hbar^2}{24 \cdot \mu \cdot k_B T} \right) \nabla^2 U_{cl} \quad (101)$$

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

Τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για να πραγματοποιηθεί μια προσομοίωση ενός συστήματος με GCMC είναι η μοριακή δομή τόσο του προσροφόμενου σωματιδίου όσο και

του υλικού στο οποίο προσροφάται και το δυναμικό που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Στην περίπτωση που υπάρχει καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή, το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιείται μπορεί να προέλθει κατευθείαν από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για τη δομή. Η μοριακή δομή που μοντελοποιεί το πορώδες υλικό θεωρείται ως άκαμπτη (οι συντεταγμένες των ατόμων που την αποτελούν είναι αμετάβλητες) και δεν πραγματοποιείται κανένας υπολογισμός για ζεύγη ατόμων που σχηματίζουν την δομή του. Για την αποφυγή συνοριακών ή επιφανειακών φαινομένων και για να μπορούν οι υπολογισμοί να είναι έγκυροι σε μια εκτεταμένη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος, στις προσομοιώσεις τέτοιων υλικών χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες έτσι ώστε οι προσομοιώσεις να αντιστοιχούν σε προσομοιώσεις σε άπειρο κρυσταλλικό δίκτυο.

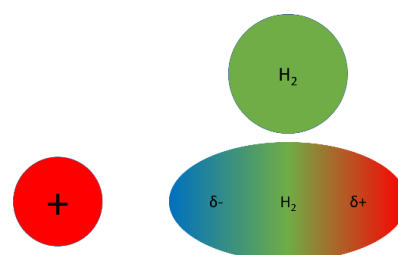
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Πορώδη Υλικά Τύπου MOF, COF και ZIF Τροποποιημένα με Δισθενή Κατιόντα Μετάλλων

3.1.1 Εισαγωγή

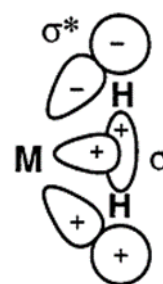
Υλικά όπως τα MOFs, ZIFs και COFs έχουν προταθεί ως πιθανά υλικά για την αποτελεσματική αποθήκευση μοριακού υδρογόνου λόγω της σκελετικής δομής τους, η οποία προσφέρει εξαιρετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπως μεγάλου όγκου πόρους, μεγάλες ενεργές επιφάνειες κ.α. Η αποθήκευση υδρογόνου στα υλικά αυτά είναι ικανοποιητική σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά όχι σε ήπιες συνθήκες. Η αιτία για την χαμηλή απόδοση που εμφανίζουν σε ήπιες συνθήκες οφείλεται κυρίως στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις (~1 kcal/mol από ab-initio υπολογισμούς) [159] [160] [161] του υδρογόνου με τα άτομα του σκελετού των υλικού αυτών.

Μια από τις μεθόδους για να βελτιωθεί η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με τα υλικά αυτά και συνεπώς και η αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο είναι να εισαχθεί στον σκελετό της δομής φορτισμένες ομάδες. Η στρατηγική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ήδη στο παρελθόν σε υλικά τόσο με βάση τον άνθρακα, όπως νανοσωλήνες, νανοπάπυροι γραφένια κ.α. αλλά τόσο και σε σκελετικά υλικά τύπου MOF, COF και ZIF. βελτιώνοντας σημαντικά την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο [108] [109] [110] [111] [112] [113] [114] [115]. Η βελτίωση αυτή επιτεύχθηκε τροποποιώντας τον σκελετό των υλικών αυτών με κατιόντα λιθίου (Li^+). Τα κατιόντα λιθίου αλληλεπιδρούν με τα μόρια υδρογόνου με δυνάμεις τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου ενισχύοντας την ενέργεια αλληλεπίδρασης στα 3 kcal/mol με συνέπεια να αυξηθεί η αποθηκευτική ικανότητα του υλικού σε υδρογόνο.



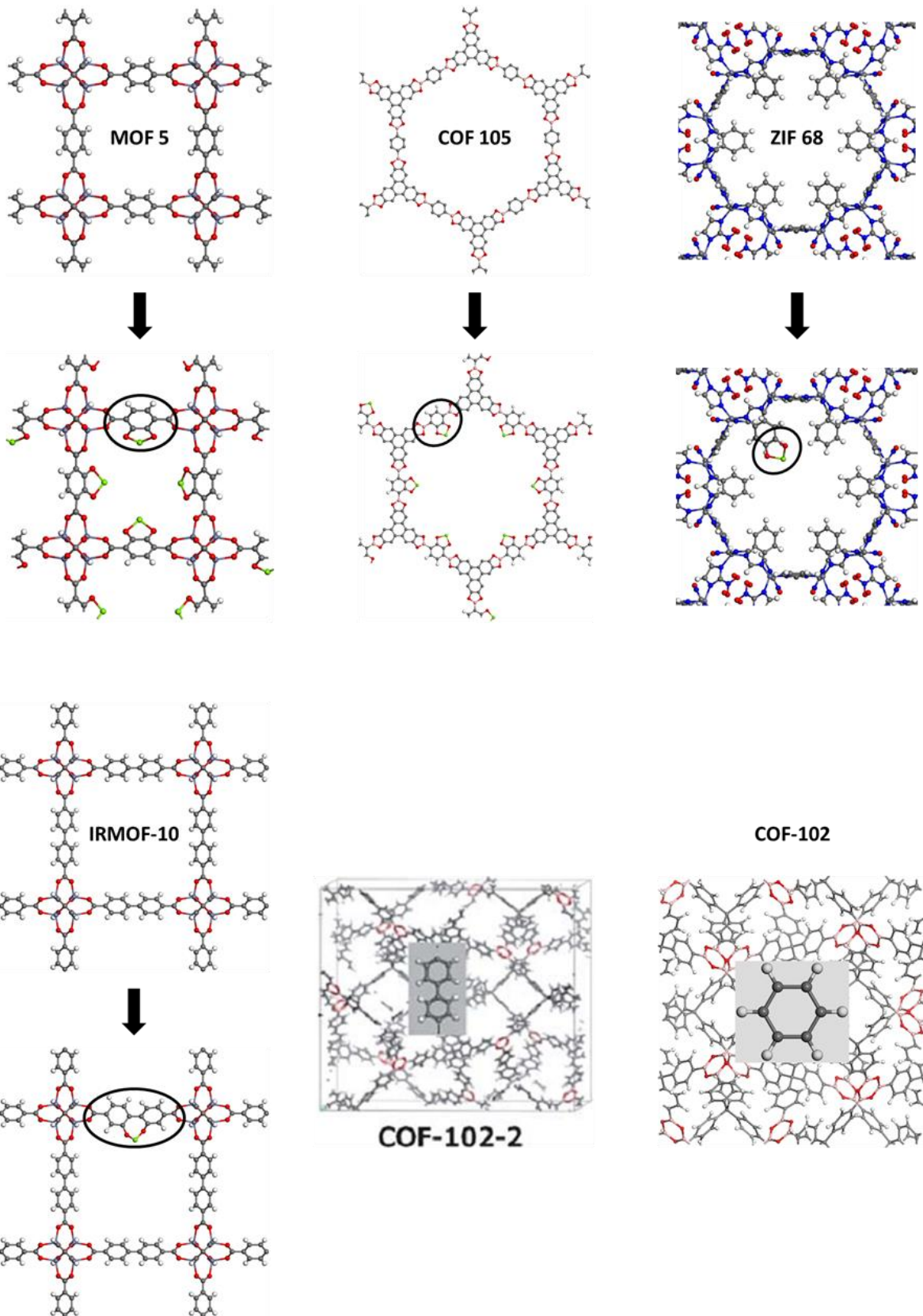
Εικόνα 3.1 Αλληλεπίδραση φορτίου – επαγόμενου δίπολου.

Στην περίπτωση όπου, η φορτισμένη ομάδα είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης η δέσμευση του μοριακού υδρογόνου βελτιώνεται λόγω αλληλεπιδράσεων τύπου Kubas [162], η αλληλεπίδραση αυτή πραγματοποιείται μέσω δημιουργίας σ-δεσμού όπου το υδρογόνο δίνει τα δύο ηλεκτρόνια του από σ τροχιακό σε κενό d τροχιακό του μετάλλου και ταυτόχρονα το μέταλλο δίνει πίσω στο υδρογόνο δύο d ηλεκτρόνια στο αντιδεσμικό τροχιακό σ^* . Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη επιμήκυνση του δεσμού H-H. Σε αλληλεπιδράσεις καθαρά τύπου Kubas το υδρογόνο έχει μήκος δεσμού d_{H-H} μεταξύ $0.85\text{\AA} - 0.90\text{\AA}$ ενώ σε μήκη μεγαλύτερα από αυτά το υδρογόνο θεωρείται πια πως βρίσκεται σε ομολυτική διάσπαση προς σχηματισμό υδρίδιου μετάλλου.



Από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς έχει βρεθεί πως προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι του DOE (Κεφ. 1.3.4) σε συνθήκες θερμοκρασίες δωματίου θα πρέπει η αλληλεπίδραση του υδρογόνου να έχει ενέργεια μεταξύ 5 και 10 kcal/mol [159]. Έχοντας σαν στόχο το παραπάνω εύρος επιθυμητής ενέργειας αλληλεπίδρασης επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα φορτισμένες ομάδες ώστε να επιτευχθούν βελτιωμένες αποθηκευτικές ιδιότητες. Ακολουθώντας τη βιβλιογραφία, καθώς και τη στρατηγική του εργαστηρίου, χρήση κατιόντων Li^+ , σχεδιάστηκαν οργανικές γέφυρες τροποποιημένες με αλκοξείδια των δισθενών μετάλλων για υλικά τύπου MOF, COF, ZIF. Τα μέταλλα που επιλέχθηκαν είναι αυτά των αλακλικών γαιών Be Mg, Ca και των μετάλλων μετάπτωσης της τρίτης σειράς με οξειδωτική κατάσταση +2 Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V και Zn. Η αλληλεπίδραση του μοριακού υδρογόνου με τις τροποποιημένες δομές μελετήθηκε με κβαντομηχανικές μεθόδους

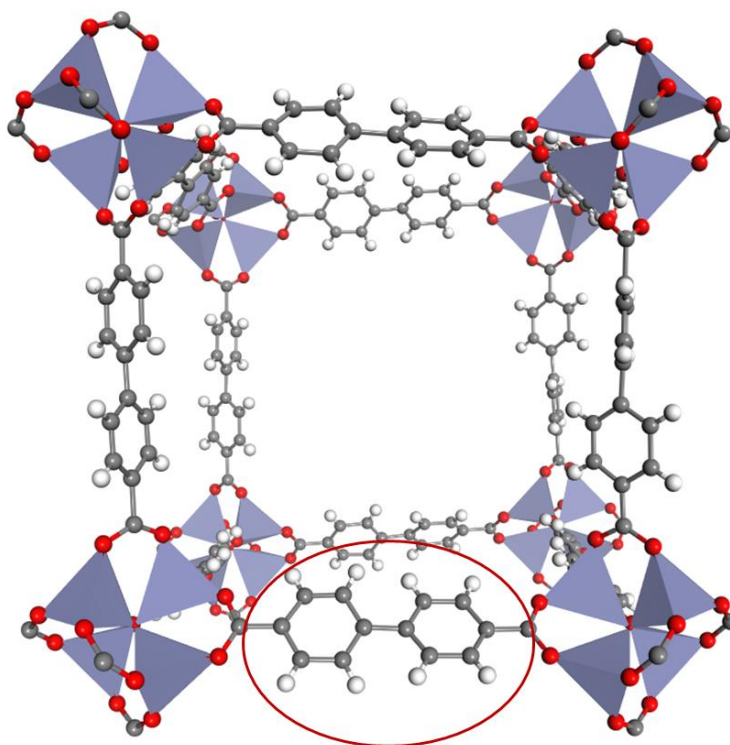
Οργανικές δομικές μονάδες για την παραπάνω στρατηγική, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν με δισθενή μέταλλα, ενώ παράλληλα να εμφανίζονται ως δομικές μονάδες και στις τρεις κατηγορίες υλικών είναι το διφαινύλιο και ο βενζολικός δακτύλιος. Στην Εικόνα 3.2 απεικονίζονται υλικά που διαθέτουν διφαινύλιο και βενζολικό δακτύλιο καθώς και η τροποποιημένη εκδοχή με αλκοξειδικές ομάδες μετάλλων



Εικόνα 3.2 Υλικά τύπου MOF, COF και ZIF με οργανικές δομικές μονάδες το βενζόλιο και το διφαινύλιο και η τροποποιημένη εκδοχή τους με αλκοξειδία μετάλλων όπου έχει τονιστεί με μαύρο κύκλο.

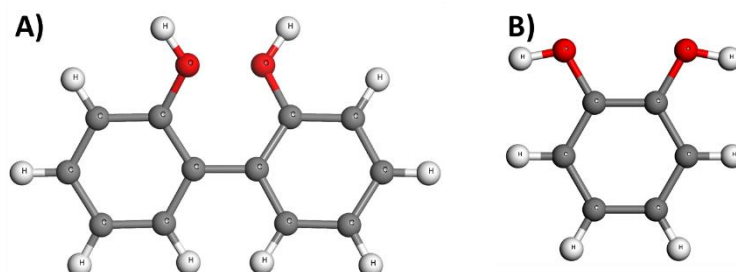
Η τροποποίηση MOF υλικών με ομάδες αλκοξειδίων μετάλλων είναι μια μέθοδος που έχει ήδη εφαρμοστεί πειραματικά με επιτυχία [163] [164], στην μέθοδο αυτή υλικά MOF που διαθέτουν για οργανικές γέφυρες φαινόλες [164] και γλυκόλες [75] τροποποιήθηκαν με μεταλλικά κατιόντων μετασυνθετικά, αντικαταστάοντας τα δύο αλκοολικά πρωτόνια με κατιόντα Li^+ και Mg^{2+} , η προσρόφηση υδρογόνου έδειξε σημαντική αύξηση σε κρουγονικές συνθήκες [163] [164] [165].

Λόγω του μεγάλου αριθμού ατόμων από τα οποία αποτελούνται η κυψελίδα των τροποποιημένων υλικών η οποία τέθηκε προς μελέτη, το υπολογιστικό κόστος είναι απαγορευτικό για να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί από ‘πρώτες αρχές’. Για παράδειγμα, το IRMOF-10 όπου η μοναδιαία κυψελίδα φαίνεται στην Εικόνα 3.3, αποτελείται από 424 άτομα. Προκειμένου να μελετηθεί το σύστημα αυτό για αλληλεπίδραση με μεθόδους υψηλής ακρίβειας (DFT, MP2 κλπ) η χρήση της προσέγγισης των συσσωματωμάτων είναι επιβεβλημένη. Μελετήθηκαν λοιπόν οι οργανικές γέφυρες των υλικών αυτών (διφαινύλιο και βενζόλιο) χωριστά από την υπόλοιπη δομή. Οι ακόρεστοι δεσμοί που προκύπτουν από την διεργασία αυτή τερματίστηκαν για την περίπτωση του διφαινυλίου με καρβοξυλικές ομάδες και για την περίπτωση του βενζολίου με άτομα υδρογόνου. Με την προσέγγιση αυτή είναι γνωστό από προηγούμενες μελέτες σε παρόμοια συστήματα πως επιτυγχάνεται η σωστή μελέτη τους.



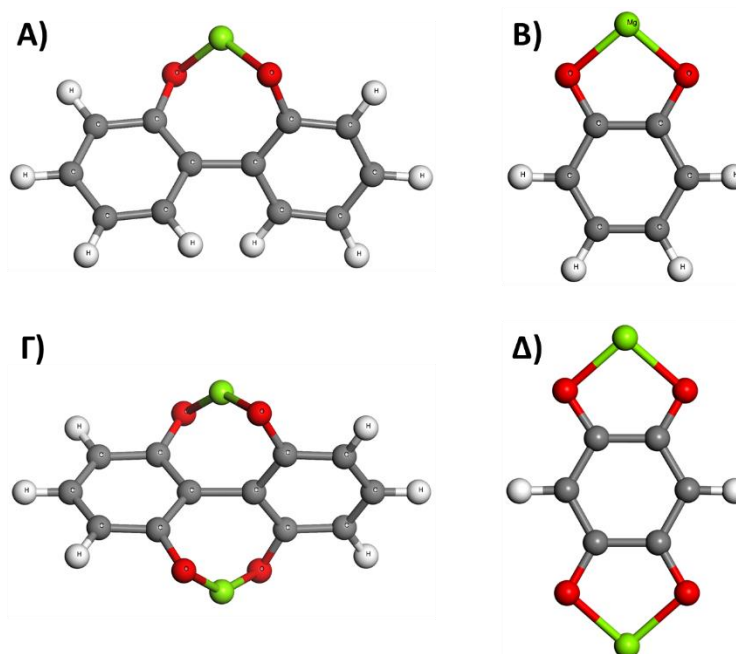
Εικόνα 3.3 Κυψελίδα του IRMO-10.

Κάποια πιθανά βήματα με τα οποία μπορεί να τροποποιηθεί το διφαινύλιο και το βενζόλιο με αλκοξείδια δισθενών μετάλλων. Το πρώτο βήμα είναι η αντικατάσταση των δύο υδρογόνων των όρθο θέσεων του διφαινυλίου με δύο υδροξυλικές ομάδες παίρνοντας την 2,2'- διφαινόλη [Εικόνα 3.4 (Α)], ενώ για το βενζόλιο μπορεί να γίνει κάτι ανάλογο και να πάρουμε την κατεχόλη [Εικόνα 3.4 (Β)]



Εικόνα 3.4 Α) 2,2' διφαινόλη, Β) κατεχόλη

Στην συνέχεια, μπορεί να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση ανταλλαγής των δύο αλκοολικών πρωτονίων με το δισθενές μέταλλο όπου οδηγεί στο τροποποιημένο διφαινύλιο [Εικόνα 3.5 (Α)] ή την τροποποιημένη κατεχόλη αντίστοιχα [Εικόνα 3.5 (Β)]. Αντίστοιχα βήματα μπορούν να επαναληφθούν και για τις δύο αντισυμμετρικές θέσεις του διφαινυλίου και κατεχόλης και να φτιαχτούν τα αντίστοιχα διπλουποκατεστημένα μοντέλα με δύο αλκοξείδια μετάλλου [Εικόνα 3.5 (Γ) και (Δ)].



Εικόνα 3.5 Α) μόνο υποκατεστημένο διφαινύλιο με αλκοξείδιο μετάλλου, Β) μόνο υποκατεστημένο βενζόλιο με αλκοξείδιο μετάλλου, Γ) δι - υποκατεστημένο διφαινύλιο με αλκοξείδιο μετάλλου και Δ) δι - υποκατεστημένο βενζόλιο με αλκοξείδιο μετάλλου

3.1.2 Υπολογιστική Μέθοδος

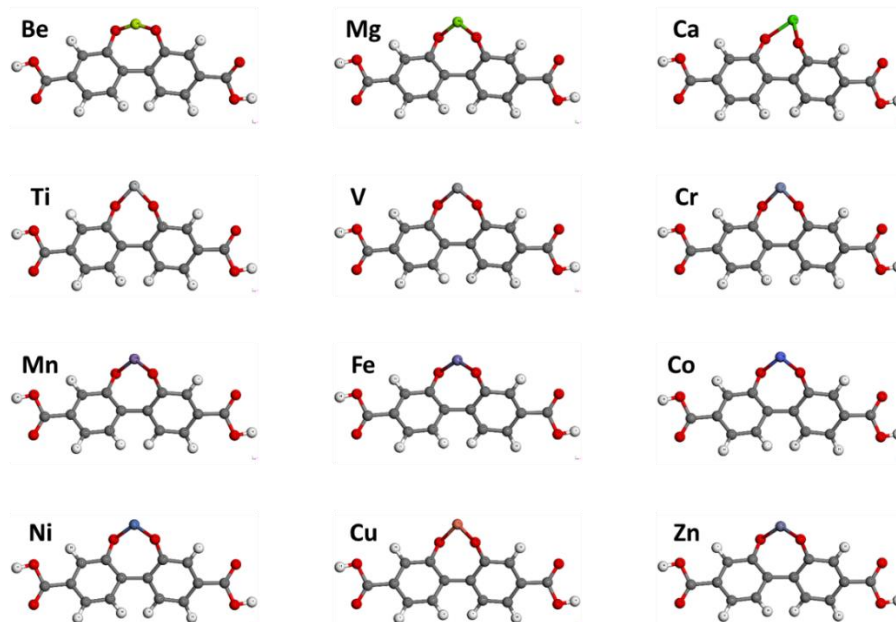
Όλες οι μοριακές γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν με την θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT). Για την βελτίωση του υπολογιστικού χρόνου χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση Resolution of the Identity (RI-J) [166] [167] μαζί με την Multipole Accelerated εκδοχή της RI (MARI-J) [168]. Το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης που επιλέχθηκε ήταν το PBE [169] [170] [171] [172], το σύνολο συναρτήσεων βάσης και το αντίστοιχο εξωτερικό σύνολο βάσεων για την προσέγγιση RI που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς ήταν το def2-TZVP [173] [174]. Όλες οι δομές βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανένα περιορισμό στην συμμετρία και οι βελτιστοποιημένες δομές ελαχίστης ενέργειας επιβεβαιώθηκαν ως στάσιμα σημεία στην δυναμική επιφάνεια εκτελώντας αριθμητικούς υπολογισμούς συχνοτήτων αρμονικών ταλαντώσεων. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις του υδρογόνου με τέτοια συστήματα είναι συνήθως ασθενείς, τύπου van der Waals (VDW) στους υπολογισμούς συμπεριελήφθησαν και ημι-εμπειρικές διορθώσεις όπως έχει προταθεί από Grimme et al [175] καθώς και η συνάρτηση απόσβεσης BJ (DFT-D3-BJ) [176]. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν με διόρθωση του σφάλματος BSSE χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία Counterpoise Correction (CP) όπως έχει προταθεί από τους Boys and Bernardi [177], παρακάτω αναγράφεται ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμευσης

$$BE_{CP} = E_{dimer}^{CP} - E_{linker-M} - E_{H_2} \quad (102)$$

όπου BE_{CP} η ενέργεια δέσμευσης, E_{dimer}^{CP} η διορθωμένη ενέργεια του διμερούς για το bsse σφάλμα, $E_{linker-M}$ η ενέργεια της τροποποιημένης οργανικής γέφυρας (στην περίπτωση μας κατεχόλες και διφαινύλιο) με κάποιο μέταλλο και E_{H_2} η ενέργεια ενός μορίου υδρογόνου. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το υπολογιστικό πακέτο TURBOMOLE [178]

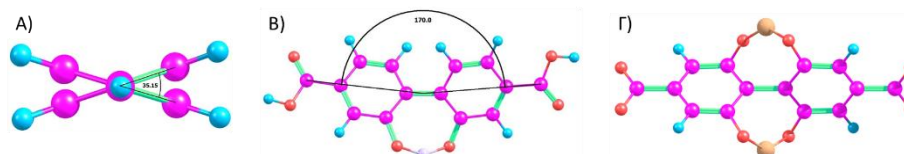
3.1.3 Αλληλεπίδραση Μοριακού Υδρογόνου με Διφαινύλια και Κατεχόλες Τροποποιημένα με Δυσθενή Μέταλλα

Το πρώτο βήμα ήταν να βελτιστοποιηθούν οι δομές των τροποποιημένων διφαινυλίων και κατεχολών με τα ενδιαφέροντα μέταλλα, στην παρακάτω Εικόνα 3.6 βρίσκονται οι γεωμετρίες των βελτιστοποιημένων δομών των τροποποιημένων διφαινυλίων.



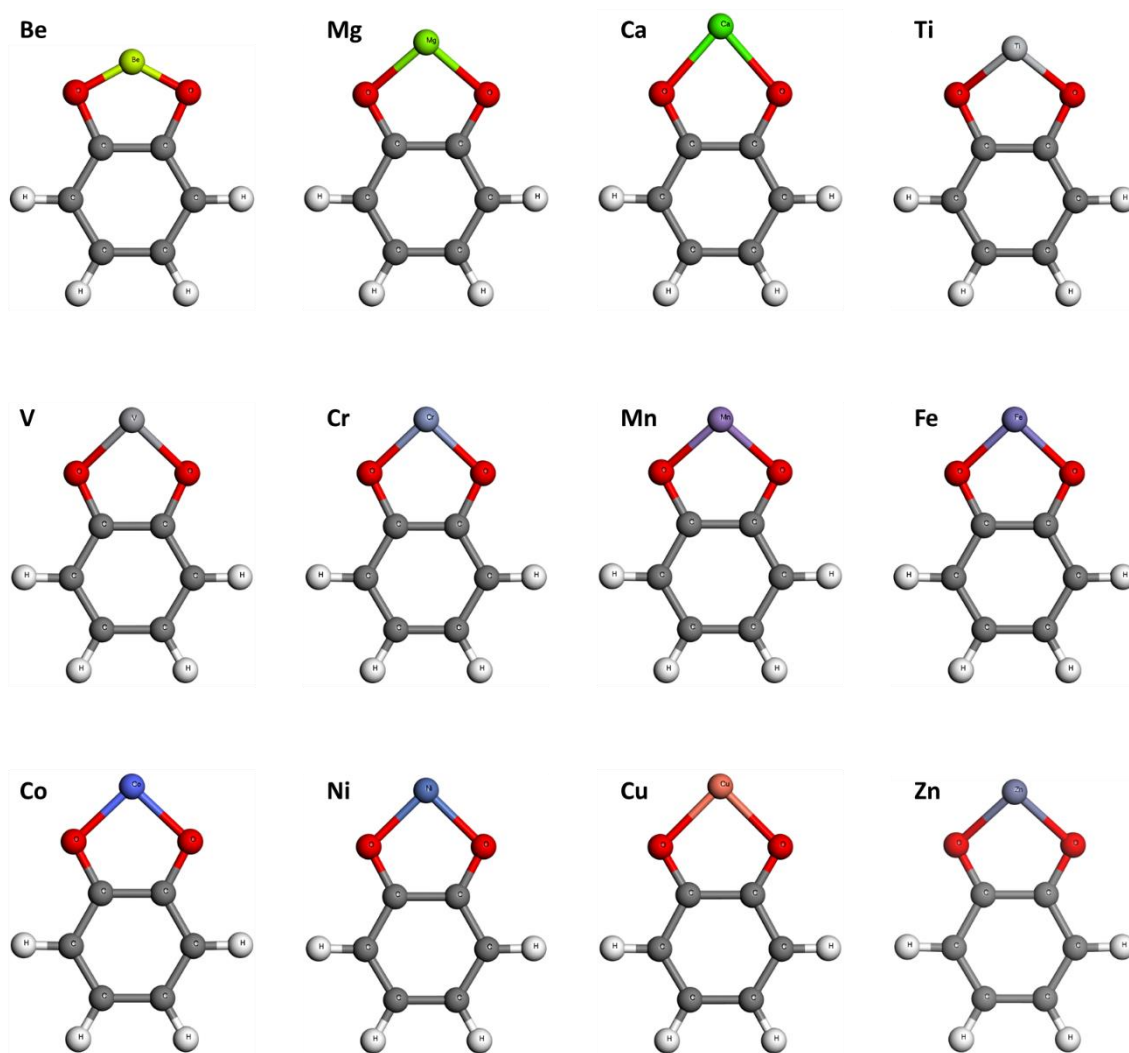
Εικόνα 3.6 Βελτιστοποιημένες δομές τροποποιημένων διφαινυλίων με δυσθενή μέταλλα.

Από τις παραπάνω γεωμετρίες προκύπτουν κάποιες παρατηρήσεις, η διεδρη γωνία του μη τροποποιημένου δικαρβοξυλικού διφαινυλίου είναι κοντά στις 35° [Εικόνα 3.7 (Α)] ενώ μετά την τροποποίηση με τις αλκόξυ μέταλλο ομάδες παρατηρήθηκε παραμόρφωση στην διεδρη γωνία αυξάνοντας σε τιμές που κυμαίνονται από 48° μέχρι και 61° . Ένα ακόμα γεωμετρικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται να αλλάζει στις τροποποιημένες δομές είναι η γωνία κάμψης μεταξύ των δύο φαίνυλο ομάδων φτάνοντας σε γωνίες μέχρι και 170° [Εικόνα 3.7 (Β)] από απόλυτα συνευθειακά (180°) που βρίσκονται στην μη τροποποιημένη περίπτωση. Από υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν σε δι – υποκατεστημένο διφαινύλιο με δύο αλκοξείδια μαγνησίου βρέθηκε απουσία της παραμόρφωσης αυτής έχοντας και αυτό τις δύο φαίνυλο ομάδες συνευθειακές [Εικόνα 3.7 (Γ)].



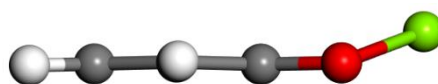
Εικόνα 3.7 Α) διεδρη γωνία των φαινολικών δακτυλίων, Β) γωνία κάμψης στις τροποποιημένες διφαινύλες και Γ) δι – υποκατεστημένου διφαινυλίου με δύο αλκόξυ ομάδες μαγνησίου

Αντίστοιχα στην Εικόνα 3.8 βρίσκονται οι βελτιστοποιημένες δομές των τροποποιημένων κατεχολών με αλκόξυ ομάδα μετάλλου.



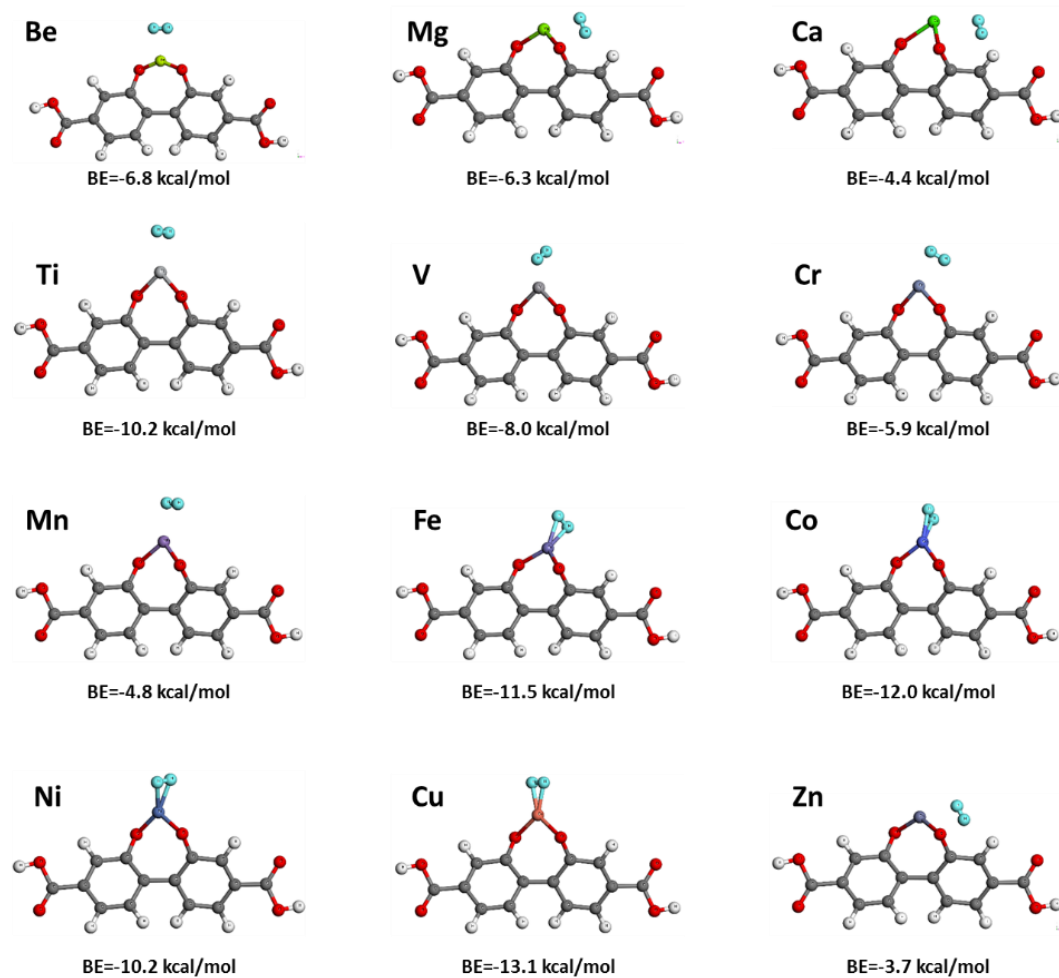
Εικόνα 3.8 Βελτιστοποιημένες δομές τροποποιημένων κατεχολών με δισθενή μέταλλα.

Οι δομές των τροποποιημένων κατεχολών στην πλειοψηφία τους έχουν γεωμετρία επίπεδη αλλά σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρήθηκε πως το άτομο του μετάλλου είναι ελαφρώς εκτός επιπέδου (Εικόνα 3.9), η περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε στα μέταλλα (Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe και Zn)

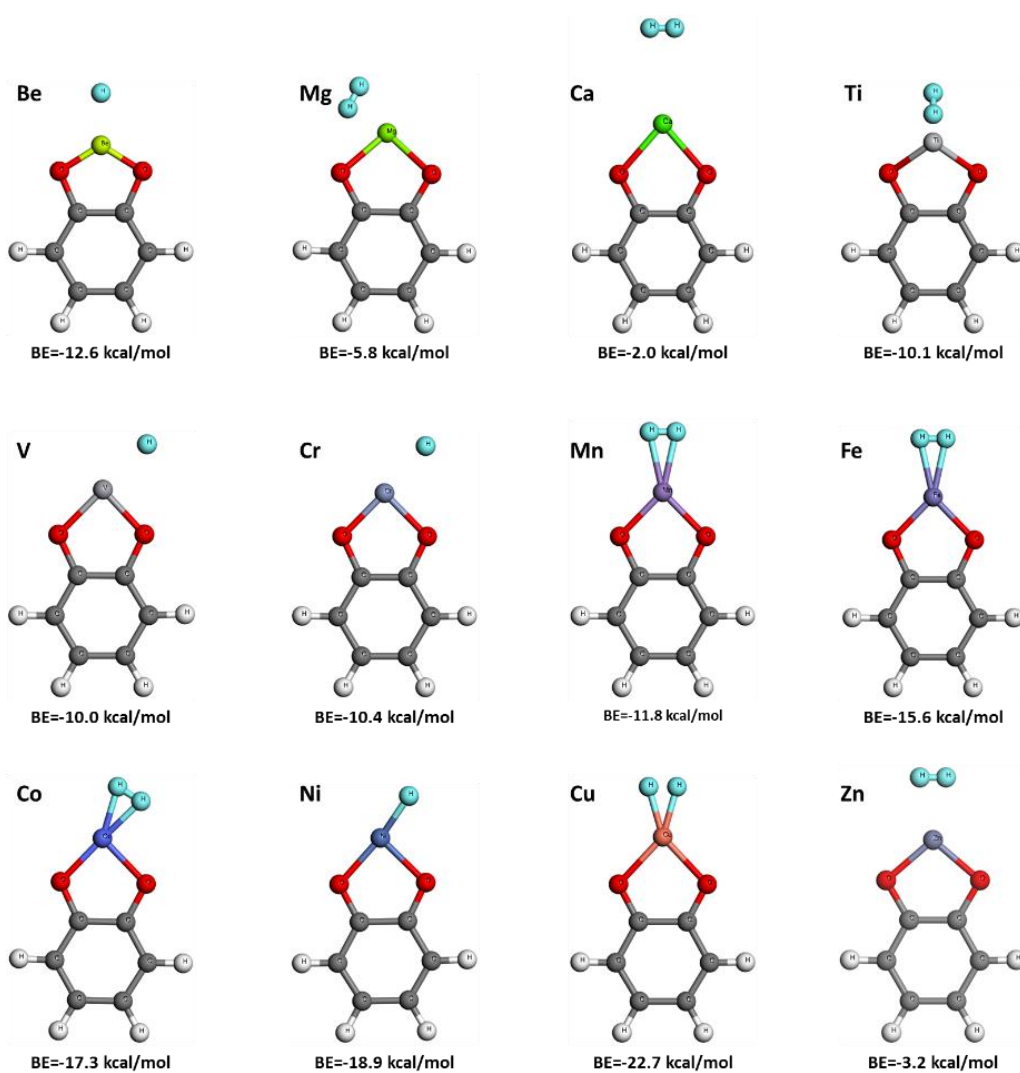


Εικόνα 3.9 Γωνία εκτός επιπέδου του μετάλλου στις τροποποιημένες κατεχόλες

Το επόμενο βήμα στη παρούσα μελέτη ήταν η πραγματοποίηση κβαντομηχανικών υπολογισμών για την εύρεση βέλτιστης γεωμετρίας για αλληλεπίδραση μοριακού υδρογόνου με τις παραπάνω τροποποιημένες δομές και ο υπολογισμός της ενέργειας των διμερών. Στις Εικόνα 3.10 και Εικόνα 3.11 βρίσκονται οι βελτιστοποιημένες δομές και η ενέργεια αλληλεπίδρασης με υδρογόνο διορθωμένη από το BSSE σφάλμα.



Εικόνα 3.10 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένα διφαινύλια με αλκοξείδια μετάλλων



Εικόνα 3.11 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόλες με αλκοξείδια μετάλλων

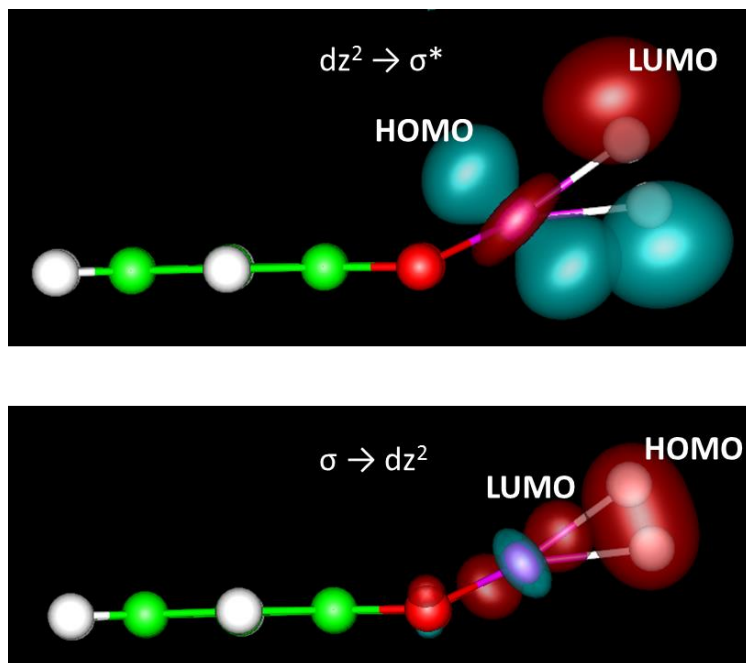
Παρακάτω βρίσκεται ένας συνοπτικός πίνακας με τα αποτελέσματα από την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τα τροποποιημένα διφαινύλια και κατεχόλες.

Πίνακας 3.1 Ενέργειες αλληλεπίδρασης BE_{CP} υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόλες και με τροποποιημένα διφαινύλια, d_{H-H} μήκος δεσμού H_2 , d_{H_2-M} απόσταση του κέντρου μάζας υδρογόνου με το μέταλλο, Q_m μερικό φορτίο μετάλλου πριν την αλληλεπίδραση και S η πολλαπλότητα του διμερούς.

Μέταλλο	Κατεχόλες					Διφαινύλια				
	BE_{CP} (kcal/mol)	d_{H-H}	d_{H_2-M}	Q_m	S	BE_{CP} (kcal/mol)	d_{H-H}	d_{H_2-M}	Q_m	S
Be	12.61	0.782	1.59	1.67	1	6.84	0.768	1.74	1.69	1
Mg	5.81	0.772	2.13	1.48	1	6.29	0.768	2.18	1.75	1
Ca	2.02	0.755	2.94	1.67	1	4.41	0.762	2.61	1.73	1
Ti	10.07	0.828	1.93	1.03	3	10.22	0.826	1.93	1.10	3
V	10.03	0.802	1.90	0.95	4	8.00	0.797	1.92	1.02	4
Cr	10.39	0.791	1.90	1.10	5	5.86	0.780	1.95	1.10	5
Mn	11.75	0.863	1.63	1.21	6	4.78	0.794	1.91	1.27	6
Fe	15.60	0.797	1.81	1.05	5	11.54	0.846	1.66	1.15	5
Co	17.34	0.849	1.59	0.98	4	12.02	0.830	1.65	1.07	4
Ni	18.91	0.845	1.55	0.83	3	10.50	0.817	1.64	0.96	3
Cu	22.66	0.864	1.52	0.82	2	13.05	0.838	1.58	1.04	2
Zn	3.20	0.781	1.87	1.05	1	3.70	0.763	2.39	1.45	1

Από τις αλληλεπιδράσεις του υδρογόνου με τα τροποποιημένα παραπάνω συστήματα παρατηρείται πως και στις περιπτώσεις με τις αλκαλικές γαίες και με τα μέταλλα μετάπτωσης το υδρογόνο αλληλεπιδρά με διαμόρφωση 'T', δηλαδή ο άξονας του δεσμού H-H είναι κάθετος ως προς τον άξονα μέταλλο- H_2 . Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά με διαφορετικό τρόπο στις αλκαλικές γαίες απ' ότι στα μέταλλα μετάπτωσης. Στην πρώτη περίπτωση η αλληλεπίδραση με τις αλκαλικές γαίες είναι τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου, με ενέργειες δέσμευσης για Be, Mg και Ca στα 12.6 kcal/mol, 5.8 kcal και 2.0 kcal/mol αντίστοιχα, η συμπεριφορά αυτή, ήταν άκρως αναμενόμενη αφού η σειρά η σειρά σκληρότητας μεταξύ τους έχει ως εξής $Be > Mg > Ca$, όσο πιο σκληρό είναι το κατιόν τόσο ευκολότερα πολώνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του υδρογόνου με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αλληλεπίδραση, αυτό μπορεί να φανεί και από την απεικόνιση της ανακατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ των διμερών και των μονομερών (Εικόνα 3.13 και Εικόνα 3.14). Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών δεν έχουν κατάλληλα κατειλημμένα τροχιακά ώστε να κάνουν χημικό δεσμό με το μόριο του υδρογόνου σε αντίθεση με τα μέταλλα μετάπτωσης τα οποία διαθέτουν χαμηλής

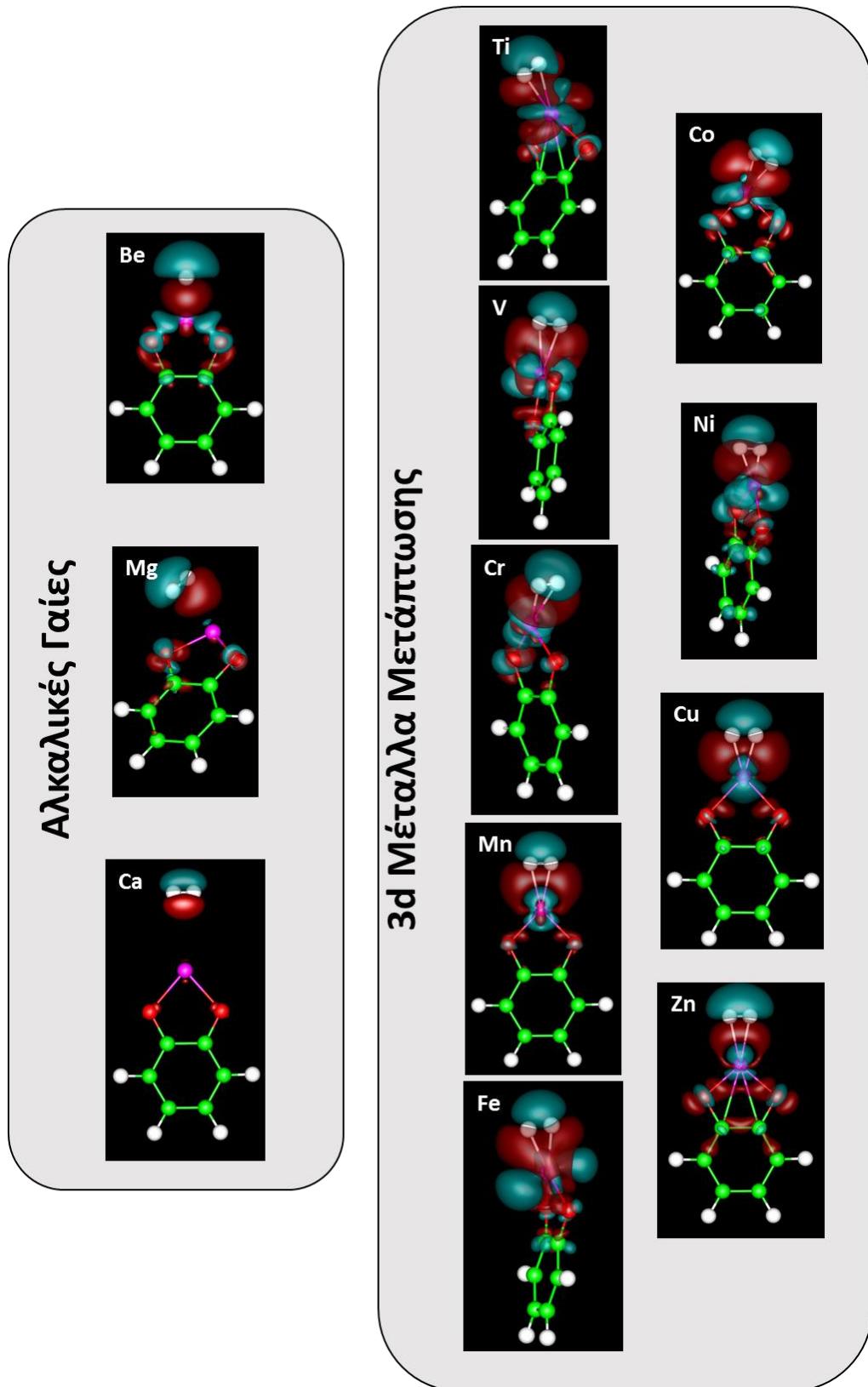
ενέργειας d τροχιακά ικανά να φτιάξουν χημικό δεσμό (kubas αλληλεπιδράσεις) , στην Εικόνα 3.12 φαίνονται πως συνδυάζονται τα μοριακά τροχιακά HOMO-LUMO της τροποποιημένης κατεχόλης-O₂Fe με τα HOMO-LUMO του H₂ τα οποία οδηγούν σε δεσμό τύπου Kubas.



Εικόνα 3.12 Κατεχόλη-O₂Fe με H₂, kubas αλληλεπίδραση.

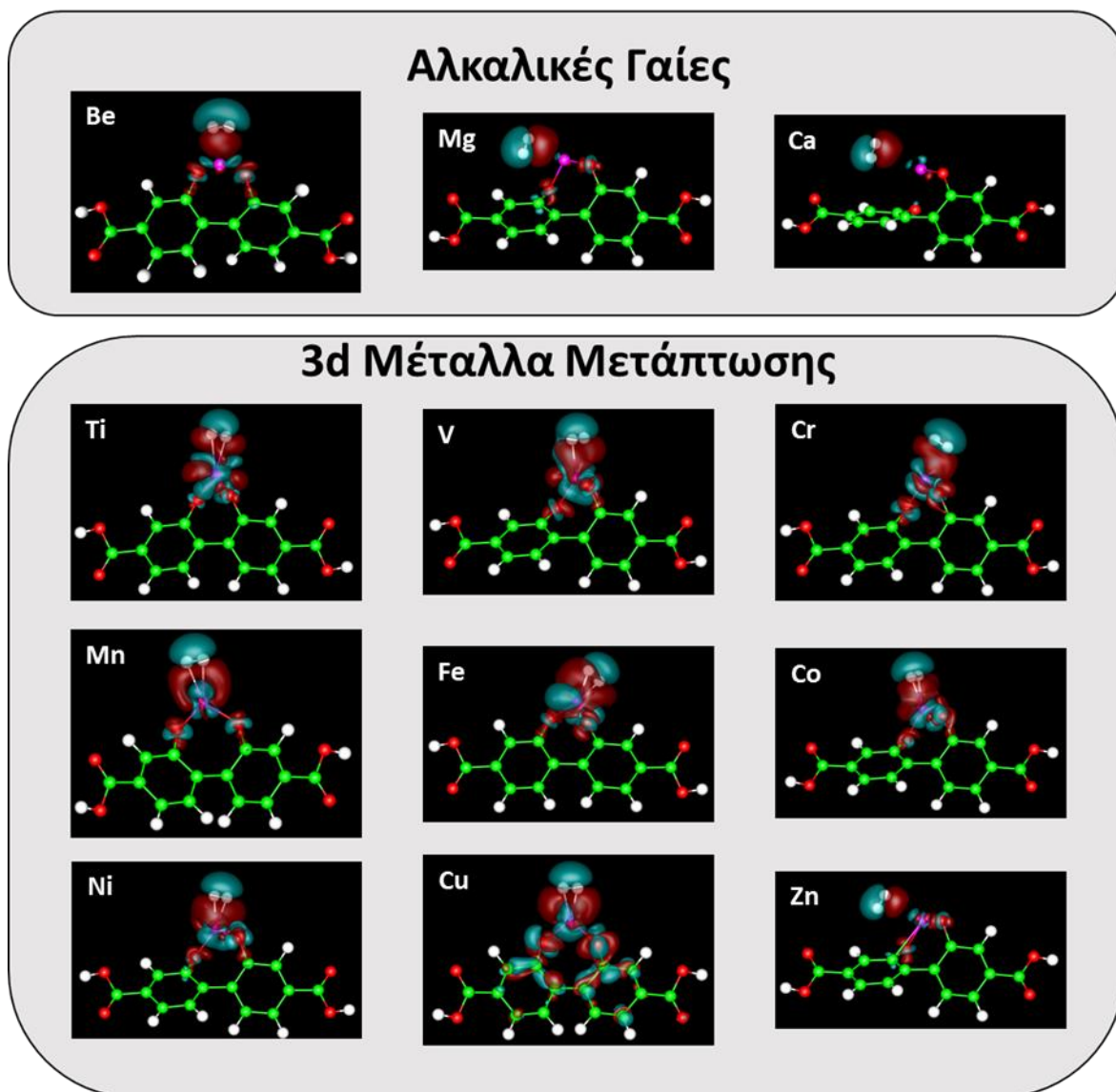
Από τις απεικονίσεις της ανακατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση μοριακού υδρογόνου με τα τροποποιημένα μοντέλα (4,4'-δικαρβοξυδιφαινύλιο και κατεχόλες) φαίνονται ευδιάκριτα οι περιοχές που μειώνεται (μπλε) η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και οι περιοχές που αυξάνεται (κόκκινο) κατά την αλληλεπίδραση. Στην περίπτωση των αλκαλικών γαιών η αλλαγή στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα παρατηρείται κοντά στην περιοχή του μοριακού υδρογόνου με την κερδισμένη περιοχή να βρίσκεται κατά μήκος του δεσμού με κατεύθυνση προς το μέταλλο ενώ στην απέναντι περιοχή να έχει χάσει ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αυτό δείχνει την έντονη πόλωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μοριακού υδρογόνου ενώ του μετάλλου φαίνεται να μην επηρεάζεται, επιπλέον οι χαρτογραφήσεις έχουν πραγματοποιηθεί με την ίδια τιμή ισοϋψής και μπορεί να φανεί και οπτικά η άμεση σχέση που έχει η ένταση της πόλωσης με την ενέργεια αλληλεπίδρασης.

