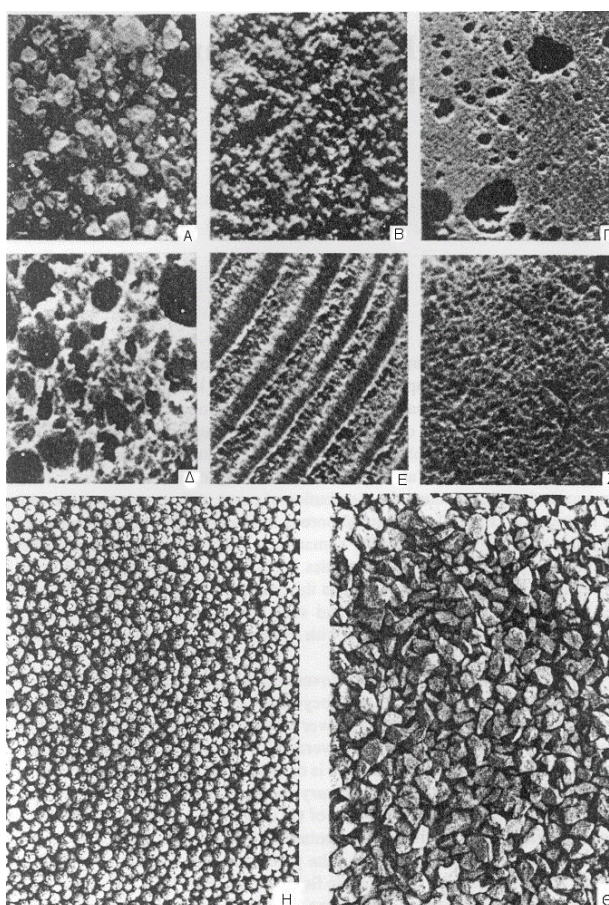


1. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο πορώδες μέσο αναφερόμαστε σε ένα στερεό υλικό το οποίο διαθέτει “πόρους”. Μπορούμε να ορίσουμε τους πόρους ως κενούς χώρους, κοιλότητες ή κανάλια τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος και κατανέμονται μέσα στο στερεό υλικό με στοχαστικό τρόπο, χωρίς να κάνουμε υποθέσεις για το σχήμα ή το μέγεθος τους. Μερικά παραδείγματα φυσικών πορώδων υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1.

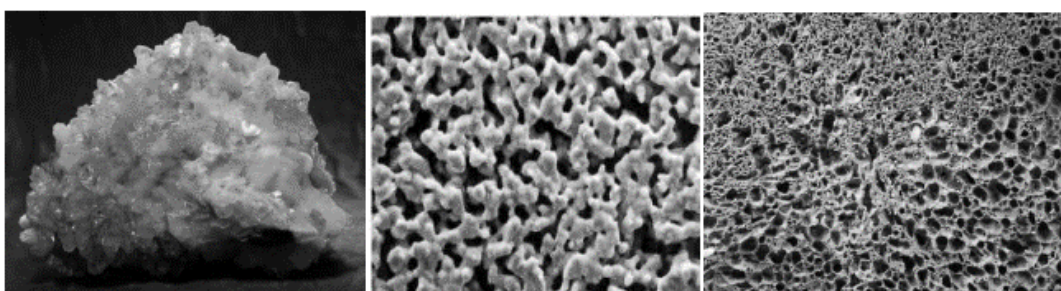


Σχήμα 1.1. Παραδείγματα φυσικών πορώδων υλικών: (A) άμμος θαλάσσης, (B) χαλαζιακή άμμος, (Γ) ασβεστόλιθος, (Δ) ψωμί σικάλεως, (E) ξύλο, (Z) ανθρώπινος πνεύμονας. Κοκκώδη πορώδη υλικά που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές: (H) σφαίρες Liapor® διαμέτρου 0.5cm, (Θ) τεμαχισμένος ασβεστόλιθος 1cm [3].