Τροποποιημένες κατεχόλες με μέταλλα



Εικόνα 3.13 Ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένες κατεχόλες με (αριστερά) αλκαλικές γαίες και με (δεξιά) μέταλλα μετάπτωσης.

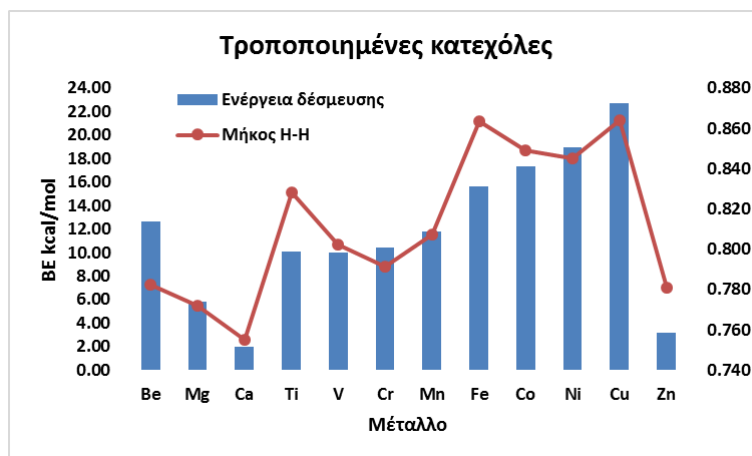
Τροποποιημένα διφαινύλια με μέταλλα



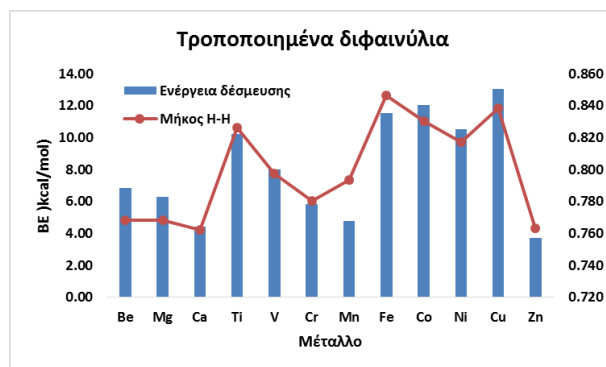
Εικόνα 3.14 Ανακατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένα διφαινύλια με (πάνω) αλκαλικές γαίες και με (κάτω) μέταλλα μετάπτωσης.

Οι απεικονίσεις της ανακατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας στις αλληλεπιδράσεις μοριακού υδρογόνου με τα μέταλλα μετάπτωσης δείχνουν μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα τροχιακά του μετάλλου προς τα τροχιακά του υδρογόνου ενώ ταυτόχρονα συμβαίνει πόλωση στο ηλεκτρονιακό νέφος του υδρογόνου λόγω φορτίου όπως και στην περίπτωση με τις αλκαλικές γαίες.

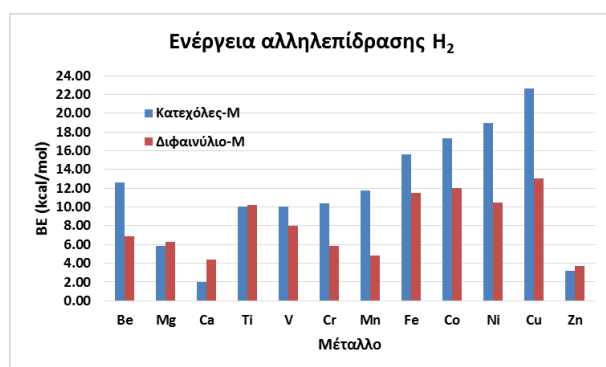
Παρακάτω είναι δύο σχεδιαγράμματα (Εικόνα 3.15 και Εικόνα 3.16) όπου απεικονίζονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μοριακού υδρογόνου με τα τροποποιημένα μοντέλα (μπλέ μπάρες) και η απόσταση δεσμού H-H (κόκκινη γραμμή). Παρατηρείται ότι το μήκος δεσμού στις αλκαλικές γαίες ακολουθεί την ενέργεια αλληλεπίδρασης τους με σειρά $Be > Mg > Ca$, αντίστοιχα στα μέταλλα μετάπτωσης το μήκος δεσμού κυμαίνεται σε τιμές από 0.80 Å με 0.86 Å (εκτός Zn 0.78 Å), το οποίο είναι μια επιπλέον ένδειξη για αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas. Στην περίπτωση των διαφαινυλίων οι ενέργειες δέσμευσης υδρογόνου στα μέταλλα Mn και Zn δείχνουν να μην είναι τόσο ισχυρές (4.8 και 3.5 kcal/mol) όσο στα υπόλοιπα μέταλλα μετάπτωσης όπου είναι κοντά στα 10 kcal/mol, αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως το Mn έχει ημι-συμπληρωμένη d στιβάδα και ο Zn συμπληρωμένη που τα καθιστά σταθερότερα και πιο αδρανή από τα υπόλοιπα, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στις αντίστοιχες περιπτώσεις των κατεχολών. Αυτή η διαφορά (Εικόνα 3.17) είναι πιθανό να οφείλεται στις στερεοχημικές διαφορές που εμφανίζουν οι αλκόξυ μεταλλικές ομάδες στην κατεχόλη και στο δικαρβοξυλικό διαφαινύλιο αλλάζοντας πιθανόν την χημική τους δραστηριότητα και συμπεριφορά. Μια ακόμη έντονη διαφορά μεταξύ των δύο τροποποιημένων μοντέλων παρατηρείται και στην περίπτωση με το Be όπου στην περίπτωση με την κατεχόλη εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένη αλληλεπίδραση με το υδρογόνο στα 12.6 kcal/mol ενώ στη δικαρβοξυλική διαφαινόλη μόλις 6.8 kcal/mol.



Εικόνα 3.15 Σχεδιάγραμμα με ενέργειες δέσμευσης και μήκος δεσμού H₂ για τροποποιημένες κατεχόλες με μέταλλα



Εικόνα 3.16 Σχεδιάγραμμα με ενέργειες δέσμευσης και μήκος δεσμού H₂ για τροποποιημένα 4,4' διακρβοξυδιφαινύλια με μέταλλα



Εικόνα 3.17 Σχεδιάγραμμα όπου συγκρίνονται οι ενέργειες δέσμευσης H₂ με) τροποποιημένες κατεχόλες (μπλε μπάρες και με τροποποιημένα δικαρβοξυλικά διφαινύλια (κόκκινες μπάρες).

Από το παραπάνω σχεδιάγραμμα όπου συγκρίνονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης παρατηρείται πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά με τις τροποποιημένες κατεχόλες-O₂M ισχυρότερα απ' ό,τι στην περίπτωση με τα δικαρβοξυ-διφαινύλια-O₂M, επιπλέον η τάση στις ενέργειες αλληλεπίδρασης στα μέταλλα μετάπτωσης διαφέρει μεταξύ κατεχολών και δικαρβοξυ-διφαινυλίων. Στα πρώτα εμφανίζει μια ανοδική τάση από το μέταλλο του Ti μέχρι τον Cu και στην συνέχεια μια έντονη πτώση στον Zn ενώ στα δεύτερα υπάρχει μια τάση μείωσης στην ενέργεια από το Ti προς το Mn και στην συνέχεια να αυξάνεται στα επόμενα τέσσερα μέταλλα Fe έως Cu και τέλος και εδώ στην περίπτωση του Zn εμφανίζεται αρκετά χαμηλή αλληλεπίδραση.

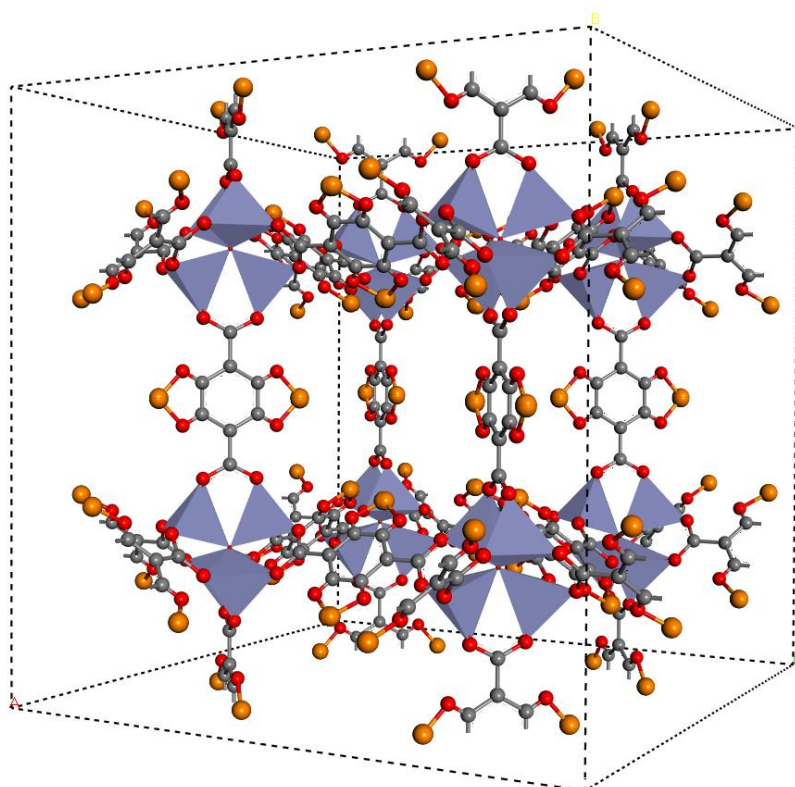
Από τις ενέργειες των τροποποιημένων συστημάτων, αυτές που βρίσκονται στην επιθυμητή περιοχή αλληλεπίδρασης των 5-10 kcal/mol για τους λόγους που εξηγήθηκαν στο κεφάλαιο 1.4.3 είναι για την περίπτωση της τροποποιημένης κατεχόλης με τα μέταλλα Be (12.6 kcal/mol), Mg (5.81 kcal/mol), Ti (10.1 kcal/mol), V (10.0 kcal/mol), Cr (10.4 kcal/mol) και Mn (11.7 kcal/mol) ενώ για την περίπτωση του τροποποιημένου διφαινυλίου με τα μέταλλα Be (6.8 kcal/mol), Mg (6.3 kcal/mol), Ca (4.4 kcal/mol), Ti (10.2 kcal/mol), V (kcal/mol), Cr (5.9 kcal/mol), Mn (4.8 kcal/mol), Fe (11.5 kcal/mol) και Ni (10.5 kcal/mol)

3.1.4 Σχεδιασμός Νέων Δομών Τύπου MOF, COF και ZIF με Βελτιωμένη Αποθηκευτική Ικανότητα σε Υδρογόνου

Έχοντας εξετάσει στο προηγούμενο κεφάλαιο την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τις αλκόξυ ομάδες δισθενών μετάλλων και έχοντας δείξει πως αυξάνουν αισθητά την ενέργεια αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο σχεδιάστηκαν νέες δομές MOF, COF και ZIF που έχουν τροποποιηθεί με αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου που θα φέρουν βελτιωμένη προσρόφηση σε υδρογόνο. Στην συνέχεια, εξετάστηκε με προσομοιώσεις GCMG η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο του υλικού IRMOF-10 τροποποιημένο με μία και δύο ομάδες αλκοξειδίου του μαγνησίου αντίστοιχα. Η επιλογή του αλκοξειδίου του μαγνησίου έγινε με την λογική πως από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς βρέθηκε πως αλληλεπιδρά με ενέργεια (5.8 και 6.29 kcal/mol σε κατεχόλη-Mg και διφαινύλιο-Mg αντίστοιχα) που βρίσκεται μέσα στο επιθυμητό εύρος των 5-10 kcal/mol όπου θεωρείται η ιδανική αλληλεπίδραση για αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση για τους λόγους που έχουν εξηγηθεί στο Κεφ. 1.4.3. Επιπλέον το μαγνήσιο είναι από τα πιο ελαφριά μέταλλα που μελετήθηκαν με ελαφρύτερο το βηρύλλιο, το οποίο παρόλα την εξαιρετική αλληλεπίδραση (12.6 και 6.8 kcal/mol σε κατεχόλη-Be και διφαινύλιο-Be αντίστοιχα) δεν επιλέχθηκε λόγω το ότι είναι ένα μέταλλο σχετικά σπάνιο και αρκετά τοξικό έτσι καθίστατε ανεπιθύμητο για χρήση στην σύνθεση υλικών μαζικής κλίμακας. Επιπλέον, η τροποποίηση MOF με αλκοξείδια μαγνησίου είναι μια μέθοδος που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί πειραματικά [179], στη μέθοδο αυτή η οργανική γέφυρα γλυκόλη του DO-MOF τροποποιήθηκε με κατιόντα μαγνησίου μετά την σύνθεση του MOF μέσω αντίδραση ανταλλαγής των αλκοολικών υδρογόνων με κατιόντα μαγνησίου. Με βάση τα παραπάνω σχεδιάστηκαν και προτάθηκαν νέες δομές MOF, COF και ZIF που θα φέρουν στην δομή τους οργανικές γέφυρες τροποποιημένες με δισθενές κατιόν μαγνησίου και λόγω της ενισχυμένης αλληλεπίδρασης θα εμφανίζουν και βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες.

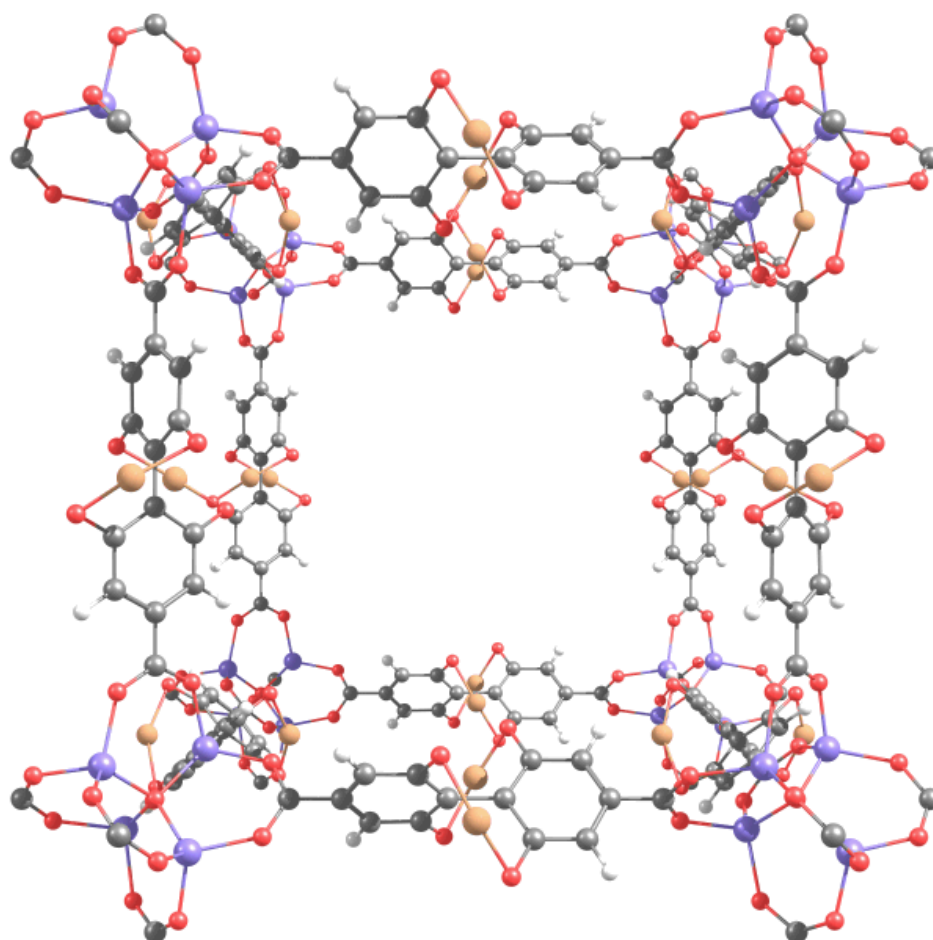
Τροποποιημένα μέταλλο-οργανικά πλέγματα με αλκοξείδια του μαγνησίου για αποθήκευση υδρογόνου

Από την οικογένεια των μέταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) επιλέχθηκε να τροποποιηθεί το IRMOF-1 και το IRMOF-10. Το IRMOF-1 ή αλλιώς MOF-5 είναι το πρώτο υλικό της σειράς IRMOF που συντέθηκαν από την ομάδα του Yaghi το 1999 και είναι ίσως από τα MOF που έχουν μελετηθεί περισσότερο και διεξοδικότερα για αποθήκευση αερίων. Οι πρώτες μελέτες για αποθήκευση υδρογόνου εμφανίστηκαν το 2003 και έδειχναν πολύ ελπιδοφόρα αποτελέσματα για αποθήκευση υδρογόνου (4.5 wt% σε 77K και 1 atm), όπως αποδείχτηκε αργότερα οι μετρήσεις προσρόφησης κυμαίνονταν μεταξύ 1.3 με 5.2 wt% σε 77K και 1 atm αναλόγως την πειραματική πορεία και συνθήκες που είχαν επιλεχθεί για την σύνθεση του MOF. Το MOF-5 αποτελείται όπως όλα τα IRMOF από μεταλλικές πλειάδες ZnO_4 γεφυρωμένες με δικαρβοξυλικά βενζόλια (BDC) φτιάχνοντας δομή τετραγωνικής συμμετρίας. Η οργανική γέφυρα BDC είναι κατάλληλη για να τροποποιηθεί μέχρι και δύο ομάδες αλκοξειδίου του μαγνησίου και να σχηματιστεί η ανάλογη κατεχόλη, η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του MOF-5-2Mg φαίνεται παρακάτω



Εικόνα 3.18 Η δομή της κυψελίδας του MOF-5-2Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου.

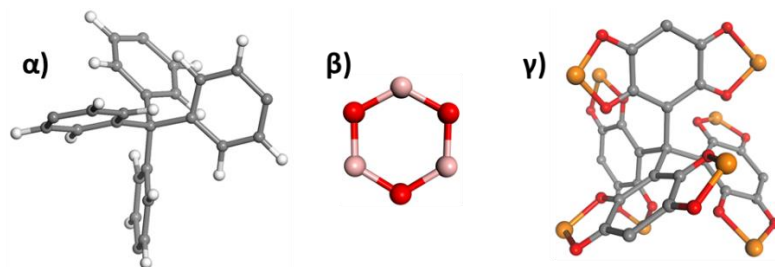
Ένα ακόμα MOF που επιλέχθηκε για τροποποίηση με αλκοξείδιο του μαγνησίου είναι το IRMOF-10. Η οργανική του γέφυρα είναι δικαρβοξυλικό διφαινύλιο (BPDC) το οποίο μπορεί να τροποποιηθεί μέχρι και με δύο αλκόξυ ομάδες. Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί πειραματική σύνθεση στην οποία τα δικαρβοξυλικά διφαινύλια μπορούν να τροποποιηθούν επιτυχώς με αλκοολικές ομάδες [180], [181], οπότε θα μπορούσε να ακολουθηθεί μια παρόμοια πειραματική σύνθεση με αυτή του τροποποιημένου DO-MOF [179] και με ανταλλαγή των αλκοολικών πρωτονίων να εισαχθεί το δισθενές κατιόν του μαγνησίου και να φτιαχτεί το τροποποιημένο IRMOF-10-Mg και IRMOF-10-2Mg με ένα ή δύο αλκοξείδια μαγνησίου αντίστοιχα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η δομή του IRMOF-10-2Mg



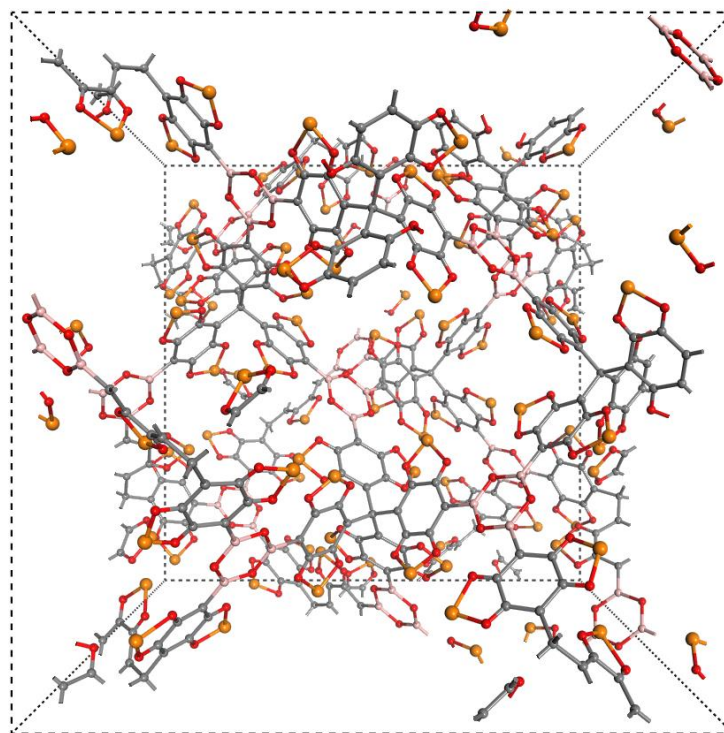
Εικόνα 3.19 Η δομή της κυψελίδας του IRMOF-10-2Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου.

Τροποποιημένα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα με αλκοξείδια του μαγνησίου για αποθήκευση υδρογόνου

Όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 1.5.4 τα υλικά COF έχουν δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά κατάλληλα για αποθήκευση αερίων. Από την οικογένεια των υλικών 3D-COF επιλέχθηκε και τροποποιήθηκε το COF-102. Οι βασικές δομικές μονάδες που συνθέτουν την δομή του COF-102 είναι μια τετραεδρική μονάδα, το τετραφαίνυλομεθάνιο (TPB) και ένας τριγωνικής συμμετρίας βορονικός δακτύλιος B_3O_3 (Εικόνα 3.20). Η τετραεδρική μονάδα διαθέτει τέσσερις βενζολικούς δακτυλίους που είναι δυνατόν να τροποποιηθούν μέχρι και με οχτώ αλκοξείδια μαγνησίου ανά μονάδα. Η δομή του τροποποιημένου COF-102 με τις οχτώ αλκόξυ ομάδες μαγνησίου φαίνεται στην Εικόνα 3.21



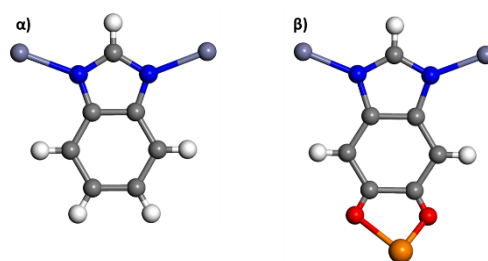
Εικόνα 3.20 Οι δομικές μονάδες του COF-102 και COF-102-4Mg α) η τετραεδρική μονάδα τετραφαίνυλομεθάνιο, β) βορονικός δακτύλιος B_3O_3 και γ) τροποποιημένη μονάδα TPB με αλκόξυ ομάδες μαγνησίου



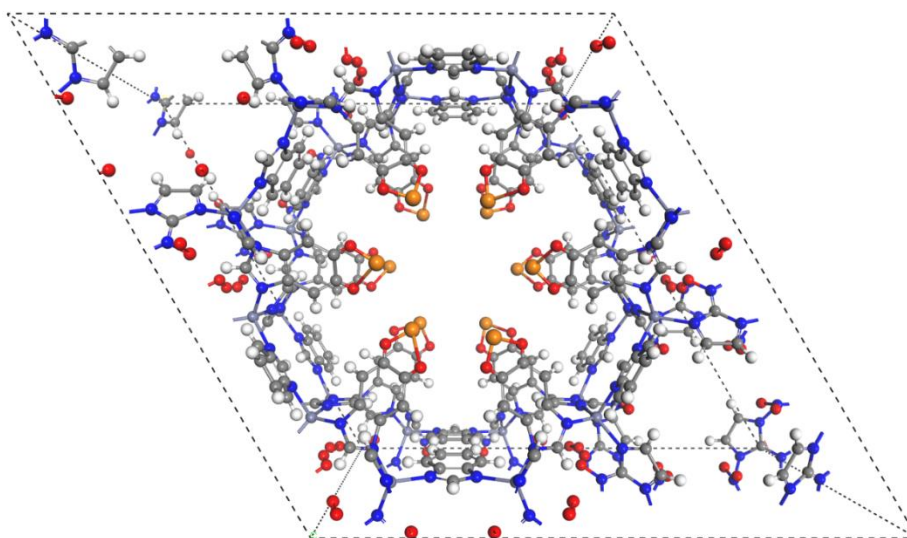
Εικόνα 3.21 Η δομή της κυψελίδας του COF-102-8Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου

Τροποποιημένα ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα με αλκοξείδια του μαγνησίου για αποθήκευση υδρογόνου

Τα υλικά ZIF είναι μια ειδική κατηγορία των υλικών MOF με δομή παρόμοια με αυτή των ζεόλιθων όπως ήδη έχει συζητηθεί στο κεφάλαιο 1.5.3. Εμφανίζουν συνήθως καλή χημική και θερμική σταθερότητα και με πλούσια δομική ποικιλία. Είναι υλικά με αρκετά χαμηλή πυκνότητα, υψηλή ενεργή επιφάνεια και με αρκετές θέσεις για αλληλεπίδραση με υδρογόνο. Τα τελευταία χρόνια οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην προσρόφηση υδρογόνου κυρίως στο ZIF-8, με μέγιστη κατά βάρος αποθήκευση να αναφέρεται από θεωρητικές μελέτες στα 4.4 wt% σε 77K [182]. Ένα από τα ZIF που διαθέτει κατάλληλη δομική μονάδα για εφαρμογή της στρατηγική μας είναι το ZIF-68 Διαθέτει μια ιμιδαζολική ομάδα συμπυκνωμένη με βενζόλιο (bIm) (Εικόνα 3.22) η οποία μπορεί να τροποποιηθεί σε κατεχόλη και στην συνέχεια σε αλκοξείδιο του μαγνησίου. Στην Εικόνα 3.23 φαίνεται η δομή του τροποποιημένου ZIF-68-Mg.



Εικόνα 3.22 α) bIm μια από τις δομικές μονάδες του ZIF-68 και β) τροποποιημένο bIm με αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου



Εικόνα 3.23 Η δομή της κυψελίδας του ZIF-68-Mg, οι σφαίρες με πορτοκαλί χρώμα μαζί με τις δύο γειτονικές κόκκινες αναπαριστούν την αλκόξυ ομάδα του μαγνησίου

Προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo στο IRMOF-10 τροποποιημένο με αλκόξυ ομάδες του μαγνησίου

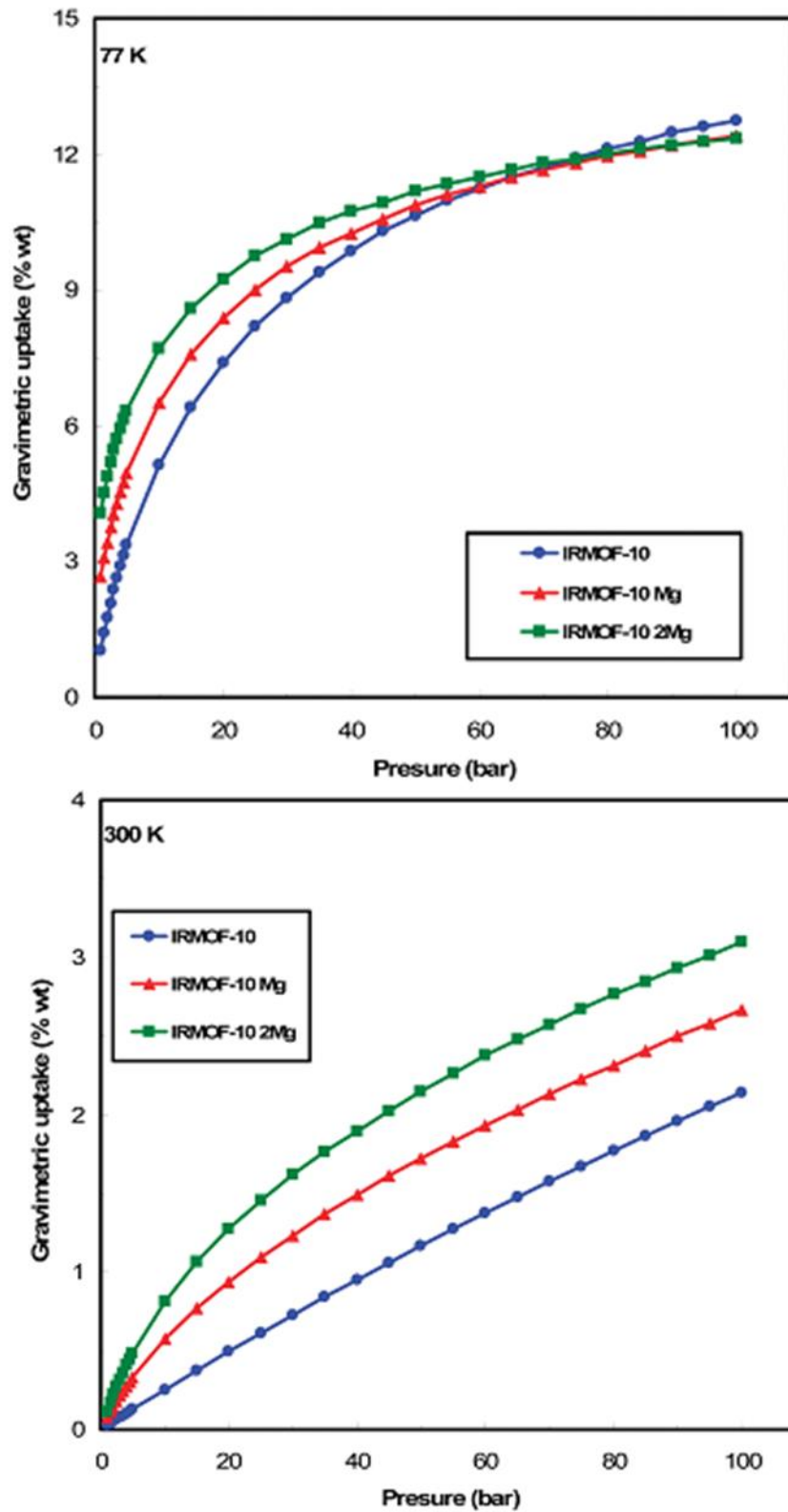
Ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την μελέτη προσρόφησης υδρογόνου είναι οι προσομοιώσεις GCMC. Με τις προσομοιώσεις αυτές είναι δυνατόν να προβλεφθούν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης (ογκομετρικές και βαρυμετρικές) για διάφορες θερμοδυναμικές συνθήκες σε πορώδη υλικά όπως MOF, COF και ZIF. Μπορεί έτσι να εκτιμηθεί το ποσοστό προσρόφησης υδρογόνου τόσο για υπάρχοντα υλικά όσο και για νέα προτεινόμενα. Οι προσομοιώσεις GCMC μπορούν λοιπόν να φανούν πολύ χρήσιμες για σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας σε υδρογόνο μεταξύ υλικών και να βοηθήσουν στην κατανόηση και στην βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων ώστε να συντεθούν κατάλληλα υλικά για προσρόφηση υδρογόνου.

Όπως ήδη αναφέρθηκε το IRMO-10 είναι από τα υλικά που μελετήθηκαν το μοναδικό που έχει τροποποιηθεί με επιτυχία πειραματικά με αλκοολικές ομάδες, το οποίο το καθιστά πολύ καλό υποψήφιο για επιτυχημένη εφαρμογή της στρατηγικής μας. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν GCMC υπολογισμούς προκειμένου να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα σε υδρογόνο του IROMO-10 καθώς και του τροποποιημένου υλικού με μία και δύο αλκόξυ ομάδες του μαγνησίου αντίστοιχα.

Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν για θερμοδυναμικές συνθήκες πίεσης μέχρι 100 bar και θερμοκρασίες 77 και 300 K. Οι υπολογισμοί των ισόθερων προσρόφησης (υπό σταθερό χημικό δυναμικό μ , όγκο κυψελίδας V , σταθερή θερμοκρασία) πραγματοποιήθηκαν σε περιοδικό κελί που περιλάμβανε 5696 άτομα και 64 μεταλλικές πλειάδες. Η δομή του κελιού IRMOF-10 λήφθηκε από κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ για τις τροποποιημένες δομές των IRMOF-10 με αλκόξυ ομάδες λήφθηκαν από υπολογισμούς γεωμετρικής βελτιστοποίησης με μέθοδο μοριακής μηχανικής. Στους υπολογισμούς με μοριακή μηχανική χρησιμοποιήθηκε παραμετροποιημένο force field MM3 για το MOF-5 [183] ενώ για την αλκόξυ ομάδα λήφθηκαν παράμετροι από δικούς μας *ab initio* υπολογισμούς. Οι δομές των υλικών κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων GCMC κρατήθηκαν παγωμένες ενώ το κάθε μόριο υδρογόνου αναπαρίσταται ως ένα απλά άτομο. Οι αλληλεπιδράσεις των μορίων υδρογόνου με την επιφάνεια του υλικού περιγράφονται από το δυναμικό Lennard – Jones. Επιπλέον, σε όλες τις προσομοιώσεις τα κβαντικά φαινόμενα λήφθηκαν υπόψη χρησιμοποιώντας τον φορμαλισμό Feynman-Hibbs. Για τις αλληλεπιδράσεις του υδρογόνου με την αλκόξυ ομάδα χρησιμοποιήθηκαν παράμετροι οι οποίοι προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς πρώτων αρχών και στην συνέχεια την δημιουργία αντίστοιχων καμπυλών σάρωσης της δυναμικής ενέργειας μεταξύ υδρογόνου

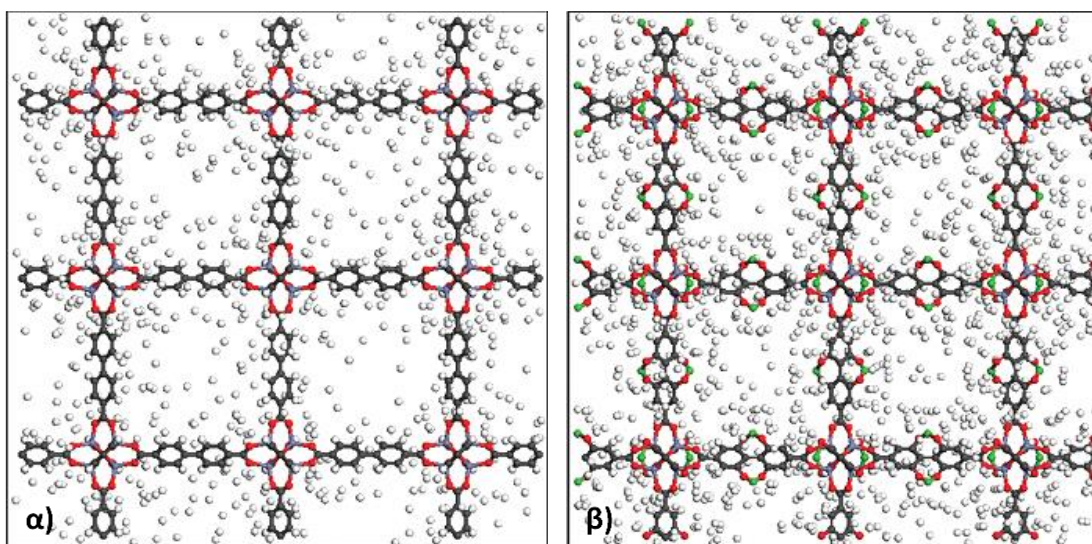
και αλκόξυ ομάδας. Προσαρμόζοντας την καμπύλη δυναμικού πάνω στις καμπύλες που προέκυψαν από τους *ab initio* υπολογισμούς φτιάχτηκε το δυναμικό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις GCMC προσομοιώσεις.

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για το τροποποιημένο υλικό IRMOF-10 με μία ή δύο αλκόξυ ομάδες του μαγνησίου (IRMOF-10-Mg και IRMOF-10-2Mg) προβλέπουν σημαντική βελτίωση αποθήκευσης υδρογόνου τόσο κατά βάρος όσο και κατά όγκο. Πιο συγκεκριμένα για την περίπτωση αποθήκευσης κατά βάρος σε θερμοκρασία 77K το ποσοστό παρουσιάζεται αυξημένο σε χαμηλές πιέσεις με καλύτερη βελτίωση του IRMOF-10-2Mg ενώ όσο αυξάνεται η πίεση η αύξηση αυτή μειώνεται και τέλος από τα 70 bar και πάνω η προσροφητική ικανότητα αντιστρέφεται έχοντας την καλύτερη προσρόφηση πλέον το IRMOF-10 και ακολουθεί το IRMOF-10-Mg και μετά το IRMOF-10-2Mg. Στις μικρές πιέσεις οι αλληλεπιδράσεις έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στην προσρόφηση μοριακού υδρογόνου και για το λόγο αυτό το IRMOF-10-2Mg με τις δύο ομάδες αλκοξειδίου του μαγνησίου εμφανίζει καλύτερη προσρόφηση. Σε μεγάλες πιέσεις όμως πιο σημαντικός παράγοντας είναι ο ελεύθερος όγκος των πόρων του υλικού. Η αύξηση λοιπόν του βάρους στο IRMOF-10-Mg και IRMOF-10-2Mg και ταυτόχρονα η μείωση του ελεύθερου όγκου σε σχέση με το IRMOF-10 λόγω αντικατάστασης τεσσάρων υδρογόνων (H) με δύο ομάδες αλκοξειδίου του μαγνησίου (O₂Mg) οδηγεί σε αντιστροφή της σειράς προσρόφησης έχοντας πλεονέκτημα το IRMOF-10 ως ελαφρύτερο και με μεγαλύτερο όγκο πόρου. Σε θερμοκρασία 300K η καμπύλη προσρόφησης για το IRMOF-10 είναι μια ευθεία γραμμή δηλαδή το ποσοστό προσρόφησης κατά βάρος έχει αναλογική εξάρτηση με την πίεση, όπου είναι ένδειξη των πολύ ασθενών αλληλεπιδράσεων υδρογόνου με το υλικό. Η αποθήκευση υδρογόνου στο υλικό αυτό εξαρτάται μόνο από τον διαθέσιμο όγκο και καθόλου από το ίδιο το υλικό. Για τα τροποποιημένα υλικά IRMOF-10-Mg με αλκόξυ ομάδες μαγνησίου εμφανίζονται να προσροφούν περισσότερο υδρογόνο λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων σύμφωνα με την καμπύλη προσρόφησης. Στην παρακάτω Εικόνα 3.24 εμφανίζονται οι καμπύλες προσρόφησης κατά βάρος για τις δύο θερμοκρασίες.

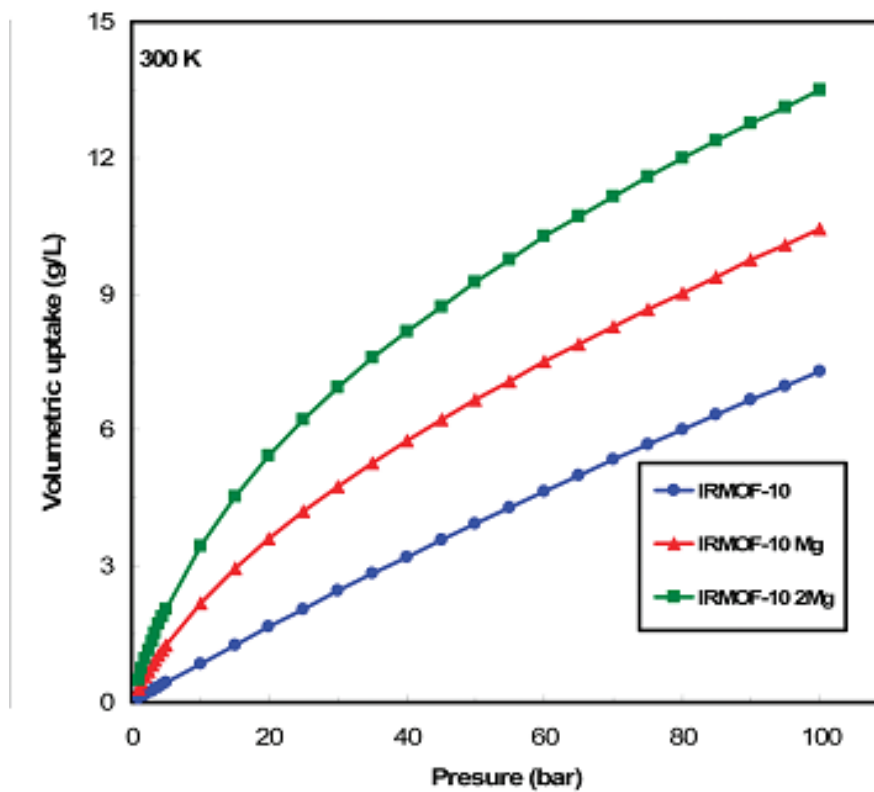
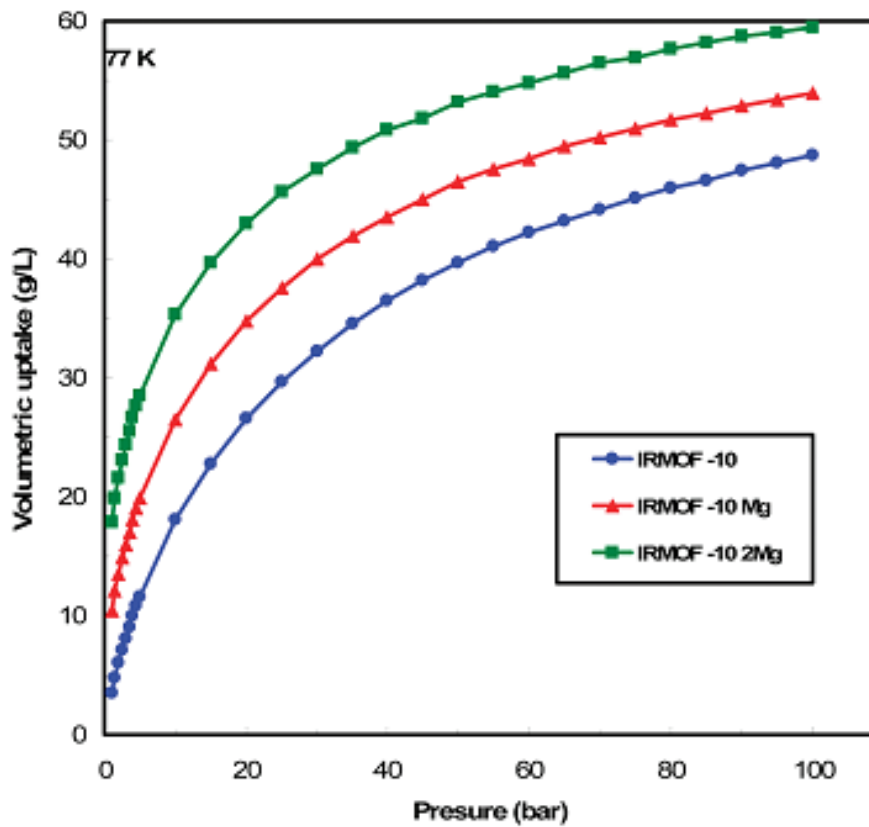


Εικόνα 3.24 Βαρυμετρικές ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για πιέσεις μέχρι 100 bar και για θερμοκρασία 77K (πάνω) και 300K (κάτω).

Οι ογκομετρικές ισόθερμες προσρόφησης εμφανίζουν ακόμα καλύτερη βελτίωση στη αποθήκευση υδρογόνου για τα τροποποιημένα IRMOF-10 λόγω της ενισχυμένης αλληλεπίδρασης ενώ ταυτόχρονα το πρόσθετο βάρος λόγω τροποποίησης δεν συμβάλει με κανένα τρόπο στην ολική προσρόφηση σε αντίθεση με την κατά βάρος προσρόφηση. Σε θερμοκρασία 77K το IRMOF-10-2Mg παρατηρείται να έχει το προβάδισμα με αισθητά βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα τόσο για μικρές πιέσεις όσο και στα 100 bar. Στους 300K ισχύσει ότι και στην προσρόφηση κατά βάρος, το IRMOF-10 εμφανίζει ευθεία καμπύλη λόγω ασθενών αλληλεπιδράσεων ενώ τα τροποποιημένα IRMOF-10-2Mg και IRMOF-10-Mg λόγω αυξημένων αλληλεπιδράσεων εμφανίζουν καλύτερη προσροφητική ικανότητα με καλύτερη το τροποποιημένο υλικό με δύο αλκοξείδια του μαγνησίου. Στην παρακάτω Εικόνα 3.26 εμφανίζονται οι καμπύλες προσρόφησης κατά όγκο για τις δύο θερμοκρασίες. Επιπλέον στην Εικόνα 3.25 παρουσιάζονται δύο στιγμιότυπα από τις προσομοιώσεις GCMC για το μη τροποποιημένο IRMOF-10 και για το τροποποιημένο με δύο αλκόξυ ομάδες μαγνησίου (IRMOF-10-2Mg). Τα στιγμιότυπα είναι από υπολογισμούς σε θερμοδυναμικές συνθήκες πίεσης 10bar και θερμοκρασία 77K. Στην περίπτωση του IRMOF-10-2Mg παρατηρείται μια ξεκάθαρη αύξηση στην συγκέντρωση των μορίων του υδρογόνου που εντοπίζεται κοντά στην περιοχή των μαγνησίου τονίζοντας με αυτόν τον τρόπο την καλή συμφωνία των κβαντικών προσομοιώσεων με των κλασικών.



Εικόνα 3.25 Στιγμιότυπα από τους υπολογισμούς GCMC για την προσρόφηση υδρογόνου στους 77K και 10 bar για α) το IRMOF-10 και β) για το IRMOF-10 τροποποιημένο με ένα μαγνήσιο. Με πράσινο, κόκκινο, άσπρο και γκρι τα άτομα Mg, O, H και C αντίστοιχα.



Εικόνα 3.26 Ογκομετρικές ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για πιέσεις μέχρι 100 bar και για θερμοκρασία 77K (πάνω) και 300K (κάτω).

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συμπεραίνεται πως τροποποιώντας το διφαινύλιο, τον οργανικό υποκαταστάτη του IRMOF-10 με κατιόντα μαγνησίου αυξάνεται σημαντικά η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με ενέργεια 6.3 kcal/mol όπου είναι έξι φορές περισσότερη από την αλληλεπίδραση υδρογόνου πάνω σε αρωματικό σύστημα όπως σε έναν διφαινυλικό δακτύλιο. Η αύξηση στην αλληλεπίδραση οδηγεί σε σημαντική βελτίωση στα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου για το υλικό σε όλες τις θερμοδυναμικές συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις. Την ίδια στρατηγική μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για τα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν όσο και για διαφορετικά υλικά, με οργανικούς υποκαταστάτες κατάλληλους για τροποποίηση με αλκόξυ ομάδες δισθενών μετάλλων όπως η κατεχόλη και το διφαινύλιο.