Τα πορώδη υλικά είναι μια ειδική κατηγορία σύνθετων υλικών που εμφανίζονται σε πληθώρα διεργασιών με μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Είναι ετερογενή, πολυφασικά υλικά που λόγω των πόρων που διαθέτουν έχουν αυξημένη επιφάνεια. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό τους είναι ο υψηλός

βαθμός ειδικής επιφάνειας της στερεής φάσης. Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), η κατηγοριοποίηση τους εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων τους (d) και διακρίνονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

- Μικροπορώδη υλικά ($d < 2 \text{ nm}$)
- Μεσοπορώδη υλικά ($2 < d < 50 \text{ nm}$)
- Μακροπορώδη υλικά ($d > 50 \text{ nm}$)



1

2

3

Σχήμα 1.2. Τρία διαφορετικά είδη πορώδων υλικών: 1. Μικροπορώδες υλικό (φυσικός ζεόλιθος), 2. Μεσοπορώδες υλικό (πολυμερές), 3. Μακροπορώδες υλικό (πορώδης πέτρα) [11].

Τα μικροπορώδη υλικά, λόγω της μικρής διαμέτρου των πόρων τους, εμφανίζουν υψηλό δυναμικό αλληλεπίδρασης, οδηγώντας στην άμεση πλήρωσή τους σε σχετικά μικρές πιέσεις. Στα μεσοπορώδη, εμφανίζεται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης, ενώ τα μακροπορώδη πληρούνται σε σχετικές πιέσεις κοντά στην μονάδα λόγω του μεγάλου μεγέθους τους.

Οι πόροι ενός πορώδους μέσου μπορεί να είναι αλληλοσυνδεδεμένοι ή απομονωμένοι. Πρακτικό ενδιαφέρον υφίσταται για πορώδη υλικά στα οποία ένα ποσοστό των πόρων είναι αλληλοσυνδεδεμένοι έτσι ώστε να επιτρέπεται η ροή και η μεταφορά μάζας ρευστών (αερίων ή υγρών) διαμέσου του υλικού. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πορώδη μέσα εξαρτώνται άμεσα από τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους και του σχήματος των πόρων, της συνδετικότητας και της συσχέτισης του μεγέθους γειτονικών πόρων και της μικροτραχύτητας. Η μικροτραχύτητα αναφέρεται στην ανομοιογένεια της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων, ενώ η εξάρτηση του μεγέθους ενός πόρου από τα μεγέθη των γειτονικών πόρων αναφέρεται ως συσχέτιση μεγέθους.

Εκτός από το μέγεθος των πόρων, τα πορώδη υλικά μπορούν να διακριθούν επίσης σε οργανωμένα ή μη, ανάλογα με τη διάταξη των πόρων τους, καθώς και σε φυσικά ή συνθετικά. Το πρώτο φυσικό πορώδες υλικό που περιγράφηκε είναι ο φυσικός ζεόλιθος στιλβίτης. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μικροπορώδεις κρυσταλλικές ενώσεις αργιλοπυριτικής φύσης που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάστηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν από τον Richard Malign Barrer, και από τότε αυτά τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για τον μεταβολισμό υδρογονανθράκων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν μικρό μέγεθος πόρων, με μέγιστη διάμετρο πόρων $d=1.5$ nm, και ειδική επιφάνεια της τάξης των $35 - 45$ m²/g. Αυτό επιφέρει γεωμετρικούς περιορισμούς που μετριάζουν τις προσροφητικές και καταλυτικές τους ιδιότητες. Αντίθετα, τα μακροπορώδη υλικά, λόγω του μεγάλου μεγέθους των πόρων τους, έχουν μικρότερες ειδικές επιφάνειες από τις άλλες κατηγορίες πορώδων υλικών, και ως εκ τούτου δεν μπορούν να προκαλέσουν φαινόμενα κβαντικού περιορισμού χώρου. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει σε αυξημένο ενδιαφέρον για τα μεσοπορώδη υλικά τα τελευταία χρόνια και τις έρευνες να εστιάζουν στην αναζήτησή τους, με οδηγό τους ζεόλιθους, ώστε να διευρύνουν το πεδίο των καταλυτικών και προσροφητικών εφαρμογών.