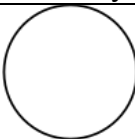
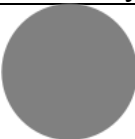
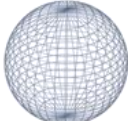

3.2 Υποστυλωμένες Δομές Πυριτίου-Άνθρακα (SiC) και Βορίου-Αζώτου (BN)

3.2.1 Σχεδιασμός των Συνδέσμων

Προκειμένου να συνδεθεί ένας νανοσωλήνας με ένα επίπεδο είτε για SiC, είτε για BN δομές πρέπει να εισαχθεί στο σημείο της σύνδεσης ο σωστός συνδυασμός πολυγώνων (πεντάγωνα, εξάγωνα, επτάγωνα οκτάγωνα κ.λπ.). Οι συνδυασμοί από πολύγωνα που θα οδηγήσουν στην μετάβαση από σωλήνα σε επίπεδο δεν είναι τυχαίοι αλλά πρέπει να ικανοποιούν τον γενικευμένο κανόνα του Euler για πολύεδρα ή αλλιώς το θεώρημα Descartes-Euler. Αυτός ο κανόνας εκφράζεται από την παρακάτω μαθηματική φόρμουλα για πολύεδρα:

$$\chi = V + F - E \quad (103)$$

Το ελληνικό γράμμα 'χ' ονομάζεται Euler χαρακτηριστικό (Euler characteristic ή Euler–Poincaré characteristic), είναι μια τοπολογική σταθερά που περιγράφει το σχήμα μιας δομής και παίρνει τιμές μόνο ακέραιους αριθμούς, αυτός ο αριθμός έχει άμεση σχέση με μια άλλη σταθερά, το 'γένος' (genus) μιας επιφάνειας και συνδέεται με την σχέση $\chi = 2 - 2g$, παρακάτω ακολουθούν μερικά παραδείγματα κάποιων τοπολογικών σχημάτων με το αντίστοιχο Euler χαρακτηριστικό τους:

Επιφάνεια	Διάστημα	Κύκλος	Δίσκος	Σφαίρα	Τόρος
Εικόνα					
Euler χαρακτηριστικό	1	0	1	2	0

Στην παραπάνω μαθηματική φόρμουλα οι μεταβλητές V, F και E είναι οι αριθμοί των κορυφών (vertices), των όψεων (faces) και των ακμών (edges) των πολύεδρων αντίστοιχα, οπότε μπορεί να υπολογιστεί η συνεισφορά ($\delta\chi$) για το κάθε πολύγωνο της δομής ξεχωριστά, παρακάτω είναι η συνεισφορά διάφορων πολυγώνων στο Euler χαρακτηριστικό,

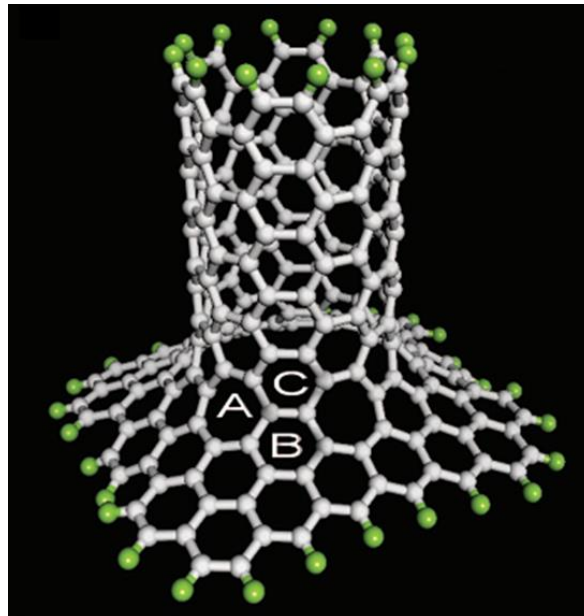
$$\text{εξάγωνα: } \delta\chi = \frac{6}{3} + 1 - \frac{6}{2} = 0$$

$$\text{πεντάγωνα: } \delta\chi = \frac{5}{3} + 1 - \frac{5}{2} = \frac{1}{6}$$

$$\text{επτάγωνα: } \delta\chi = \frac{7}{3} + 1 - \frac{7}{2} = -\frac{1}{6}$$

$$\text{οκτάγωνα: } \delta\chi = \frac{8}{3} + 1 - \frac{8}{2} = -\frac{2}{6}$$

Αυτός είναι ο λόγος που σε νανοδομές άνθρακα όπως τα φουλερένια χρειάζονται δώδεκα πεντάγωνα για να αποκτηθεί σφαιρικό σχήμα, άμα υπολογιστεί το Euler χαρακτηριστικό 'χ' θα βρεθεί τιμή ίση με 2, $\chi = 20 \times \delta\chi_{\xi\alpha\gamma} + 12 \times \delta\chi_{\pi\epsilon\nu\tau} = 2$. Στην περίπτωση των υποστρωμένων δομών όπου η μετάβαση από δομή σωλήνα σε δομή επιφάνειας χρειάζεται αρνητική καμπυλότητα, το Euler χαρακτηριστικό πρέπει να είναι ίσο με $\chi=-1$. Από προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο μας σχεδιάστηκε μια καινοτόμα ανθρακική δομή, το υποστρωμένο γραφένιο (Pillared Graphene, PG) [15]. Η δομή αυτή αποτελείται από έναν 6,6 νανοσωλήνα άνθρακα ενωμένο με ένα γραφιτικό κομμάτι (Εικόνα 3.27), όπου στην περίπτωση αυτή για την σύνδεση μεταξύ του σωλήνα και του γραφιτικού φύλλου χρησιμοποιήθηκαν έξι επτάγωνα, το οποίο είναι σε συμφωνία με τον γενικευμένο κανόνα του Euler για πολύεδρα όπου το Euler χαρακτηριστικό πρέπει να είναι -1, ($\chi = 6 \times \delta\chi_{\epsilon\pi\tau\acute{\alpha}\gamma.} = -1$).



Εικόνα 3.27 Υποστρωμένο γραφένιο.

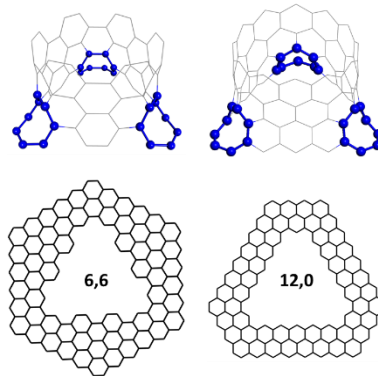
Εκτός όμως από την χρήση των έξι επταγώνων για σύνδεση μεταξύ σωλήνα και επιπέδου υπάρχουν και άλλοι συνδυασμοί που ικανοποιούν τον κανόνα του Euler για χαρακτηριστικό -1. Οι σύνδεσμοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες, στις οποίες φαίνεται το κομμάτι του νανοσωλήνα με τα πολύγωνα που έχουν τον ρόλο του συνδέσμου και τα αντίστοιχα γραφιτικά κομμάτια με την κατάλληλη τρύπα για να πραγματοποιηθεί η σύνδεση. Λήφθηκαν υπόψη δύο διαφορετικές περιπτώσεις μία για νανοσωλήνα τύπου armchair (n,n) και μία για τύπου zigzag(n,0) παρόμοιων διαστάσεων:

Σύνδεσμοι με τρία οκτάγωνα

Το Euler χαρακτηριστικό για σύνδεσμο με τρία οκτάγωνα:

$$\chi = 3 \times \delta\chi_{\text{οκτ.}} = 3 \times -\frac{2}{6} = -1.$$

Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες armchair $3n,3n$ και σε zigzag $3n,0$ ($n = 1,2,4,\dots$). Τα τρία οκτάγωνα όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 3.28) βρίσκονται σε θέσεις με τριγωνική συμμετρία (C_3).



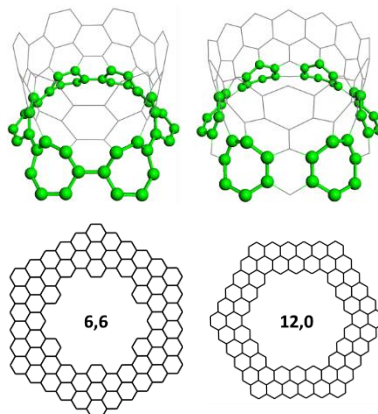
Εικόνα 3.28 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 3 οκτάγωνα (μπλε). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 3 οκτάγωνα.

Σύνδεσμοι με έξι επτάγωνα

Το Euler χαρακτηριστικό για σύνδεσμο με έξι επτάγωνα:

$$\chi = 6 \times \delta\chi_{\text{επτ.}} = 6 \times -\frac{1}{6} = -1.$$

Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες armchair $6n,6n$ και σε zigzag $6n,0$ ($n = 1,2,4,\dots$). Τα έξι επτάγωνα όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 3.29) βρίσκονται σε θέσεις με εξαγωνική συμμετρία (C_6).



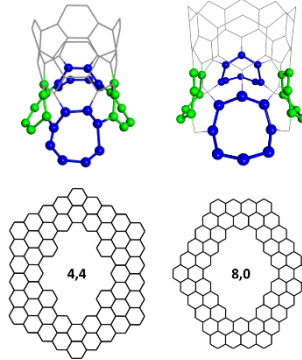
Εικόνα 3.29 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 6 επτάγωνα (πράσινο χρώμα). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 6 επτάγωνα.

Σύνδεσμοι με δύο οκτάγωνα και δύο επτάγωνα

Το Euler χαρακτηριστικό για τα δύο οκτάγωνα και δύο επτάγωνα:

$$\chi = 2 \times \delta\chi_{\text{οκτ.}} + 2 \times \delta\chi_{\text{επτ.}} = 2 \times \left(-\frac{2}{6}\right) + 2 \times \left(-\frac{1}{6}\right) = -1$$

Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες armchair $4n,4n$ και σε zigzag $4n,0$ ($n = 1,2,4,\dots$). Τα δύο οκτάγωνα και τα δύο επτάγωνα όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 3.30) βρίσκονται σε αντιδιαμετρικές θέσεις σχηματίζοντας νοητά ένα ρόμβο.



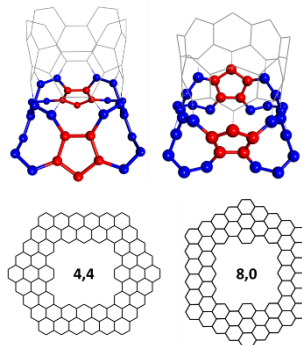
Εικόνα 3.30 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 2 οκτάγωνα (μπλέ) και 2 επτάγωνα (πράσινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 2 οκτάγωνα και 2 επτάγωνα.

Σύνδεσμοι με τέσσερα οκτάγωνα και δύο πεντάγωνα

Το Euler χαρακτηριστικό για τα τέσσερα οκτάγωνα και δύο πεντάγωνα:

$$\chi = 4 \times \delta\chi_{\text{οκτ.}} + 2 \times \delta\chi_{\text{πεντ.}} = 4 \times \left(-\frac{2}{6}\right) + 2 \times \left(+\frac{1}{6}\right) = -1$$

Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες armchair $4n,4n$ και σε zigzag $4n,0$ ($n = 1,2,4,\dots$). Τα δύο οκτάγωνα και τα δύο επτάγωνα όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 3.31) βρίσκονται σε θέσεις καθρέπτη όπου ανάμεσα σε δύο οκτάγωνα βρίσκεται ένα πεντάγωνο.



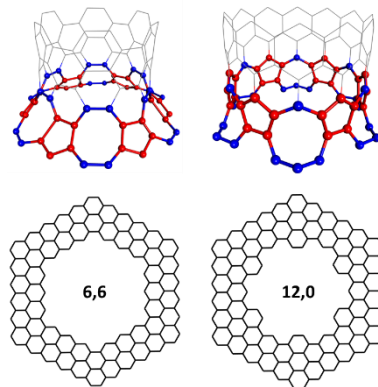
Εικόνα 3.31 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 4 οκτάγωνα (μπλέ) και 2 πεντάγωνα (κόκκινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 4 οκτάγωνα και 2 πεντάγωνα.

Σύνδεσμοι με έξι οκτάγωνα και έξι πεντάγωνα

Το Euler χαρακτηριστικό για τα έξι οκτάγωνα και έξι πεντάγωνα:

$$\chi = 6 \times \delta\chi_{οκτ.} + 6 \times \delta\chi_{πεντ.} = 6 \times \left(-\frac{2}{6}\right) + 6 \times \left(+\frac{1}{6}\right) = -1$$

Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να εφαρμοστούν σε νανοσωλήνες armchair $6n,6n$ και σε zigzag $12n,0$ ($n = 1,2,4,\dots$). Τα έξι οκτάγωνα και τα έξι πεντάγωνα όπως φαίνεται και στην (Εικόνα 3.32) βρίσκονται σε αντιδιαμετρικές θέσεις και εναλλάξ μεταξύ τους έχοντας εξαγωνική συμμετρία.



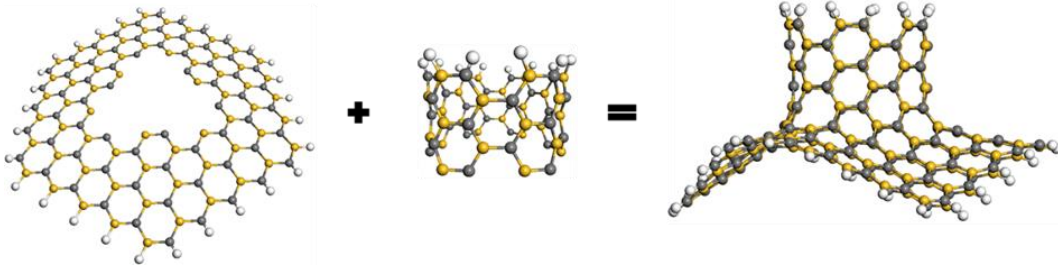
Εικόνα 3.32 Πάνω: νανοσωλήνες armchair (αριστερά) και zigzag (δεξιά) με 6 οκτάγωνα (μπλε) και 6 πεντάγωνα (κόκκινο). Κάτω: αντίστοιχες τρύπες σε γραφικό φύλλο για συνδέσμους με 6 οκτάγωνα και 6 πεντάγωνα.

3.2.2 Μη Περιοδικές Υποστυλωμένες Δομές SiC και BN

Σε αυτό το κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς, οι οποίοι πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη υποστυλωμένων δομών, πυριτίου - άνθρακα (SiC-PG) και βορίου - αζώτου (BN-PG). Για την μελέτη αυτών των δομών χρησιμοποιήθηκε η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT) μαζί με την προσέγγιση Resolution of Identity (RI-J) [166] [167] και την Multipole Acceleration εκδοχή του RI-J (MARI-J) [168] από το υπολογιστικό πακέτο TURBOMOLE [178], πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το GGA συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης B-P86 [169] [170] [184] [185] [186] μαζί με το σετ βάσεων def2-SVP [187] και το αντίστοιχο βοηθητικό σετ βάσεων για την RI προσέγγιση. Όλες οι δομές βελτιστοποιήθηκαν χωρίς την χρήση καμίας συμμετρίας. Τα μοντέλα που μελήθηκαν αποτελούνται από ένα μέρος νανοσωλήνα ενωμένο με ένα μέρος φύλλου τύπου γραφενίου χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συνδυασμούς από πολύγωνα για την σύνδεση. Οι δομές αυτές στην ουσία προκύπτουν από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων στο τρισδιάστατο περιοδικό υποστυλωμένο υλικό και οι ακόρεστοι δεσμοί που προκύπτουν τερματίζονται με άτομα υδρογόνου, τα μοντέλα αυτά αποτελούνται από 160 – 250 άτομα. Παρακάτω ακολουθούν οι βελτιστοποιημένες δομές, οι οποίες έχουν κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τον τύπο του νανοσωλήνα (armchair ή zigzag) και με τον τύπο του συνδέσμου που έχει χρησιμοποιηθεί στο εκάστοτε μοντέλο (τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα κτλ.).

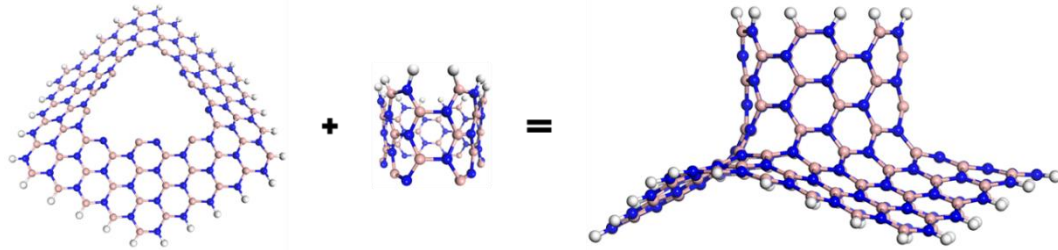
Υποστλωμένες δομές με σύνδεσμο τρία οκτάγωνα

Armchair SiC-NT (6,6)



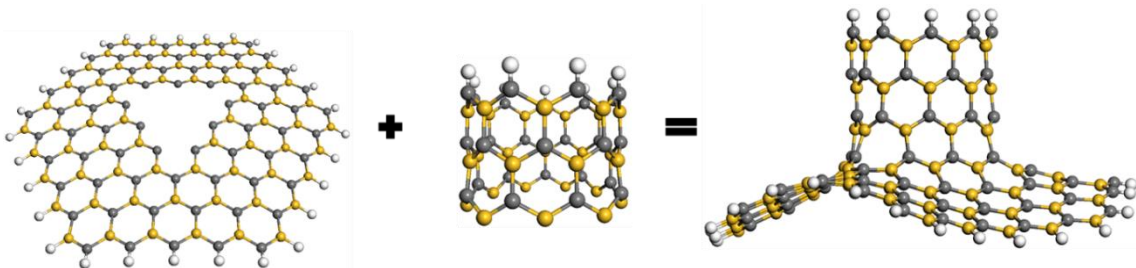
Εικόνα 3.33 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή SiC-PG-3Oct (6,6).

Armchair BN-NT (6,6)



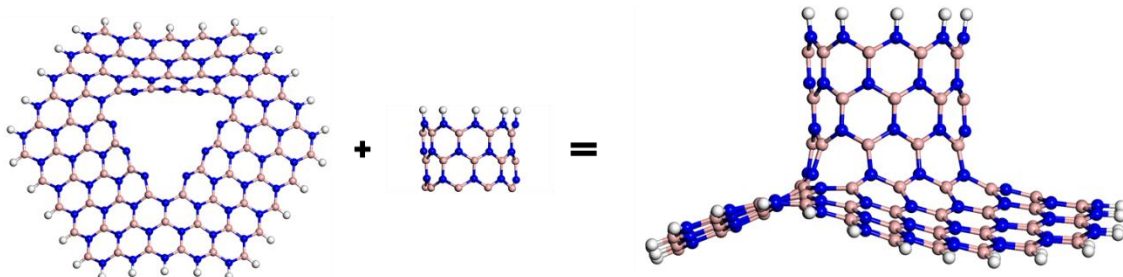
Εικόνα 3.34 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή BN-PG-3Oct (6,6).

ZigZag SiC-NT (9,0)



Εικόνα 3.35 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή SiC-PG-3Oct (9,0).

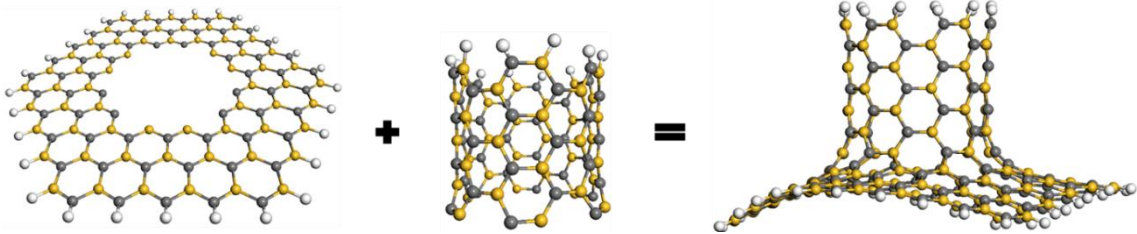
ZigZag BN-NT (9,0)



Εικόνα 3.36 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή BN-PG-3Oct (9,0).

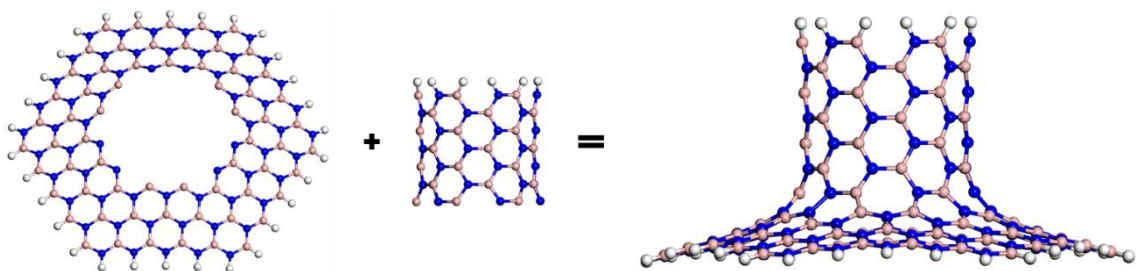
Υποστλωμένες δομές με σύνδεσμο έξι επτάγωνα

Armchair SiC-NT (6,6)



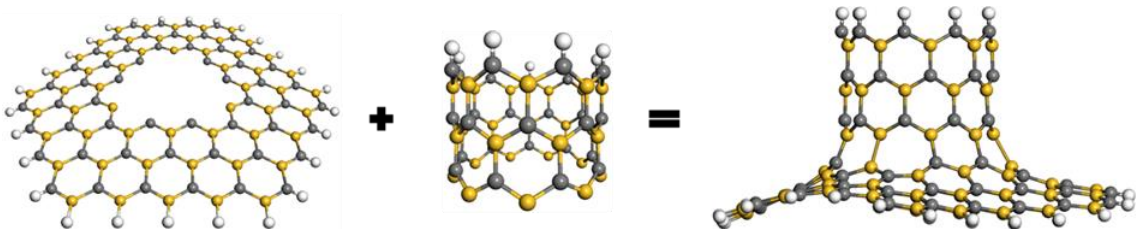
Εικόνα 3.37 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή SiC-PG-6Ept (6,6).

Armchair BN-NT (6,6)



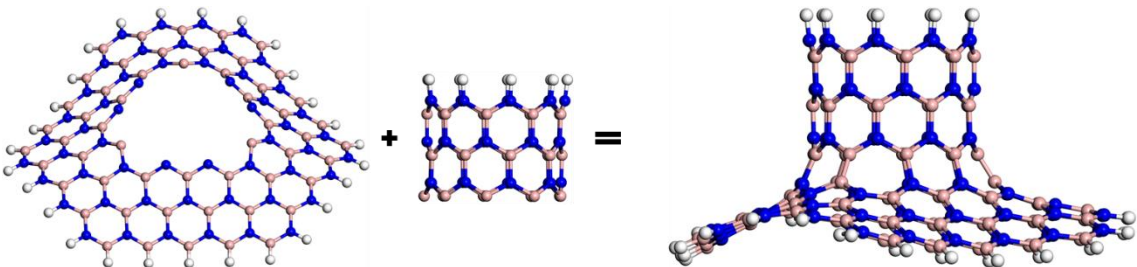
Εικόνα 3.38 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή BN-PG-6Ept (6,6).

ZigZag SiC-NT (9,0)



Εικόνα 3.39 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή SiC-PG-6Ept (9,0).

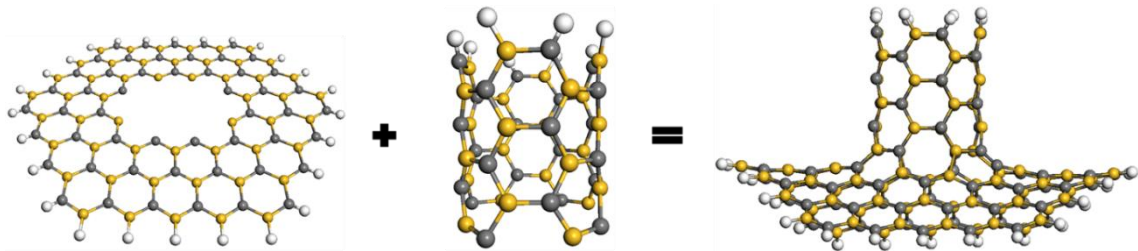
ZigZag BN-NT (9,0)



Εικόνα 3.40 Μη περιοδική υποστλωμένη δομή BN-PG-6Ept (9,0).

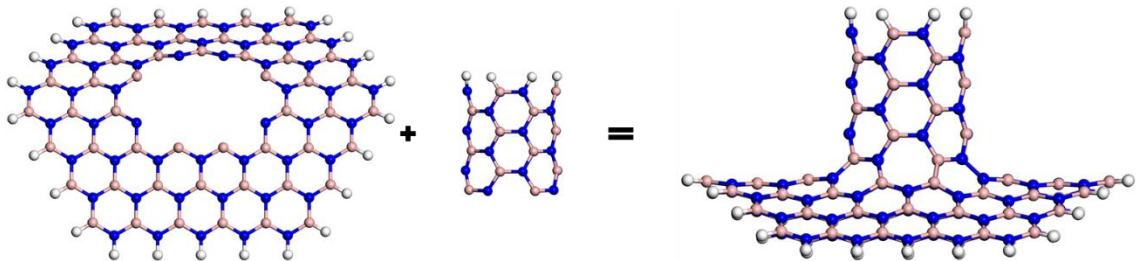
Υποστυλωμένες δομές με σύνδεσμο δύο οκτάγωνα και δύο επτάγωνα

Armchair SiC-NT (4,4)



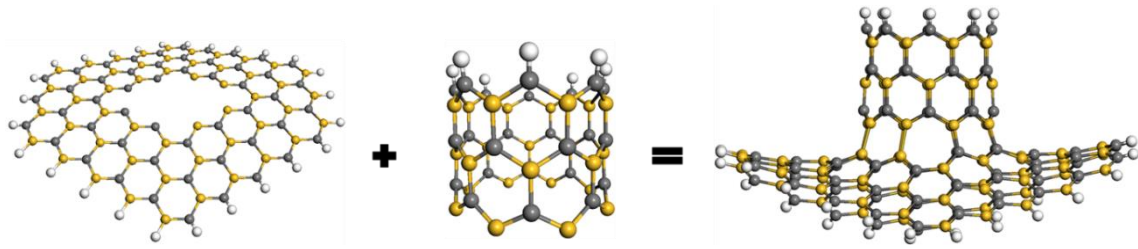
Εικόνα 3.41 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-2Oct2Ept (4,4).

Armchair BN-NT (4,4)



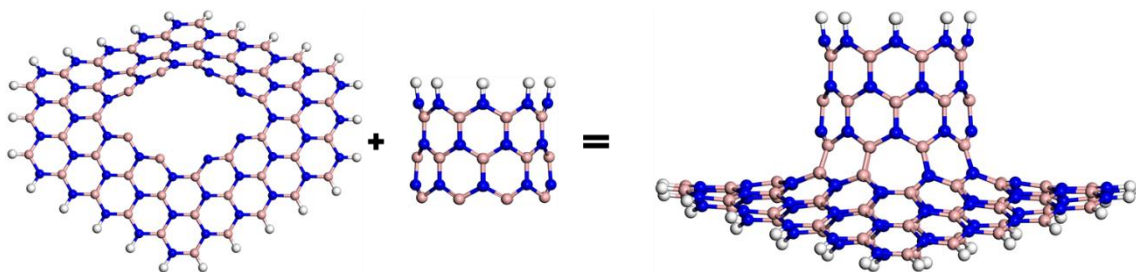
Εικόνα 3.42 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-2Oct2Ept (4,4).

ZigZag SiC-NT (8,0)



Εικόνα 3.43 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-2Oct2Ept (8,0).

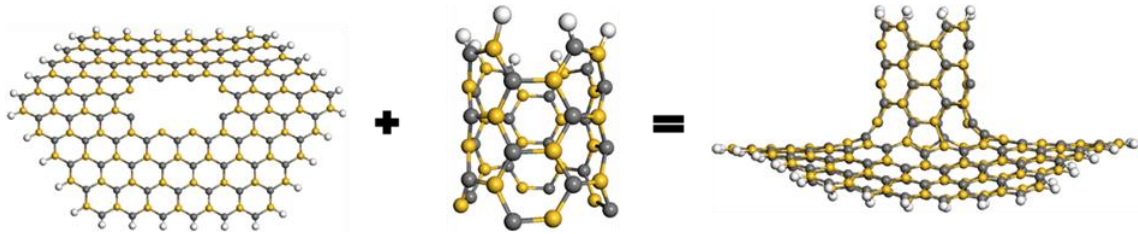
ZigZag BN-NT (8,0)



Εικόνα 3.44 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-2Oct2Ept (8,0).

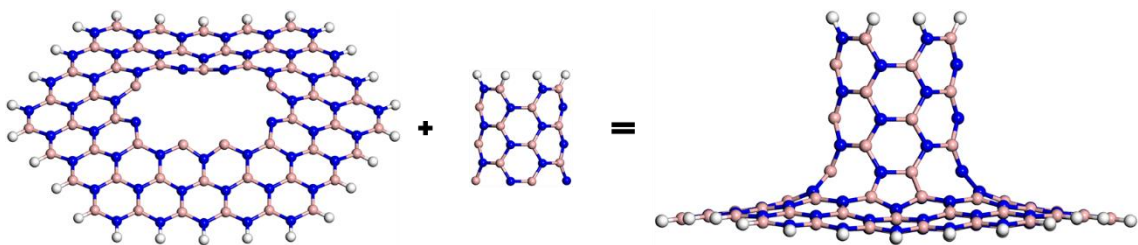
Υποστυλωμένες δομές με σύνδεσμο τέσσερα οκτάγωνα και δύο πεντάγωνα

Armchair SiC-NT (4,4)



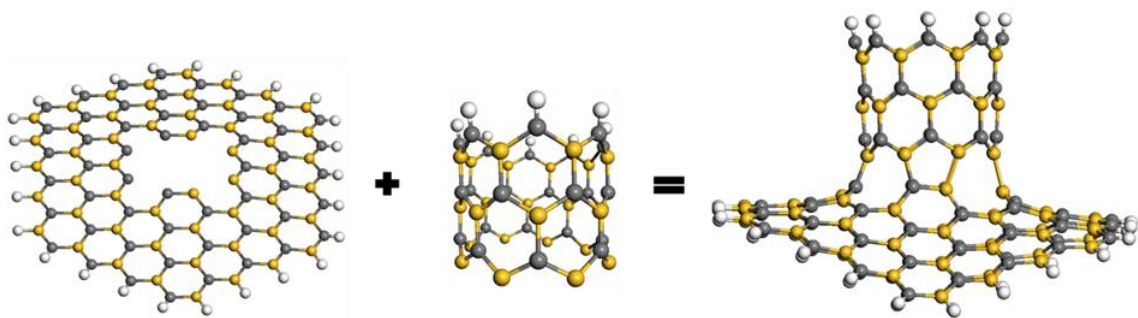
Εικόνα 3.45 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-4Oct2Pent (4,4).

Armchair BN-NT (4,4)



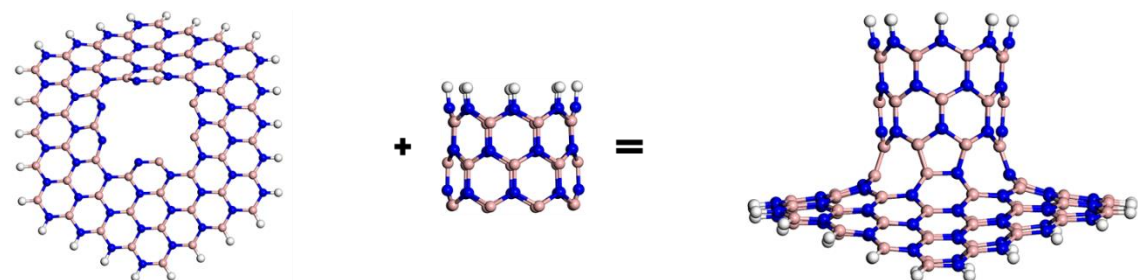
Εικόνα 3.46 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-4Oct2Pent (4,4).

ZigZag SiC-NT (8,0)



Εικόνα 3.47 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-4Oct2Pent (8,0).

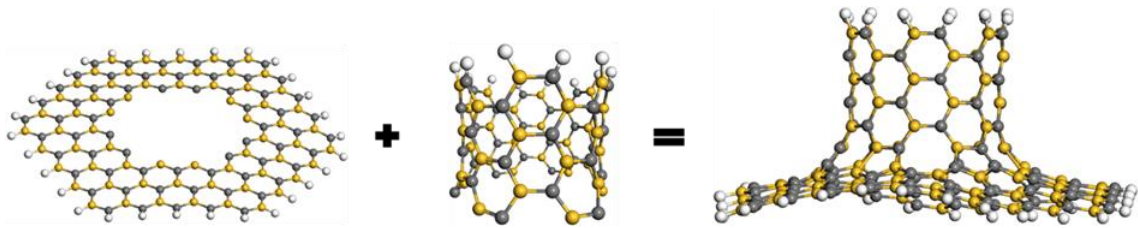
ZigZag BN-NT (8,0)



Εικόνα 3.48 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-4Oct2Pent (8,0).

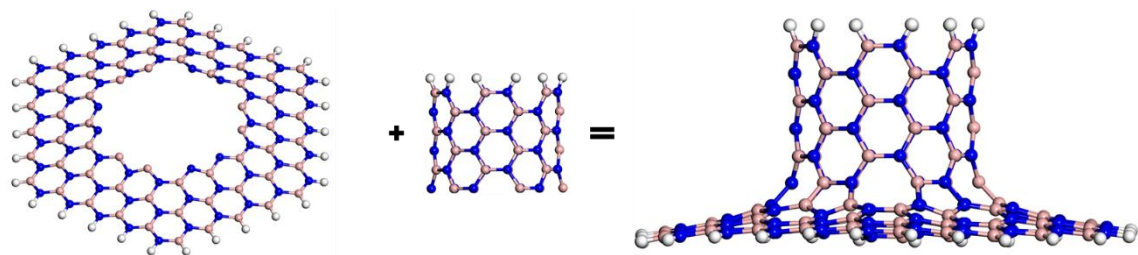
Υποστυλωμένες δομές με έξι οκτάγωνα και έξι πεντάγωνα

Armchair SiC-NT (6,6)



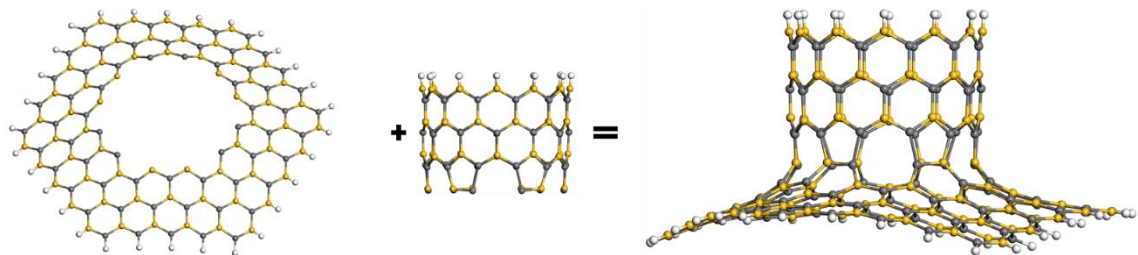
Εικόνα 3.49 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Oct6Pent (6,6).

Armchair BN-NT (6,6)



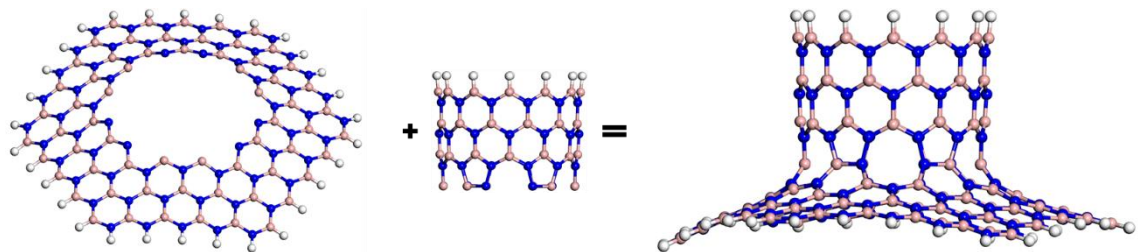
Εικόνα 3.50 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Oct6Pent (6,6).

ZigZag SiC-NT (12,0)



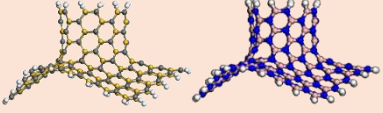
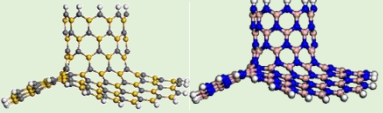
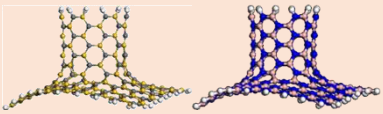
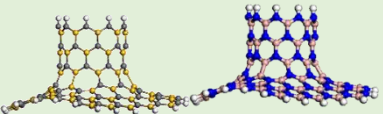
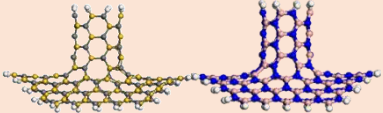
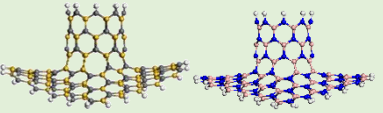
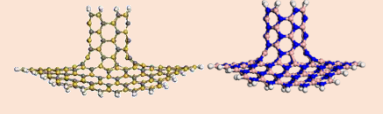
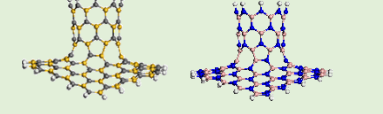
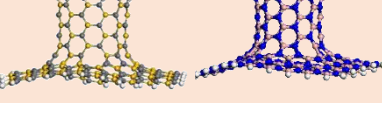
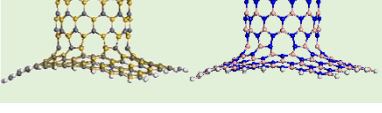
Εικόνα 3.51 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή SiC-PG-6Oct6Pent (12,0).

ZigZag BN-NT (12,0)



Εικόνα 3.52 Μη περιοδική υποστυλωμένη δομή BN-PG-6Oct6Pent (12,0).

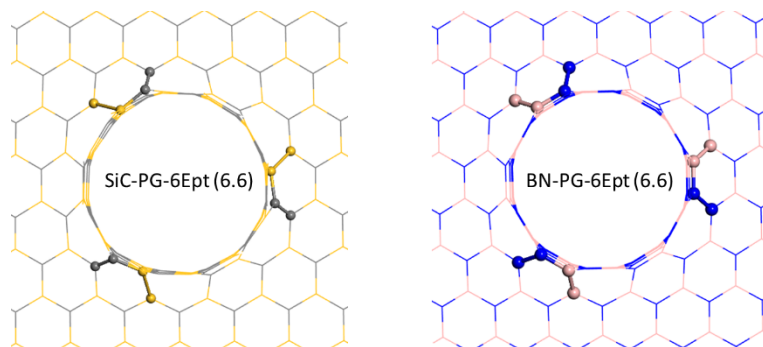
Πίνακας 3.2 Συγκεντρωτικός πίνακας με τις υποστυλωμένες δομές SiC και BN για διάφορους νανοσωλήνες και συνδέσμους

Σύνδεσμοι	Νανοσωλήνες τύπου Armchair	Νανοσωλήνες τύπου ZigZag
3 Οκτάγωνα	SiC-PG 6.6 --- BN-PG 6.6 	SiC-PG 9.0 --- BN-PG 9.0 
6 Επτάγωνα	SiC-PG 6.6 --- BN-PG 6.6 	SiC-PG 9.0 --- BN-PG 9.0 
2 Οκτάγωνα και 2 Επτάγωνα	SiC-PG 4.4 --- BN-PG 4.4 	SiC-PG 8.0 --- BN-PG 8.0 
4 Οκτάγωνα και 2 Πεντάγωνα	SiC-PG 4.4 --- BN-PG 4.4 	SiC-PG 8.0 --- BN-PG 8.0 
6 Οκτάγωνα και 6 Πεντάγωνα	SiC-PG 6.6 --- BN-PG 6.6 	SiC-PG 12.0 --- BN-PG 12.0 

Στις παραπάνω δομές που προκύπτουν από βελτιστοποίηση της γεωμετρίας παρατηρείται πως οι SiC και BN δομές με ίδιο τύπο σύνδεσης και με ίδιο νανοσωλήνα, πχ. SiC-PG 3Oct (6,6) και BN-PG 3Oct (6,6), εμφανίζουν τα ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά και διαφέρουν μόνο στο μήκος των δεσμών, Si-C ~ 1.79Å και BN ~ 1.45Å, αυτό είναι μια ένδειξη πως η γεωμετρία των υποστυλωμένων μοντέλων εξαρτάται μόνο από τον τύπο και τον αριθμό των πολυγώνων που εισάγονται στην δομή. Σε κάποιες περιπτώσεις των παραπάνω δομών δημιουργούνται στην περιοχή της σύνδεσης δεσμοί πυριτίου – πυριτίου (Si – Si) και άνθρακα – άνθρακα (C – C) ή βορίου – βορίου (B – B) και αζώτου – αζώτου (N – N) αντίστοιχα. Οι ατέλειες αυτές δημιουργούνται όταν χρησιμοποιούνται πολύγωνα με περιττό αριθμό ατόμων, συγκεκριμένα οι δομές που έχουν αυτές τις ατέλειες είναι οι παρακάτω, στις εικόνες αυτές έχουν τονιστεί οι ατέλειες αυτές ώστε να γίνουν ευδιάκριτες:

Ατέλειες σε συνδέσμους με έξι επτάγωνα και νανοσωλήνες τύπου armchair

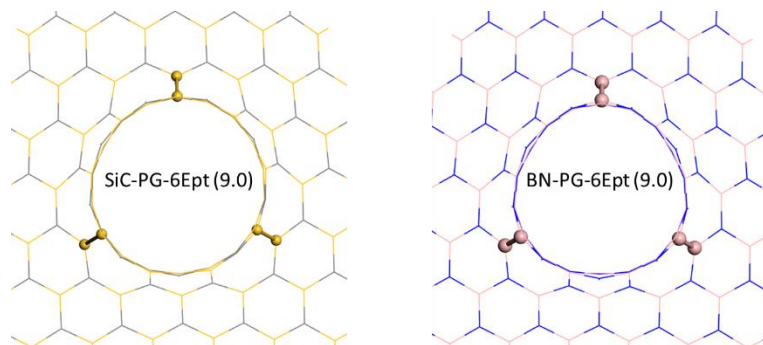
SiC-PG-6Ept (6,6): $N_{Si-Si} = 3$, $N_{C-C} = 3$ και **BN-PG-6Ept (6,6):** $N_{B-B} = 3$, $N_{N-N} = 3$



Εικόνα 3.53 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (6,6) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (6,6)

Ατέλειες σε συνδέσμους με έξι επτάγωνα και νανοσωλήνες τύπου zigzag

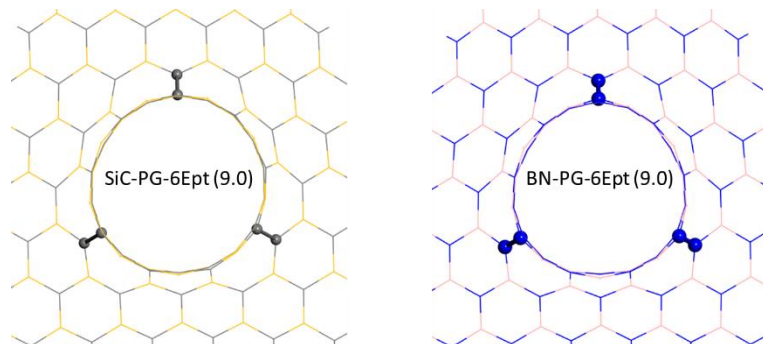
SiC-PG-6Ept (9,0): $N_{Si-Si} = 3$ και **BN-PG-6Ept (9,0):** $N_{B-B} = 3$



Εικόνα 3.54 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (9,0) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (9,0)

ή εναλλακτικά

SiC-PG-6Ept (9,0): $N_{C-C} = 3$ και **BN-PG-6Ept (9,0):** $N_{N-N} = 3$

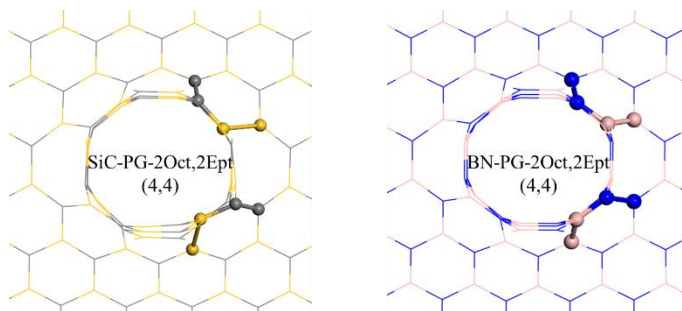


Εικόνα 3.55 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Ept (9,0) και (δεξιά) BN-PG-6Ept (9,0)

Ατέλειες σε συνδέσμους με δύο οκτάγωνα δύο επτάγωνα και νανοσωλήνες τύπου armchair

SiC-PG-2Oct,2Ept (4,4): $N_{\text{Si-Si}} = 2$, $N_{\text{C-C}} = 2$ και

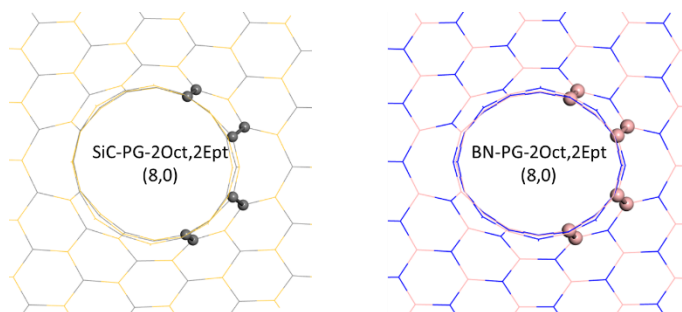
BN-PG-2Oct,2Ept (4,4): $N_{\text{B-B}} = 2$, $N_{\text{N-N}} = 2$



Εικόνα 3.56 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (4,4) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (4,4)

Ατέλειες σε συνδέσμους με δύο οκτάγωνα δύο επτάγωνα και νανοσωλήνες τύπου zigzag

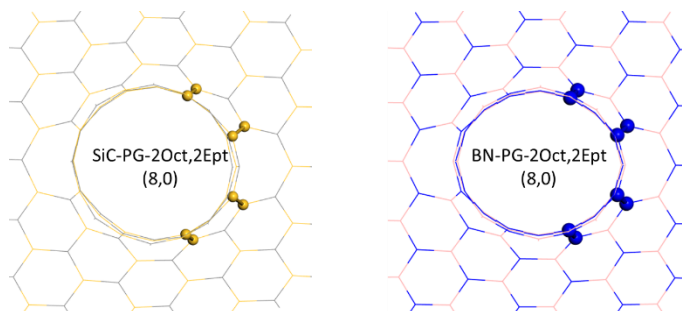
SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0): $N_{\text{C-C}} = 4$, και **BN-PG-2Oct,2Ept (8,0):** $N_{\text{B-B}} = 4$



Εικόνα 3.57 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (8,0)

ή εναλλακτικά

SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0): $N_{\text{Si-Si}} = 4$, και **BN-PG-2Oct,2Ept (8,0):** $N_{\text{N-N}} = 4$

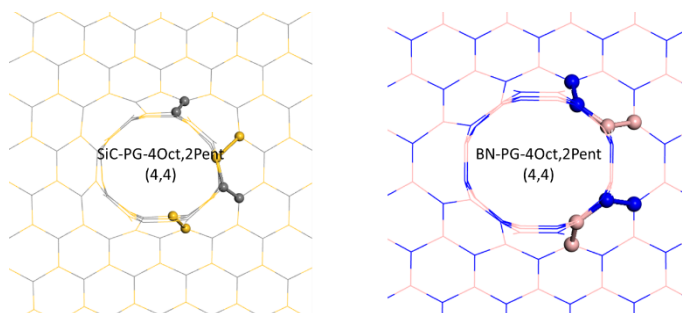


Εικόνα 3.58 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-2Oct,2Ept (8,0) και (δεξιά) BN-PG-2Oct,2Ept (8,0)

Ατέλειες σε συνδέσμους με τέσσερα οκτάγωνα δύο πεντάγωνα και νανοσωλήνες τύπου armchair

SiC-PG-4Oct,2Pent (4,4): $N_{Si-Si} = 2$, $N_{C-C} = 2$ και

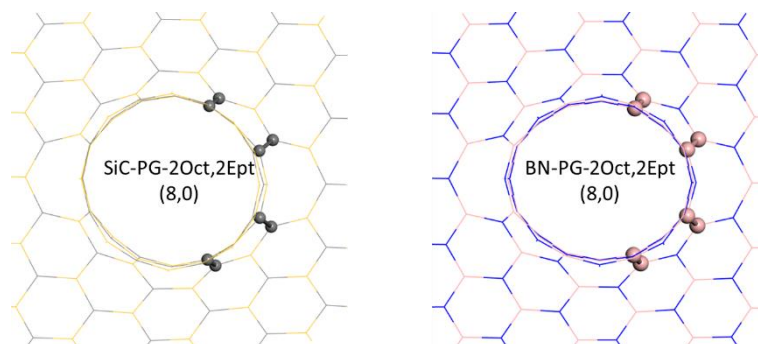
BN-PG-4Oct,2Pent (4,4): $N_{B-B} = 2$, $N_{N-N} = 2$



Εικόνα 3.59 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (4,4) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (4,4)

Ατέλειες σε συνδέσμους με τέσσερα οκτάγωνα δύο πεντάγωνα και νανοσωλήνες τύπου zigzag

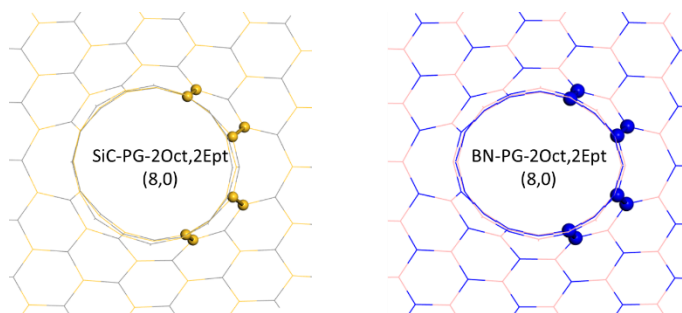
SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0): $N_{C-C} = 4$, και **BN-PG-4Oct,2Pent (8,0):** $N_{B-B} = 4$



Εικόνα 3.60 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (8,0)

ή εναλλακτικά

SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0): $N_{Si-Si} = 4$, και **BN-PG-4Oct,2Pent (8,0):** $N_{N-N} = 4$

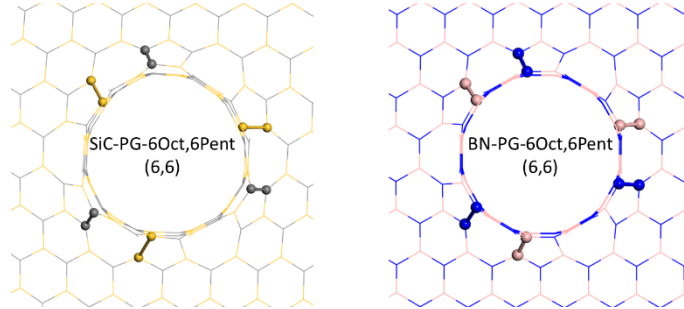


Εικόνα 3.61 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-4Oct,2Pent (8,0) και (δεξιά) BN-PG-4Oct,2Pent (8,0)

Ατέλειες σε συνδέσμους με έξι οκτάγωνα έξι πεντάγωνα και νανοσωλήνες τύπου armchair

SiC-PG-6Oct,6Pent (6,6): $N_{Si-Si} = 3$, $N_{C-C} = 3$ και

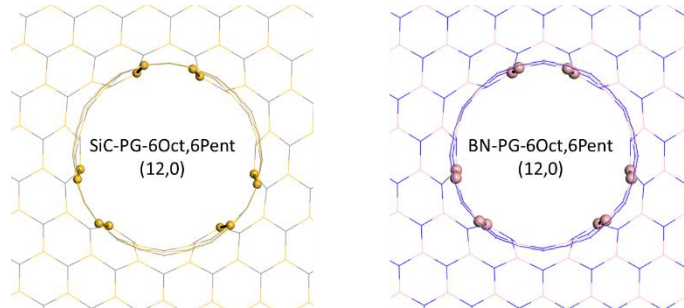
BN-PG-6Oct,6Pent (6,6): $N_{B-B} = 3$, $N_{N-N} = 3$



Εικόνα 3.62 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (6,6) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (6,6).