Με την πάροδο του χρόνου, ανακαλύφθηκε μια νέα κατηγορία νανοδομημένων μεσοπορώδων υλικών της οικογένειας M41S, που περιλαμβάνει τα MCM-41, MCM-48 και το φυλλόμορφο MCM-50, τα οποία έφεραν νέες προοπτικές εφαρμογών. Πρόκειται για πυριτικά και αργιλοπυριτικά υλικά με ομοιόμορφα διευθετημένους πόρους και ελεγχόμενο μέγεθος πόρων. Ο κύριος εκπρόσωπος αυτής της οικογένειας είναι το MCM-41. Το ενδιαφέρον των υλικών αυτών πηγάζει από το γεγονός ότι διαθέτουν οργανωμένη δομή πόρων, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από $2 - 50$ nm. Αυτό παρέχει στα μεσοπορώδη υλικά σταθερή και προσβάσιμη επιφάνεια για την ακινητοποίηση μεγάλης ποικιλίας λειτουργικών υλικών και μικρών σωματιδίων. Επιπλέον, τα υλικά αυτά μπορούν να εμφανίζουν διαφορετικό μέγεθος πόρων, γεωμετρία και ποικίλες επιφανειακές ιδιότητες.

Πίνακας 1.1. Αντιπροσωπευτικά πορώδη υλικά.

Ορισμός	Περιοχές μεγέθους πόρων	Παραδείγματα	Περιοχές μεγέθους πόρων
Μακροπορώδη	> 50 nm	πορώδεις ύαλοι	> 50 nm
Μεσοπορώδη	2 – 50 nm	αεροζέλ φυλλόμορφοι άργιλοι M41S	> 10 nm 1 nm, 10 nm 1.6 – 10 nm
Μικροπορώδη	< 2 nm	ζεόλιθοι ενεργός άνθρακας	< 1.42 nm 0.6 nm

1.2 Μικροπορώδη υλικά

Στην πρώτη κατηγορία μικροπορωδών υλικών ανήκουν οι ζεόλιθοι, τα οποία είναι υψηλής προτεραιότητας αργιλοπυριτικά υλικά. Χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη κατανομή πόρων και ικανότητα ιοντοανταλλαγής. Αυτή η κατανομή των πόρων τους τα καθιστά εξαιρετικούς καταλύτες, ενώ η κατιονανταλλακτική τους ικανότητα σε συνδυασμό με τη μικρή διάμετρο των πόρων, καθιστά τα υλικά αυτά ως μήτρες για τη φιλοξενία και δημιουργία υλικών επιθυμητών διαστάσεων με μεγάλες τεχνολογικές εφαρμογές όπως τα μαγνητικά υλικά, τα αγωγιμα πολυμερή, οι ημιαγωγοί κ.α..

Ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε διεργασίας στην οποία γίνεται η χρήση τους, οι ζεόλιθοι έχουν την δυνατότητα ελέγχου και τροποποίησης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, για αυτό και η εμπορική και ερευνητική τους αξία είναι σημαντική. Επίσης, η δυνατότητά τους να παρασκευάζονται επανειλημμένα χωρίς απώλεια των ιδιοτήτων τους, καθιστά τους ζεόλιθους ως υλικό για την εφαρμογή σε βιομηχανικές διεργασίες σε πλεονεκτική θέση.

Η αργιλοπυριτικών δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή και περιέχει αγωγούς (κανάλια) και αλληλένδετους κενούς χώρους που πληρούνται μερικώς με κατιόντα και νερό. Οι ενδοκρυσταλλικοί κενοί χώροι αποτελούν το 20-50% του ολικού όγκου των κρυστάλλων για τους περισσότερους ζεόλιθους.

Μια βασική ιδιότητα των ζεόλιθων είναι η ικανότητά τους να ανταλλάσσουν κατιόντα του κρυσταλλικού τους πλέγματος με ιόντα του περιβάλλοντος. Τα κατιόντα ανταλλαγής των ζεόλιθων που συγκρατούνται με χαλαρούς δεσμούς στην

τετραεδρική τους δομή, μπορούν να απομακρυνθούν ή να ανταλλάγουν εύκολα, μετά από έκπλυση, με κάποιο διάλυμα που περιέχει σε υψηλή συγκέντρωση ένα άλλο ιόν.

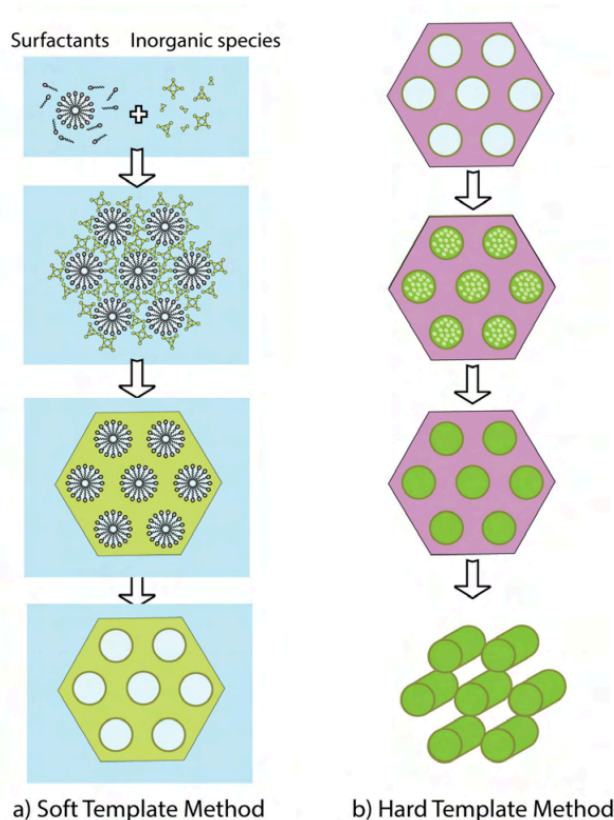
1.3 Μεσοπορώδη υλικά

Η εξέλιξη της τεχνολογίας σε διάφορους τομείς όπως η προσρόφιση, η κατάλυση, η αποδέσμευση φαρμάκων, ο διαχωρισμός, κ.α. απαίτησαν τη σύνθεση νέων υλικών με μεγαλύτερες διαμέτρους πόρων και ελεγχόμενες δομές, γνωστών ως μεσοπορωδών υλικών. Σύμφωνα με την IUPAC, μεσοπορώδη υλικά είναι εκείνα που έχουν διαστάσεις πόρων μεταξύ 2 και 50 nm, δηλαδή σε μέγεθος μεταξύ μικροπόρων και μακροπόρων. Οι πρώτες προσπάθειες που έγιναν για να συντεθούν, οδήγησαν στη σύνθεση είτε άμορφων υλικών είτε υλικών με μικρή κρυσταλλικότητα και σχετικά μεγάλες ειδικές επιφάνειες, αλλά με ευρεία κατανομή των πόρων.