Ατέλειες σε συνδέσμους με έξι οκτάγωνα έξι πεντάγωνα και νανοσωλήνες τύπου zigzag

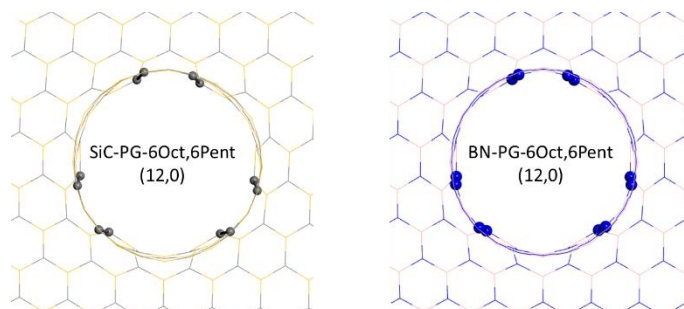
SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0): $N_{Si-Si} = 6$ και **BN-PG-6Oct,6Pent (12,0):** $N_{B-B} = 6$



Εικόνα 3.63 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (12,0).

ή εναλλακτικά

SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0): $N_{C-C} = 6$ και **BN-PG-6Oct,6Pent (12,0):** $N_{N-N} = 6$

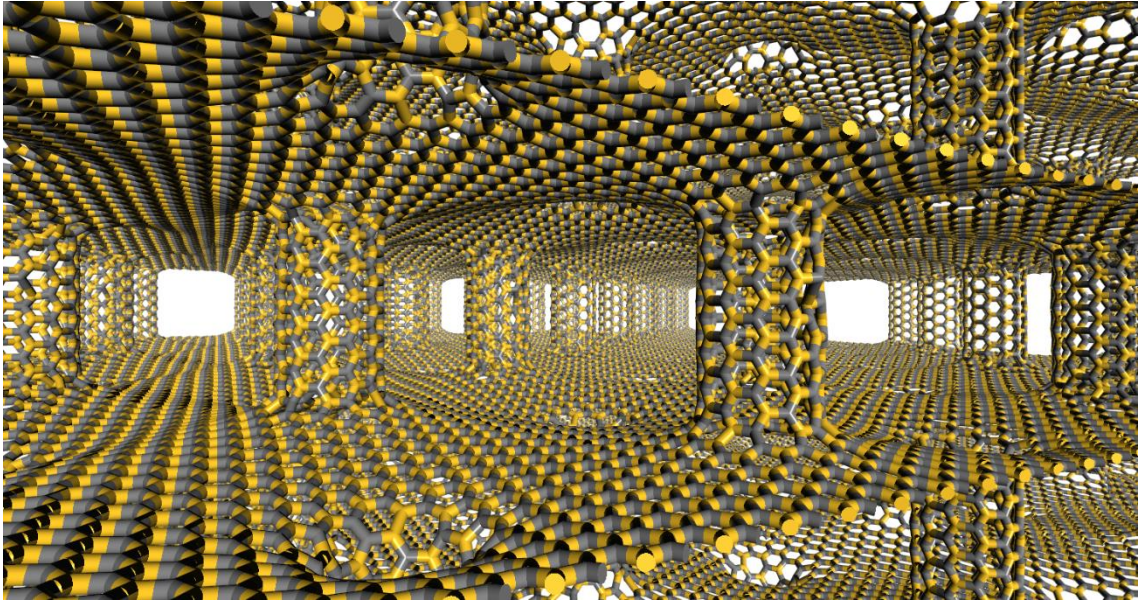


Εικόνα 3.64 Ατέλειες σε (αριστερά) SiC-PG-6Oct,6Pent (12,0) και (δεξιά) BN-PG-6Oct,6Pent (12,0).

Συνοπτικά οι σύνδεσμοι με έξι επτάγωνα, δύο οκτάγωνα με δύο επτάγωνα, τέσσερα οκτάγωνα με δύο πεντάγωνα και οι έξι οκτάγωνα με έξι επτάγωνα, δηλαδή όλοι οι σύνδεσμοι που έχουν πολύγωνο με περιττό αριθμό ακμών οδηγούν την δομή να έχει ατέλειες λόγω της δημιουργίας δεσμών (Si-Si, C-C ή B-B, N-N). Όταν οι προαναφερθέντες σύνδεσμοι εφαρμόζονται σε armchair νανοσωλήνες δημιουργείται ίσος αριθμός δεσμών Si-Si και C-C (B-B και N-N) ενώ όταν εφαρμόζονται σε zigzag νανοσωλήνες δημιουργούνται μόνο ενός είδους δεσμό Si-Si (C-C εάν αντιστραφεί η αλληλουχία στα άτομα Si και C) και B-B αντίστοιχα για BN-PG (ή N-N). Στις SiC-PG δομές οι δεσμοί Si-C κυμαίνονται μεταξύ 1.78Å – 1.80 Å, ενώ οι δεσμοί Si-Si είναι στα 2.2Å – 2.3Å και οι δεσμοί C – C στα 1.46Å – 1.49Å, αντίστοιχα στις BN-PG δομές οι δεσμοί B – N κυμαίνονται μεταξύ 1.43Å – 1.45Å, οι δεσμοί B –B στα 1.43Å και οι δεσμοί N – N στα 1.48Å.

3.2.3 Περιοδικές Υποστυλωμένες Δομές SiC και BN

Επόμενο στάδιο ήταν να μελετηθούν οι υποστυλωμένες δομές SiC-PG και BN-PG στην περιοδική τους μορφή. Ένα παράδειγμα για το πώς μπορεί να είναι η δομή ενός υλικού όπως του υποστυλωμένου γραφενίου ή των SiC και BN εκδοχών φαίνεται στην Εικόνα 3.65



Εικόνα 3.65 Περιοδική δομή και στις τρεις κατευθύνσεις ενός SiC-PG υλικού.

Ένα κελί ενός τέτοιου τρισδιάστατου υλικού μπορεί να περιέχει μέχρι και κάποιες χιλιάδες άτομα, αριθμός που καθιστά τα υλικά αυτά απαγορευτικά για μελέτη με υπολογιστικές *ab-initio* μεθόδους υψηλής ακρίβειας ακόμα και με ημι-εμπειρικές. Ένας τρόπος για να αντιμετωπισθεί αυτό το πρόβλημα είναι να μελετηθεί η δισδιάστατη εκδοχή του υλικού αυτού, που από δω και στο εξής θα ονοματίζονται ως δομές ‘πλάκας’ (*slab structures*), αυτό όμως προϋποθέτει πως τα γεωμετρικά αλλά και τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του δισδιάστατου συστήματος είναι κοντά ή παρόμοια με αυτά του πραγματικού τρισδιάστατου συστήματος.

Υπολογιστική μέθοδος

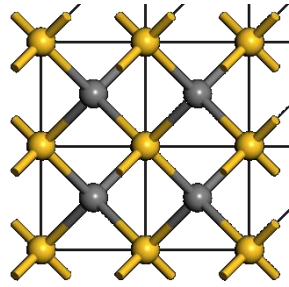
Για την μελέτη των περιοδικών δομών SiC-PG και BN-PG χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Density Functional based Tight binding (DFTB) μαζί με το σετ παραμέτρων matsci-0-3 [188]. Τα αυτό-συνεπή φορτία (Self-consistent charges) υπολογίστηκαν με κριτήριο σύγκλισης στα $1.0e^{-6}$. Για την μίξη των φορτίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Broyden. Καμιά πόλωση στο σπίν δεν λήφθηκε υπόψιν. Τα ηλεκτρόνια κατανεμηθήκαν στις ηλεκτρονιακές στάθμες χρησιμοποιώντας κατανομή Fermi για θερμοκρασία 0 Kelvin. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας καθώς και τα χαρακτηριστικά του περιοδικού κελιού πραγματοποιήθηκε με τον αλγόριθμο Conjugate Gradient και κανένας περιορισμός στην συμμετρία δεν λήφθηκε υπόψη.

Πιστοποίηση της υπολογιστικής μεθόδου

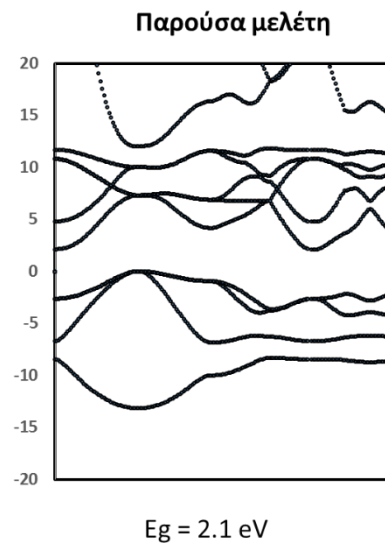
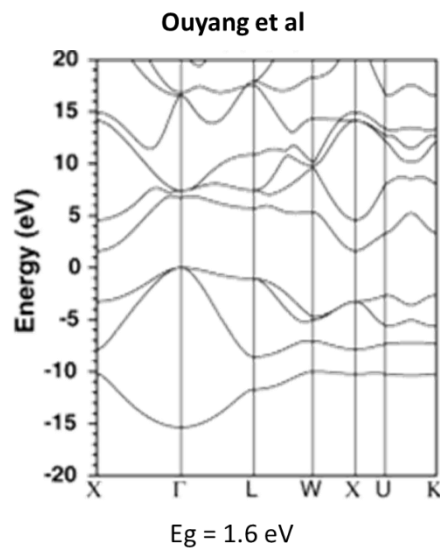
Το επόμενο πολύ σημαντικό βήμα είναι να εξακριβωθεί πόσο αξιόπιστο και ακριβές είναι το σετ που χρησιμοποιήθηκε (matsci-0-3) αλλά και η μέθοδος DFTB για τα συστήματά μας. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από υπολογισμούς σε διάφορα συστήματα που λίγο ή πολύ είναι κοντά στα δικά μας και τα αποτελέσματα εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν με την βιβλιογραφία ή από ab initio υπολογισμούς υψηλής ακρίβειας που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας.

Το πρώτο σετ δομών που εξετάστηκε είναι γνωστές και καλά μελετημένες δομές καρβιδίων του πυριτίου (SiC) όπως η κυβική 3C-SiC, η 2H-SiC Wurtzite και η 6H-SiC. Τα χαρακτηριστικά που συγκρίθηκαν είναι η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS), η ηλεκτρονιακή δομή ταινιών (electronic band structure) καθώς και το ενεργειακό διάκενο που προκύπτει (Band gap energy), επιπλέον τα αποτελέσματα συγκρίνονται και με πειραματικά δεδομένα όπου είναι διαθέσιμα. Η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση στις παρακάτω δομές είναι από Ching et al. [189], όπου στην μελέτη αυτή χρησιμοποιούν την μέθοδο του ορθογονοποιημένου γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών και ολοκληρωμένο σετ βάσεων που αποτελείται από τα ατομικά τροχιακά Si (1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 2p, 3p, 4p, 3d) και C (C(1s, 2s, 3s, 2p, 3p) για υπολογισμούς βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.

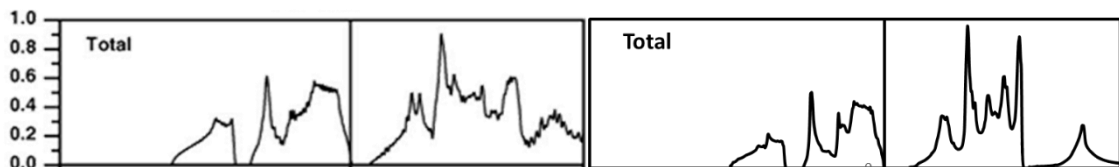
3C-SiC (Cubic)



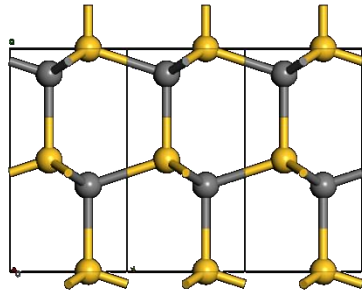
Space group :
 $P6_{3mc}$ (186)
Point group : C_{6v}^4



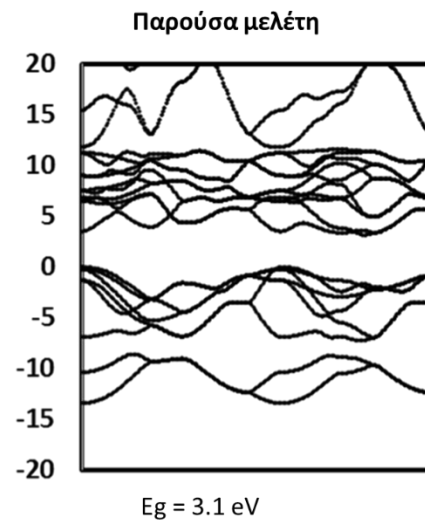
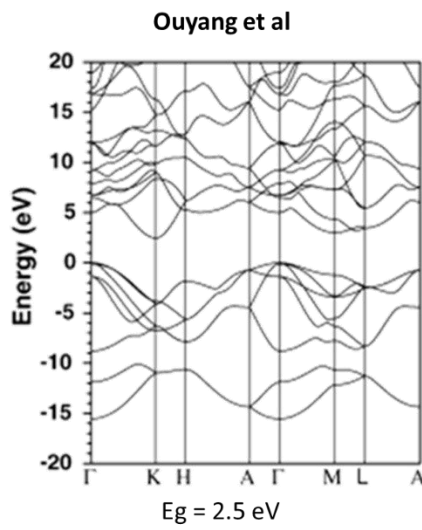
E_g (περ.) = 2.39 eV



2H-SiC (Wurzite)



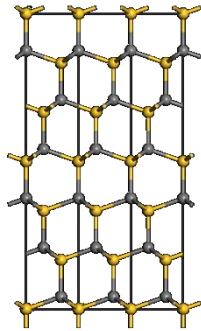
Space group :
 $P6_{3mc}$ (186)



$E_g (\text{πειρ.}) = 3.33 \text{ eV}$

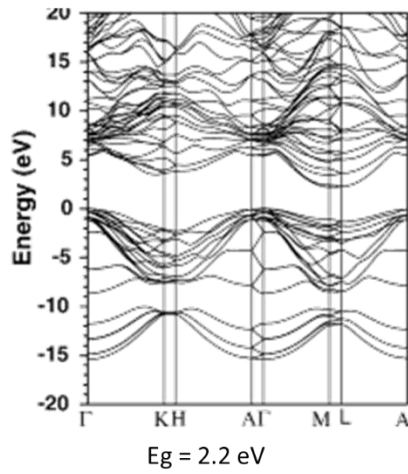


6H-SiC

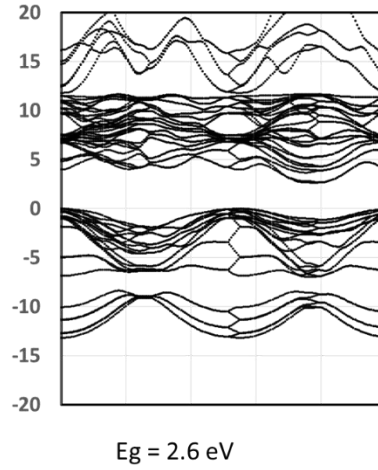


Space group :
 $P6_{3mc}$ (186)
Point group : C_{6v}^4

Οuyang et al



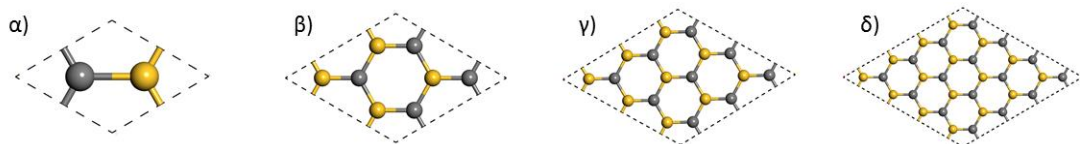
Παρούσα μελέτη



E_g (περιρ.) = 3.02 eV



Το επόμενο σύστημα που μελετήθηκε είναι το φύλλο SiC τύπου γραφενίου και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την μελέτη του Garcia et al. [190]. Η υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη τους είναι η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μαζί με την προσέγγιση της γενικευμένης κλίσης (DFT-GGA). Οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις περιγράφονται με την μέθοδο της προβολής επαυξημένου κύματος (PAW) χρησιμοποιώντας περιορισμό στα 550 eV στην ενέργεια των επίπεδων κυμάτων. Η επίπεδη δομή του SiC σε μορφή φύλλου τύπου γραφενίου σχεδιάστηκε χρησιμοποιώντας περιοδικές συνθήκες με εξαγωνικό κελί προσομοίωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.66. Στην κάθετη κατεύθυνση z ως προς το επίπεδο του φύλλου χρησιμοποιήθηκε τιμή πλέγματος 15Å ή οποία είναι αρκετή για να αποτραπούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών κελιών στην διεύθυνση αυτή. Οι παράμετροι των τεσσάρων κελιών έχουν ως εξής: και στα τέσσερα κελιά (α-δ Εικόνα 3.66) η ομάδα συμμετρίας είναι P-6M2 με παραμέτρους κελιού α) αποστάσεις a: 3.06Å, b: 3.06Å, c: 15.00Å και γωνίες α: 90°, β: 90°, γ: 120°, β) αποστάσεις a: 6.12Å, b: 6.12Å, c: 15.00Å και γωνίες α: 90°, β: 90°, γ: 120°, γ) αποστάσεις a: 9.19Å, b: 9.19Å, c: 15.00Å και γωνίες α: 90°, β: 90°, γ: 120° και δ) αποστάσεις a: 12.25Å, b: 12.25Å, c: 15.00Å και γωνίες α: 90°, β: 90°, γ: 120°



Εικόνα 3.66 Κυψελίδες του καρβιδίου του πυριτίου (SiC) σε μορφή φύλλου α) μοναδιαία κυψελίδα 1x1, β) υπερκυψελίδα 2x2, γ) υπερκυψελίδα 3x3 δ) υπερκυψελίδα 4x4.

Οι ενέργειες διάκενου (band gaps) για τις παραπάνω δομές βρίσκονται στον παρακάτω Πίνακας 3.3:

Πίνακας 3.3 Ενεργειακό διάκενο για δομές SiC φύλλο τύπου γραφενίου.

	α) 1x1 φύλλο SiC	β) 2x2 φύλλο SiC	γ) 3x3 φύλλο SiC	δ) 4x4 φύλλο SiC	βιβλιογραφία Justo et al. [58]
Ενεργειακό διάκενο, Eg (eV)	2.33	3.32	2.34	2.57	2.54

από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται πως τα ενεργειακά διάκενα περιγράφονται από τη μεθοδολογία μας ικανοποιητικά και σχετικά με μικρό σφάλμα σε σχέση με αυτή της βιβλιογραφίας εκτός της περίπτωσης β) η οποία χρήζει περαιτέρω διερεύνηση για να εξηγηθεί γιατί δίνει τιμή διαφορετική από τις περιπτώσεις α) ,γ) και δ).

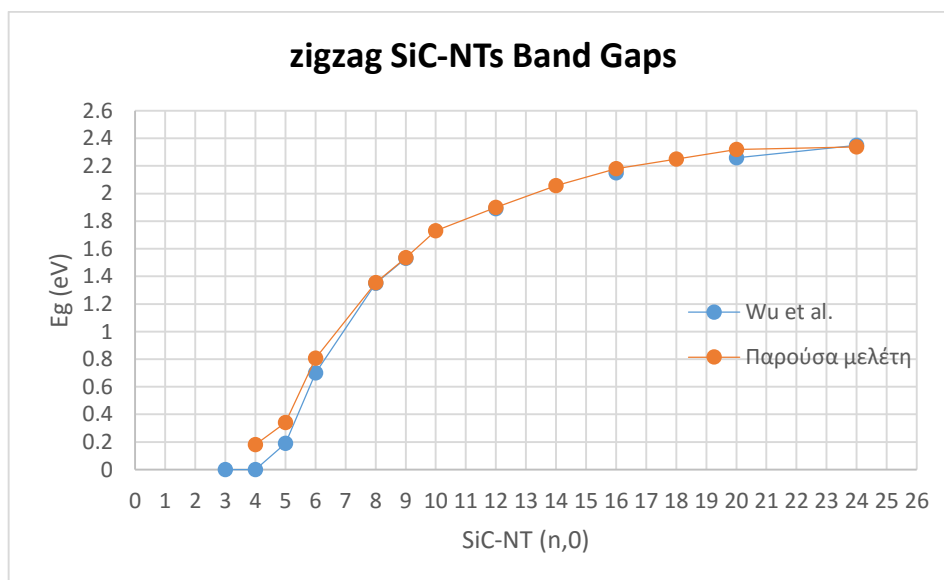
Η επόμενη ομάδα συστημάτων που εξετάστηκε είναι αυτή των νανοσωλήνων καρβιδίου του πυριτίου (SiC-NTs). Η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση είναι η μελέτη που δημοσίευσε ο Wu et al. [191], στην μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκαν ab-initio υπολογισμοί από το υπολογιστικό πακέτο vasp, πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της προβολής επαυξημένου κύματος (PAW) και η θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με προσέγγιση της τοπικής-πυκνότητας (LDA). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε δομές SiC-NTs τόσο τύπου armchair όσο και τύπου zigzag, συγκεκριμένα οι παρακάτω δομές armchair SiC-NTs: (2,2), (3,3), (4,4), (5,5), (6,6), (7,7), (8,8), (9,9), (10,10), (12,12) και (15,15) και οι δομές zigzag SiC-NTs: (4,0), (5,0), (6,0), (8,0), (9,0), (10,0), (12,0), (14,0), (16,0), (18,0), (20,0) και (24,0). Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών και συγκρίνονται με την παραπάνω βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.4 Ενεργειακά διάκενα (E_g) zigzag SiC νανοσωλήνων.

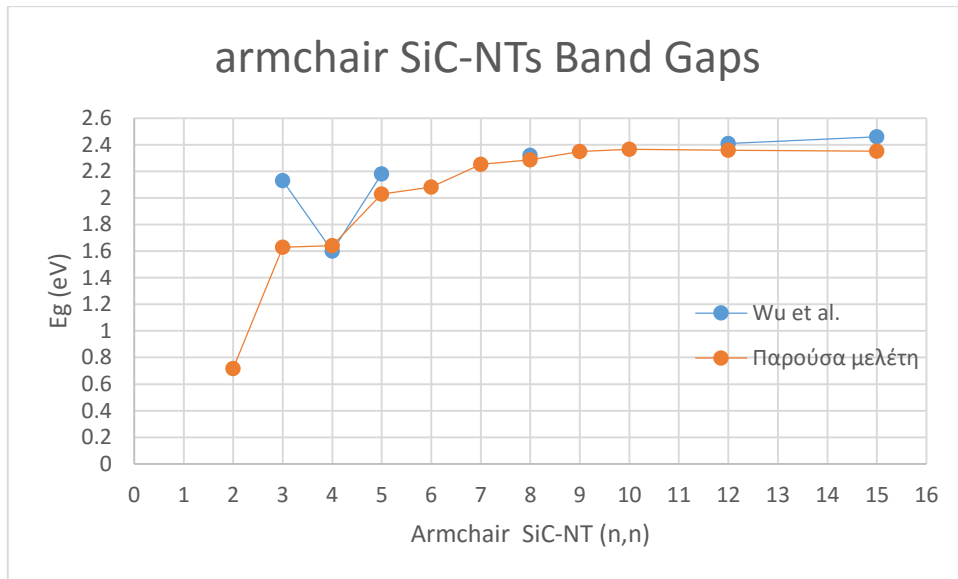
SiC-NT	E_g (eV)	
	Wu et al.	Παρούσα μελέτη
(3,0)	0	
(4,0)	0	0.18
(5,0)	0.19	0.34
(6,0)	0.7	0.806
(8,0)	1.35	1.355
(9,0)	1.53	1.535
(10,0)		1.73
(12,0)	1.89	1.899
(14,0)		2.058
(16,0)	2.15	2.18
(18,0)		2.249
(20,0)	2.26	2.319
(24,0)	2.35	2.338

Πίνακας 3.5 Ενεργειακά διάκενα E_g armchair SiC νανοσωλήνων.

SiC-NT	E_g (eV)	
	Wu et al.	Παρούσα μελέτη
(2,2)		0.717
(3,3)	2.13	1.628
(4,4)	1.6	1.642
(5,5)	2.18	2.028
(6,6)		2.082
(7,7)		2.253
(8,8)	2.32	2.286
(9,9)		2.349
(10,10)		2.365
(12,12)	2.41	2.358
(15,15)	2.46	2.352



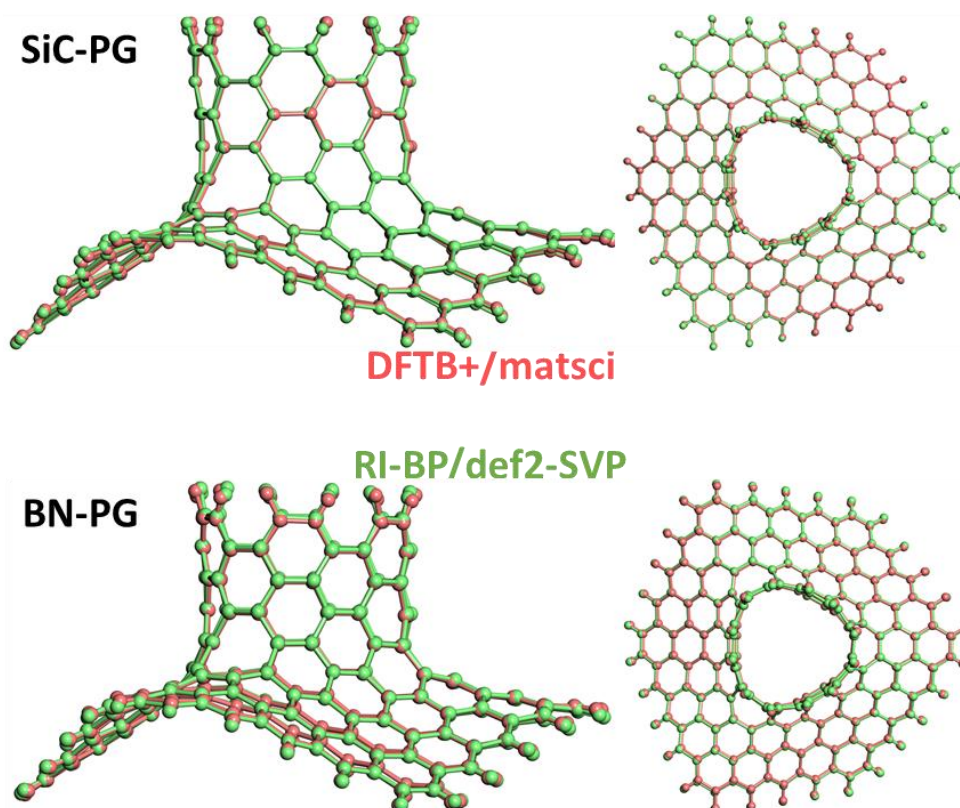
Εικόνα 3.67 Ενεργειακά διάκενα (E_g) σε σχέση με zigzag νανοσωλήνες SiC-NTs $n,0$, με πορτοκαλί χρώμα είναι υπολογισμένες ενέργειες της παρούσας μελέτης ενώ με μπλε χρώμα είναι τιμές ενέργειας από τη βιβλιογραφία (Wu et al.)



Εικόνα 3.68 Ενεργειακά διάκενα (E_g) σε σχέση με armchair νανοσωλήνες SiC-NTs $n,0$, με πορτοκαλί χρώμα είναι υπολογισμένες ενέργειες της παρούσας μελέτης ενώ με μπλε χρώμα είναι τιμές ενέργειας από τη βιβλιογραφία (Wu et al.)

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως οι υπολογισμοί για τα ενεργειακά διάκενα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτή της βιβλιογραφίας με εξαίρεση τον νανοσωλήνα (3,3) όπου υπάρχει μια εμφανής διαφορά, η τιμή της βιβλιογραφίας όμως δεν είναι αυτή που θα αναμένονταν καθώς όπως και στη περίπτωση των νανοσωλήνων armchair όταν μικραίνει η διάμετρος του σωλήνα (2,2) το ενεργειακό διάκενο τείνει να μικραίνει και να αποκτά μεταλλικό χαρακτήρα (0 eV), ενώ αντίθετα όσο μεγαλώνει η διάμετρος η ενέργεια τείνει να προσεγγίσει αυτή του SiC σε μορφή φύλλου τύπου γραφενίου (Εικόνα 3.66) δηλ κοντά στα 2.5 eV.

Στην συνέχεια εξετάστηκε πόσο καλά μπορεί να περιγράψει η μέθοδο της DFTB τις γεωμετρίες των υποστυλωμένων δομών σε σχέση με τις δομές που ήδη έχουν υπολογιστεί με την μέθοδο της DFT RI-BP/SVP. Επιλέχθηκε η δομή η SiC-PG (6,6) (Εικόνα 3.37) και BN-PG (6,6) με σύνδεσμο έξι επτάγωνα, βελτιστοποιήθηκε η γεωμετρία με την dftb και στην συνέχεια συγκρίθηκε με αυτή της RI-BP/SVP και η σύγκριση αυτή φαίνεται παρακάτω

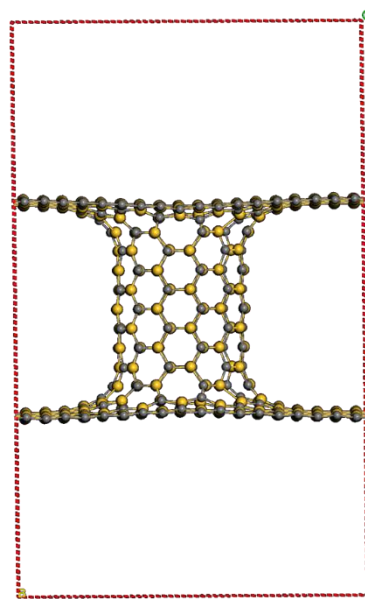


Εικόνα 3.69 Σύγκριση των μεθόδων RI-BP/def2-SVP (πράσινο) και DFTB+/matsci (κόκκινο) στις γεωμετρίες SiC-PG-3Oct (6,6) (πάνω) και BN-PG-3Oct (6,6).

Από τις παραπάνω συγκρίσεις φαίνεται πως και η μέθοδος της DFTB/matsci δίνει γεωμετρίες για SiC-PG και για BN-PG πολύ κοντά στην μέθοδο της RI-BP και μπορεί να θεωρηθεί πως οι γεωμετρίες που έδωσε η DFTB/matsci είναι γεωμετρικώς αξιόπιστες.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί περιοδικοί υπολογισμοί, με την μέθοδο dftb και σετ παραμέτρων matsci και με την μέθοδο DFT με συναρτησιακό PBE από το υπολογιστικό πακέτο VASP, με περιορισμό στην ενέργεια των plane-waves στα 600 eV και με δειγματοληψία k-σημείων στην ζώνη Brillouin 1x1x1. Η περιοδική δομή που εξετάστηκε είναι μια περιοδική υποστρωμαμένη δομή SiC-PG-6Ept (6,6) σε μορφή πλάκας (Εικόνα 3.70). Οι παραπάνω υπολογισμοί συγκρίθηκαν ως προς το ενεργειακό διάκενο που έδωσε η κάθε μία μέθοδος. Η dftb έδωσε ενεργειακό διάκενο $E_g = 1.37$ eV ενώ η PBE έδωσε τιμή $E_g = 1.4$ eV.

Από όλους τους παραπάνω υπολογισμούς που πραγματοποιηθήκαν αποδεικνύεται πως η DFTB μέθοδος μαζί με το σετ παραμέτρων matsci-0-3 είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τους ab-initio υπολογισμούς ακόμα και με πειραματικά δεδομένα για τις υποστρωμαμένες δομές με βάση το καρβίδιο του πυριτίου (SiC).

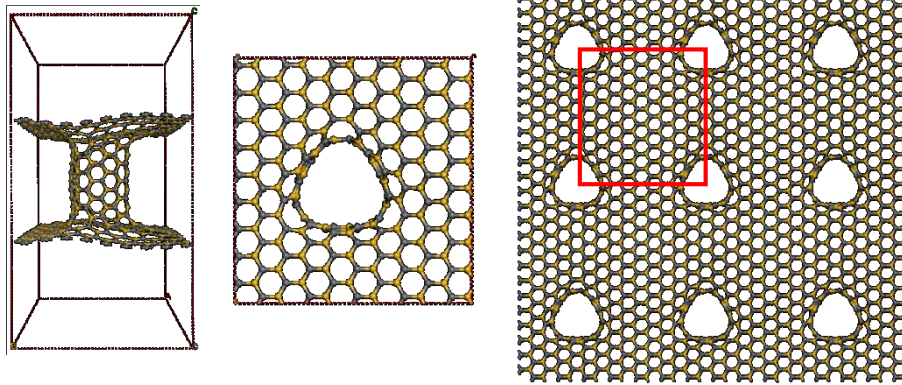


Εικόνα 3.70 Slab SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο έξι επτάγωνα

Γεωμετρικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά

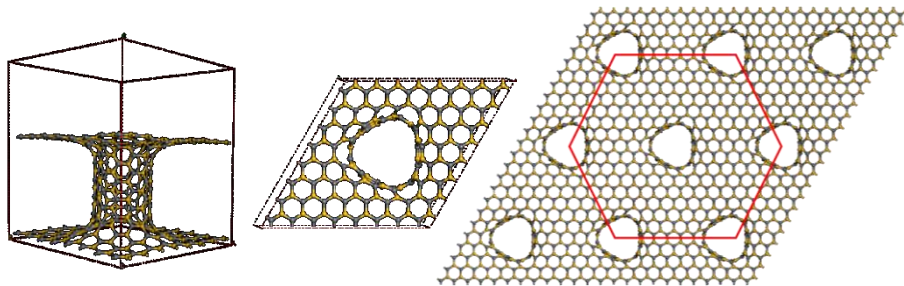
Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα γεωμετρικά αλλά και τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των περιοδικών υποστρωμένων δομών πυριτίου - άνθρακα (SiC-PG) και βορίου - άζωτου (BN-PG) ανάλογων των δομών υποστρωμένου γραφενίου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το υπολογιστικό κόστος για να μελετηθούν τα συγκεκριμένα περιοδικά συστήματα και στις τρεις κατευθύνσεις ακόμα και με την μέθοδο DFTB είναι ιδιαίτερος μεγάλο, οπότε οι υπολογισμοί θα πραγματοποιηθούν με περιοδικότητα στις δύο κατευθύνσεις, δηλαδή σε δομή 'πλάκας'. Τις δομές αυτές μπορούν να σχεδιαστούν με δύο διαφορετικές συμμετρίες κρυσταλλικής κυψελίδας, με τετραγωνική (Εικόνα 3.71) και εξαγωνική (Εικόνα 3.72)

Τετραγωνική συμμετρία



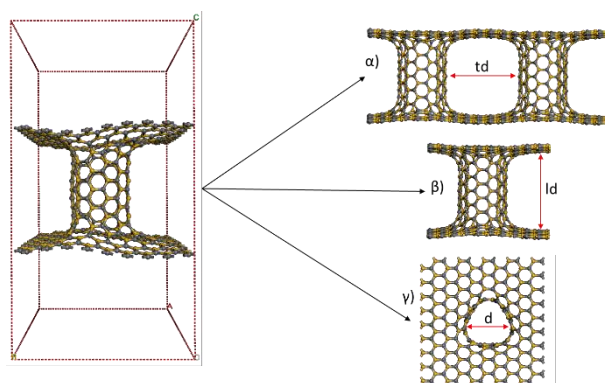
Εικόνα 3.71 Περιοδική κρυσταλλική δομή τετραγωνικής συμμετρίας υποστρωμένων δομών 'πλάκας', αριστερά είναι η πρόσοψη της κυψελίδας, στη μέση η κάτοψη της κυψελίδας και δεξιά είναι η επανάληψη του κρυσταλλικού κελιού όπου με κόκκινες γραμμές φαίνεται η συμμετρία μεταξύ των νανοσωλήνων.

Εξαγωνική συμμετρία



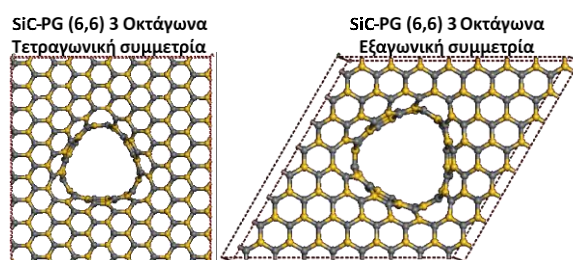
Εικόνα 3.72 Περιοδική κρυσταλλική δομή εξαγωνικής συμμετρίας υποστρωμένων δομών 'πλάκας', αριστερά είναι η πρόσοψη της κυψελίδας, στη μέση η κάτοψη της κυψελίδας και δεξιά είναι η επανάληψη του κρυσταλλικού κελιού όπου με κόκκινες γραμμές φαίνεται η συμμετρία μεταξύ των νανοσωλήνων.

Οι υποστυλωμένες δομές ‘πλάκας’ έχουν δομικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι πολύ ευέλικτα και μπορούν να μεταβληθούν με όποιο τρόπο είναι επιθυμητός. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η απόσταση μεταξύ των γειτονικών νανοσωλήνων, α) από Εικόνα 3.73, η οποία συντομογραφικά θα αναφέρεται ως td , η απόσταση μεταξύ των φύλλων, β) από Εικόνα 3.73, η οποία συντομογραφικά θα αναφέρεται ως ld και τέλος η διάμετρος του νανοσωλήνα, γ) από Εικόνα 3.73, η οποία συντομογραφικά θα αναφέρεται ως d . Επιλέγοντας τιμές της αρέσκειας μας στις παραπάνω παραμέτρους είναι δυνατόν να δημιουργηθούν δομές κατα το δοκούν, δομές με μεγάλες επιφάνειες, μικρούς ή μεγάλους πόρους, κοντούς νανοσωλήνες που φέρνουν τα επίπεδα κοντά ή το αντίθετο κτλ.



Εικόνα 3.73 Μεταβλητά γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υποστυλωμένων δομών α) απόσταση μεταξύ νανοσωλήνων (td), β) απόσταση μεταξύ των φύλλων (ld) και γ) διάμετρος νανοσωλήνα (d).

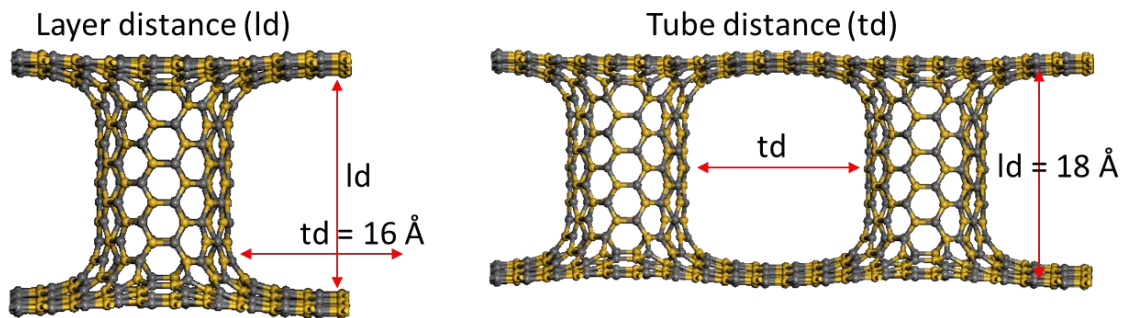
Όπως ήδη αναφέρθηκε η συμμετρία των κυψελίδων μπορεί να είναι είτε τετραγωνική είτε εξαγωνική. Προκειμένου να μελετηθεί το ενεργειακό διάκενο των δύο διαφορετικών συμμετριών πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στην υποστυλωμένη δομή SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο τριών οκταγώνων και στις δύο συμμετρίες (Εικόνα 3.74)



Εικόνα 3.74 Κάτοψη της υποστυλωμένης δομής ‘πλάκας’ SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο τρία οκτάγωνα σε τετραγωνική (αριστερά) και εξαγωνική (δεξιά) συμμετρία.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδωσαν για την δομή τετραγωνικής συμμετρίας τιμή $E_g = 2.15$ eV και για την εξαγωνικής συμμετρίας $E_g = 2.10$ eV, από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως οι δύο συμμετρίες έχουν σχεδόν την ίδια ενέργεια διάκενου οπότε στην συνέχεια της μελέτης αυτής επιλέχθηκε οι δομές να έχουν την τετραγωνική συμμετρία.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για να εξεταστεί πως επηρεάζεται το ενεργειακό διάκενο με την μεταβολή του μήκους των νανοσωλήνων l_d (αριστερά στην Εικόνα 3.75) και μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ των νανοσωλήνων t_d (δεξιά στην Εικόνα 3.75). Ξανά η δομή που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι η υποστυλωμένη δομή SiC-PG (6,6) με σύνδεσμο τριών οκταγώνων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών βρίσκονται στον Πίνακα 3.6



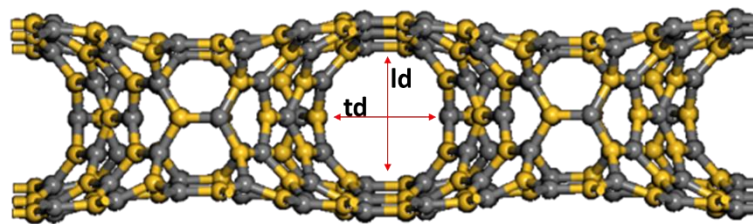
Εικόνα 3.75 Μήκος νανοσωλήνα (l_d) και απόσταση μεταξύ τους (t_d).

Πίνακας 3.6 Ενεργειακά διακείνα (E_g) για διάφορα μήκη νανοσωλήνων (l_d) και για διάφορες αποστάσεις μεταξύ αυτών.

l_d (Å)	E_g (eV)	t_d (Å)	E_g (eV)
9.3	2.00	6.3	1.77
15.3	2.11	11	2.03
18.4	2.15	16	2.15
21.4	2.11	27	2.05

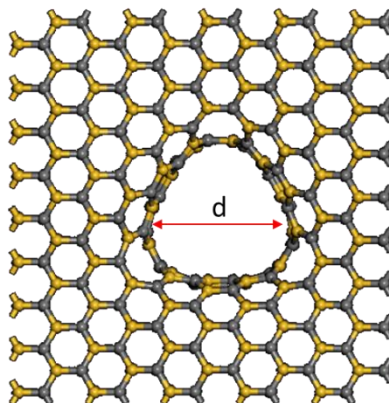
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει πως το μήκος του νανοσωλήνα δεν επηρεάζει ουσιαστικά το ενεργειακό E_g , ενώ στην περίπτωση που η απόσταση μεταξύ των νανοσωλήνων μικρύνει αρκετά (6.3 Å) η ενέργεια πέφτει περίπου κατά 0.3 eV.

Η πιο ακραία περίπτωση του παραπάνω συστήματος (Εικόνα 3.75) είναι αυτή όπου η απόσταση μεταξύ των νανοσωλήνων (t_d) και των φύλλων (l_d) είναι η μικρότερη δυνατή ταυτόχρονα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.76, δηλαδή $l_d = 9.3$ Å και $t_d = 6.3$ Å. Στην ακραία αυτή περίπτωση το ενεργειακό διάκενο βρέθηκε στα 1.69 eV.



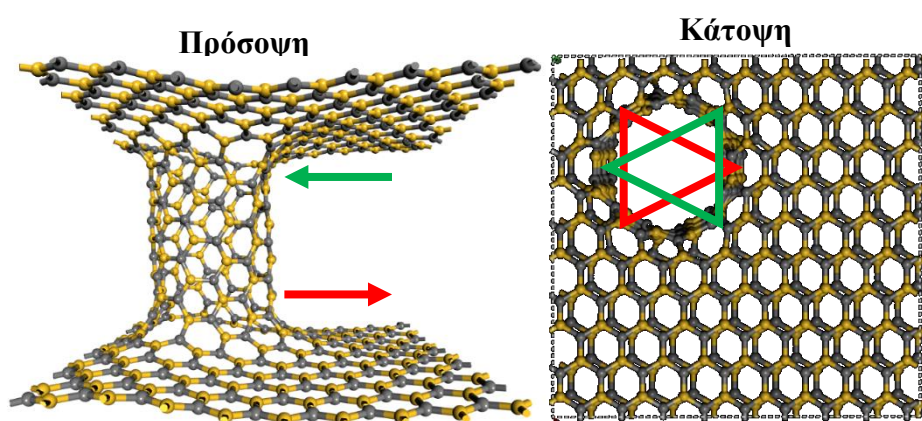
Εικόνα 3.76 Ακραία περίπτωση όπου το μήκος του νανοσωλήνα και η απόσταση μεταξύ τους είναι η μικρότερη δυνατή.

Η τρίτη παράμετρος η οποία μελετήθηκε για τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει το ενεργειακό διάκενο του συστήματος (E_g) είναι η διάμετρος του νανοσωλήνα. Επιλέχθηκαν υποστυλωμένες δομές με τέσσερεις διαφορετικούς νανοσωλήνες και όλες τους με σύνδεσμο τριών οκταγώνων, οι νανοσωλήνες (3,3) και (6,6), με διάμετρο 5 και 10 Å αντίστοιχα. Από του υπολογισμούς βρέθηκε η ενέργεια για τον 3,3 νανοσωλήνα $E_g = 1.92$ eV και για τον 5,5 νανοσωλήνα $E_g = 2.15$ eV, φαίνεται πως η διάμετρος του νανοσωλήνα επηρεάζει σε μικρό βαθμό και ουσιαστικά το ενεργειακό διάκενο.



Εικόνα 3.77 Υποστυλωμένες δομές με μεταβλητή την διάμετρο του νανοσωλήνα.

Η συμμετρία που έχει ο σύνδεσμος με τρία οκτάγωνα (C_3) προσδίδει κατεύθυνση στους συνδέσμους, σε όλες τις περιπτώσεις που έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα έχουν φτιαχτεί έτσι ώστε οι δομές να έχουν τον σύνδεσμο προς την ίδια κατεύθυνση. Πραγματοποιήθηκε υπολογισμός για την περίπτωση όπου η κατεύθυνση του πάνω συνδέσμου είναι αντίθετη από αυτή του κάτω (Εικόνα 3.78)



Εικόνα 3.78 Σύνδεσμοι (3 οκτάγωνα) με αντίθετες κατευθύνσεις.

Τα αποτελέσματα έδωσαν τιμή ενέργειας $E_g = 2.04$ eV, ενέργεια ελαφρώς μικρότερη ($E_g = 2.15$ eV) από την αντίστοιχη δομή με τους συνδέσμους προς την ίδια κατεύθυνση.

Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν σε μια σειρά υποστηλωμένων δομών σε μορφή ‘πλάκας’, η σειρά αυτή περιέχει όλων των ειδών συνδέσμους (τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα, δύο οκτάγωνα και δύο επτάγωνα, τέσσερα οκτάγωνα και δύο πεντάγωνα και τέλος έξι οκτάγωνα και έξι πεντάγωνα) και ο κάθε ένας σύνδεσμος εφαρμόζεται σε armchair και σε zigzag νανοσωλήνες. Τα αποτελέσματα θα περιέχουν την ενέργεια διάκενου (E_g), βασικά στοιχεία κελιού, απόσταση μεταξύ επιπέδων (l_d) και νανοσωλήνων (t_d) καθώς και τον αριθμό των δεσμών Si-Si και C-C.

$$E_g = 2.11 \text{ eV}$$

$$l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

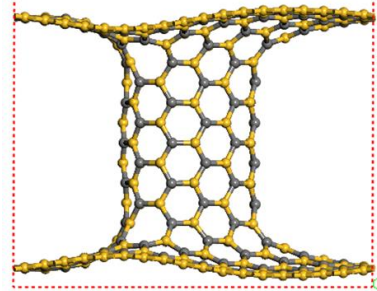
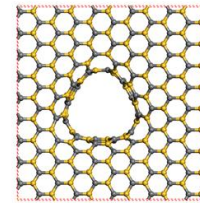
$$\alpha = 26.4 \text{ \AA}, \beta = 27.3 \text{ \AA}, \gamma = 47.5 \text{ \AA}$$

$$a = 89.8^\circ, b = 90.1^\circ, c = 90^\circ$$

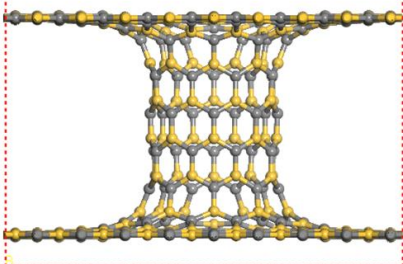
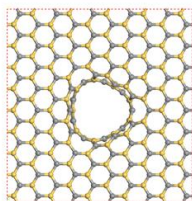
$$N_{\text{Si-Si}} = 0$$

$$N_{\text{C-C}} = 0$$

SiC-PG (6,6)
3 Οκτάγωνα



SiC-PG (9,0)
3 Οκτάγωνα



$$E_g = 1.67 \text{ eV}$$

$$l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 19 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 26.9 \text{ \AA}, \beta = 28.0 \text{ \AA}, \gamma = 47 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 0$$

$$N_{\text{C-C}} = 0$$

$$E_g = 1.37 \text{ eV}$$

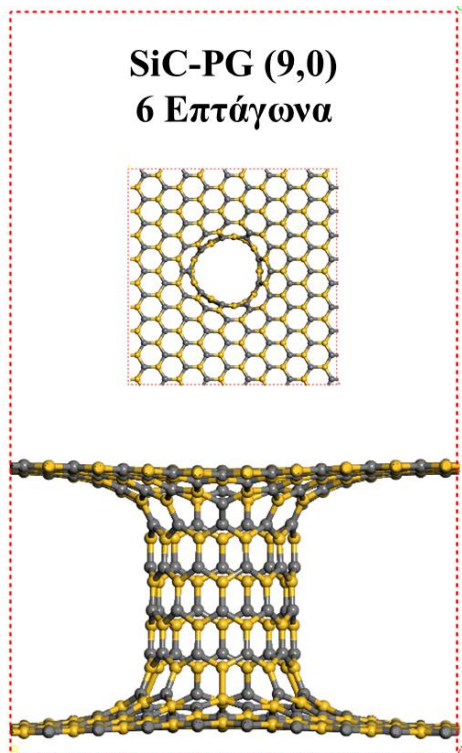
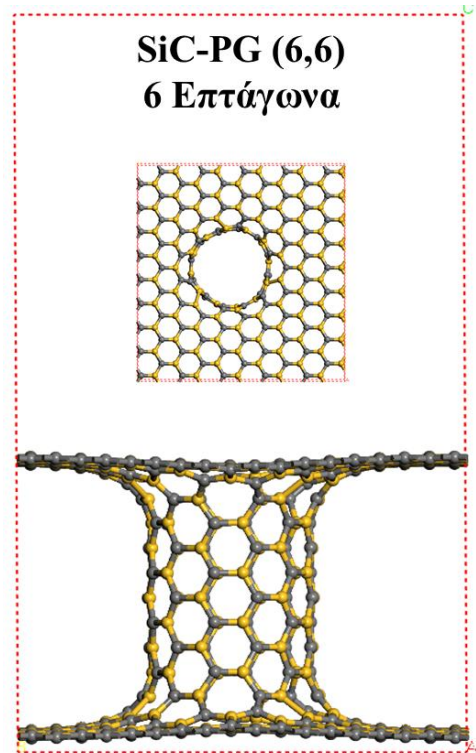
$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 17 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 26.5 \text{ \AA}, \beta = 27.5 \text{ \AA}, \gamma = 45.3 \text{ \AA}$$

$$a = 89.7^\circ, b = 90.1^\circ, c = 90.0^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 6$$

$$N_{\text{C-C}} = 6$$



$$E_g = 0.03 \text{ eV}$$

$$l_d = \text{\AA}, t_d = \text{\AA}$$

$$\alpha = 26.5 \text{ \AA}, \beta = 27.5 \text{ \AA}, \gamma = 45.8 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 3$$

$$N_{\text{C-C}} = 3$$

$$E_g = 1.2 \text{ eV}$$

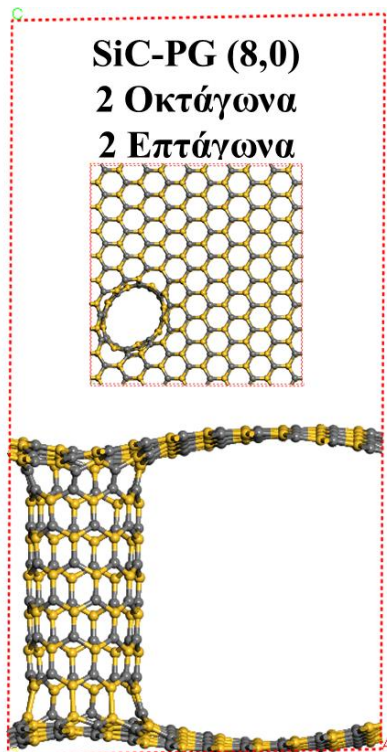
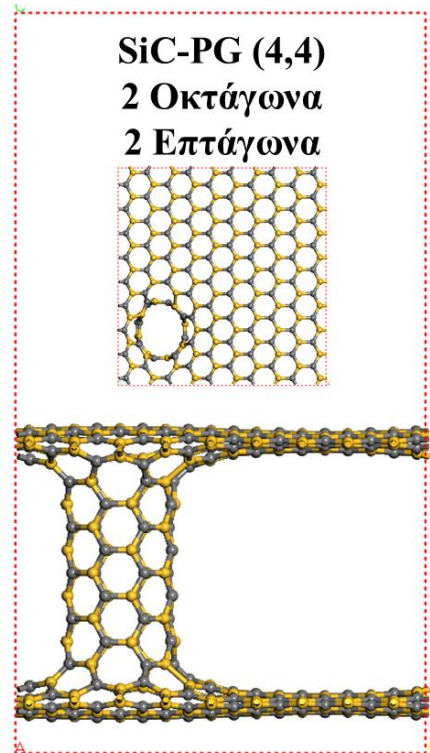
$$l_d = 19 \text{ \AA}, t_d = 20 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 26.4 \text{ \AA}, \beta = 27.5 \text{ \AA}, \gamma = 49.6 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 4$$

$$N_{\text{C-C}} = 4$$



$$E_g = 0.16 \text{ eV}$$

$$l_d = 23 \text{ \AA}, t_d = 19 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 26.8 \text{ \AA}, \beta = 28.1 \text{ \AA}, \gamma = 52.8 \text{ \AA}$$

$$a = 88.3^\circ, b = 88.7^\circ, c = 90.1^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 4$$

$$N_{\text{C-C}} = 4$$

$$E_g = 0.25 \text{ eV}$$

$$l_d = 18 \text{ \AA}, t_d = 20 \text{ \AA}$$

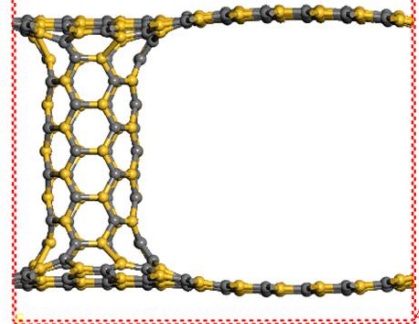
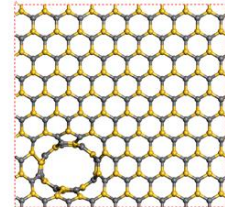
$$\alpha = 26.5 \text{ \AA}, \beta = 27.6 \text{ \AA}, \gamma = 48.0 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

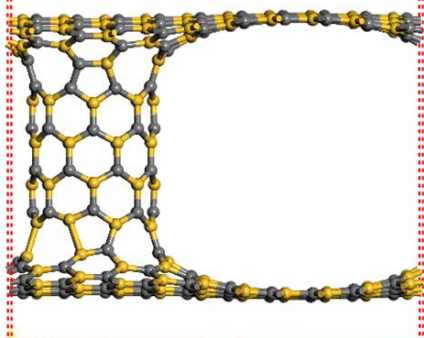
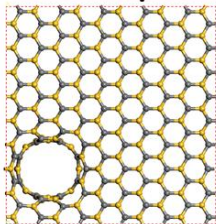
$$N_{\text{Si-Si}} = 4$$

$$N_{\text{C-C}} = 4$$

SiC-PG (4,4)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



SiC-PG (8,0)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



$$E_g = 0.28 \text{ eV}$$

$$l_d = 17 \text{ \AA}, t_d = 19 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 27.0, \beta = 28.0, \gamma = 47.7$$

$$a = 90.0^\circ, b = 89.8^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 4$$

$$N_{\text{C-C}} = 4$$

$$E_g = 0.56 \text{ eV}$$

$$l_d = 18 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

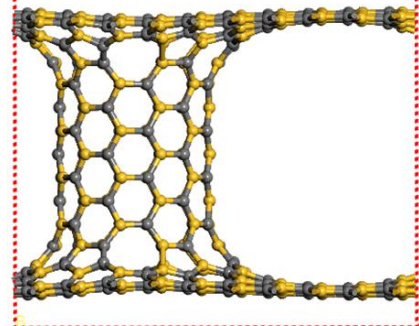
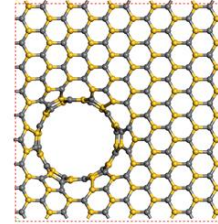
$$\alpha = 26.5 \text{ \AA}, \beta = 27.5 \text{ \AA}, \gamma = 48.7 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

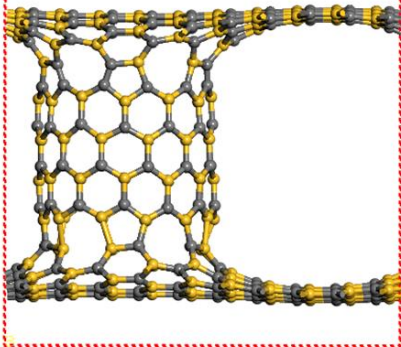
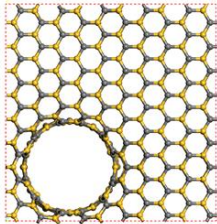
$$N_{\text{Si-Si}} = 6$$

$$N_{\text{C-C}} = 6$$

SiC-PG (6,6)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



SiC-PG (12,0)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



$$E_g = 0 \text{ eV}$$

$$l_d = 18 \text{ \AA}, t_d = 15 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 26.4 \text{ \AA}, \beta = 27.4 \text{ \AA}, \gamma = 49.4 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{\text{Si-Si}} = 6$$

$$N_{\text{C-C}} = 6$$

Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα από υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν για τις αντίστοιχες υποστυλωμένες δομές βορίου αζώτου (BN-PG). Όπως και στην περίπτωση των SiC οι αντίστοιχες δομές των BN είναι μια σειρά υποστυλωμένων δομών σε μορφή ‘πλάκας’, η σειρά αυτή περιέχει όλων των ειδών συνδέσμους (τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα, δύο οκτάγωνα και δύο επτάγωνα, τέσσερα οκτάγωνα και δύο πεντάγωνα και τέλος έξι οκτάγωνα και έξι πεντάγωνα) και ο κάθε ένας σύνδεσμος εφαρμόζεται σε armchair και σε zigzag νανοσωλήνες.

$$E_g = 2.99 \text{ eV}$$

$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 14 \text{ \AA}$$

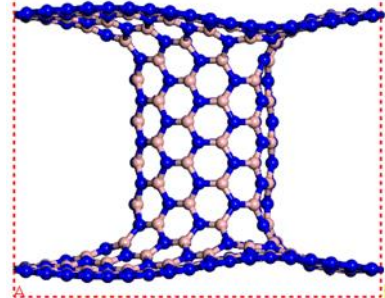
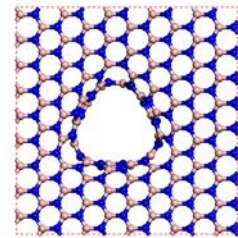
$$\alpha = 21.9 \text{ \AA}, \beta = 22.7 \text{ \AA}, \gamma = 45.8 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

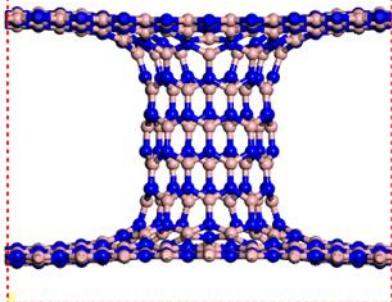
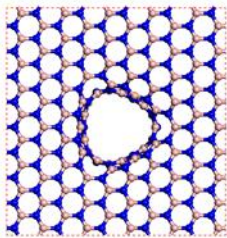
$$N_{B-B} = 0$$

$$N_{N-N} = 0$$

BN-PG (6,6) 3 Οκτάγωνα



BN-PG (9,0) 3 Οκτάγωνα



$$E_g = 3.05 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 14 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.9 \text{ \AA}, \beta = 22.9 \text{ \AA}, \gamma = 44 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{B-B} = 0$$

$$N_{N-N} = 0$$

$$E_g = 2.61 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 15 \text{ \AA}$$

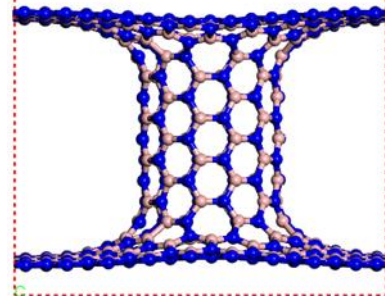
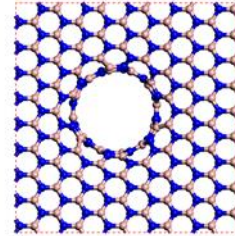
$$\alpha = 21.9 \text{ \AA}, \beta = 22.8 \text{ \AA}, \gamma = 45.3 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

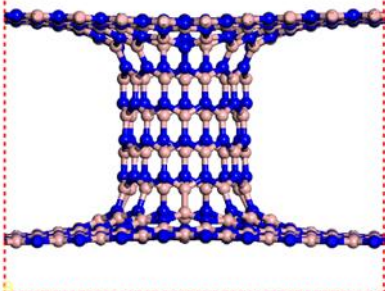
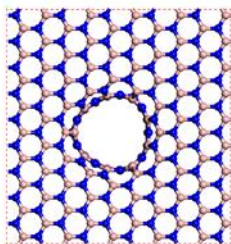
$$N_{B-B} = 6$$

$$N_{N-N} = 6$$

BN-PG (6,6) 6 Επτάγωνα



BN-PG (9,0) 6 Επτάγωνα



$$E_g = 1.31 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 15 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 22.1 \text{ \AA}, \beta = 22.9 \text{ \AA}, \gamma = 44.6 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{B-B} = 3$$

$$N_{N-N} = 3$$

$$E_g = 2.33 \text{ eV}$$

$$l_d = 17 \text{ \AA}, t_d = 17 \text{ \AA}$$

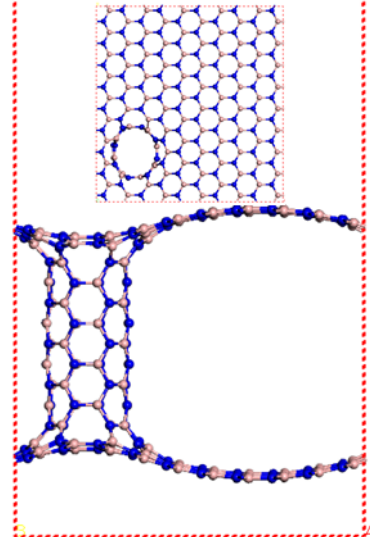
$$\alpha = 21.7 \text{ \AA}, \beta = 22.8 \text{ \AA}, \gamma = 46.4 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 89.9^\circ$$

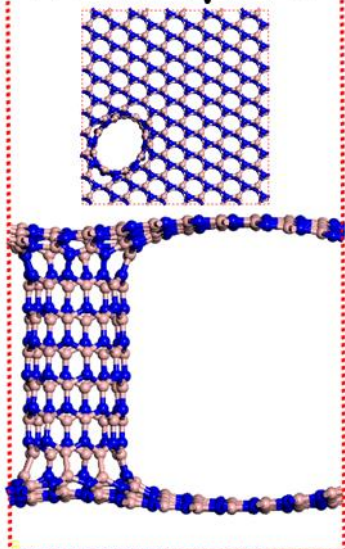
$$N_{B-B} = 4$$

$$N_{N-N} = 4$$

BN-PG (4,4)
2 Οκτάγωνα
2 Επτάγωνα



BN-PG (8,0)
2 Οκτάγωνα
2 Επτάγωνα



$$E_g = 0.54 \text{ eV}$$

$$l_d = 19 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.9 \text{ \AA}, \beta = 22.8 \text{ \AA}, \gamma = 48.6 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{B-B} = 4$$

$$N_{N-N} = 4$$

$$E_g = 1.78 \text{ eV}$$

$$l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 17 \text{ \AA}$$

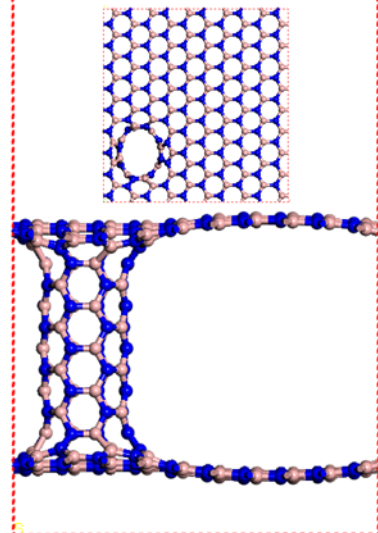
$$\alpha = 21.9 \text{ \AA}, \beta = 22.9 \text{ \AA}, \gamma = 44.4 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

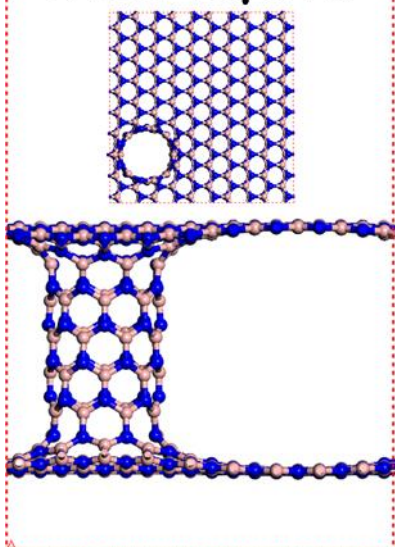
$$N_{B-B} = 4$$

$$N_{N-N} = 4$$

BN-PG (4,4)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



BN-PG (8,0)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



$$E_g = 0.89 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 22.0 \text{ \AA}, \beta = 22.8 \text{ \AA}, \gamma = 43.7 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{B-B} = 4$$

$$N_{N-N} = 4$$

$$E_g = 1.94 \text{ eV}$$

$$l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 14 \text{ \AA}$$

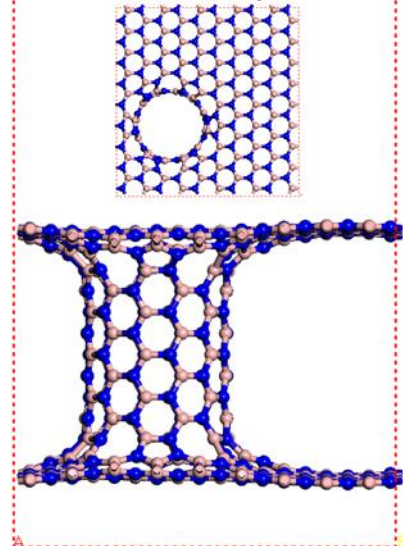
$$\alpha = 22.0 \text{ \AA}, \beta = 22.9 \text{ \AA}, \gamma = 44.2 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

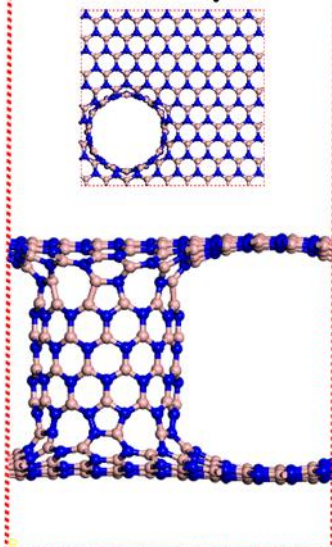
$$N_{B-B} = 6$$

$$N_{N-N} = 6$$

BN-PG (6,6)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



BN-PG (12,0)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



$$E_g = 2.25 \text{ eV}$$

$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 12 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 22.0 \text{ \AA}, \beta = 22.8 \text{ \AA}, \gamma = 49.9 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$$N_{B-B} = 6$$

$$N_{N-N} = 6$$

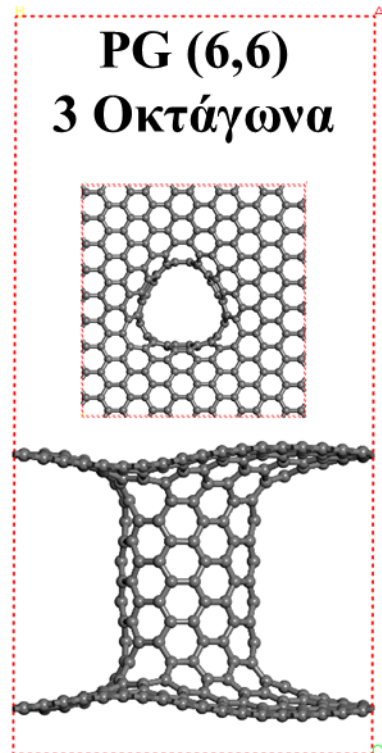
Υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για τις αντίστοιχες με τις παραπάνω δομές ‘πλάκας’ με βάση τον άνθρακα, δηλαδή τις υποστυλωμένες γραφιτικές δομές με σκοπό τα αποτελέσματα να συγκριθούν με αυτά των SiC-PGs και των BN-PGs.

$$E_g = 0.51 \text{ eV}$$

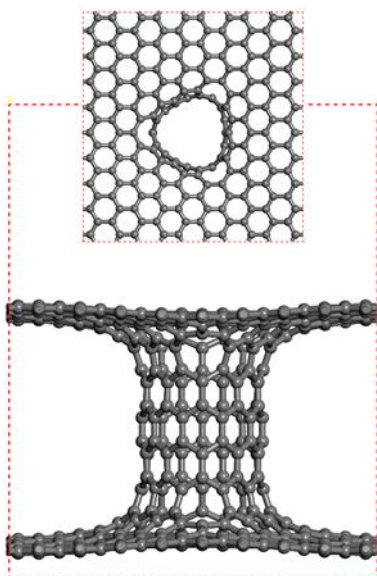
$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 13 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.2 \text{ \AA}, \beta = 21.9 \text{ \AA}, \gamma = 45.2 \text{ \AA}$$

$$a = 89.8^\circ, b = 89.9^\circ, c = 90^\circ$$



PG (9,0)
3 Οκτάγωνα



$$E_g = 0.42 \text{ eV}$$

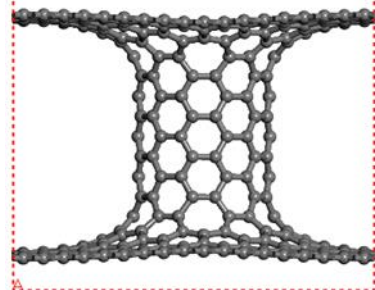
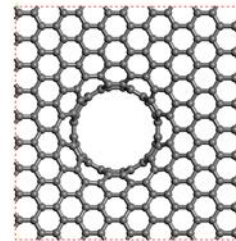
$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 14 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.2 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 28.4 \text{ \AA}$$

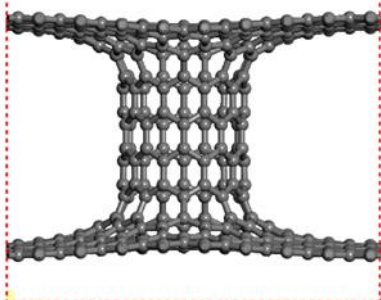
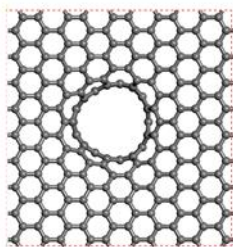
$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

$E_g = 0.5 \text{ eV}$
 $l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 13 \text{ \AA}$
 $\alpha = 21.3 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 45.3 \text{ \AA}$
 $a = 90, b = 90, c = 90$

PG (6,6)
6 Επτάγωνα



PG (9,0)
6 Επτάγωνα



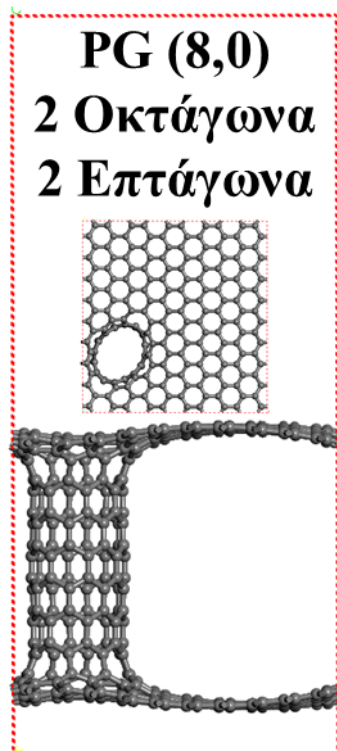
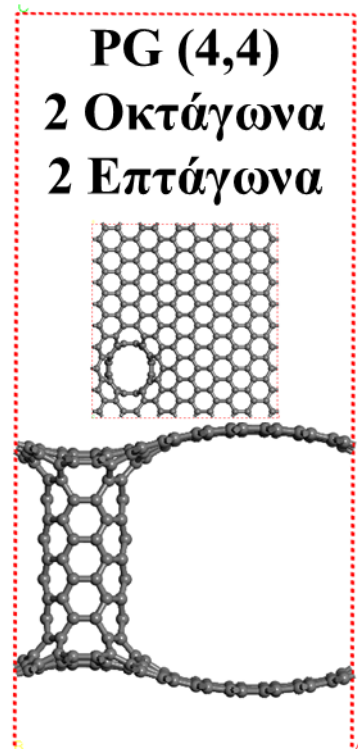
$E_g = 0.2 \text{ eV}$
 $l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 14 \text{ \AA}$
 $\alpha = 21.2 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 43.6 \text{ \AA}$
 $a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$

$$E_g = 0.29 \text{ eV}$$

$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 46.0 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$



$$E_g = 0.02 \text{ eV}$$

$$l_d = 18 \text{ \AA}, t_d = 15 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.7 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 48.3 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90.1^\circ$$

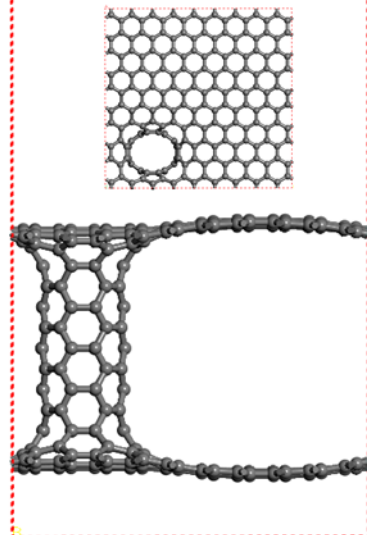
$$E_g = 0.12 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

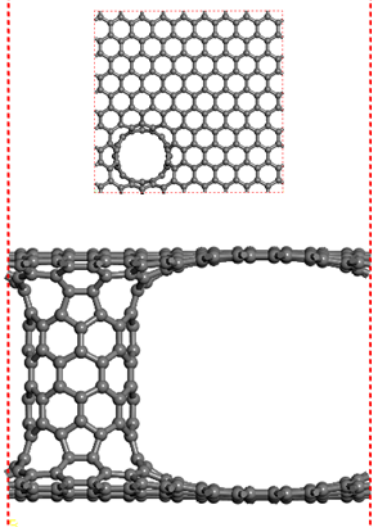
$$\alpha = 21.3 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 44.1 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

PG (4,4)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



PG (8,0)
4 Οκτάγωνα
2 Πεντάγωνα



$$E_g = 0.25 \text{ eV}$$

$$l_d = 14 \text{ \AA}, t_d = 16 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.3 \text{ \AA}, \beta = 22.0 \text{ \AA}, \gamma = 43.5 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

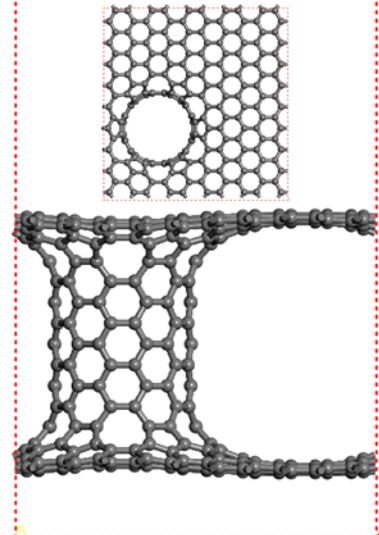
$$E_g = 0 \text{ eV}$$

$$l_d = 15 \text{ \AA}, t_d = 13 \text{ \AA}$$

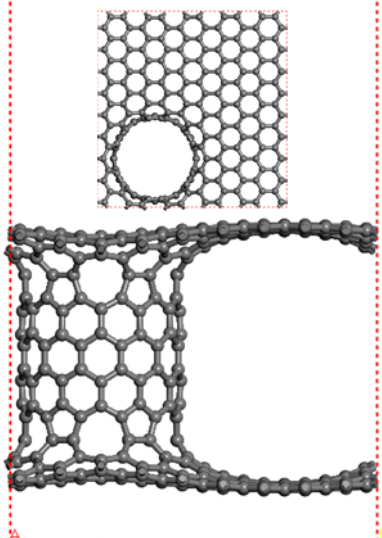
$$\alpha = 21.3 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 43.5 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

PG (6,6)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



PG (12,0)
6 Οκτάγωνα
6 Πεντάγωνα



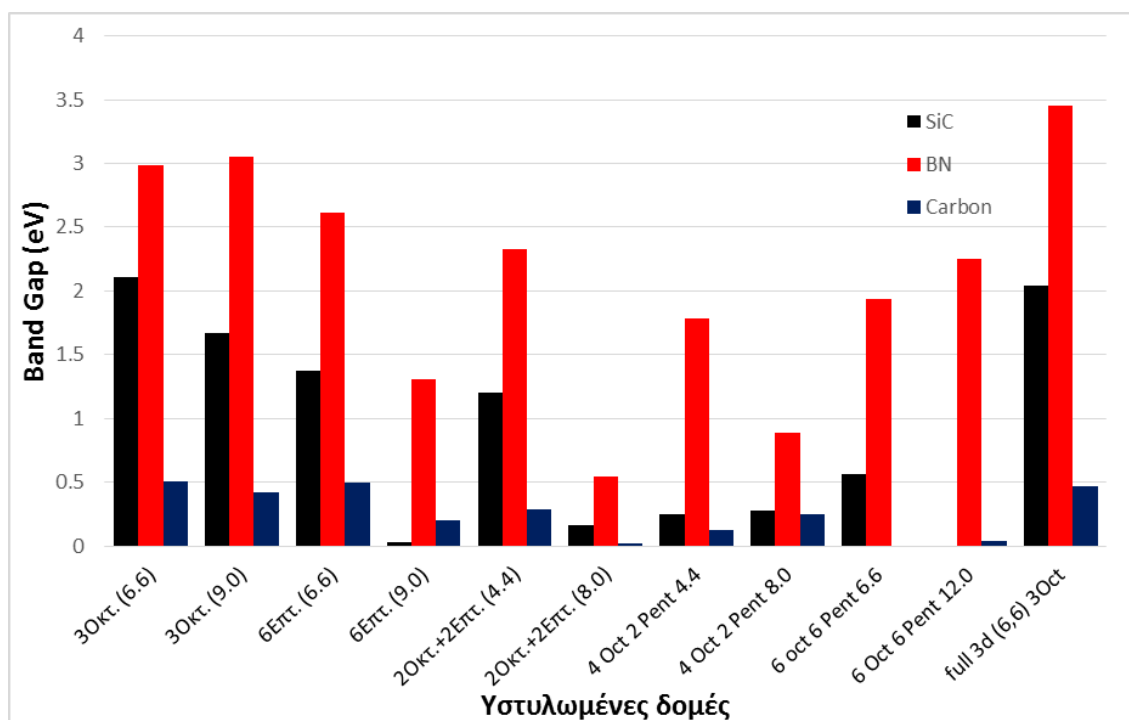
$$E_g = 0.04 \text{ eV}$$

$$l_d = 16 \text{ \AA}, t_d = 12 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 21.3 \text{ \AA}, \beta = 22.1 \text{ \AA}, \gamma = 44.5 \text{ \AA}$$

$$a = 90^\circ, b = 90^\circ, c = 90^\circ$$

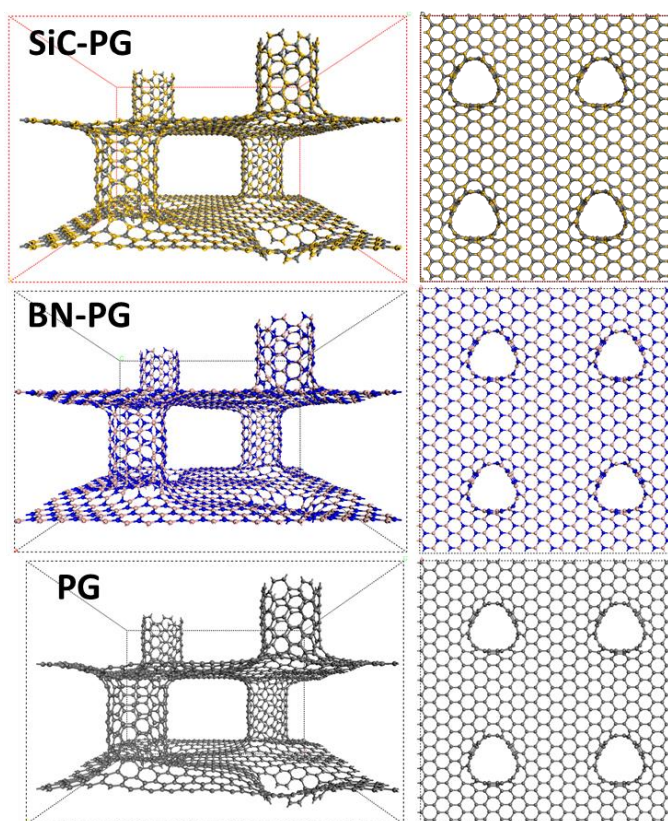
Παρακάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα για την καλύτερη παρουσίαση τους και για να γίνει ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ τους καθώς και η αξιολόγησή τους



Εικόνα 3.79 Σχεδιάγραμμα με τα ενεργειακά διάκενα που υπολογίστηκαν για διάφορες υποστυλωμένες δομές SiC-PG, BN-PG και Carbon-PG

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως υπάρχει μια κοινή τάση στο ενεργειακό διάκενο μεταξύ των υποστυλωμένων δομών που εξετάστηκαν. Μεταξύ των δομών με ίδιο σύνδεσμο (π.χ. τρία οκτάγωνα) αυτή με τον zigzag νανοσωλήνα εμφανίζει μικρότερο ενεργειακό διάκενο από αυτή με τον armchair νανοσωλήνα. Ένα παράδειγμα είναι η δομή SiC-PG (6,6 3Oct) με ενεργειακό διάκενο 2.11 eV και η αντίστοιχη με zigzag νανοσωλήνα με ενεργειακό διάκενο στα 1.67 eV. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις και για BN και για Carbon δομές. Εξάιρεση σε αυτή την τάση αποτελούν οι δομές BN-PG (3Oct) και BN-PG (6Oct 6 Pent). Το εύρος των τιμών για το ενεργειακό διάκενο για τις SiC-PG δομές κυμαίνονται από 2.11 – 0 eV με μεγαλύτερη της δομής SiC-PG (6,6 3Oct) και χαμηλότερη της δομής SiC-PG (12,0 6Oct 6Pent). Για τις δομές BN-PG το εύρος τιμών για το ενεργειακό διάκενο βρέθηκε να κυμαίνεται από 3.05 – 0.54 eV με μεγαλύτερη της δομής BN-PG (9,0 3Oct) και χαμηλότερη της δομής BN-PG (8,0 2Oct 2Ept). Για τις δομές Carbon-PG το εύρος τιμών βρέθηκε να κυμαίνεται από 0.51 – 0 eV με μεγαλύτερη της δομής Carbon-PG (6,6 3Oct) και χαμηλότερη της δομής Carbon-PG (12,0 6Oct 6Pent). Επιλέγοντας τον κατάλληλο σύνδεσμο και τον κατάλληλο νανοσωλήνα είναι δυνατόν να επιτευχθεί το επιθυμητό ενεργειακό διάκενο κατά το δοκούν.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που έγιναν σε υποστρωμένη δομή και στις τρεις κατευθύνσεις. Στην παρούσα μελέτη η παρακάτω δομή καθώς και η αντίστοιχη BN και ανθρακική θα είναι οι μοναδικές περιοδικές υποστρωμένες δομές και στις τρεις κατευθύνσεις που πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί καθώς όπως ήδη έχει αναφερθεί υπολογισμοί σε τέτοιου μεγέθους σύστημα είναι ιδιαίτερος ακριβοί για να πραγματοποιηθούν σε μεγάλο αριθμό δομών. Η δομή που επιλέχθηκε είναι η SiC-PG (6,6) (BN-PG (6,6) και Carbon-PG (6,6)) με σύνδεσμο τριών οκταγώνων και με συνολικό αριθμό ατόμων 1728.



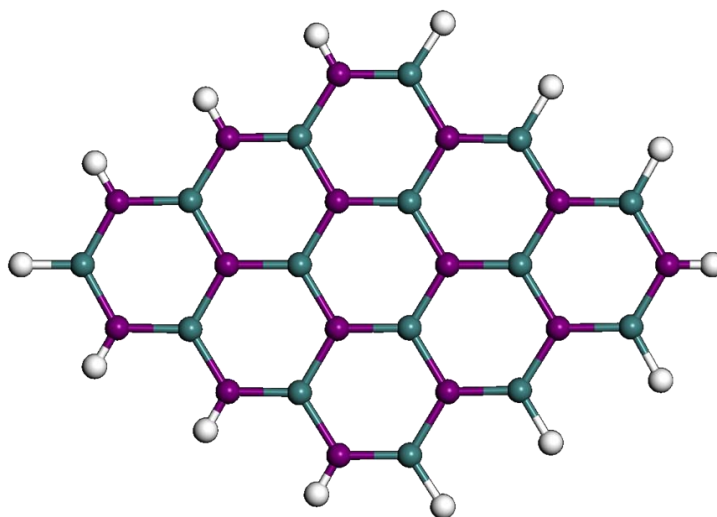
Εικόνα 3.80 Περιοδική δομή και στις τρεις κατευθύνσεις των SiC-PG (6,6), BN-PG (6,6) και PG (6,6) με σύνδεσμο τρία οκτάγωνα, (αριστερά) πρόσοψη, (δεξιά) κάτοψη.

Τα αποτελέσματα έδωσαν για την δομή SiC-PG-3Oct (6,6) κυψελίδα με $a=53.2\text{\AA}$, $b=55.6\text{\AA}$, $c=37.0\text{\AA}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=90.0^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$ και ενεργειακό διάκενο $E_g = 2.05\text{ eV}$, για την δομή BN-PG-3Oct (6,6) κυψελίδα με $a=43.9\text{\AA}$, $b=45.7\text{\AA}$, $c=30.7\text{\AA}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=90.0^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$ και ενεργειακό διάκενο $E_g = 3.45\text{ eV}$ και τέλος για την δομή PG-3Oct (6,6) κυψελίδα με $a=42.4\text{\AA}$, $b=44.1\text{\AA}$, $c=30.7\text{\AA}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=90.0^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$ και ενεργειακό διάκενο $E_g = 0.47\text{ eV}$. Παρατηρείται πως οι παραπάνω δομές έχουν το ίδιο ενεργειακό διάκενο με τις αντίστοιχες δομές «πλάκας». Αυτό δίνει την δυνατότητα να υποθετηθεί πως είναι πολύ πιθανό τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των δομών πλάκας να είναι παρόμοια με αυτά του υλικού με περιοδικότητα και στις τρεις κατευθύνσεις.

3.3 Αλληλεπίδραση Υδρογόνου με Υλικά SiC και BN Εμπλουτισμένα με Μέταλλα Μετάπτωσης

Είναι γνωστό πως τα υλικά που είναι βασισμένα στον άνθρακα εμφανίζουν χαμηλή απόδοση σε αποθήκευση υδρογόνου λόγω της χαμηλής αλληλεπίδρασης που έχουν τα μόρια υδρογόνου με τον σκελετό της δομής των υλικών αυτών. Τα δομές όμως που βασισμένα στα στοιχεία πυρίτιο – άνθρακα και βόριο - άζωτο αναμένονται να εμφανίζουν βελτιωμένη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνου λόγω των σημειακών φορτίων που φέρει ο σκελετός της δομής τους, τα οποία ενισχύουν την αλληλεπίδραση του σκελετού με τα μόρια υδρογόνου. Μια από τις στρατηγικές για να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο η αλληλεπίδραση του υδρογόνου άρα και η αποθηκευτική ικανότητα του υλικού είναι να εισαχθούν στον σκελετό της δομής ομάδες, οι οποίες φέρουν ηλεκτροστατικό φορτίο, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αλληλεπίδραση του με τα μόρια υδρογόνου κάνοντας ισχυρότερους δεσμούς τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου.

Τα υλικά αυτά, τύπου γραφενίου είναι από την φύση τους περιοδικά δισδιάστατα υλικά, προκειμένου να μελετηθεί η αλληλεπίδραση χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση των συσσωματωμάτων, για τη δημιουργία των κατάλληλων μοντέλων, όπως αυτό στην εικόνα Εικόνα 3.81

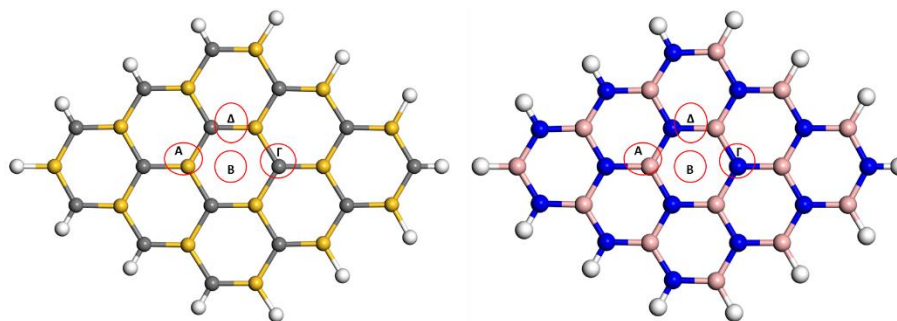


Εικόνα 3.81 Μοντέλο προσομοίωσης όπως προκύπτει από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων για περιοδικές δομές τύπου γραφενίου.

Από την βιβλιογραφία η ενέργεια αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με ένα κορονένιο αναφέρεται να είναι $BE_{\text{bssse}} = -0.94$ kcal/mol και με απόσταση δεσμού $d_{\text{H}_2\text{-Cor}} = 3.1$ Å [192]. Επιπλέον, στην βιβλιογραφία αναφέρεται ενέργεια αλληλεπίδρασης υδρογόνου με νανοσωλήνα SiC-NT (11,11) $BE = -1.5$ kcal/mol και $BE = -1.7$ kcal/mol σε SiC-NT (9,9) [193] με μέθοδο DFT και συναρτησιακό PW91, το υδρογόνο αλληλεπιδρά με κάθετη διαμόρφωση του άξονα H-H προς το κέντρο του δακτυλίου, η αλληλεπίδραση αυτή είναι 20% μεγαλύτερη από αλληλεπίδραση υδρογόνου σε αντίστοιχους νανοσωλήνες άνθρακα, Τέλος στην βιβλιογραφία αναφέρεται για γραφιτικό BN ενέργεια αλληλεπίδρασης υδρογόνου $BE_{\text{bssse}} = -2.07$ kcal/mol και με απόσταση δεσμού $d_{\text{H}_2\text{-Cor}} = 3.10$ Å [194]. Επιπλέον, για (9,9) BN-NT νανοσωλήνα αναφέρεται ενέργεια αλληλεπίδρασης $BE = -0.86$ kcal/mol και απόσταση περίπου στα $d_{\text{H}_2\text{-Cor}} = 3.0$ Å [93]. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υδρογόνου λοιπόν με τα υλικά SiC και BN είναι ισχυρότερες από αυτή με γραφιτικά υλικά λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης τους και αυτό έχει ως συνέπεια να εμφανίζουν βελτιωμένη αποθήκευση σε υδρογόνο. Παρόλα αυτά η αποθηκευτική τους ικανότητα δεν είναι ικανοποιητική και δεν επιτυγχάνονται οι επιθυμητοί στόχοι του DOE. Η εργασία αυτή είχε σκοπό να βελτιωθούν οι αποθηκευτικές ικανότητες των υλικών SiC και BN εμπλουτίζοντας τα με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς ενισχύοντας έτσι την προσρόφηση σε υδρογόνο είτε με αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas είτε με δυνάμεις φορτίου – επαγόμενου δίπολου. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση υδρογόνου με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu και Zn) εμπλουτισμένα σε υλικά SiC και BN.

Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης.

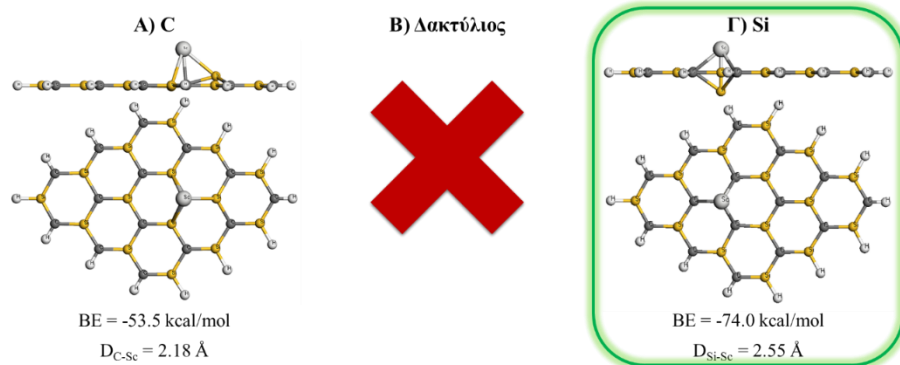
Οι πιθανές θέσεις για να αλληλοεπιδράσουν τα 3d μέταλλα μετάπτωσης με τα μοντέλα Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ είναι Α) πάνω από το άτομο του πυριτίου (βορίου), Β) πάνω από τον δακτύλιο, Γ) πάνω από το άτομο του άνθρακα (αζώτου) και τέλος Δ) πάνω από τον δεσμό Si-C (B-N), οι θέσεις αυτές φαίνονται στην Εικόνα 3.82.