Το 1992, επιστήμονες της εταιρίας Mobil ανακάλυψαν τη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών σίλικας, υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και ομοιόμορφη κατανομή των πόρων, γνωστά και ως M41S. Χαρακτηριστικό των νέων αυτών υλικών είναι η διάμετρος των πόρων που κυμαίνεται από 15 έως 100Å, οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες (~1000 m²/gr) και η υψηλή θερμική σταθερότητα. Τα μεσοπορώδη υλικά, μαζί με αυτά της οικογένειας των M41S, μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους σε υδροθερμικές ή μη συνθήκες, με την χρήση τασιενεργών ενώσεων σε ρόλο εκμαγείου, διαλύτη, καταλύτη και μιας πηγής πυριτίου. Με τον όρο εκμαγείο εννοείται κάθε καλώς καθορισμένη σε σχήμα κεντρική διάταξη, βάση της οποίας είναι δυνατό να δομηθεί ένα ανόργανο πλέγμα, κατά τέτοιο τρόπο ώστε μετά την απομάκρυνσή του να προκύψει ένας πόρος ανάλογος με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εκμαγείου. Αντίθετα με τους ζεόλιθους, η σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών δεν περιορίζεται στη χρήση παράγωγων τεταρτοταγών αλκυλαμμωνίων, αλλά μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας ιονικών και μη ιονικών τασιενεργών ενώσεων. Τα τασιενεργά μόρια έχουν τη δυνατότητα να αντιδρούν μεταξύ τους, ή με άλλα αντιδραστήρια και να αυτοργανώνονται σε διαφορετικές μεσοφασικές δομές οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη πολλαπλών μοριακών σχεδιασμών. Η αυτοσυναρμολόγηση των τασιενεργών περιλαμβάνει την συσσωμάτωση των μορίων της σε μικκύλια με σχετικά σταθερή δομή και σχήμα, μέσα σε αραιά διαλύματα μέχρι την επίτευξη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίων. Η μορφή των σωματιδίων των μικκυλίων μέσα στο διάλυμα, είτε είναι σφαιρική είτε ραβδοειδή, εξαρτάται από την

συγκέντρωση της τασιενεργού ένωσης στο διάλυμα. Συνήθως, επιλέγεται μια συγκεκριμένη συγκέντρωση που επιτρέπει την ύπαρξη απομονωμένων ραβδοειδών μικκυλίων, ωστόσο το τελικό προϊόν παραμένει ίδιο σε όλες τις περιπτώσεις. Στη συνέχεια, τα μικκύλια συντίθενται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα και τελικά προκύπτει η δημιουργία φάσεων που έχουν ιδιότητες όμοιες με αυτές των υγρών κρυστάλλων. Για αυτό το λόγο ο μηχανισμός της αναφέρεται ως μηχανισμός εκμαγείου υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Templating, LCT).

Η συσσωμάτωση των μορίων του τασιενεργού λαμβάνει χώρα σε ένα αυστηρά καθορισμένο εύρος συγκέντρωσης, χαρακτηριστική για κάθε τασιενεργή ένωση που χρησιμοποιείται, η οποία ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (Critical Micelle Concentration - CMC). Οι αλληλουχίες αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος κατά τη σύνθεση των υλικών αυτών πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη μέθοδο υδροπηκτώματος-γέλης (sol-gel) η οποία γίνεται σε διάφορα στάδια όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1. Μηχανισμός σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών α) soft template, β) hard template [12].

Η διάμετρος των πόρων του τελικού υλικού εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της τασιενεργής ένωσης, από την αναλογία των διαλυτών όγκων στο αρχικό μέσο διάλυσης και την διάρκεια της θερμικής

κατεργασίας. Επιπλέον, η διάμετρος των πόρων μπορεί να επηρεαστεί από την προσθήκη ή όχι βοηθητικών μέσων καθώς και από την εφαρμογή πίεσης στα θερμικά κατεργασμένα υλικά. Με τον έλεγχο αυτών των παραμέτρων, μπορεί να προβλεφθεί το σχήμα των πόρων, όπως κυλινδρικοί, πόροι με διάκενα, κωνικοί, σφαιρικοί με παρουσία ή όχι λαιμού, καθώς και σε σχήμα σχισμών.