Εικόνα 3.82 Πιθανές θέσεις αλληλεπίδρασης (Α,Β,Γ,Δ) των 3d μετάλλων μετάπτωσης (αριστερά) Si₁₅C₁₅H₁₄ και δεξιά) B₁₅N₁₅H₁₄

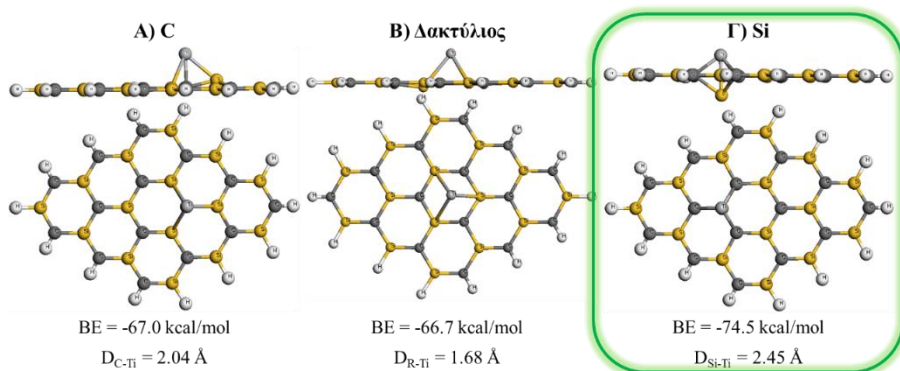
Οι υπολογισμοί στα τροποποιημένα συστήματα Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ πραγματοποιήθηκαν με ab initio μέθοδο της DFT χρησιμοποιώντας το GGA συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής B-P86 [169] [170] [184] [185] [186] μαζί με προσέγγιση Resolution of the Identity (RI) [166] [167] καθώς και την Multipole-Accelerated-Resolution-of-Identity-J (MARI-J) [168], η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε με το σετ βάσεων def2-SVP [187] και από την βέλτιστη δομή υπολογίστηκε η τελική ενέργεια κάνοντας χρήση της βάσης def2-TZVP [173] [174], οι γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανένα περιορισμό στην συμμετρία. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης των τροποποιημένων μοντέλων Si₁₅C₁₅H₁₄ με τα μέταλλα υπολογίζονται από την έκφραση $BE = E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M} - E_{Si_{15}C_{15}H_{14}} - E_M$, όπου $E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M}$ η ενέργεια του τροποποιημένου Si₁₅C₁₅H₁₄, $E_{Si_{15}C_{15}H_{14}}$ η ενέργεια του μη τροποποιημένου Si₁₅C₁₅H₁₄ και E_M η ενέργεια του μετάλλου στην ατομική του κατάσταση. Παρακάτω ακολουθούν οι εικόνες με οι γεωμετρίες από τα αποτελέσματα καθώς και τις ενέργειες αλληλεπίδρασης BE και τα μήκη δεσμών Si₁₅C₁₅H₁₄-μέταλλο (D_{C-M} για πάνω από τον άνθρακα, D_{Si-M} για πάνω από το πυρίτιο και D_{R-M} για πάνω από τον δακτύλιο), όπου κόκκινο X είναι οι περιπτώσεις που δεν βρέθηκε σταθερή δομή στην συγκεκριμένη θέση αλληλεπίδρασης, με πράσινο πλαίσιο υποδεικνύεται ποια δομή είναι χαμηλότερης ενέργειας μεταξύ των θέσεων που Α), Β) και Γ). Οι θέσεις Δ) (πάνω από δεσμό) δεν συμπεριελήφθησαν στις παρακάτω εικόνες καθώς σε κανένα μέταλλο δεν βρέθηκε σταθερή δομή σε αυτή τη θέση.

Σκάνδιο (Sc):



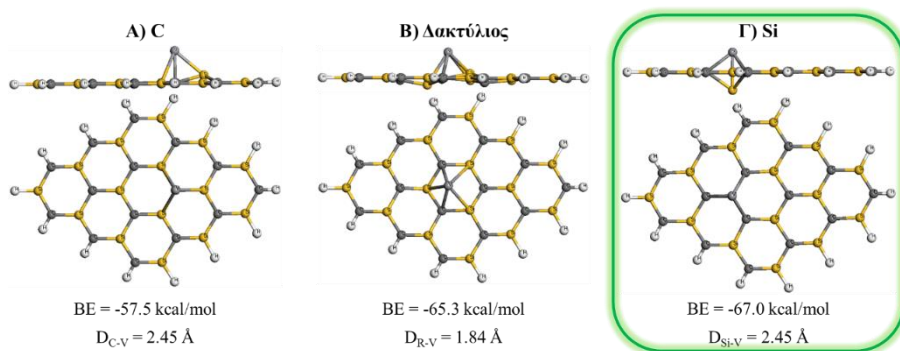
Εικόνα 3.83 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Sc με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Τιτάνιο (Ti):



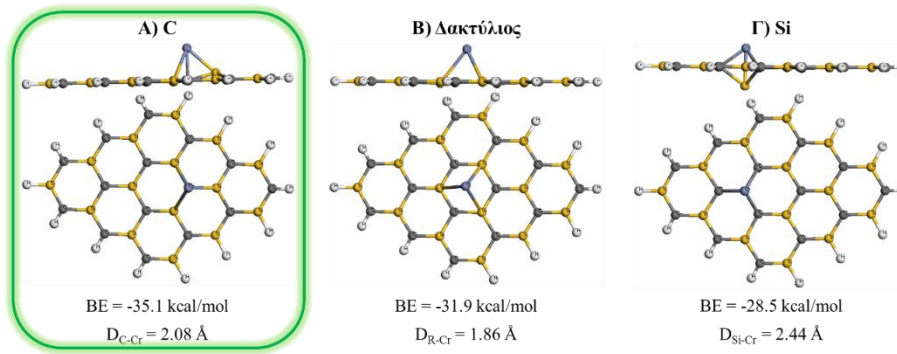
Εικόνα 3.84 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ti με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Βανάδιο (V):



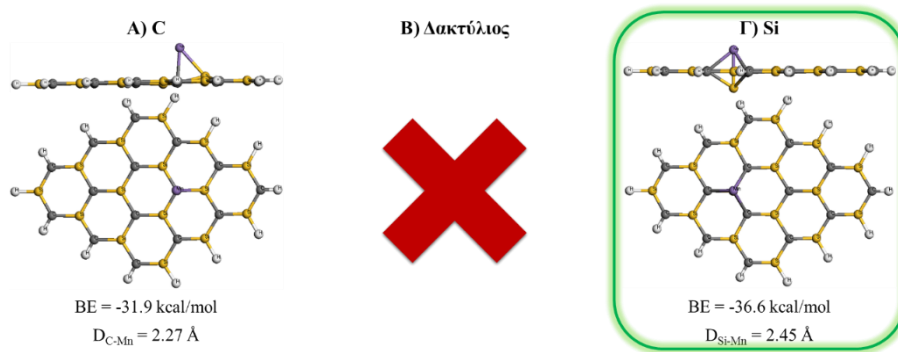
Εικόνα 3.85 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου V με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Χρόμιο (Cr):



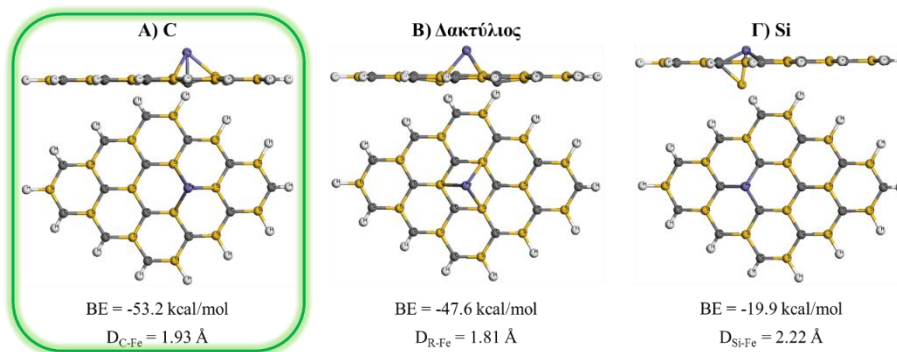
Εικόνα 3.86 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cr με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Μαγγάνιο (Mn):



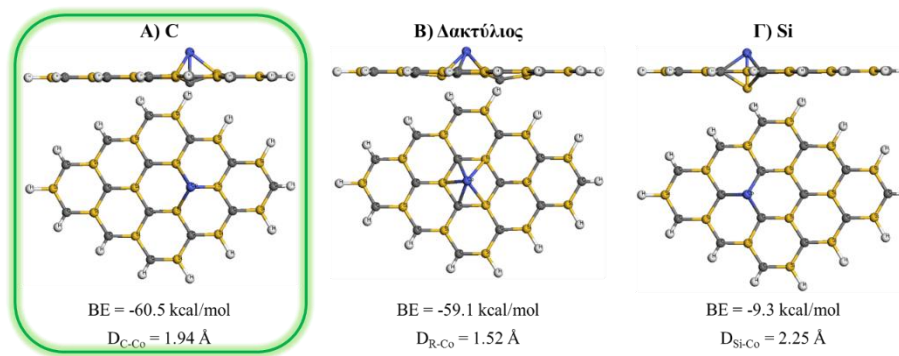
Εικόνα 3.87 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Mn με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Σίδηρος (Fe):



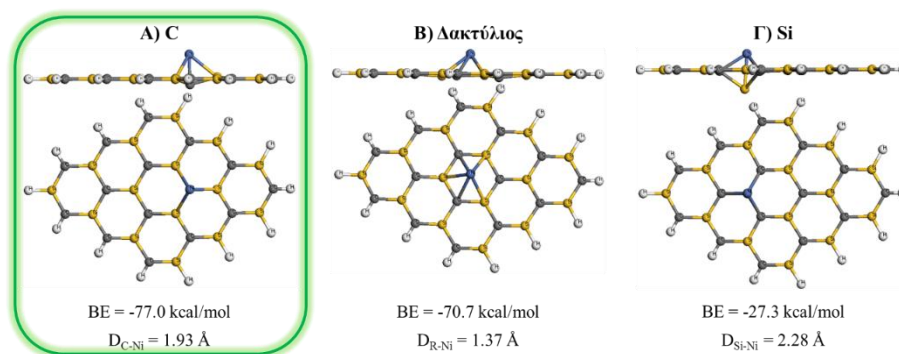
Εικόνα 3.88 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Fe με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Κοβάλτιο (Co):



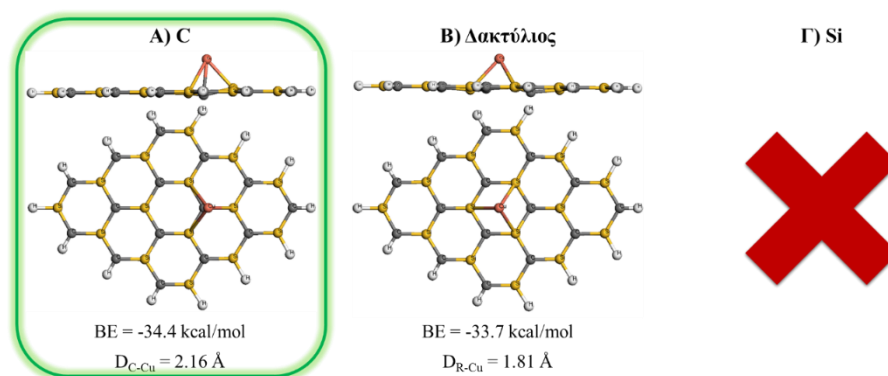
Εικόνα 3.89 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Co με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσψη, κάτω κάτωψη).

Νικέλιο (Ni):



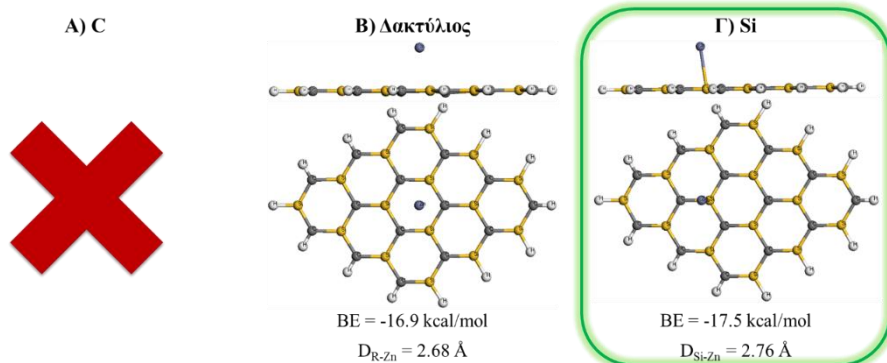
Εικόνα 3.90 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ni με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσψη, κάτω κάτωψη).

Χαλκός (Cu):



Εικόνα 3.91 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cu με $Si_{15}C_{15}H_{14}$ (πάνω πρόσψη, κάτω κάτωψη).

Ψευδάργυρος (Zn):



Εικόνα 3.92 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Zn με Si₁₅C₁₅H₁₄ (πάνω πρόσοψη, κάτω κάτωψη).

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο πίνακες που συνοψίζουν τα παραπάνω αποτελέσματα.

Ο Πίνακας 3.7 συνοψίζει ποιες από τις δομές που μελετήθηκαν είναι σταθερές και ποιες όχι, με ✓ σημαίνει πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια. και ο Πίνακας 3.8 περιέχει τις ενέργειες δέσμωσης για την δομή με την χαμηλότερη ενέργεια, το φορτίο μετάλλου και το συνολικό spin της δομή

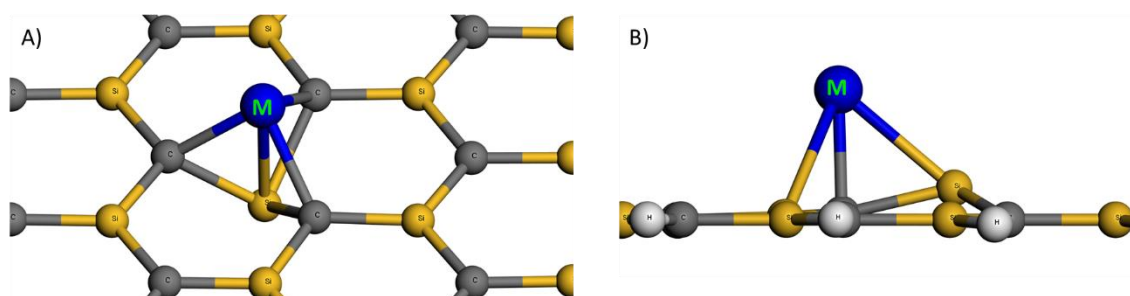
Πίνακας 3.7 Συνοπτικός πίνακας με τις σταθερές δομές που προκύπτουν από την τροποποίηση του Si₁₅C₁₅H₁₄ με 3d μέταλλα μετάπτωσης. Με ✓ σημαίνει πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<i>Si</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓
<i>C</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
<i>Δακτύλιος</i>	×	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Δεσμός</i>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

Πίνακας 3.8 Πίνακας με τις ενέργειες αλληλεπίδρασης BE, το φορτίο μετάλλου q_m , την πολλαπλότητα του σπιν $2S+1$ και τον συνολικό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στο μέταλλο για τις δομές με την χαμηλότερη ενέργεια για κάθε μέταλλο.

	BE			
	(kcal/mol)	q_m	$2S+1$	unpaired
Sc (Si)	-74.0	+1.42	2	0.06
Ti (Si)	-74.5	+0.31	3	2.13
V (Si)	-67.0	+0.93	4	2.34
Cr (C)	-35.2	+0.44	5	4.30
Mn (C)	-34.9	+0.08	6	5.38
Fe (C)	-53.2	+0.63	3	2.35
Co (C)	-60.5	+0.52	2	0.67
Ni (C)	-77.0	+0.45	1	0.00
Cu (C)	-34.4	+0.10	2	0.76
Zn (Ring)	-15.2	-0.02	1	0.00

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.7 σχεδόν όλα τα μέταλλα εκτός του χαλκού έχουν σταθερή δομή πάνω από το άτομο του πυριτίου και μεταξύ αυτών για τα πρώτα τρία (Sc, Ti και V) είναι και η χαμηλότερης ενέργειας, επίσης όλα τα μέταλλα εκτός ψευδαργύρου έχουν σταθερή δομή πάνω από το άτομο του άνθρακα εκ των οποίων τα Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu είναι η χαμηλότερης ενέργειας και τέλος όλα τα μέταλλα εκτός Sc και Mn έχουν σταθερή δομή πάνω από τον δακτύλιο αλλά μόνο για τον ψευδάργυρο είναι η πιο σταθερή δομή. Όταν μέταλλα αλληλεπιδρούν πάνω από το άτομο του πυριτίου η δομή του $Si_{15}C_{15}H_{14}$ παραμορφώνεται χαλώντας την επίπεδη διαμόρφωση [Εικόνα 3.93 (A)], το άτομο του πυριτίου κατεβαίνει προς τα κάτω αλλάζοντας τον υβριδισμό του σε sp^3 . Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης του πάνω από το άτομο του άνθρακα υπάρχει και εκεί παραμόρφωση της δομής [Εικόνα 3.93 (B)] όπου ένα από τα τρία άτομα του πυριτίου που αλληλεπιδρά με το μέταλλο αλλάζει τον υβριδισμό του σε sp^3 και μετατοπίζεται πάνω από το επίπεδο.



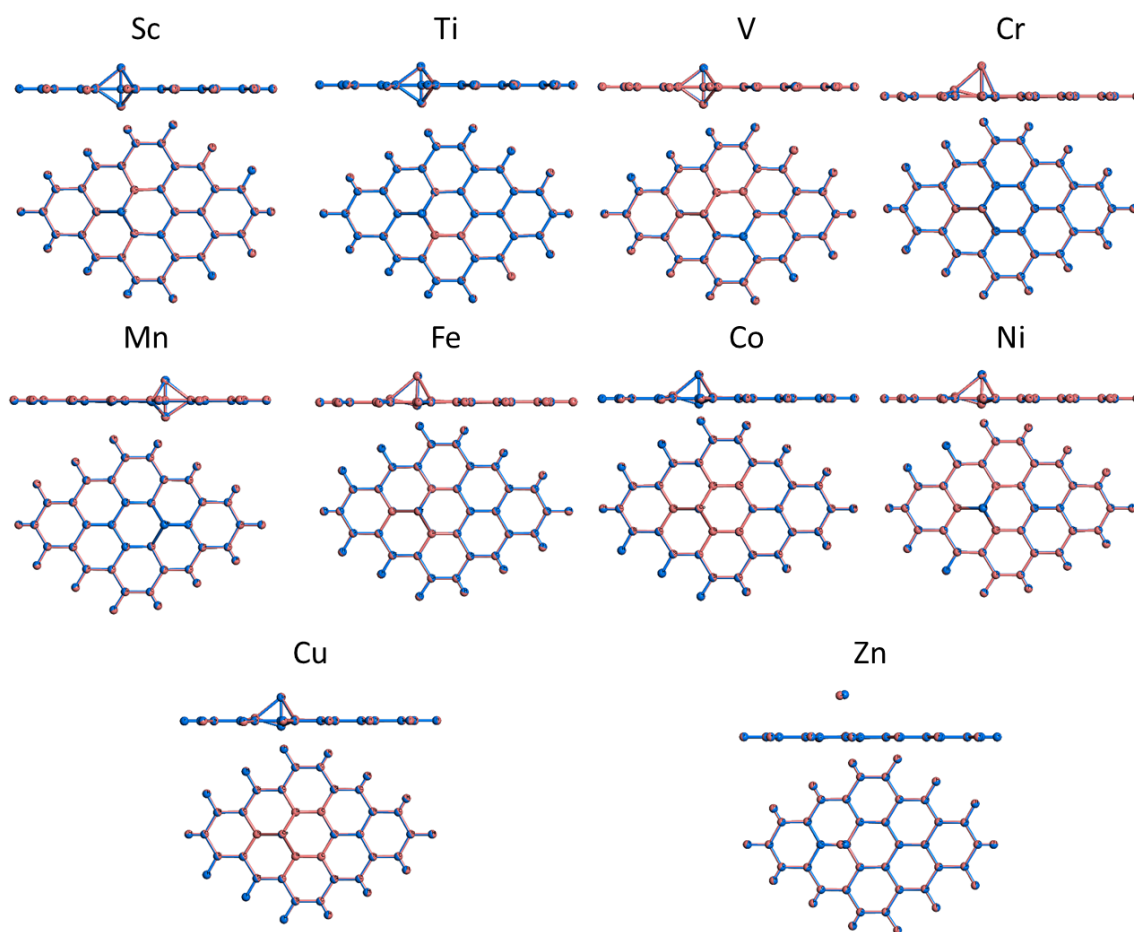
Εικόνα 3.93 Παραμόρφωση της δομής $Si_{15}C_{15}H_{14}$ όταν τα μέταλλα αλληλεπιδρούν A) πάνω από το άτομο του πυριτίου, B) πάνω από το άτομο του άνθρακα

Ο λόγος που συμβαίνουν αυτού του είδους οι αλληλεπιδράσεις και οδηγούν σε αυτές τις παραμορφώσεις μπορεί να κατανοηθεί από το γεγονός ότι παρόλο που το πυρίτιο έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων με τον άνθρακα, ο άνθρακας είναι σταθερότερος στον sp^2 ενώ το

πυρίτιο στον sp^3 υβριδισμό [195]. Στην παρούσα περίπτωση, το μέταλλο κάνει δεσμό με το άτομο του πυριτίου αλλάζοντας τον υβριδισμό του σε sp^3 όπου είναι η σταθερότερη του κατάσταση. Η ανάλυση φορτίων στα παραπάνω αποτελέσματα δείχνει ότι κατά την αλληλεπίδραση των μετάλλων με το άτομο του πυριτίου υπάρχει μεταφορά φορτίου από το μέταλλο

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [196] έχει γίνει θεωρητική μελέτη αλληλεπίδρασης ατόμου Ti με περιοδικό SiC φύλλο τύπου γραφενίου όπου δοκιμάστηκαν οι ίδιες θέσεις με αυτές που δοκιμάστηκαν στην παρούσα διατριβή και τα αποτελέσματα τους έδειξαν πως το Ti δεν είναι σταθερό πάνω από τον δεσμό Si-C, επίσης βρέθηκε η πιο σταθερή δομή είναι με το Ti πάνω από το πυρίτιο με ενέργεια αλληλεπίδρασης 63.2 kcal/mol και με μήκος δεσμού Ti-Si στα 2.56 Å, οι αντίστοιχες τιμές στην παρούσα εργασία βρέθηκαν ενέργεια δέσμευσης 72.5 kcal/mol και μήκος δεσμού Ti-Si στα 2.45 Å δείχνοντας σχετικά καλή συμφωνία και στις δομές αλλά και στις ενέργειες μεταξύ των δύο μεθόδων.

Από την στιγμή που οι υπολογισμοί για την βελτιστοποίηση των γεωμετριών έγιναν με σετ βάσεων Def2-SVP είναι συνετό να συγκριθούν κάποιες γεωμετρίες με αποτελέσματα από υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με πιο ποιοτικό σετ βάσεων όπως η Def2-TZVP. Επιλέχθηκαν οι δομές χαμηλότερης ενέργειας από κάθε μέταλλο και πραγματοποιήθηκαν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας με Def2-TZVP σετ βάσεων. Στην συνέχεια, (Εικόνα 3.94) παρουσιάζονται οι δύο δομές, η μία πάνω στην άλλη, η κάθε δομή απεικονίζεται με διαφορετικό χρώμα έτσι ώστε οι όποιες διαφορές μπορεί να υπάρχουν στην γεωμετρία να γίνονται εμφανείς.



Εικόνα 3.94 Σύγκριση δομών από υπολογισμούς χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές βάσεις, την def2-SVP και την def2-TZVP.

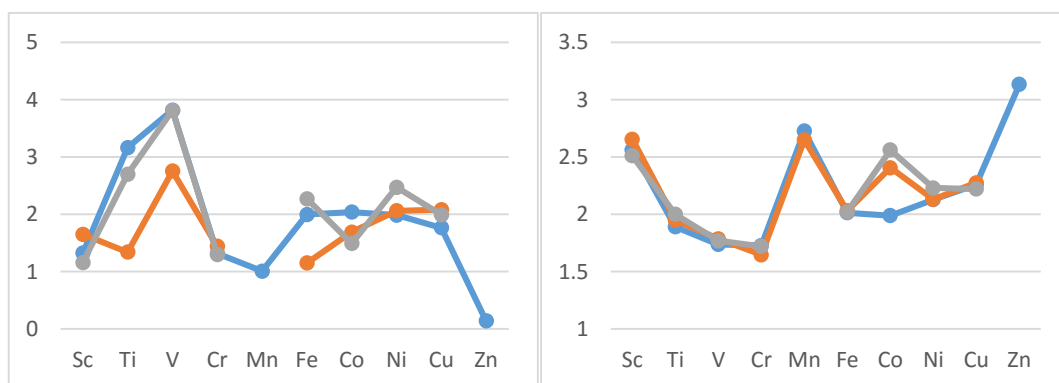
Από τις παραπάνω δομές είναι εμφανές πως τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς με σετ βάσεων def2-SVP δίνει γεωμετρίες οι οποίες είναι πάρα πολύ κοντά με αυτές που δίνουν οι υπολογισμοί με σετ βάσεων Def2-TZVP. Η μόνη περίπτωση που μπορεί να παρατηρηθεί κάποια εμφανή διαφορά είναι αυτή του Zn και αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται στην ασθενή αλληλεπίδραση του Zn με το $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$

Στην συνέχεια, με τα ίδια υπολογιστικά χαρακτηριστικά μελετήθηκε η αλληλεπίδραση ομοιοπυρρικών διμερών μεταξύ των μετάλλων (M-M) και οι ενέργειες διάσπασης τους συγκρίθηκαν με την ενέργεια αλληλεπίδρασης των παραπάνω διμερών μέταλλου και Si₁₅C₁₅H₁₄ ώστε να διαπιστωθεί αν συμφέρει στο σύστημα να σχηματίσει το διμερές με το Si₁₅C₁₅H₁₄ ή να σχηματιστεί συσσωμάτωμα του μετάλλου. Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 3.9 με τα αποτελέσματα ενέργειας αλληλεπίδρασης D₀ και μηκών ισορροπίας.

Πίνακας 3.9 Ενέργειες διάσπασης (D₀) και μήκος δεσμού (r_e) διμερών μετάλλων

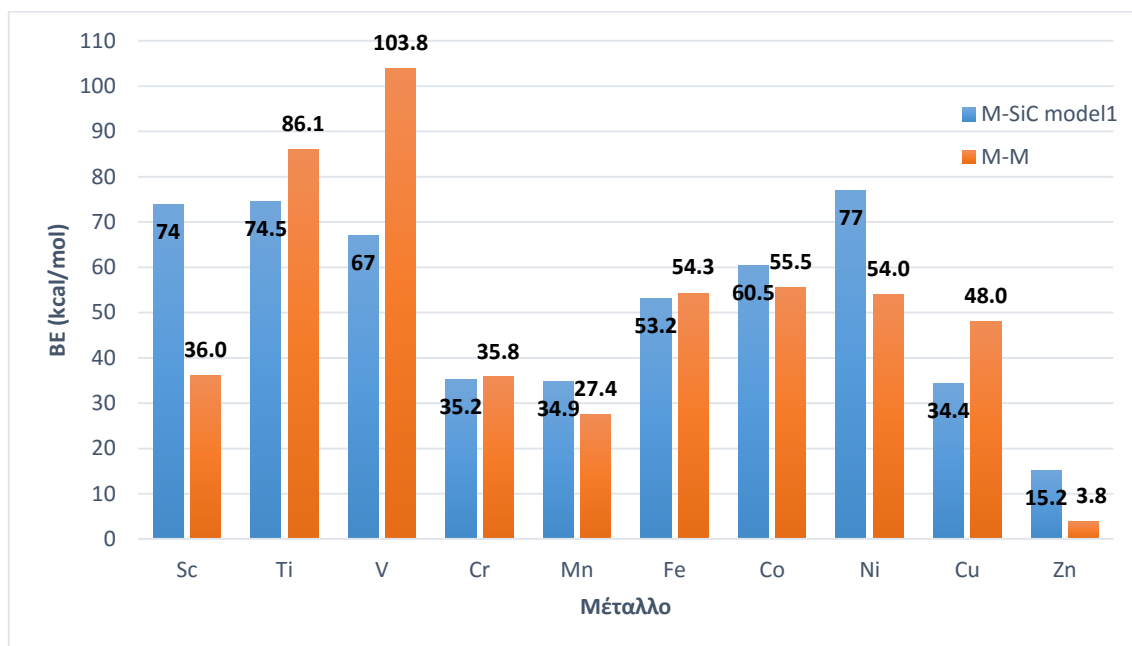
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	2	2	V ₂	r ₂	n ₂	2	O ₂	2	u ₂	n ₂
D ₀ (kcal/mol)	36.0	86.1	103.8	35.8	27.4	54.3	55.5	54.0	48.1	3.8
r _e (Å)	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56	2.56

Τα παραπάνω αποτελέσματα τα συγκρίθηκαν με πειραματικές τιμές αλλά και με θεωρητικές τιμές που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία, η σύγκριση φαίνεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα (Εικόνα 3.95).



Εικόνα 3.95 Ενέργειες διάσπασης (αριστερά) και μήκος δεσμού (αριστερά) ομοιοπυρρικών διμερών μετάλλων

Παρακάτω ακολουθεί ένα σχεδιάγραμμα με τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου – Si₁₅C₁₅H₁₄ και του διμερούς μετάλλου – μετάλλου για σύγκριση

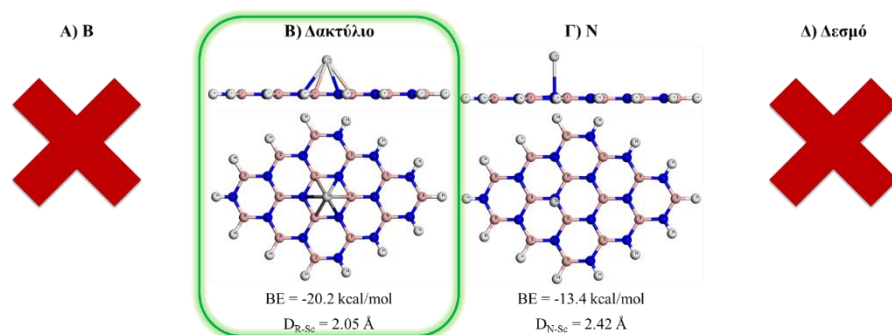


Εικόνα 3.96 Σύγκριση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των Si₁₅C₁₅H₁₄-M με τις ενέργειες δέσμευσης των M-M.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται πως τα μέταλλα Sc, Mn, Co, Ni και Zn αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με το Si₁₅C₁₅H₁₄ από ότι μεταξύ τους ενώ για τα μέταλλα Ti, V και Cu η αλληλεπίδραση μεταξύ τους είναι ισχυρότερη και τέλος τα μέταλλα Cr και Fe έχουν σχεδόν την ίδια ενέργεια αλληλεπίδρασης και με το Si₁₅C₁₅H₁₄ και μεταξύ τους.

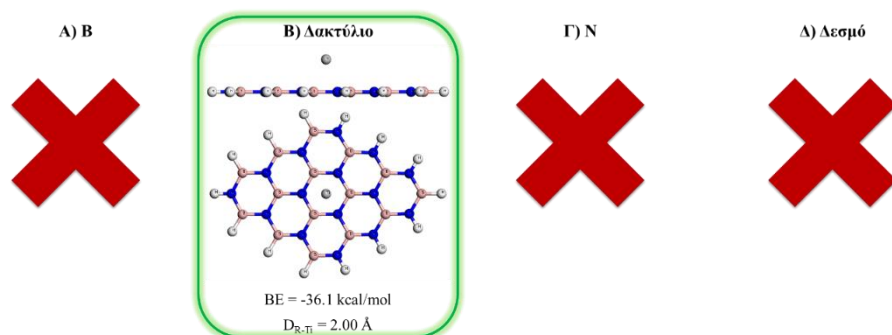
Στην συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στα ατμοποιημένα B₁₄N₁₄H₁₅ με τα μέταλλα μετάπτωσης χρησιμοποιώντας την ίδια στρατηγική και τα ίδια υπολογιστικά χαρακτηριστικά με αυτά του που χρησιμοποιήθηκαν στα παραπάνω Si₁₅C₁₅H₁₄ – M.

Σκάνδιο (Sc):



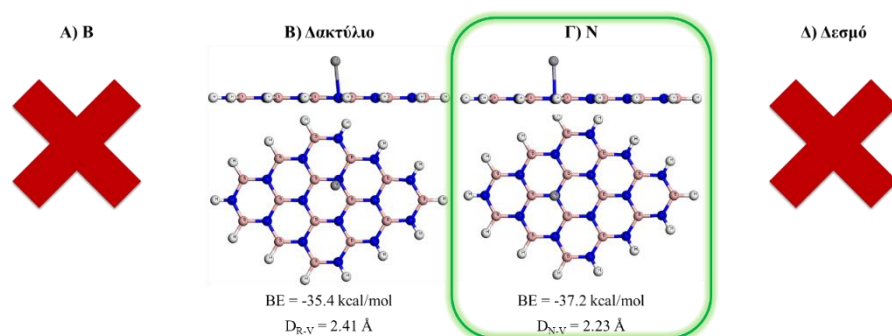
Εικόνα 3.97 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Sc με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Τιτάνιο (Ti):



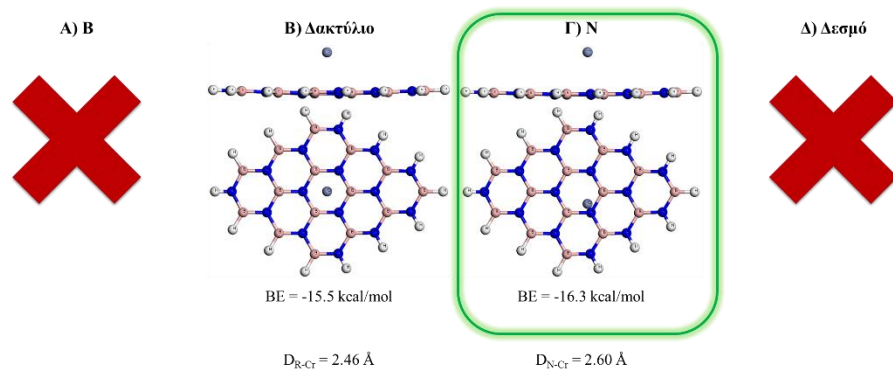
Εικόνα 3.98 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ti με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Βανάδιο (V):



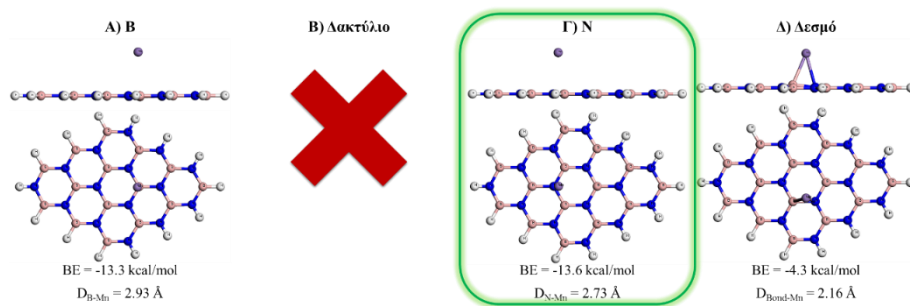
Εικόνα 3.99 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου V με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Χρόμιο (Cr):



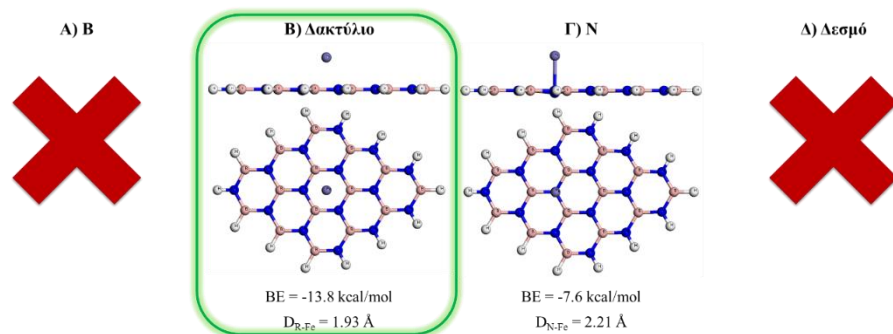
Εικόνα 3.100 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cr με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Μαγγάνιο (Mn):



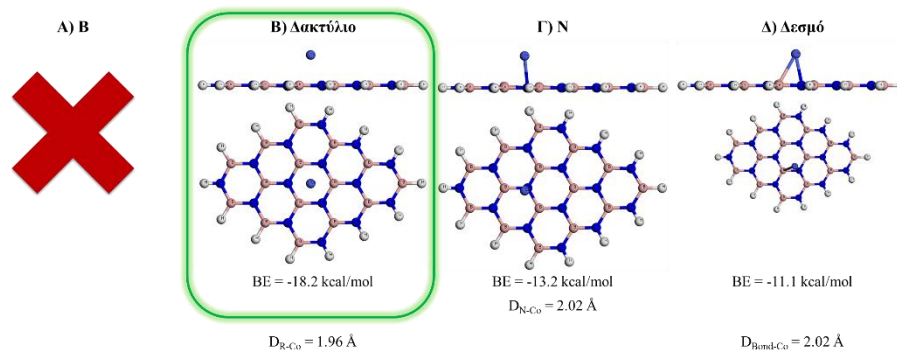
Εικόνα 3.101 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Mn με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Σίδηρος (Fe):



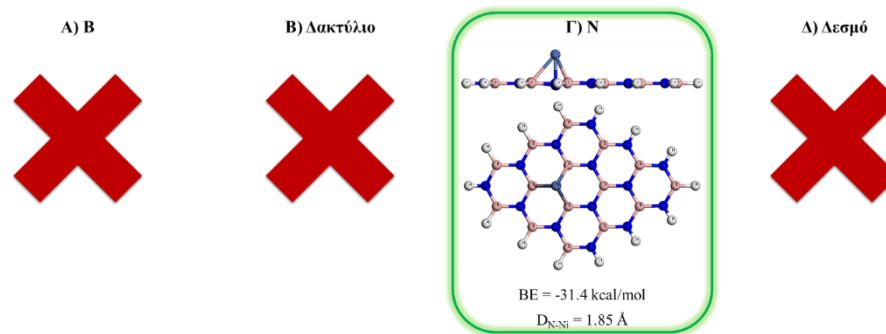
Εικόνα 3.102 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Fe με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Κοβάλτιο (Co):



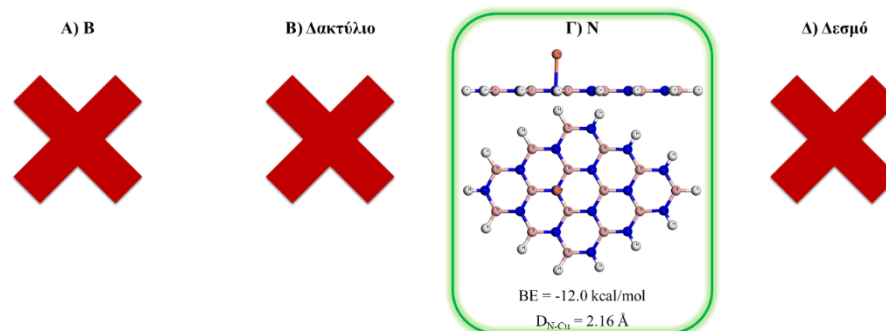
Εικόνα 3.103 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Co με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Νικέλιο (Ni):



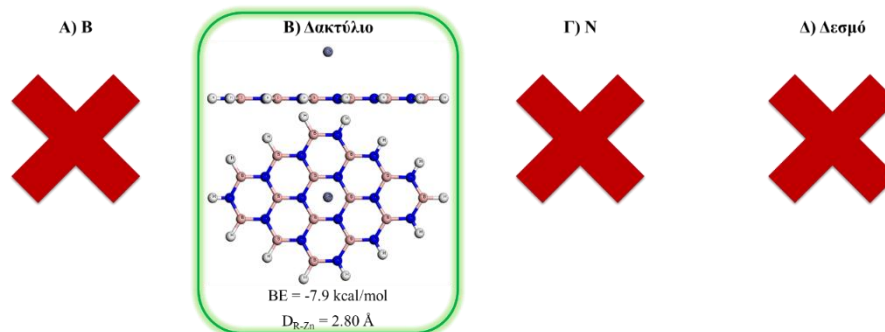
Εικόνα 3.104 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Ni με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Χαλκός (Cu):



Εικόνα 3.105 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Cu με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Ψευδάργυρος (Zn):



Εικόνα 3.106 Αλληλεπίδραση ενός ατόμου Zn με $B_{15}N_{15}H_{14}$ (πάνω: πρόσοψη, κάτω: κάτοψη).

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο πίνακες που συνοψίζουν τα παραπάνω αποτελέσματα, στον Πίνακα 3.10 συνοψίζονται ποιες δομές είναι σταθερές και ποιες όχι, με ✓ υποδηλώνεται πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια. και στον Πίνακα 3.11 συνοψίζονται οι ενέργειες δέσμησης των δομών χαμηλότερης ενέργειας, τα αντίστοιχα φορτία που εντοπίζονται στα μέταλλα και το συνολικό spin των δομών.

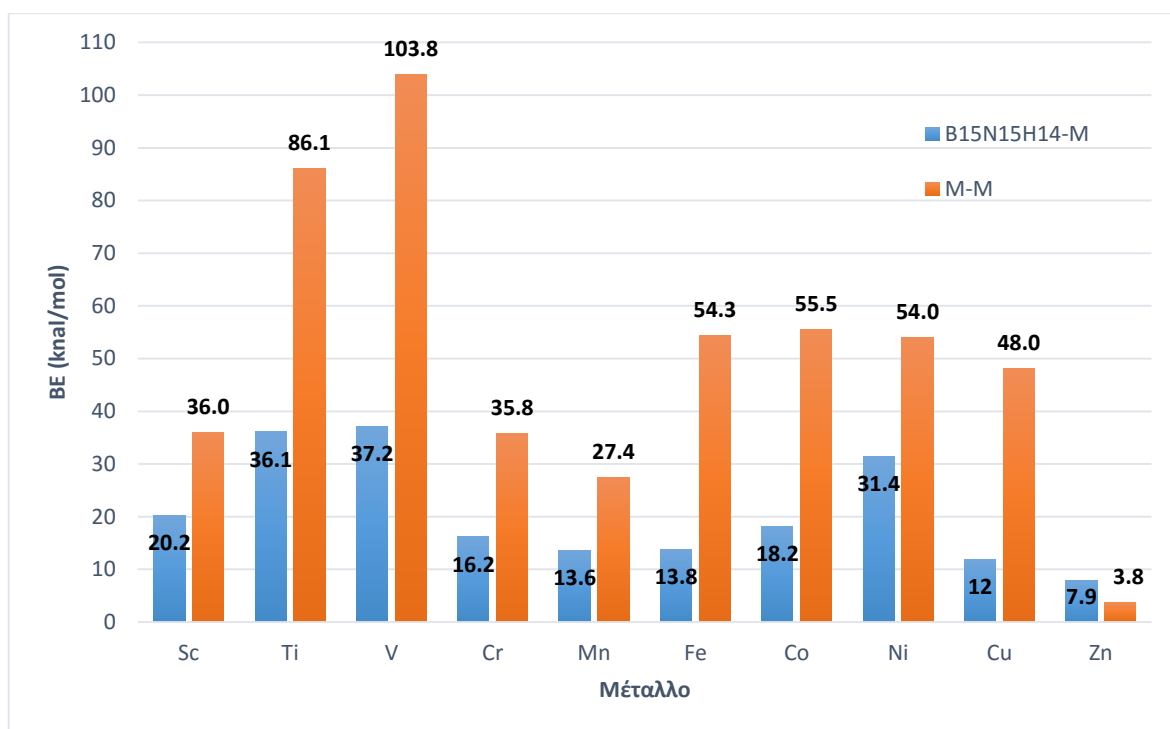
Πίνακας 3.10 Συνοπτικός πίνακας με τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες που προκύπτουν από την τροποποίηση του $B_{15}N_{15}H_{14}$ με 3d μέταλλα μετάπτωσης. Με ✓ σημαίνει πως βρέθηκε σταθερή δομή, με × δεν βρέθηκε σταθερή δομή ενώ με πράσινο ✓ είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<i>B</i>	×	×	×	×	✓	×	×	×	×	×
<i>N</i>	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
<i>Δακτύλιος</i>	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	×	×	✓
<i>Δεσμός</i>	×	×	×	×	✓	×	✓	×	×	×

Πίνακας 3.11 Πίνακας με τις ενέργειες αλληλεπίδρασης BE, το φορτίο μετάλλου q_m , την πολλαπλότητα του σπιν 2S+1 και τον συνολικό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στο μέταλλο για τις δομές των τροποποιημένων δομών $B_{15}N_{15}H_{14}$ με την χαμηλότερη ενέργεια για κάθε μέταλλο.

	BE			
	(kcal/mol)	q_m	2S+1	unpaired
<i>Sc (Ring)</i>	-20.2	0.00	4	2.69
<i>Ti (Ring)</i>	-36.1	-0.27	5	3.97
<i>V (N)</i>	-37.2	0.02	6	4.82
<i>Cr (N)</i>	-16.2	-0.17	7	6.06
<i>Mn (N)</i>	-13.6	-0.15	6	5.03
<i>Fe (Ring)</i>	-13.8	-0.26	5	4.53
<i>Co (Ring)</i>	-18.2	-0.29	4	3.39
<i>Ni (N)</i>	-31.4	0.57	1	0.00
<i>Cu (N)</i>	-12.0	-0.14	2	1.10
<i>Zn (Ring)</i>	-7.9	0.00	1	0.00

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.10 οι προτιμητέες θέσεις που βρέθηκαν να υπάρχουν σταθερές δομές είναι στην πλειοψηφία τους με τα μέταλλα να αλληλεπιδρούν πάνω από το άτομο του αζώτου ή πάνω από τον δακτύλιο και κάποιες λίγες περιπτώσεις (Mn και Co) πάνω από τον δεσμό B-N ενώ πάνω από το άτομο του βορίου μόνο μία σταθερή δομή, αυτή του μαγγάνιου. Τα φορτία που υπολογίστηκαν στα μέταλλα σε αντίθεση με την περίπτωση των $Si_{15}C_{15}H_{14}$ -M είναι κοντά στο 0 ή και φέρουν αρνητικό φορτίο και μόνο στην περίπτωση του Ni φέρει θετικό φορτίο. Στο σχεδιάγραμμα Εικόνα 3.107 συγκρίνονται οι ενέργειες δέσμευσης των μετάλλων στο $B_{15}N_{15}H_{14}$ με αυτές των ομοιοπυρηνικών διμερών των ίδιων μετάλλων, από το σχεδιάγραμμα αυτό παρατηρείται πως εκτός του Zn όλα τα μέταλλα έχουν ισχυρότερη ενέργεια δέσμευσης μεταξύ τους και είναι πιθανό να προτιμάμε την κατάσταση του συσσωματώματος από το να σχηματίσουν το διμερές $B_{15}N_{15}H_{14}$ -M.



Εικόνα 3.107 Σύγκριση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των B₁₅N₁₅H₁₄-M με τις ενέργειες δέσμευσης των M-M.

Τα αποτελέσματα για την αλληλεπίδραση των 3d μετάλλων μετάπτωσης με το B₁₅N₁₅H₁₄ διαφέρουν σημαντικά με αυτά από την αλληλεπίδραση τους με το Si₁₅C₁₅H₁₄. Η διαφορά τους εντοπίζεται τόσο στις ενέργειες αλληλεπίδρασης και στις γεωμετρίες που έχουν τα διμερή όσο και στα φορτία και την ηλεκτρονιακή κατάσταση που έχουν αποκτήσει τα μέταλλα που δείχνουν ότι τα μέταλλα μετάπτωσης αλληλεπιδρούν με διαφορετικό τρόπο. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κατά κύριο λόγο στα διαφορετικά τροχιακά σθένους που είναι διαθέσιμα για να σχηματιστούν δοτικοί δεσμοί μεταξύ των μετάλλων και των ατόμων Si-C ή B-N.

Αλληλεπίδραση υδρογόνου με τροποποιημένα Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα.

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθεί η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με τις τροποποιημένες δομές Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ με τα 3d μέταλλα μετάπτωσης. Τα μοντέλα που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν είναι τα διμερή Si₁₅C₁₅H₁₄-M και B₁₅N₁₅H₁₄-M (όπου M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) με την χαμηλότερη ενέργεια, δηλαδή μεταξύ των τεσσάρων θέσεων αλληλεπίδρασης Α) Si ή B, Β) C ή N, Γ) δακτύλιο και Δ) δεσμό Si-C ή B-N η θέση αυτή που έδωσε γεωμετρία με την χαμηλότερη ενέργεια για κάθε μέταλλο.

Οι υπολογισμοί για την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τα τροποποιημένα Si₁₅C₁₅H₁₄ και B₁₅N₁₅H₁₄ συστήματα πραγματοποιήθηκαν με μέθοδο DFT χρησιμοποιώντας το GGA συναρτησιακό συσχέτισης-ανταλλαγής B-P86 [169] [170] [184] [185] [186] μαζί με προσέγγιση Resolution of the Identity (RI) [166] [167] καθώς και την Multipole-Accelerated εκδοχή του Ri-J (MARI-J) [168], η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε με το σετ βάσεων def2-TZVP [173] [174] οι γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανένα περιορισμό στην συμμετρία. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις του υδρογόνου είναι συνήθως ασθενείς τύπου van der Waals (VDW) στους υπολογισμούς συμπεριελήφθησαν και ημ εμπειρικές διορθώσεις όπως έχει προταθεί από Grimme et al [175] καθώς και η συνάρτηση απόσβεσης BJ (DFT-D3-BJ) [176], Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν με διόρθωση του σφάλματος που οφείλεται στο BSSE χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία του Counterpoise Correction (CP) όπως έχει προταθεί από τους Boys and Bernardi [177], παρακάτω είναι ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμευσης του Si₁₅C₁₅H₁₄-M με ένα μόριο υδρογόνου:

$$BE_{CP} = E_{E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M+H_2}}^{CP} - E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M} - E_{H_2} \quad (104)$$

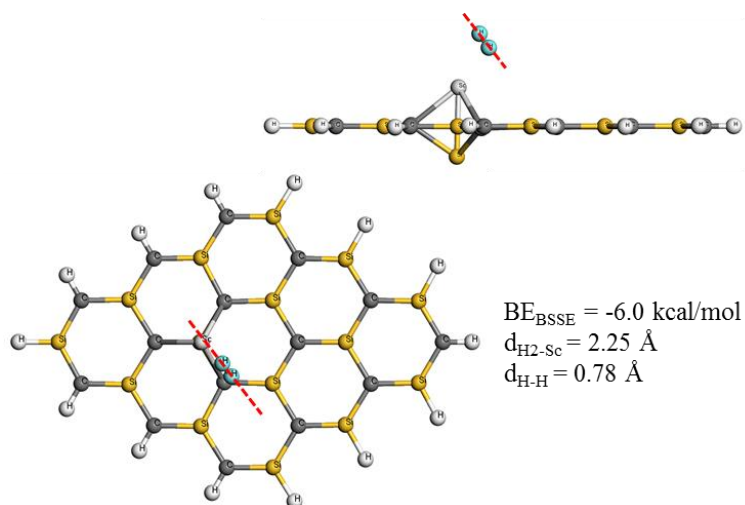
όπου BE_{CP} η ενέργεια δέσμευσης, $E_{E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M+H_2}}^{CP}$ η διορθωμένη ενέργεια του διμερούς για το bsse σφάλμα, $E_{Si_{15}C_{15}H_{14}-M}$ η ενέργεια του τροποποιημένου Si₁₅C₁₅H₁₄ με ένα μέταλλο μετάπτωσης και E_{H_2} η ενέργεια ενός μορίου υδρογόνου, αντίστοιχα ο απολογισμός της ενέργειας δέσμευσης του B₁₅N₁₅H₁₄-M με ένα μόριο υδρογόνου:

$$BE_{CP} = E_{E_{B_{15}N_{15}H_{14}-M+H_2}}^{CP} - E_{B_{15}N_{15}H_{14}-M} - E_{H_2} \quad (105)$$

Ακολουθούν εικόνες με τα αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων υδρογόνου πρώτα με όλα τα Si₁₅C₁₅H₁₄-M και στην συνέχεια με τα B₁₅N₁₅H₁₄-M, με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύεται η κατεύθυνση που έχει ο άξονας του υδρογόνου, επίσης αναγράφονται οι αποστάσεις του δεσμού H-H (d_{H-H}) και οι αποστάσεις του υδρογόνου από το μέταλλο (d_{H_2-M})

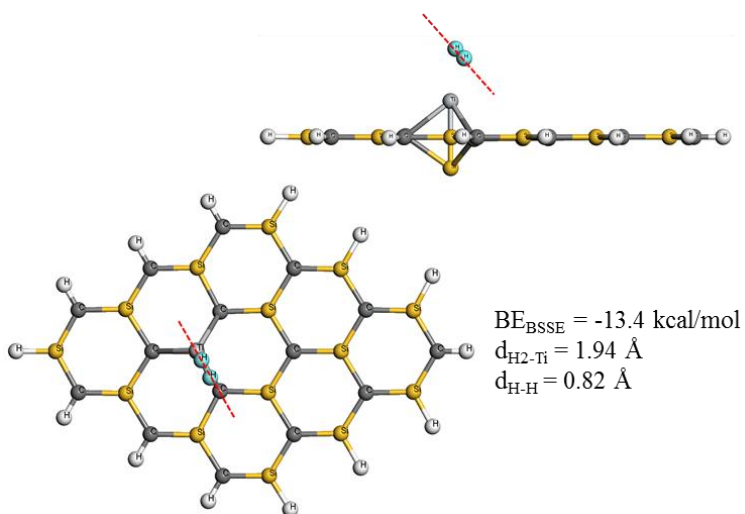
Αλληλεπίδραση $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ με ένα μόριο υδρογόνου

Σκάνδιο (Sc)



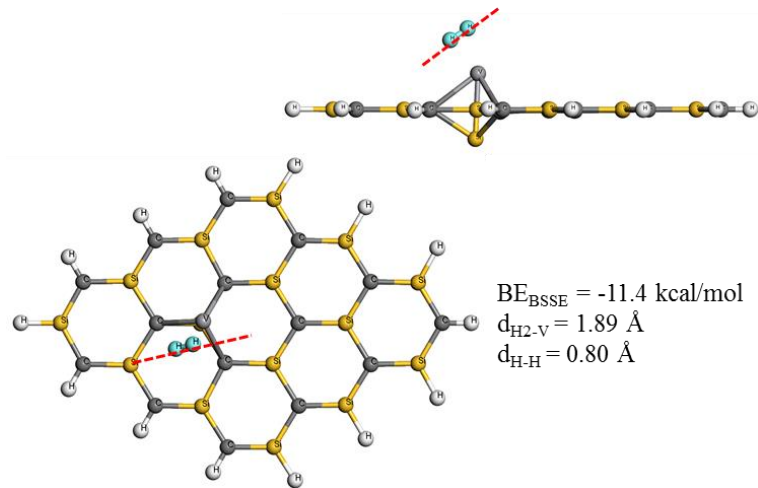
Εικόνα 3.108 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-Sc}$

Τιτάνιο (Ti)



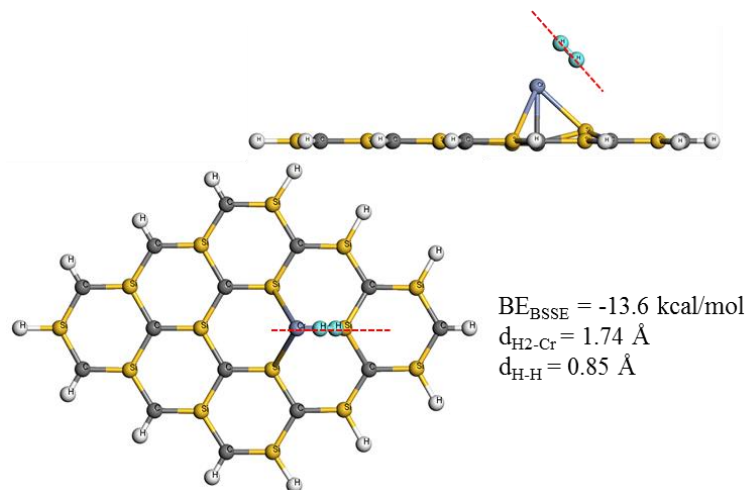
Εικόνα 3.109 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-Ti}$

Βανάδιο (Si)



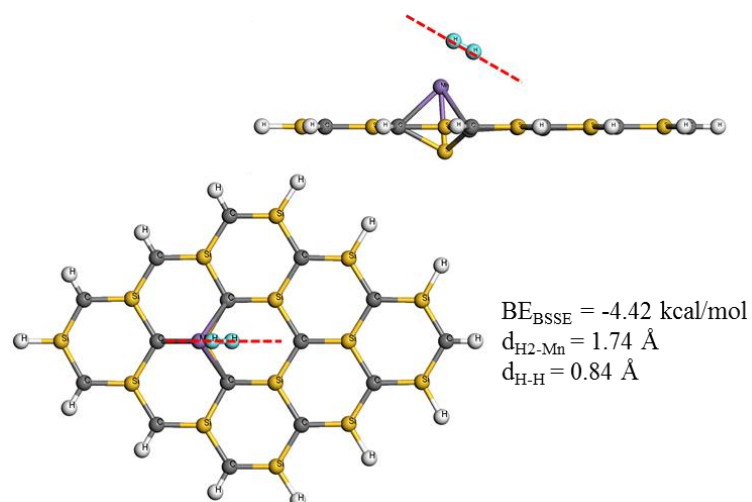
Εικόνα 3.110 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-V$

Χρόμιο (C)



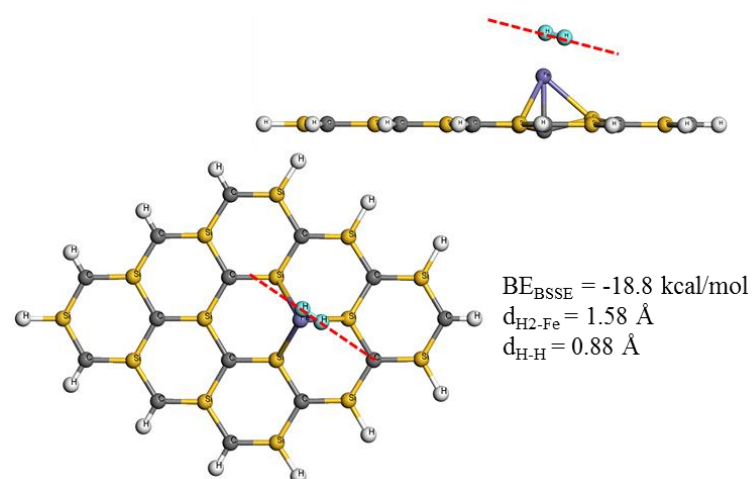
Εικόνα 3.111 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Cr$

Μαγγάνιο (C)



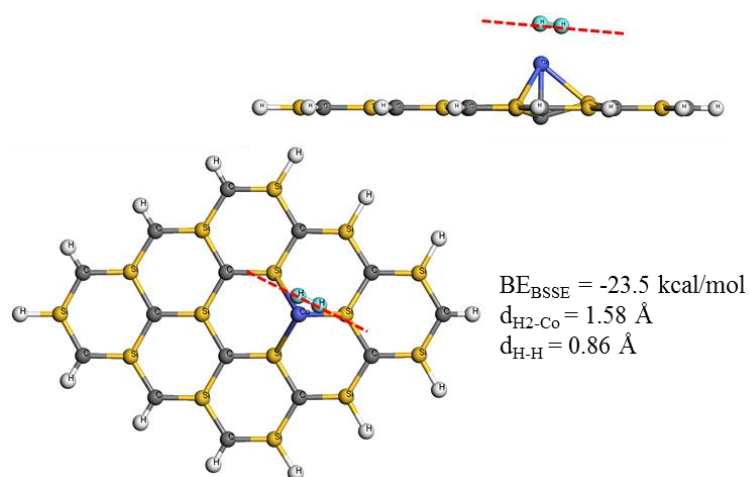
Εικόνα 3.112 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Mn$

Σίδηρος (C)



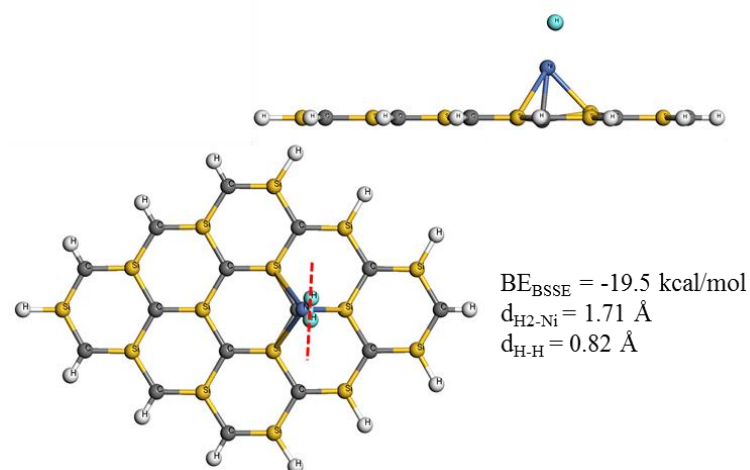
Εικόνα 3.113 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $Si_{15}C_{15}H_{14}-Fe$

Κοβάλτιο (C)



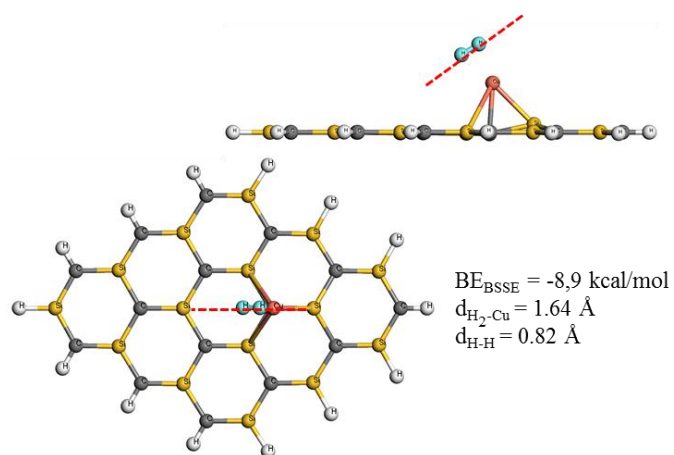
Εικόνα 3.114 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-Co}$

Νικέλιο (C)



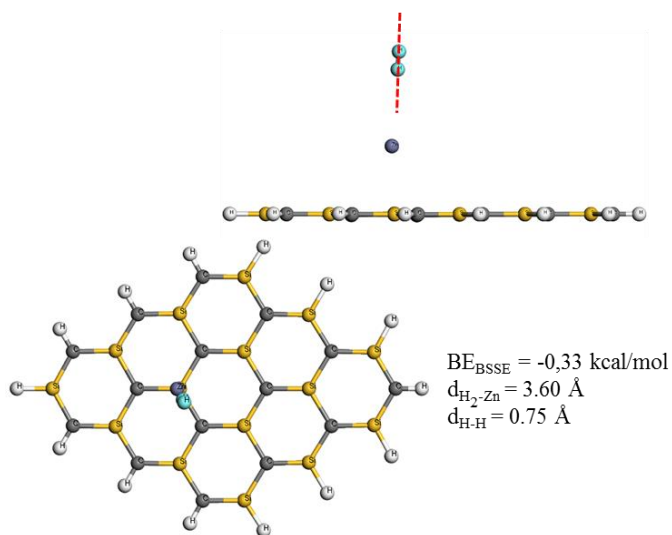
Εικόνα 3.115 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-Ni}$

Χαλκός (C)

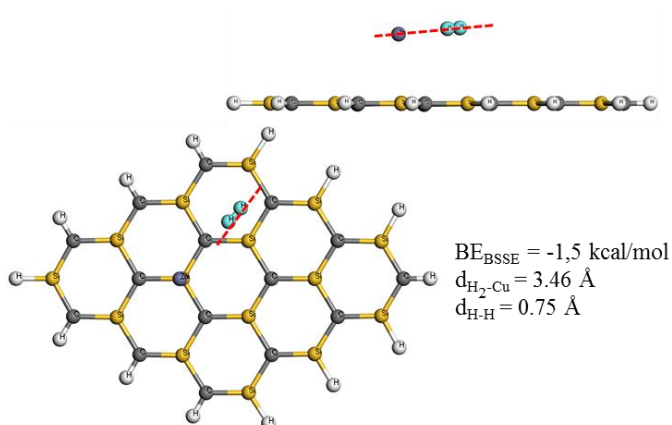


Εικόνα 3.116 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με Si₁₅C₁₅H₁₄-Cu

Ψευδάργυρος (Si)



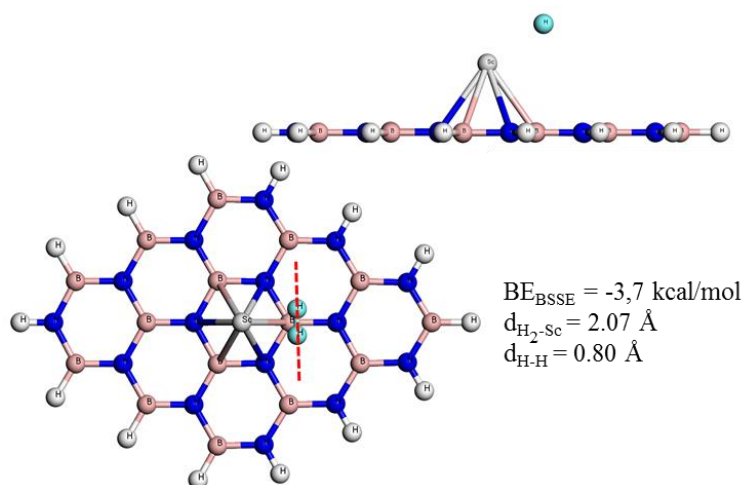
Εικόνα 3.117 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με Si₁₅C₁₅H₁₄-Zn



Εικόνα 3.118 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με Si₁₅C₁₅H₁₄-Zn

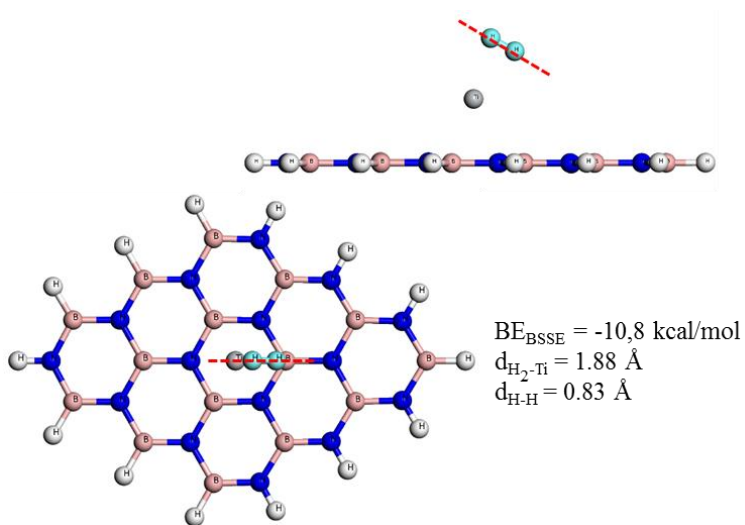
Αλληλεπίδραση B₁₅N₁₅H₁₄-M με ένα μόριο υδρογόνου

Σκάνδιο (δακτύλιος)



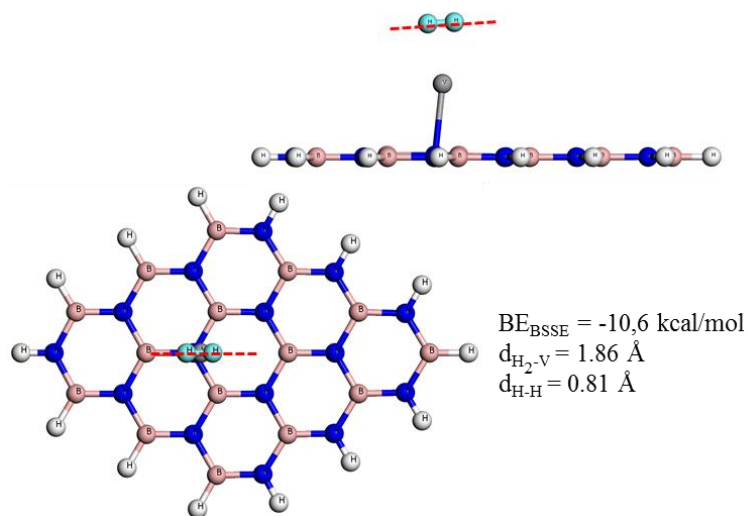
Εικόνα 3.119 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με B₁₅N₁₅H₁₄-Sc

Τιτάνιο (δακτύλιο)



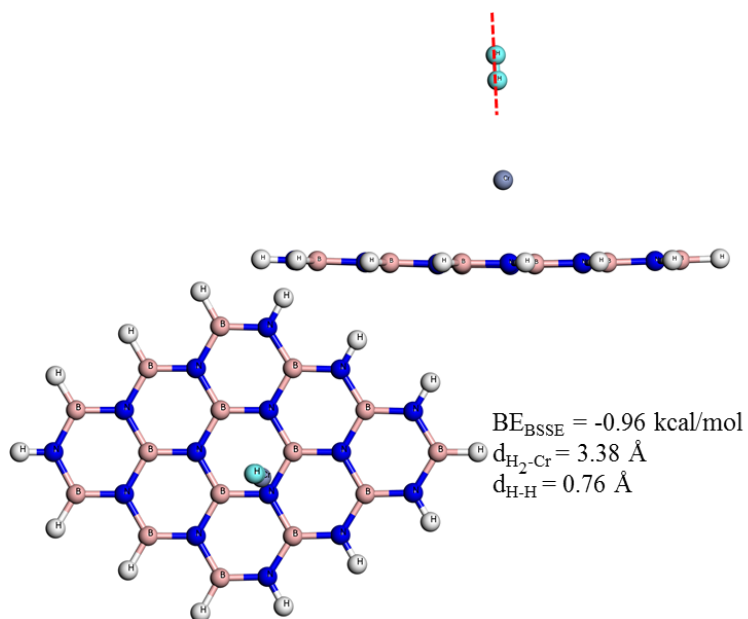
Εικόνα 3.120 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με B₁₅N₁₅H₁₄-Ti

Βανάδιο (N)

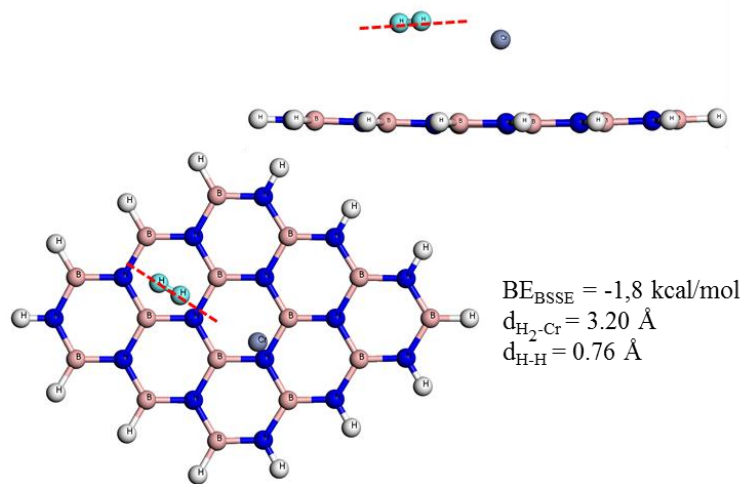


Εικόνα 3.121 Αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-V$

Χρώμιο (N)

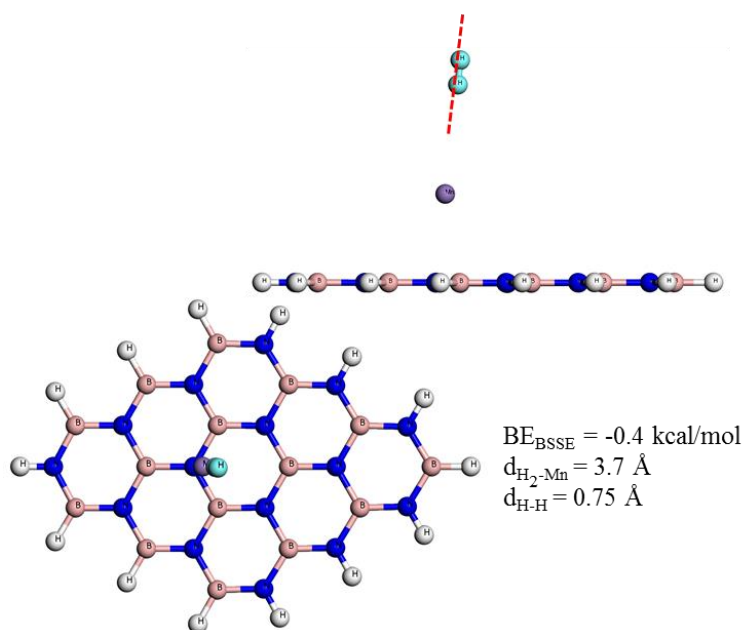


Εικόνα 3.122 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cr$

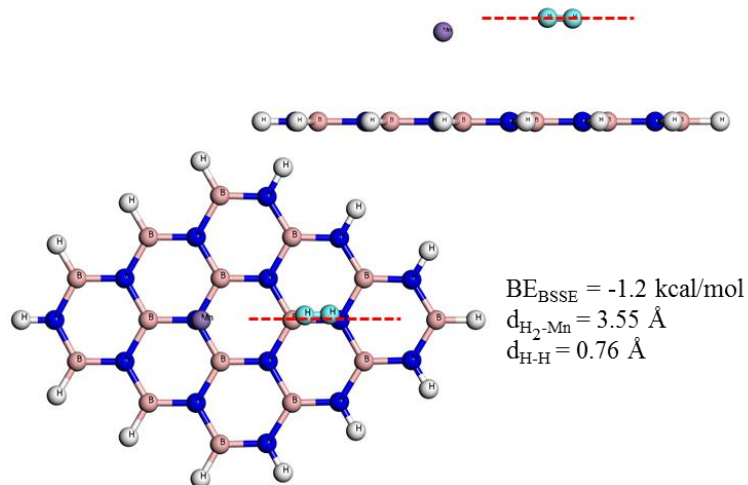


Εικόνα 3.123 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cr$

Μαγγάνιο (N)

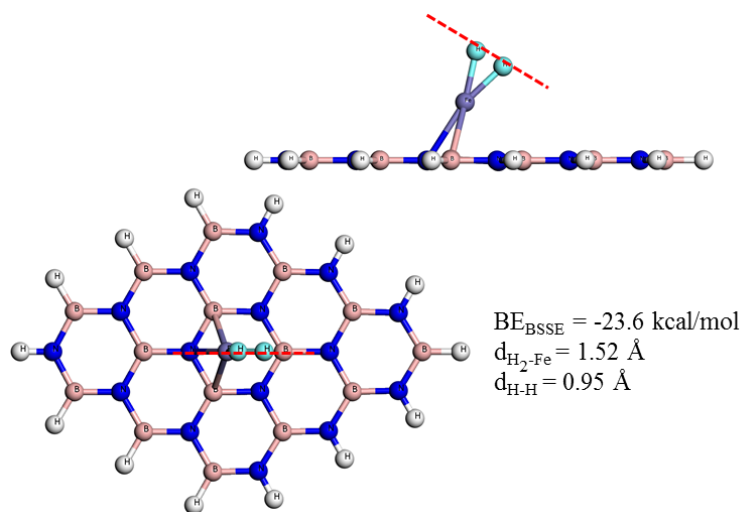


Εικόνα 3.124 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Mn$



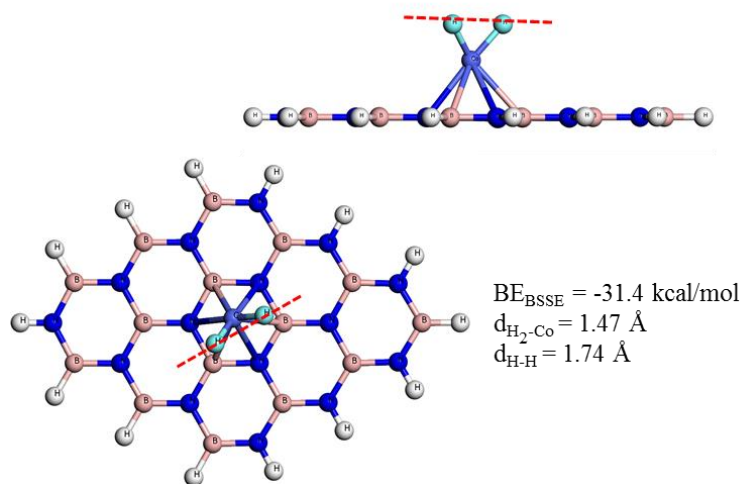
Εικόνα 3.125 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Mn$

Σίδηρος (δακτύλιο)



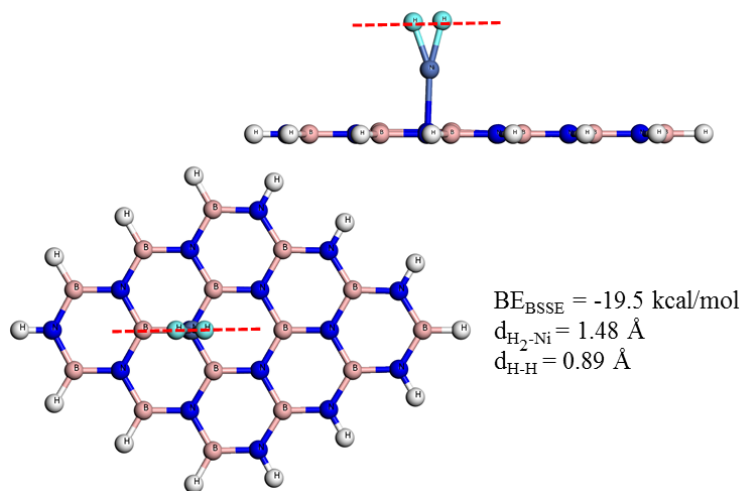
Εικόνα 3.126 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Fe$

Κοβάλτιο (δακτύλιο)



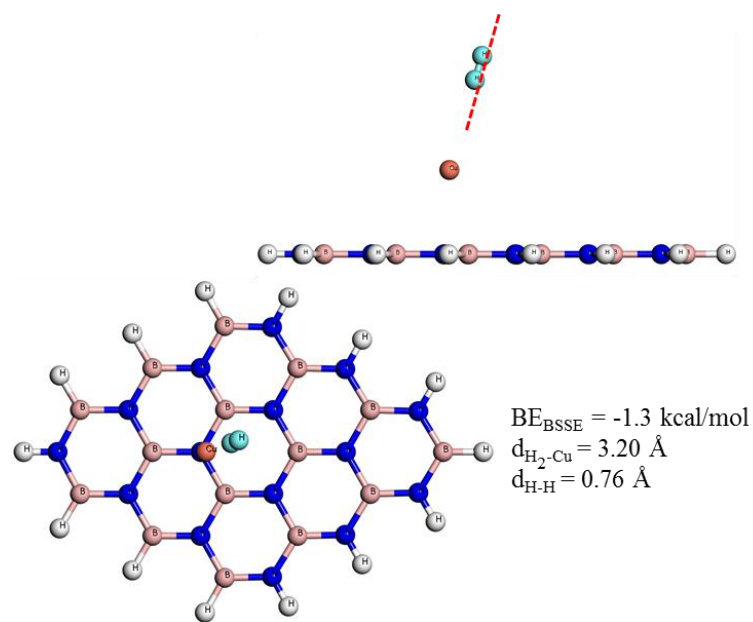
Εικόνα 3.127 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Co$

Νικέλιο (N)

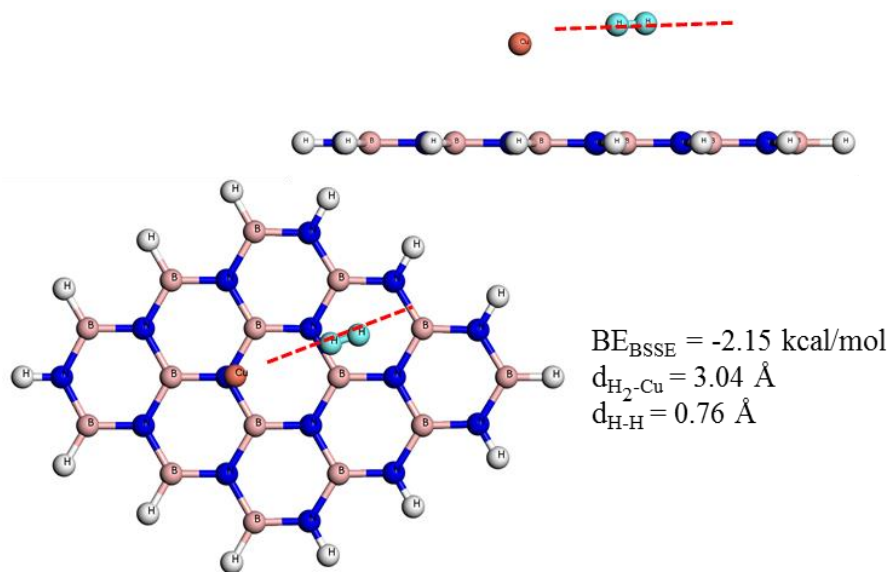


Εικόνα 3.128 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Ni$

Χαλκός (N)

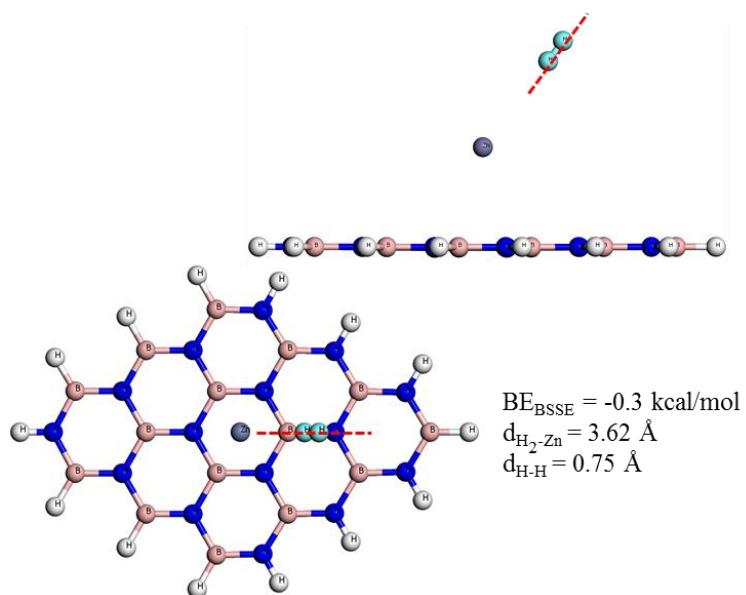


Εικόνα 3.129 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cu$

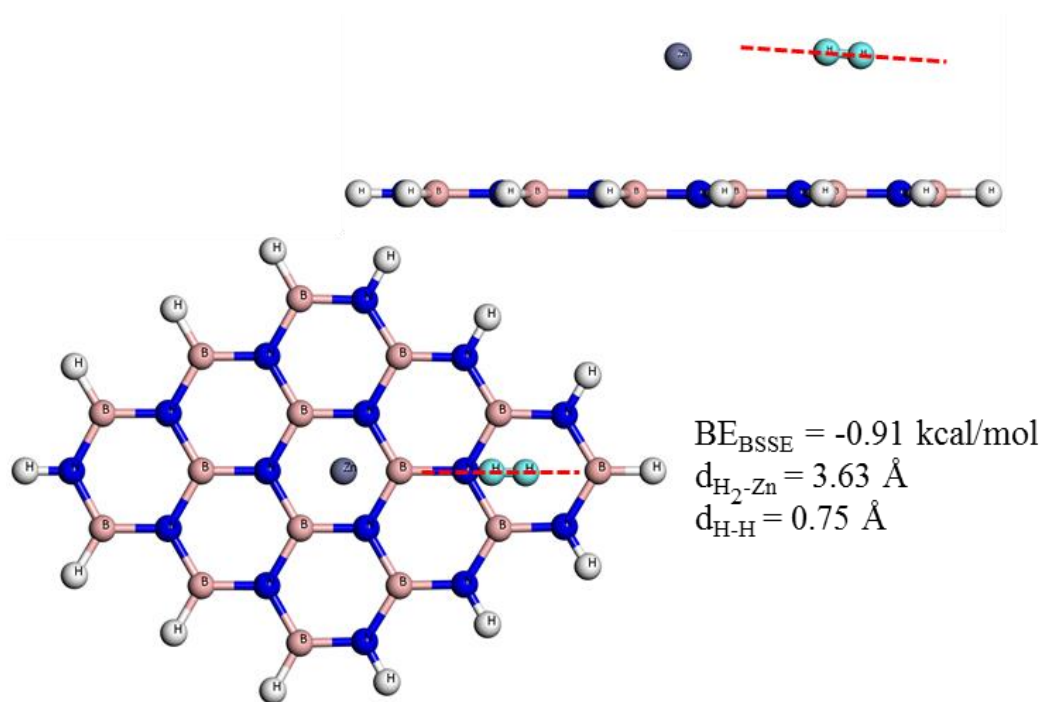


Εικόνα 3.130 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδραση; υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Cu$

Ψευδάργυρος (δακτύλιο)



Εικόνα 3.131 Αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Zn$



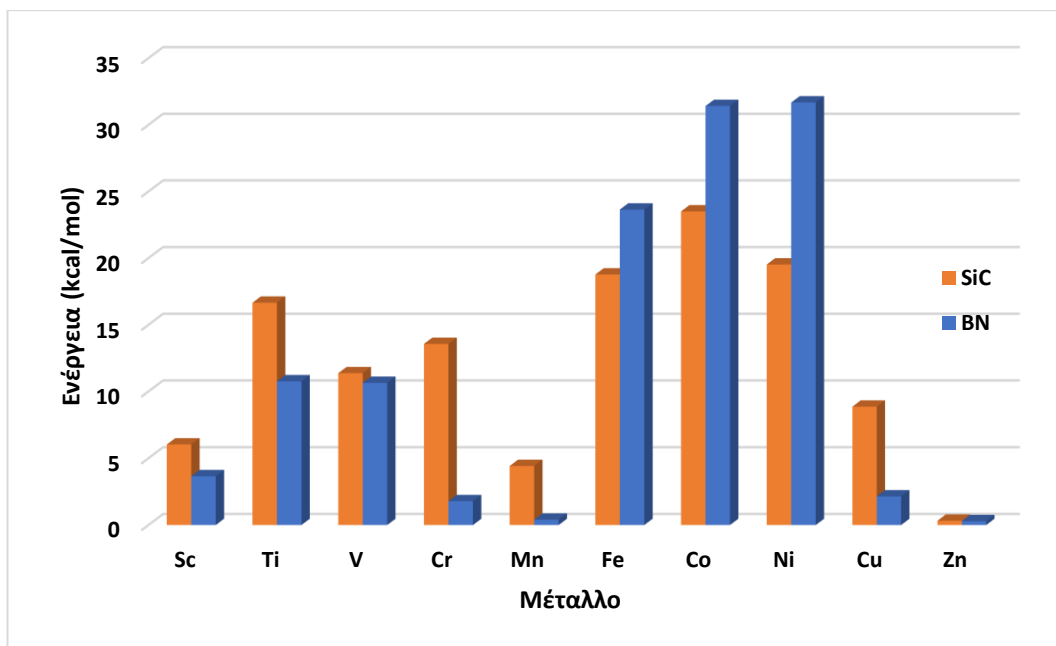
Εικόνα 3.132 Δεύτερη περίπτωση αλληλεπίδραση υδρογόνου με $B_{15}N_{15}H_{14}-Zn$

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 3.1 όπου συνοψίζονται τα αποτελέσματα για την αλληλεπίδραση υδρογόνου με τα τροποποιημένα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ με 3d μέταλλα μετάπτωσης, στον πίνακα αυτόν αναφέρονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης, οι αποστάσεις δεσμού υδρογόνου και απόσταση μετάλλου υδρογόνου, η μεταβολή φορτίου του μετάλλου κατά την αλληλεπίδραση και την πολλαπλότητα του διμερούς.

Πίνακας 3.1 Ενέργειες αλληλεπίδρασης υδρογόνου BE_{cp} , απόσταση δεσμού υδρογόνου $d_{\text{H-H}}$, απόσταση υδρογόνου από το μέταλλο $d_{\text{H2-M}}$, διαφορά φορτίου Δq_{m} και πολλαπλότητα S για τα συστήματα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{-M}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$.

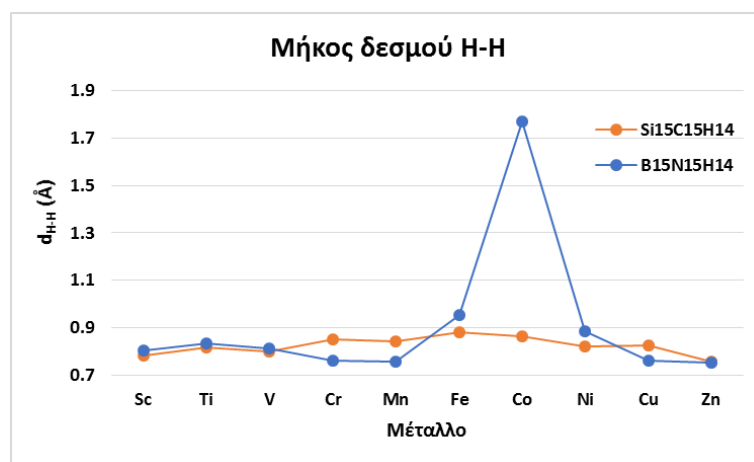
	<i>Si₁₅C₁₅H₁₄-M</i>					<i>B₁₅N₁₅H₁₄-M</i>				
	BE_{cp} (kcal/mol)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{H2-M}}$ (Å)	Δq_{m}	S	BE_{cp} (kcal/mol)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{H2-M}}$ (Å)	Δq_{m}	S
Sc	-6.0	0.78	2.25	-1.22	2	-3.7	0.80	2.07	-0.14	4
Ti	-13.7	0.82	1.94	-0.62	3	-10.8	0.83	1.88	0.0	5
V	-11.4	0.80	1.89	-1.08	4	-10.6	0.81	1.86	-0.21	6
Cr	-13.6	0.85	1.74	-0.25	5	-1.8 (-0.96)	0.76 (0.76)	3.20 (3.38)	0.17	7
Mn	-4.4	0.84	1.73	-0.30	6	-1.2 (-0.4)	0.76 (0.75)	3.55 (3.7)		6
Fe	-18.8	0.88	1.58	-0.70	3	-23.6	0.95	1.52	0.19	3
Co	-23.5	0.86	1.58	-0.56	2	-31.4	1.74	1.47	0.40	2
Ni	-19.5	0.82	1.71	-0.55	1	-19.5	0.89	1.48	-0.83	1
Cu	-8.9	0.82	1.64	-0.11	2	-2.2 (-1.3)	0.76 (0.76)	3.04 (3.20)	0.08	2
Zn	-1.5 (-0.3)	0.75 (0.75)	3.46 (3.60)	0.09	1	-0.91 (-0.3)	0.75 (0.75)	3.63 (3.62)	0.04	1

Στην περίπτωση των τροποποιημένων $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ το υδρογόνο αλληλεπιδρά με διαμόρφωση 'T', δηλαδή ο άξονας του δεσμού H-H είναι κάθετος στον άξονα που ενώνει το μέταλλο με το κέντρο μάζας του δεσμού H-H, αυτού του είδους η διαμόρφωση είναι ένδειξη πως η αλληλεπίδραση είναι τύπου Kubas [162] παρά αλληλεπίδραση τύπου φορτίου – επαγόμενου δίπολου. Από τους υπολογισμούς φαίνεται πως το υδρογόνο δεσμεύεται με αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas στις περιπτώσεις των Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ενώ στην περίπτωση του Zn το υδρογόνο αλληλεπιδρά με δύο διαφορετικές διαμορφώσεις, η πρώτη με ενέργεια 0.3 kcal/mol με το υδρογόνο να αλληλεπιδρά πάνω από το μέταλλο σε διαμόρφωση κάθετη ως προς αυτό και η δεύτερη όπου είναι και η χαμηλότερη ενέργειας από τις δύο (1.5 kcal/mol) με διαμόρφωση παράλληλη στο $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$. Η τελευταία είναι αλληλεπίδραση συνεργιστική που οφείλεται στο μέταλλο και στο $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$, αυτό μπορεί να φανεί και από το ότι η ενέργεια είναι περίπου το άθροισμα των δύο ξεχωριστά (0.3 + 1.3). Τέλος στην περίπτωση του Sc το υδρογόνο αλληλεπιδρά με τρόπο ανάμεσα σε τύπου Kubas και σε φορτίου – απαγόμενου δίπολου. Στην περίπτωση των τροποποιημένων $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ το υδρογόνο αλληλεπιδρά με τα μέταλλα Sc, Ti, V και Ni με τύπο Kubas, με την περίπτωση του Fe να είναι σε μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ Kubas και ομολυτικής διάσπασης προς σχηματισμό διυδρίδιου ($d_{\text{H-H}}=0.95\text{\AA}$). Ενώ στο Co το υδρογόνο διασπάται πλήρως σε υδρίδια ($d_{\text{H-H}}=1.74\text{\AA}$), τέλος στις περιπτώσεις των Cr, Mn, Cu και Zn το υδρογόνο όπως και στην περίπτωση με το Zn του $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ αλληλεπιδρά με δύο τρόπους, στη μία περίπτωση βρίσκεται πάνω από το μέταλλο σε κάθετη διαμόρφωση και στη δεύτερη βρίσκεται σε παράλληλη διαμόρφωση με το $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ με χαμηλότερη ενέργεια να έχει η παράλληλη, όπου το υδρογόνο αλληλεπιδρά συνεργιστικά και με το μέταλλο και με το $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$. Στην Εικόνα 3.133 συγκρίνονται οι ενέργειες δέσμευσης του υδρογόνου με τα τροποποιημένα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$.

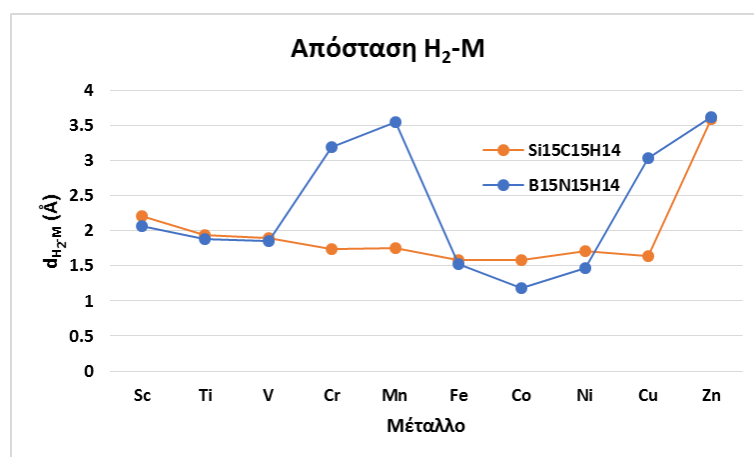


Εικόνα 3.133 Ενέργειες αλληλεπίδρασης υδρογόνου σε τροποποιημένο $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ με μέταλλα μετάπτωσης

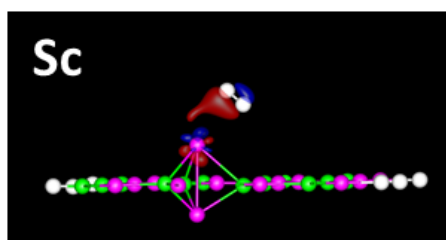
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.133 το υδρογόνο δεσμεύεται ισχυρότερα στο $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ τροποποιημένο με Sc, Ti, V, Cr και Cu, αντίθετα στα υπόλοιπα μέταλλα Fe, Co και Ni δεσμεύεται ισχυρότερα με το $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ ενώ με το μέταλλο Zn αλληλοεπιδρά το ίδιο ασθενώς και στις δυο περιπτώσεις. Ειδικά για τις περιπτώσεις Cr, Mn, Cu του $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$, όπως φαίνεται και από τις ανακατανομές ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Εικόνα 3.136) το μέταλλο είναι αδρανές και τα d ηλεκτρόνια του δεν συμμετέχουν σε καμιά αλληλεπίδραση τύπου Kubas όπως και με το Zn. Στην περίπτωση όμως του $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ -Co το υδρογόνο διασπάται ομολυτικά όπου φαίνεται και από το μήκος του δεσμού του να είναι στα 1.74 Å (Εικόνα 3.134).



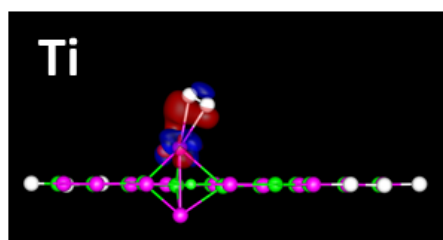
Εικόνα 3.134 Μήκος δεσμού H-H κατά την αλληλεπίδραση H₂ με Si₁₅C₁₅H₁₄-M (πορτοκαλί) και με B₁₅N₁₅H₁₄-M (μπλε)



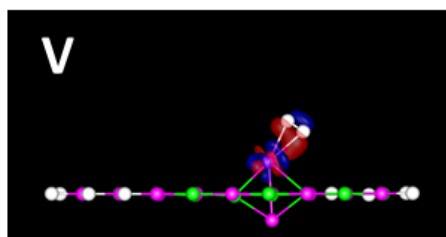
Εικόνα 3.135 Απόσταση H₂ από το μέταλλο κατά την αλληλεπίδραση H₂ με Si₁₅C₁₅H₁₄-M (πορτοκαλί) και με B₁₅N₁₅H₁₄-M (μπλε)



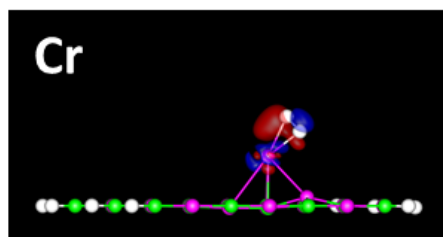
BE=-6.0 kcal/mol



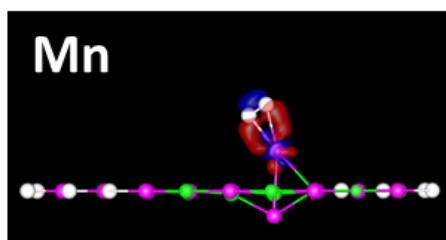
BE=-13.4 kcal/mol



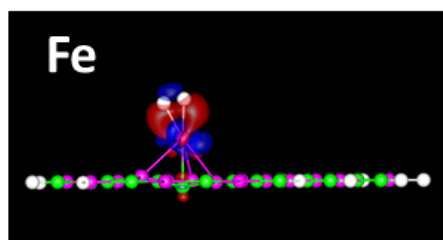
BE=-11.4 kcal/mol



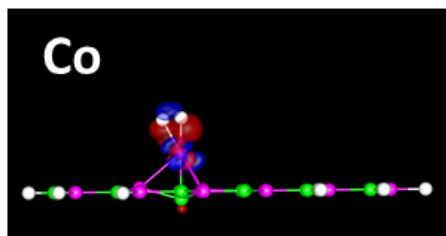
BE=-13.6 kcal/mol



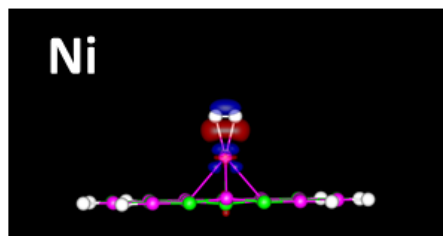
BE=-4.4 kcal/mol



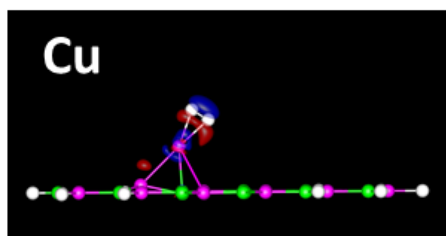
BE=-18.8 kcal/mol



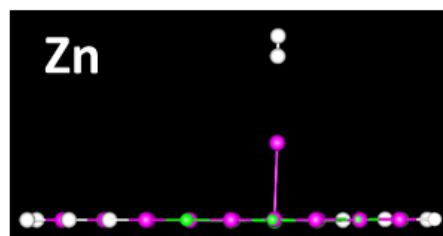
BE=-23.5 kcal/mol



BE=-19.5 kcal/mol

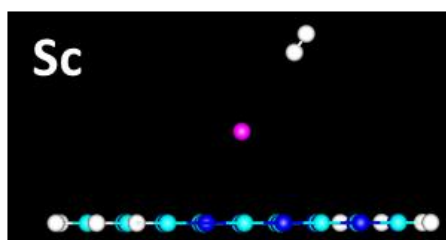


BE=-8.8 kcal/mol

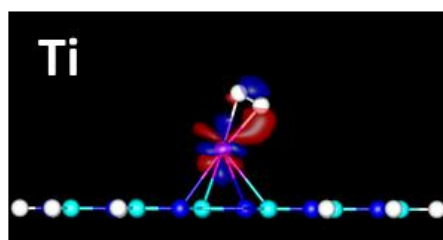


BE=-0.3 kcal/mol

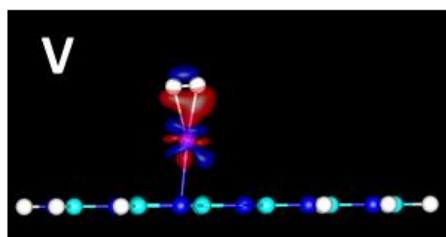
Εικόνα 3.136 Ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση H₂ με Si₁₅C₁₅H₁₄-M.



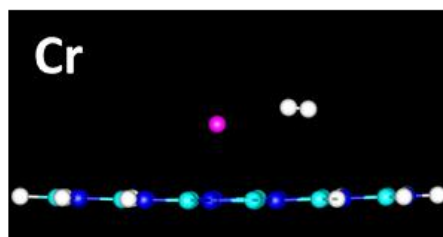
BE=-3.7 kcal/mol



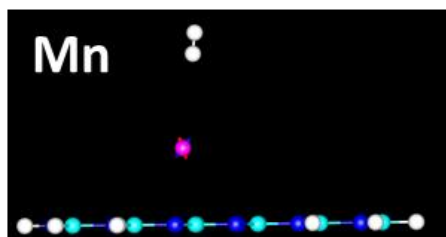
BE=-10.8 kcal/mol



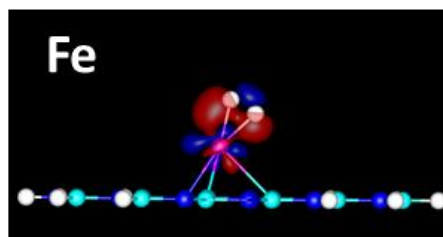
BE=-10.6 kcal/mol



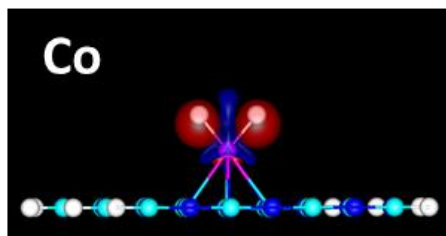
BE=-1.8 kcal/mol



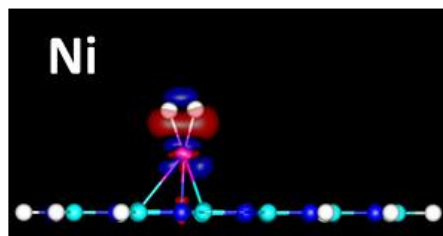
BE=-0.4 kcal/mol



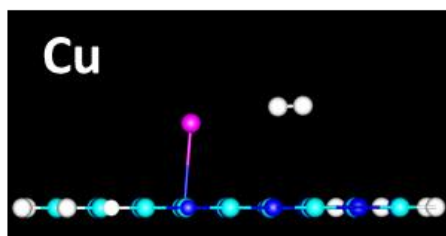
BE=-23.6 kcal/mol



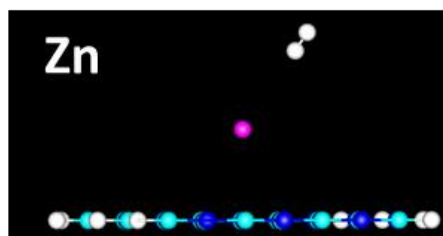
BE=-31.4 kcal/mol



BE=-31.7 kcal/mol



BE=-2.1 kcal/mol



BE=-0.3 kcal/mol

Εικόνα 3.137 Ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αλληλεπίδραση H₂ με B₁₅N₁₅H₁₄-M.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί από «πρώτες αρχές» για να διερευνηθεί το πρόβλημα της αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοπορώδη υλικά τροποποιημένα με δισθενή μέταλλα. Σχεδιάστηκαν νέες τροποποιημένες δομές υλικών με αλκοξειδία του μαγνησίου και μελετήθηκαν με προσομοιώσεις GCMC η αποθηκευτική τους ικανότητα σε μοριακό υδρογόνο. Επιπλέον με μεθόδους της υπολογιστικής χημείας σχεδιάστηκαν νέες, καινοτόμες υποστυλωμένες δομές με βάση τα στοιχεία πυρίτιο - άνθρακα (SiC) και βόριο – άζωτο (BN) και στην συνέχεια μελετήθηκε η αλληλεπίδραση υδρογόνου με τις εμπλουτισμένες εκδοχές των υλικών αυτών με μέταλλα μετάπτωσης. Τα τρία κύρια κεφάλαια των αποτελεσμάτων συνοψίζονται ως εξής:

- **Αποθήκευση υδρογόνου σε πορώδη υλικά τύπου MOF, COF και ZIF τροποποιημένα με δισθενή κατιόντα μετάλλων**

Εξετάστηκε η αλληλεπίδραση υδρογόνου με οργανικές γέφυρες υλικών τύπου MOF, COF ή ZIF τροποποιημένες με δισθενή μέταλλα αλκαλικών γαιών και μετάλλων μετάπτωσης της τρίτης σειράς. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι αλληλεπιδράσεις με τις τροποποιημένες ομάδες του διφαινυλίου και της κατεχόλης και παρατηρήθηκε ότι:

- Η τροποποιημένη κατεχόλη με τα μέταλλα Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe και Zn έχει γεωμετρία στην οποία το μέταλλο βρίσκεται εκτός επιπέδου σε αντίθεση με την επίπεδη γεωμετρία που έχει η τροποποιημένη κατεχόλη με τα μέταλλα Be, Ca, Co, Ni, Cu, και Zn. Η διαφορά στην γεωμετρία οφείλεται στον συνδυασμό δύο παραγόντων: α) το μέγεθος του κατιόντος και β) το είδος των τροχιακών (p ή d) που συμμετέχουν στον σχηματισμό του δεσμού οξυγόνου – μέταλλου.
- Οι τροποποιημένες ομάδες διφαινυλίου εμφανίζουν δύο παραμορφώσεις στις γεωμετρίες τους σε σχέση με το μη τροποποιημένο διφαινύλιο: α) στην περίπτωση του μονοτροποποιημένου διφαινυλίου, η γωνία μεταξύ των δύο καρβοξυλικών κέντρων και του κέντρου του δεσμού παραμορφώνεται και από 180° (συνευθειακά) κάμπτεται μέχρι και 170° και β) η διέδρη γωνία μεταξύ των δύο φαινυλικών ομάδων από 35 ° αυξάνεται μεταξύ 48° και 61°.
- Από τις ανακατανομές τις ηλεκτρονιακής πυκνότητας καθώς και από τα χαρακτηριστικά μήκη του δεσμού H-H βρέθηκε πως το υδρογόνο αλληλεπιδρά με δύο διαφορετικούς τρόπους με τα δισθενή μέταλλα που μελετήθηκαν: α) με

δυνάμεις φορτίου - επαγόμενου δίπολου, όταν αλληλεπιδρά με τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών Be, Mg και Ca και β) με αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροχιακών του υδρογόνου και των μετάλλων μετάπτωσης (αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas).

- Το υδρογόνο αλληλεπιδρά με όλα τα μέταλλα που μελετήθηκαν με διαμόρφωση τύπου 'T', δηλαδή ο άξονας του δεσμού H-H είναι κάθετος με τον άξονα μεταξύ μετάλλου - κέντρου δεσμού H-H.
- Με την τροποποίηση κατεχολών και διφαινυλίων με δισθενή μέταλλα επιτεύχθηκαν βελτιωμένες ενέργειες αλληλεπίδρασης σχεδόν με όλα τα μέταλλα, τα οποία επιλέχθηκαν (εκτός Zn). Τα μέταλλα που βρέθηκαν να αλληλεπιδρούν με το υδρογόνο στο επιθυμητό εύρος των 5 – 10 kcal/mol η πολύ κοντά σε αυτό για την περίπτωση της κατεχόλης είναι τα : Be (12.6 kcal/mol), Mg (5.81 kcal/mol), Ti (10.1 kcal/mol), V (10.0 kcal/mol), Cr (10.4 kcal/mol) και Mn (11.8 kcal/mol) και για την περίπτωση του διφαινυλίου είναι τα : Be (6.8 kcal/mol), Mg (6.3 kcal/mol), Ca (4.4 kcal/mol), Ti (10.2 kcal/mol), V (kcal/mol), Cr (5.9 kcal/mol), Mn (4.8 kcal/mol), Fe (11.5 kcal/mol) και Ni (10.5 kcal/mol).
- Σχεδιάστηκαν νέες δομές υλικών τύπου MOF, COF και ZIF που φέρουν στην δομή τους αλκόξυ ομάδες του μαγνησίου. Τα υλικά λόγω των αυξημένων αλληλεπιδράσεων εμφανίζουν βελτιωμένες αποθηκευτικές ικανότητες σε υδρογόνο.
- Οι προσομοιώσεις GCMC στο τροποποιημένο IRMOF-10 με αλκοξειδία μαγνησίου έδειξαν μια σταθερή αύξηση σε προσρόφηση υδρογόνου τόσο κατά όγκο όσο και κατά βάρος λόγω των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό.

- **Υποστυλωμένες δομές SiC-PG και BN-PG**

Σχεδιάστηκαν νέες υποστυλωμένες δομές με βάση τα στοιχεία πυρίτιο – άνθρακα (SiC-PG) και βόριο – άζωτο (BN-PG) και εξετάστηκαν τα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά τους. Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου αυτού σχεδιάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν από «πρώτες αρχές» μη περιοδικές υποστυλωμένες δομές χρησιμοποιώντας την προσέγγιση των συσσωματωμάτων (Κεφ. 2.2.2). Οι δομές αυτές αποτελούνται από ένα μέρος επίπεδου φύλλου τύπου γραφενίου και από ένα μέρος νανοσωλήνα που μπορεί να είναι διαφόρων τύπων και μεγεθών. Η σύνδεση μεταξύ του φύλλου και του νανοσωλήνα (zigzag ή armchair) επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας

κατάλληλους συνδυασμούς από πολύγωνα όπως προβλέπει η γενικευμένη θεωρία για πολύγωνα. Οι συνδυασμοί πολυγώνων που επιλέχθηκαν είναι τρία οκτάγωνα, έξι επτάγωνα, δύο οκτάγωνα με δυο επτάγωνα, τέσσερα οκτάγωνα με δύο πεντάγωνα και έξι οκτάγωνα με έξι πεντάγωνα, Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατηρήθηκαν:

- Οι μη περιοδικές υποστυλωμένες δομές SiC-PG και BN-PG με όλους τους παραπάνω συνδυασμούς πολυγώνων είναι σταθερές και εφικτές.
- Οι δομές μεταξύ SiC-PG και BN-PG με ίδια πολύγωνα και νανοσωλήνα εμφανίζουν να έχουν τα ίδια γεωμετρικά και τοπολογικά χαρακτηριστικά ανεξαρτήτως από πια στοιχεία αποτελείται πάρα μόνο από το συνδυασμό πολυγώνων, μέγεθος και τύπου νανοσωλήνα.
- Οι δομές με συνδέσμους που έχουν πολύγωνα με περιττό αριθμό ακμών (έξι επτάγωνα, δύο οκτάγωνα με δύο επτάγωνα, τέσσερα οκτάγωνα με δύο πεντάγωνα και οι έξι οκτάγωνα με έξι επτάγωνα) δημιουργούν δεσμούς μεταξύ ίδιων στοιχείων (Si-Si, C-C, B-B και N-N), οι ατέλειες αυτές στην δομή είναι πιθανό να επηρεάζουν τα ηλεκτρονικά, μαγνητικά ή θερμικά χαρακτηριστικά του υλικού

Μελετήθηκαν τα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των περιοδικών υποστυλωμένων δομών αντιστοιχών με αυτών των μη περιοδικών δομών. Εκτός από τις SiC-PG και BN-PG δομές μελετήθηκαν και αντίστοιχες ανθρακικές υποστυλωμένες δομές για σύγκριση. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με την μέθοδο DFTB, οι δομές που μελετήθηκαν έχουν περιοδικότητα σε δύο διαστάσεις, δομές τύπου «πλάκας». Επιπλέον μελετήθηκε και μια ενδεικτική δομή (τρία οκτάγωνα με νανοσωλήνα 6,6) με πλήρη περιοδικότητα (τρεις διαστάσεις) από την κάθε κατηγορία των υλικών που ερευνήθηκαν (SiC, BN και ανθρακική) ώστε να συγκριθεί με την αντίστοιχη δομή τύπου «πλάκας». Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατηρήθηκε:

- Τα γεωμετρικά και τοπολογικά χαρακτηριστικά, όπως και για τις μη περιοδικές δομές, εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των πολυγώνων που χρησιμοποιούνται για την σύνδεση και όχι από το είδος των στοιχείων που αποτελείται η δομή.

- Το ενεργειακό διάκενο δεν βρέθηκε να διαφέρει μεταξύ τετραγωνικής και εξαγωνικής συμμετρίας, όλες οι υπόλοιπες δομές που μελετήθηκαν σχεδιάστηκαν με κελί τετραγωνικής συμμετρίας.
 - Μελετήθηκε πως επηρεάζεται το ενεργειακό διάκενο αλλάζοντας γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής όπως το μήκος του νανοσωλήνα και κατά επέκταση την απόσταση μεταξύ των φύλλων, την απόσταση μεταξύ των νανοσωλήνων και τέλος την διάμετρο τους. Από τα αποτελέσματα αυτά βρέθηκε πως το ενεργειακό διάκενο πρακτικά δεν αλλάζει με το μήκος του νανοσωλήνα όπως και με την απόσταση μεταξύ τους, παρόλα αυτά παρατηρήθηκε μια μείωση περίπου 0.4 eV (από 2.15 στα 1.77 eV) για την ακραία περίπτωση που η απόσταση γίνει η μικρότερη δυνατή (~6.3 Å) και τέλος η διάμετρος του νανοσωλήνα φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα το ενεργειακό διάκενο της δομής.
 - Σε όλες τις δομές SiC, BN και ανθρακικές παρατηρήθηκε μια κοινή τάση στα ενεργειακά διακείνα, η ενέργεια μειώνεται όταν αλλαχθεί ο νανοσωλήνας από armchair σε zigzag για την ίδια δομή. Εξαίρεση αποτελεί η δομή BN-PG-3Oct και η BN-PG-6Oct,6Pent όπου η ενέργεια αυξάνεται όταν ο νανοσωλήνας είναι zigzag.
 - Εμφανίζεται ενεργειακό διάκενο για τις δομές SiC -PG μεταξύ 2.11 – 0 eV, για τις δομές BN-PG μεταξύ 3.05 – 0.54 eV και για τις δομές Carbon-PG μεταξύ 0.51 – 0 eV. Επιλέγοντας λοιπόν τον κατάλληλο σύνδεσμο και νανοσωλήνα είναι δυνατόν να ρυθμιστούν τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του υλικού που σχεδιάζεται επιτυγχάνοντας τον επιθυμητό βαθμό αγωγιμότητας.
 - Από τους υπολογισμούς στις δομές με περιοδικότητα και στις τρεις κατευθύνσεις βρέθηκε πως εμφανίζουν ίδιο ενεργειακό διάκενο με τις αντίστοιχες δομές «πλάκας» όπου καθιστά πολύ πιθανό τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των δομών πλάκας να είναι παρόμοια με αυτά του υλικού με περιοδικότητα και στις τρεις κατευθύνσεις.
- **Αλληλεπίδραση υδρογόνου με υλικά SiC και BN εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης**

Στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας εξετάστηκε η αλληλεπίδραση μετάλλων μετάπτωσης της τρίτης σειράς με τα μοριακά μοντέλα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$, τα οποία προκύπτουν από την προσέγγιση των συσσωματωμάτων για τα περιοδικά φύλλα τύπου γραφενίου SiC και BN. Στην συνέχεια, εξετάστηκε η αλληλεπίδραση του μοριακού

υδρογόνου με τα παραπάνω μοντέλα εμπλουτισμένα με τα μέταλλα μετάπτωσης. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών από «πρώτες αρχές» με την μέθοδο της DFT παρατηρήθηκε:

- Κατά τον εμπλουτισμό του μοντέλου $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ με τα μέταλλα μετάπτωσης, τα τρία πρώτα της σειράς Sc, Ti και V δεσμεύονται ισχυρότερα πάνω από το άτομο του πυριτίου ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα Cr μέχρι Cu δεσμεύονται ισχυρότερα πάνω από το άτομο του άνθρακα ενώ Zn προτιμά πάνω από το κέντρο του δακτυλίου. Κανένα από τα μέταλλα δεν βρέθηκε να αλληλεπιδρά σε θέση πάνω από τον δεσμό Si- C. Συγκρίθηκαν οι ενέργειες δέσμευσης $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ με τις ενέργειες διμερισμού μετάλλου – μετάλλου και βρέθηκε πως τα μέταλλα που θα προτιμήσουν να μείνουν δεσμευμένα πάνω στο μοντέλο είναι τα Sc, Mn, Co, Ni και Zn, ενώ τα μέταλλα Cr και Fe προτιμούν και τις δύο καταστάσεις εξίσου το ίδιο καθώς έχουν σχεδόν ίδια ενέργεια. Τα υπόλοιπα μέταλλα θα προτιμήσουν να σχηματίσουν πλειάδες μεταξύ τους.
- Κατά τον εμπλουτισμό του μοντέλου $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ με τα μέταλλα μετάπτωσης βρέθηκαν τα μέταλλα Sc, Ti, Fe, Co και Zn να δεσμεύονται ισχυρότερα στην θέση πάνω από τον δακτύλιο ενώ τα υπόλοιπα V, Cr, Mn, Ni και Cu να δεσμεύονται ισχυρότερα στην θέση πάνω από το άτομο του αζώτου. Στις θέσεις πάνω στο άτομο του βορίου δεν βρέθηκαν σταθερές δομές εκτός από την περίπτωση του Mn και πάνω από τον δεσμό B-N μόνο τα μέταλλα Mn και Co. Από την σύγκριση της ενέργειας δέσμευσης μεταξύ $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ και διμερισμού M-M παρατηρήθηκε πως κανένα από τα μέταλλα μετάπτωσης δεν θα προτιμήσει να μείνει δεσμευμένο πάνω στο $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ αλλά θα συσσωματωθούν μεταξύ τους.

Από την εξέταση της αλληλεπίδρασης του μοριακού υδρογόνου με τα μοντέλα $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ και $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}$ εμπλουτισμένα με μέταλλα μετάπτωσης παρατηρήθηκε:

- Στην περίπτωση $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ το υδρογόνο δεσμεύεται σε όλα τα μέταλλα εκτός του Zn με αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas. Στην περίπτωση του Zn παρατηρήθηκε να αλληλεπιδρά με ασθενές δυνάμεις τύπου van der Waals. Οι ενέργειες δέσμευσης κυμαίνονται μεταξύ -4.4 και -23.5 kcal/mol. με τα μέταλλα που αλληλεπιδρά με τύπου Kubas και με -0.3 kcal/mol. στην περίπτωση της ασθενούς αλληλεπίδρασης με το Zn.
- Στην περίπτωση $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ το υδρογόνο αλληλεπιδρά με τα μέταλλα Ti, V, Fe και Ni με τύπου Kubas και με ενέργειες δέσμευσης μεταξύ -10.6 kcal/mol και -23.6 kcal/mol. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με το Co παρατηρήθηκε να πραγματοποιείτε πλήρη ομολυτική διάσπαση του υδρογόνου με ενέργεια -31.4 kcal/mol. και μήκος δεσμού H-H

- 1.74 Å. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με τα υπόλοιπα μέταλλα Sc, Cr, Mn, Cu και Zn παρατηρήθηκε η αλληλεπίδραση να είναι ασθενής τύπου van der Waals ή ηλεκτροστατική με ενέργειες μεταξύ -0.3 και -3.7 kcal/mol.
- Από τα εμπλουτισμένα συστήματα που μελετήθηκαν για αλληλεπίδραση με υδρογόνο αυτά που η ενέργεια δέσμευσης υπολογίστηκε να είναι μέσα ή αρκετά κοντά στο επιθυμητό εύρος αλληλεπίδρασης των 5 – 10 kcal/mol για τις περιπτώσεις $\text{Si}_{15}\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ είναι τα μέταλλα Sc (6.0 kcal/mol), V (11.4 kcal/mol), Mn (4.4 kcal/mol) και Cu (8.9 kcal/mol) ενώ για την περίπτωση $\text{B}_{15}\text{N}_{15}\text{H}_{14}\text{-M}$ τα μέταλλα Ti (10.8 kcal/mol) και V (10.6 kcal/mol).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Palmer, "NASA," 1997. [Online]. Available: http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/ask_astro/answers/971113i.html.
- [2] Dresselhaus, Mildred et al, ""Basic Research Needs for the Hydrogen Economy"," 2003.
- [3] "Energy Efficiency & Renewable Energy," [Online]. Available: <http://www.eere.energy.gov/>.
- [4] R. M. Dell and D. A. J. Rand, "Energy storage — a key technology for global energy sustainability," *Journal of Power Sources*, vol. 100, pp. 2-17, 2001.
- [5] Koroneos, C., Dompros, A., Roumbas, G. and Moussiopoulos, N., "Life Cycle Assessment of Hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 91, no. 4, pp. 157-172, 2004.
- [6] Schlapbach, L. and Züttel, A., "Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications.," *Nature*, vol. 414, p. 353, 2001.
- [7] [Online]. Available: <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>.
- [8] Züttel, A., "Hydrogen Storage Methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157-172, 2004.
- [9] "IUPAC Recommendations," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, p. 603, 1985.
- [10] Y. Yürüm, A. Taralp and T. N. Veziroglu, "Storage of hydrogen in nanostructured carbon," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, p. 3784–3798, 2009.
- [11] P. Bénard and R. Chahine, "Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials.," *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 10, p. 803–808, 2007.
- [12] B. Panella, M. Hirscher and S. Roth, "Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures.," *Carbon*, vol. 43, no. 10, p. 2209–2214, 2005.
- [13] R. Zacharia, S. Rather, S. W. Hwang and K. S. & Nahm, "Spillover of physisorbed hydrogen from sputter-deposited arrays of platinum nanoparticles to multi-walled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 434, no. 4-6, p. 286–291, 2007.
- [14] A. D. Lueking and R. T. Yang, "Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties," *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, no. 2, p. 259–268., 2004.
- [15] G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis and G. E. Froudakis, "Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, p. 3166–3170, 2008.
- [16] M. Hirscher and B. Panella, "Hydrogen storage in metal–organic frameworks.," *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 10, p. 809–812, 2007.
- [17] D. J. Collins and H. C. Zhou, "Hydrogen storage in metal–organic frameworks.," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 30, p. 3154, 2007.
- [18] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, "Functional porous coordination polymers.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 43, p. 2334–75, 2004.
- [19] H. W. Langmi and G. S. McGrady, "Non-hydride systems of the main group elements as hydrogen storage materials.," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 251, no. 7-8, p. 925–935., 2007.

- [20] J. Weitkamp, M. Fritz and S. Ernst, "1995," *AS MEDIA FOR HYDROGEN STORAGE*, vol. 20, no. 12, p. 967–970, 1995.
- [21] D. E. Demirocak, M. K. Ram, S. S. Srinivasan, A. Kumar, D. Y. Goswami and E. K. Stefanakos, "Spillover enhancement for hydrogen storage by Pt doped hypercrosslinked polystyrene.," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, p. 12402–12410, 2012.
- [22] J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky and A. I. & Cooper, "Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers.," *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 25, p. 2670–2, 2006a.
- [23] S. Makhseed and J. & Samuel, "Hydrogen adsorption in microporous organic framework polymer.," *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 36, p. 4342–4, 2008.
- [24] K. W. Chapman, P. J. Chupas, E. R. Maxey and J. W. Richardson, "Direct observation of adsorbed H₂-framework interactions in the Prussian Blue analogue MnII₃[CoIII(CN)₆]₂: the relative importance of accessible coordination sites and van der Waals interactions.," *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 38, p. 4013–5, 2006.
- [25] A. N. C. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch and T. Kiyobayashi, "Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures.," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330, p. 676–682, 2002b.
- [26] L. Zhou, Y. Zhou and Y. Sun, "A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes.," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 5, p. 475–479, 2004.
- [27] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner and C. H. Olk, "Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers.," *Carbon*, vol. 39, no. 15, p. 2291–2301, 2001.
- [28] W. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama and S. Iijima, "Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials.," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, p. 2504–2512, 2007.
- [29] L. Wang and R. T. Yang, "Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover.," *Catalysis Reviews*, vol. 52, no. 4, p. 411–461, 2010a.
- [30] D. Qu, "Investigation of hydrogen physisorption active sites on the surface of porous carbonaceous materials.," *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 14, no. 3, p. 1040–6, 2008.
- [31] V. V. Simonyan and J. K. Johnson, "Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers.," *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. 330-332, p. 659–665, 2002.
- [32] G. E. Froudakis, "Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake," *Nano Letters*, vol. 1, no. 10, p. 531–533, 2001.
- [33] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang and M. Marquez, "First-principles study of hydrogen storage on Li₁₂C₆₀," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 30, p. 9741–5, 2006.
- [34] K. GJ., "Molecular hydrogen complexes: coordination of a sigma bond to transition metals.," *Acc Chem Res*, vol. 21, no. 3, p. 120–128, 1988.
- [35] J. Niu, B. K. Rao and P. Jena, "Binding of hydrogen molecules by a transition-metal ion.," *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 15, p. 2277–2280, 1992.

- [36] A. Phillips and B. Shivaram, "High Capacity Hydrogen Absorption in Transition Metal-Ethylene Complexes Observed via Nanogravimetry.," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 10, p. 105505, 2008.
- [37] A. Hamaed, M. Trudeau and D. M. Antonelli, "H₂ storage materials (22 KJ/mol) using organometallic Ti fragments as sigma-H₂ binding sites.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 22, p. 6992–9, 2008.
- [38] T. K. A. Hoang and D. M. Antonelli, "Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials.," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 18, p. 1787–1800, 2009.
- [39] C. I. Contescu, K. van Benthem, S. Li, C. S. Bonifacio, S. J. Pennycook, P. Jena and N. C. Gallego, "Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage.," *Carbon*, vol. 49, no. 12, p. 4050–4058, 2011.
- [40] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, "Cular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, pp. 705-714, 2003.
- [41] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "Hydrogen Storage in Microporous Metal Organic Framework," *Science*, vol. 300, pp. 1127-1129, 2003.
- [42] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, pp. 4670-4679, 2005.
- [43] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 2006, no. 103, p. 10186–10191, 2006.
- [44] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 319, p. 939–943, 2008.
- [45] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, vol. 453, p. 207–211, 2008.
- [46] A. Moggach S., D. Bennett T. and K. Cheetham A., *Angew. Chem.*, vol. 121, p. 7221–7223, 2009.
- [47] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons and T. Duren, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 8900–8902, 2011.
- [48] F. Wang, Y. X. Tan, H. Yang, H. X. Zhang, Y. Kang and J. Zhang, *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 5828–5830, 2011.
- [49] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. UribeRomo, H. Chae, M. O'Keeffe and O. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, vol. 103, p. 10186, 2006.
- [50] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 319, p. 939, 2008.
- [51] *Nature*, vol. 453, p. 207, 2008.
- [52] *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 501, 2007.
- [53] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, p. 58–67, 2010.
- [54] W. Zhou, H. Wu, M. Hartman and T. Yildirim, "Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: a high-pressure volumetric study," *J Phys Chem C*, vol. 111, p. 16131–16137, 2007.
- [55] A. P. Cote, A. I. Bennin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 310, pp. 1166-1170, 2005.

- [56] M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 1215, 2009.
- [57] M. O'Keeffe and M. O. Yaghi, *Chem. Rev.*, vol. 112, p. 675, 2012.
- [58] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, vol. 423, p. 705, 2003.
- [59] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, p. 176, 2005.
- [60] J. D. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 1257, 2009.
- [61] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 310, p. 1166, 2005.
- [62] P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int.*, vol. 47, p. 3450, 2008.
- [63] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 4570, 2009.
- [64] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 11478, 2011.
- [65] J. X. Jiang and A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.*, vol. 293, p. 1, 2010.
- [66] F. Schuth, K. Sing and J. Weitkamp, *Handbook of porous*, New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [67] P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 47, pp. 3450-3453, 2008.
- [68] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas and M. Antonietti, *Adv. Mater*, vol. 22, p. 2202–2205, 2010.
- [69] K. Thomas, *Dalton Transactions*, p. 1487, 2009.
- [70] S. Han, H. Furukawa, O. Yaghi and W. Goddard III, *Am. Chem., Soc.*, vol. 130, p. 11580, 2008.
- [71] S. Iijima, *Nature*, vol. 56, no. 354, 1991.
- [72] H. C. Ham, N. Keller, G. Ehret and M. J. Ledoux, *J. Catal.*, vol. 200, p. 400, 2001.
- [73] X. H. Sun, C. P. Li, W. K. Wong, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee and B. K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 14464, 2002.
- [74] H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. S. Fan and C. M. Lieber, *Nature*, vol. 375, pp. 769-772, 1999.
- [75] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. Silva and A. Fazzio, *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 9994-9996, 2000.
- [76] Y. Miyamoto and Y. B. D., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 586, 2002.
- [77] M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, G. Froudakis and A. N. Andriotis, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 115332, 2004.
- [78] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R. Q. Zhang and S. T. Lee, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 085312, 2005.
- [79] A. Mavrandonakis, G. Froudakis and A. N. Andriotis, *Nano Lett.*, vol. 3, p. 1481, 2003.
- [80] A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, M. Schnell and M. Muhlhauser, "From Pure Carbon to Silicon–Carbon Nanotubes: An Ab-initio Study," *Nano Letters*, vol. 3, no. 11, pp. 1481-1484, 2003.
- [81] M. Zhao, Y. Xia, R. Q. Zhang and S. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, vol. 122, p. 21470, 2005.

- [82] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger and S. Ciraci, "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 155453, 2009.
- [83] G. Mpourmpakis, G. Froudakis, G. Lithoxoos and J. Samios, "SiC Nanotubes: A Novel Material for Hydrogen Storage," *Nano Lett.*, vol. 6, p. 1581, 2006.
- [84] N. L. R. Chopra, K. Cherry, V. Crespi, M. Cohen, S. Louie and A. Zettl, *Science*, vol. 269, p. 966, 1995.
- [85] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4737, 1996.
- [86] A. Rubio, J. Corkill and M. Cohen, *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 5081, 1994.
- [87] M. Menon and D. Srivastara, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 307#, p. 407, 1999.
- [88] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Miyome, C. Tang and C. Zhi, *ACS Nano*, vol. 4, p. 2979–2993., 2010.
- [89] J. Wang, C. H. Lee and Y. K. Yap, *Nanoscale*, vol. 2, p. 2028–2034, 2010.
- [90] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang and C. Y. Zhi, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 2413–2432, 2007.
- [91] M. L. Cohen and Zettl, *A. Phys. Today*, vol. 63, p. 34–38, 2010.
- [92] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu and D. Wu, *JACS*, vol. 124, p. 7672, 2002.
- [93] G. Mpourmpakis and G. E. Froudakis, "Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage?? An ab initio theoretical study," *Catalysis Today*, vol. 120, pp. 341-345, 2007.
- [94] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine and G. Seifert, "Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, p. 10439–10444., 2005.
- [95] Z. Yang, Y. Xia and R. Mokaya, "Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials," *J. Am. Chem Soc*, vol. 129, p. 1673–1679, 2007.
- [96] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. Heben, *Nature (London)*, vol. 386, p. 377, 1997.
- [97] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science*, vol. 286, p. 1127, 1999.
- [98] A. Zuttel, *Mater. Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24-33, 2003.
- [99] S. Orimo, A. Zuttel, L. Schlapbach, G. Majer, T. Fukunaga and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, vol. 356, p. 716–719, 2003.
- [100] M. Hirscher and M. Becher, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1-2, pp. 3-17, 2003.
- [101] L. M. Viculis, J. J. Mack and R. B. Kaner, *Science*, vol. 299, p. 1361, 2003.
- [102] V. Gupta, P. Scharff, K. Risch, H. Riomanus and R. Muller, *Solid State Commun.*, vol. 131, no. 3-4, p. 153–155, 2004.
- [103] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis and G. E. Froudakis, *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, p. 1893–1897, 2007.
- [104] A. Kuc, L. Zhechkov, S. Patchkovskii, G. Seifert and T. Heine, *Nano Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-5, 2007.
- [105] K. S. Bhatia and L. A. Myers, *Langmuir*, vol. 22, no. 4, p. 1688–1700, 2006.

- [106] P. Kowalczyk, R. Holyst, M. Terrones and H. Terrones, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, p. 1786–1792, 2007.
- [107] M. Jorda ´-Beneyto, F. Sua ´rez-Garci ´a, D. Lozano-Castello ´, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, *Carbon*, vol. 45, no. 2, p. 293–303, 2007.
- [108] A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, A. K. Stubos and G. E. Froudakis, "Why Li Doping in MOFs Enhances H₂ Storage Capacity? A Multi-scale Theoretical Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 18, p. 7290–7294, 2008.
- [109] A. Blomqvist, C. Moysés Araújo, P. Srepusharawoot and R. Ahuja, "Li-decorated metal–organic framework 5: A route to achieving a suitable hydrogen storage medium," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 104, no. 51, p. 20173–20176, 2007.
- [110] S. S. Han and W. A. Goddard III, "Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks for Reversible H₂ Storage at Ambient Temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 27, p. 8422–8423, 2007.
- [111] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis and G. E. Froudakis, "Improving Hydrogen Storage Capacity of MOF by Functionalization of the Organic Linker with Lithium Atoms," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1572-1576, 2008.
- [112] L. Mulfort, O. K. Farha, L. Stern, A. A. Sarjeant and T. Hupp, "Post-Synthesis Alkoxide Formation Within Metal–Organic Framework Materials: A Strategy for Incorporating Highly Coordinatively Unsaturated Metal Ions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 11, p. 3866–3868, 2009.
- [113] D. Himsl, D. Wallacher and M. Hartmann, "Improving the hydrogen-adsorption properties of a hydroxy-modified MIL-53(Al) structural analogue by lithium doping," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 48, no. 25, pp. 4639-4642, 2009.
- [114] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, "Functional Porous Coordination Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 18, p. 2334–2375, 2004.
- [115] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, P. N. Trikalitis and G. E. Froudakis, "Hydrogen Storage in Novel Li-Doped Corrole Metal-Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, p. 8359–8363, 2012.
- [116] C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, p. 69, 1951.
- [117] Hall G.G., *Proc. Roy. Soc. (London)*, vol. A205, p. 541, 1951.
- [118] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, vol. 46, pp. 618-622, 1934.
- [119] I. Mayer and P. Valiron, "Second order Møller–Plesset perturbation theory without basis set superposition error," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 9, p. 3360–3373, 1998.
- [120] M. Kieninger, S. Suhai and I. Mayer, "The chemical Hamiltonian approach in density functional theory," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 230, no. 6, pp. 485-490, 1994.
- [121] I. Mayer, "The chemical Hamiltonian approach for treating the BSSE problem of intermolecular interactions," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 70, no. 1, p. 41–63, 1999.
- [122] Frans B. van Duijneveldt, Jeanne G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt and Joop H. van Lenthe, "State of the Art in Counterpoise Theory," *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 7, p. 1873–1885, 1994.
- [123] F. S. Boys and F. Bernardi, "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors," *Molecular Physics*, vol. 19, no. 4, p. 553–566, 1970.
- [124] Frauenheim, T., Seifert, G., Elstner, M., Hajnal, Z., Jungnickel, G., Porezag, D., Suhai, S. and Scholz, R., *Phys. Status Solidi B*, vol. 217, no. 41, 2000.

- [125] Zhechkov, L., Heine, T., Patchkovskii, S., Seifert, G. and Duarte, H. A. , *Chem. Theory Comput.* , vol. 1, no. 841-847, 2005.
- [126] Porezag, D., Jungnickel, G., Frauenheim, T., Seifert, G., Ayuela, A. and Pederson, M. R., *Appl. Phys. A*, vol. 64, p. 321, 1997.
- [127] Mandumpal, J., Gemming, S. and Seifert, G., *Chem. Phys. Lett.* , vol. 447, pp. 115-120, 2007.
- [128] Porezag, D., Frauenheim, T., Kohler, T., Seifert, G. and Kaschner, R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 51, pp. 12947-12957, 1995.
- [129] Albertazzi, E., Domene, C., Fowler, P. W., Heine, T., Seifert, G., Van Alsenoy, C. and Zerbetto, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 2913-2918, 1999.
- [130] R. Pariser and R. Parr, *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 466, p. 767, 1953.
- [131] J. A. Pople, "Electron interaction in unsaturated hydrocarbons," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 49, p. 1375, 1953.
- [132] J. Pople and D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.
- [133] I. Levine, "Quantum Chemistry, 4th Edition," Prentice Hall, 1991, pp. 579-580.
- [134] C. J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry," Chichester, Wiley, 2002, pp. 126-131.
- [135] J. J. P. Stewart, *Semiempirical Molecular Orbital Methods*, vol. 1, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., New York: VCH, 1990, pp. 45-81.
- [136] M. S. Dewar and W. Thiel, "Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters," *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 15, p. 4899, 1977.
- [137] M. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy and J. J. Stewart , "Development and use of quantum molecular models. 75. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical reactions," *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 13, pp. 3902-3909, 1985.
- [138] J. J. P. Stewart , "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method," *The Journal of Computational Chemistry*, vol. 10, no. 2, p. 209, 2004.
- [139] G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas and J. J. P. Stewart , "RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I," *The Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 10, pp. 1101-1111, 2006.
- [140] J. J. P. Stewart , "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements," *The Journal of Molecular Modeling*, vol. 13, no. 12, pp. 1173-1213, 2007.
- [141] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 19, no. 1, pp. 1-32, 2013.
- [142] M. J. S. Dewar, J. Caoxian and Y. Jianguo , "SAM1; the first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models," *Tetrahedron*, vol. 49, no. 23, pp. 5003-5038, 1993.
- [143] R. O. Freire, G. B. Rocha and A. M. Simas, "Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, no. 9, 2009.
- [144] J. D. L. Dutar, M. A. M. Filho, G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas and J. J. P. Stewart, "Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and

- Materials," *journal of chemical theory and computation*, vol. 9, no. 8, pp. 3333-3341, 2013.
- [145] M. A. M. Filho, J. D. L. Dutra, G. B. Rocha, R. O. Freire and A. O. Simas, "Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes," *RSC Advances*, vol. 3, no. 37, pp. 16747-16755, 2013.
- [146] M. C. Zerner, "Reviews in Computational Chemistry," in *Semiempirical Molecular Orbital Methods*, vol. 2, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., Wiley-VCH, 2007, pp. 313-365.
- [147] D. N. Nanda and K. Jug, *Theoretica Chimica Acta*, vol. 57, no. 95, 1980.
- [148] K. Eichkorn, O. Treulter, H. O"hm, M. Ha"ser and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 240, no. 4, pp. 283-289, 1995.
- [149] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treulter and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials," *Theor. Chem. Acc*, Vols. 97(1-4), pp. 119-124, 1997.
- [150] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, "Gaussian 70," (*Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970*).
- [151] E. Tylianakis and G. E. Froudakis, "Grand Canonical Monte Carlo Method for Gas Adsorption and Separation," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 6, no. 2, pp. 335-348, 2009.
- [152] E. Widom, "Some Topics in the Theory of Fluids," *J. Chem. Phys*, vol. 39, no. 11, pp. 2808-2812, 1963.
- [153] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. . N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 6, p. 1087, 1953.
- [154] J. E. Lennard-Jones, "On the Determination of Molecular Fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 106, no. 738, p. 463-477, 1924.
- [155] S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8897-8909, 1990.
- [156] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, "UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 25, pp. 10024-10035, 1992.
- [157] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 45, p. 11225-11236, 1996.
- [158] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, "Quantum Mechanics and Path Integrals", McGraw-Hill Companies, 1965.
- [159] R. C. Lochan and M. Head-Gordon, "Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 12, pp. 1357-1370, 2006.
- [160] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, Y. Carissan and . W. Klopper, "Molecular Hydrogen Interaction with IRMOF-1: A Multiscale Theoretical Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 36, p. 13635-13640, 2007.
- [161] K. Sillar, A. Hofmann and J. Sauer, "Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 11, pp. 4143-4150, 2009.

- [162] Kubas GJ, "Metal–dihydrogen and σ -bond coordination: The consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin π bonding," *J Organomet Chem*, vol. 635, no. 1–2, p. 37–68, 2001.
- [163] K. Mulfort, O. Farha, C. Stern, A. Sarjeant and J. Hupp, "Post-synthesis alkoxide formation within metal-organic framework materials: a strategy for incorporating highly coordinatively unsaturated metal ions.," *J Am Chem Soc.*, vol. 131, no. 11, pp. 3866-8, 2009.
- [164] D. Himsl, D. Wallacher and M. Hartmann, "Improving the hydrogen-adsorption properties of a hydroxy-modified MIL-53(Al) structural analogue by lithium doping.," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 48, no. 25, p. 4639, 2009.
- [165] K. L. Mulfort, Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials: Effects of Framework Reduction and Cation Doping. Ph.D. thesis, Northwestern University, 2008.
- [166] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser and A. R., "Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials.," *Chem. Phys. Letters* ; vol. 242, no. 652, 1995.
- [167] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials.," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 97, no. 119, 1997.
- [168] M. Sierka, A. Hogekamp and R. Ahlrichs, "Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, p. 9136, (2003).
- [169] P. A. M. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems.," *Proc. Royal Soc. (London) A*, vol. 123, no. 792, p. 714–733, 1929.
- [170] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, p. 385–390, 1951.
- [171] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, p. 13244–13249, 1992.
- [172] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [173] A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, "Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, p. 5829, 1994.
- [174] A. R. Weigend F., "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design an assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, p. 3297, 2005.
- [175] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 154104 , 2010.
- [176] S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 7, p. 1456–1465, 2011.
- [177] S. F. Bernardi and F. Boys, "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors," *Molecular Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 553-566, 1970.

- [178] *TURBOMOLE V6.5 a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007*, <http://www.turbomole.com>, 2013.
- [179] Mulfort, K.L., Farha, O.K., Stern, C.L., Sarjeant, A.A. and Hupp, J.T., "Post-synthesis alkoxide formation within metal-organic framework materials: a strategy for incorporating highly coordinatively unsaturated metal ions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 11, p. 3866, 2009.
- [180] I. Spanopoulos, P. Xydias, C. D. Malliakas and P. N. Trikalitis, "A Straight Forward Route for the Development of Metal–Organic Frameworks Functionalized with Aromatic –OH Groups: Synthesis, Characterization, and Gas (N₂, Ar, H₂, CO₂, CH₄, NH₃) Sorption Properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 2, p. 855–862, 2013.
- [181] D. Rankine, A. Avellaneda, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *Chemical Communications*, vol. 48, pp. 10328-10330, 2012.
- [182] E. Pantatosaki, F. Pazzona, G. Megariotis and G. Papadopoulos, "Atomistic simulation studies on the dynamics and thermodynamics of nonpolar molecules within the zeolite imidazolate framework-8," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, p. 2493–2503, 2010.
- [183] Tafipolsky, M., Amirjalayer, S. and Schmid, R., *J. Comput. Chem.*, vol. 28, p. 1169, 2007.
- [184] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron-liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, p. 1200–1211, 1980.
- [185] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, p. 3098–3100, 1988.
- [186] J. P. Perdew., "Density-functional approximation for the correlation-energy of," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, p. 8822–8824, 1986.
- [187] A. H. H. Schafer and R. Ahlrichs, "Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr.," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 2571, 1992.
- [188] J. Frenzel, A. F. Oliveira, N. Jardillier, T. Heine and G. Seifert, "Semi-relativistic, self-consistent charge Slater-Koster tables for density-functional based tight-binding (DFTB) for materials science simulations," *TU-Dresden*, 2004-2009.
- [189] W. Y. Ching, Y. N. Xu, P. Rulis and L. Ouyang, "The electronic structure and spectroscopic properties of," *Materials Science and Engineering A*, vol. 422, pp. 147-156, 2006.
- [190] J. C. Garcia, D. B. Lima, L. V. C. Assali and J. F. Justo, "Group IV Graphene- and Graphane-Like Nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 13242–13246, 2011.
- [191] I. J. Wu and G. Y. Guo, "Optical properties of SiC nanotubes: An ab initio study," *Physical Review B*, vol. 76, 2007.
- [192] A. Ferre-Vilaplana, "Numerical treatment discussion and ab initio computational reinvestigation of physisorption of molecular hydrogen on graphene," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 10, p. 104709, 2005.
- [193] G. Mpourmpakis and G. E. Froudakis, "SiC Nanotubes: A Novel Material for Hydrogen Storage," *Nano Letters*, vol. 6, no. 8, p. 1581, 2006.
- [194] J. Seung-Hoon and K. Young-Kyun, "Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 69, p. 245407, 2004.

- [195] A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis and A. N. Andriotis, *Nano Lett*, vol. 3, p. 1481, 2003.
- [196] S. Banerjee, S. Nigam, C. Pillai and C. Majumder, "Hydrogen storage on Ti decorated SiC nanostructures: A first principles study," *international journal of hydrogen energy*, vol. 37, pp. 3733-3740, 2012.
- [197] The History of Hydrogen.
- [198] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, "RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency," *Chem. Phys. Letters*, vol. 294, no. 1-3, pp. 143-152, 1998.
- [199] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas and G. E. Froudakis, "Enhancement of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks by Mg 2+ functionalization: A multiscale computational study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 39, pp. 16855-16858, 2010.
- [200] R. C. Gomathi A., "Nanostructures of the binary nitrides, BN, TiN, and NbN, prepared by the urea-route," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 5, p. 941-947, 2006.
- [201] T. E. Dimitrakakis G.K., "Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage," *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3166-3170, 2008.
- [202] Eletsii A.V., "Sorption properties of carbon nanostructures," *Phys. Usp.*, vol. 47, p. 1119-1154, 2004.
- [203] X. Gao, Z. Zhou, Y. Zhao, S. Nagase, S. Zhang and Z. Chen, "Comparative study of carbon and BN nanographenes: ground electronic states and energy gap engineering.," *J Phys Chem C*, vol. 112, p. 12677-82, 2008.
- [204] R. Strobel, J. Garche, P. T. Moseley, L. J. Jorissen and G. Wolf, "Hydrogen storage by carbon materials," *J. Power Sources*, vol. 159, p. 781-801, 2006.