Το μέγεθος και το είδος των πόρων χαρακτηρίζεται από διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που προσδίδουν στα υλικά αυτά διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά τον χαρακτηρισμό τους με προσρόφηση και εκρόφηση αερίων. Ο όρος προσρόφηση αερίου αναφέρεται στη δέσμευση ορισμένων ατόμων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια ή γενικότερα σε οποιαδήποτε διεπιφάνεια που χωρίζει δύο φάσεις. Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως φυσική ή χημική ανάλογα με τον αν η δέσμευση του αερίου στην διεπιφάνεια οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις. Ο τρόπος προσρόφησης του αερίου πάνω στην επιφάνεια εξαρτάται από τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και περιγράφεται με βάση το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των μεσοπορωδών υλικών μπορούν να εφαρμοστούν ποικίλες τεχνικές χαρακτηρισμού, ακόμη και συμπληρωματικά μεταξύ τους. Η Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD, X-Ray Diffraction), η Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων (SEM-Scanning Electron Microscopy), καθώς και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM-Transmission Electron Microscopy) αποτελούν μερικές από τις τεχνικές αυτές. Λόγω της φύσης και της δομής των υλικών, τα αποτελέσματα αυτών των τεχνικών είναι χαρακτηριστικά, επιτρέποντας τον ακριβή προσδιορισμό των βασικών μεγεθών ενός μεσοπορώδους υλικού. Παραδείγματος χάριν, μέσω της XRD, από την εμφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών ανάκλασης αποκτούμε πληροφορίες για την διάταξη της δομής και την γεωμετρία των πόρων του υλικού. Αυτές οι κορυφές εμφανίζονται μόνο σε περιοχές μικρών γωνιών 2θ λόγω της περιοδικότητας των καλώς διατεταγμένων πόρων, ενώ σε μεγαλύτερες γωνίες δεν υπάρχουν ανακλάσεις λόγω της άμορφης φύσης των τοιχωμάτων των πόρων. Επιπλέον, μπορούν να υπολογιστούν και άλλα χρήσιμα μεγέθη για τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών, όπως με χρήση του νόμου του Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) προκύπτει η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων και παράλληλα με απλή τριγωνομετρία μπορεί να υπολογιστεί η πλεγματική παράμετρος a_0 .

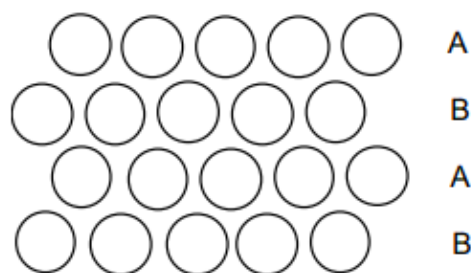
1.4 Εφαρμογές πορωδών υλικών

Τα πορώδη υλικά λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον χάρη στην πληθώρα εφαρμογών τους. Μερικές από τις εφαρμογές που τα κάνουν ξεχωριστά αφορούν την χρήση τους ως προσροφητικά υλικά για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων και ως υποστηρικτικά μέσα τόσο στην κατάλυση όσο και στα κελιά καυσίμων (fuel cells). Ο κύριος λόγος που τα καθιστά ιδανικά σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών είναι η δυνατότητα ελέγχου των επιθυμητών ιδιοτήτων τους, κατά την διάρκεια της σύνθεσης, ανάλογα με την εφαρμογή που προορίζονται. Όλα τα παραπάνω τα καθιστούν ιδανικά για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων της χημικής κατάλυσης, των χρωματογραφικών διαχωρισμών, των βιοαισθητήρων καθώς και ως υλικά για βιολογικές σημάσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση μετάλλων και ρύπων, για τη χρήση τους ως μοριακοί ηθμοί για το διαχωρισμό αερίων, καθώς και ως αισθητήρες. Μια ακόμα σημαντική χρήση τους είναι ως μήτρες δημιουργίας υλικών επιθυμητών διαστάσεων, με μεγάλες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως χαμηλοδιάστατα συστήματα ημιαγωγών, καθώς και ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου. Εκτός από τα MCM-41, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μεσοπορώδη υμένια διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) λόγω των οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Αυτές οι ιδιότητες τα έχουν καταστήσει ιδανικά για εφαρμογές σε συσκευές ανίχνευσης και σε διαδικασίες κατάλυσης, λόγω της χαμηλής τους διηλεκτρικής σταθεράς.

2. ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ MCM-41 (Mobil Composition of Matter)

2.1 Περιγραφή των MCM-41

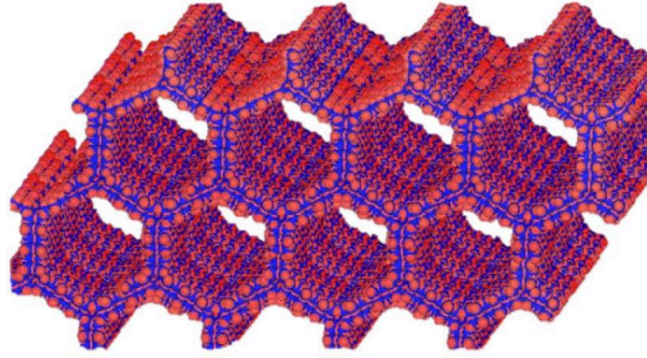
Το MCM-41 αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή και διαδεδομένα μέλη της οικογένειας των M41S υλικών. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του είναι η εξαγωνική διάταξη ομοιόμορφων κυλινδρικών πόρων. Μια, κάτοψη του υλικού μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1. Κάτοψη του υλικού μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων [13].

Οι πόροι του έχουν διάμετρο της τάξης των 15-100Å, με ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 700 έως 1000 m²/g. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του όπως η υψηλή χημική, μηχανική, υδροθερμική και θερμική σταθερότητα (έως και 700°C) το καθιστούν ιδανικό σε ποικίλες εφαρμογές.

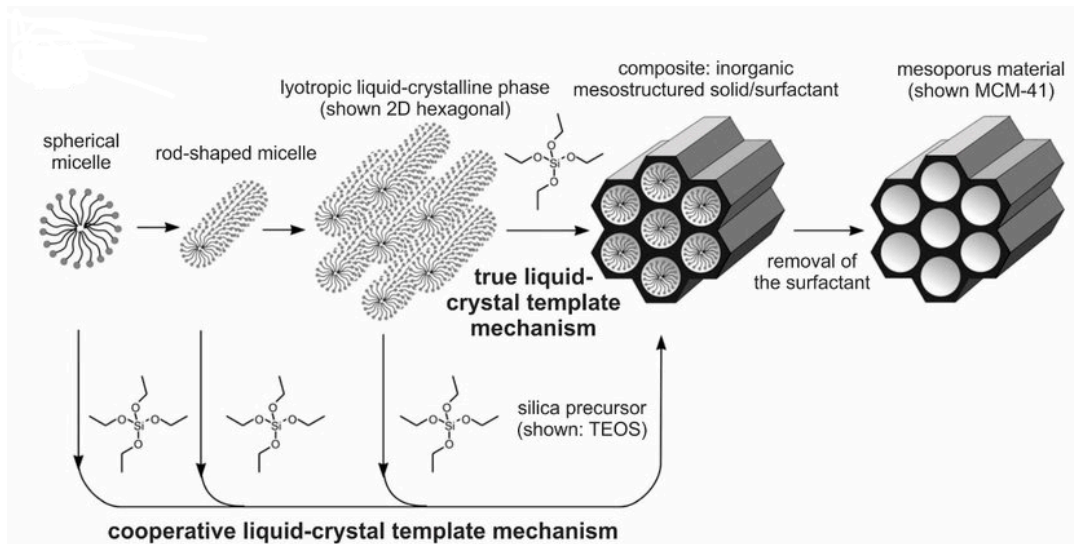
Τα υλικά αυτά μετά από θερμική κατεργασία αποτελούνται από ανοικτούς πόρους, οργανωμένους σε διάταξη ABABAB..., μεταξύ των οποίων υπάρχει ένα άμορφο ανόργανο πλέγμα διοξειδίου του πυριτίου του οποίου το πάχος κυμαίνεται στα 10-15Å. Σύμφωνα με μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού Si, το ανόργανο πλέγμα του SiO₂ αποτελείται κυρίως από πλήρως συμπυκνωμένα τετράεδρα πυριτίου και στις τέσσερις κατευθύνσεις του ((SiO)₄Si), ενώ περιλαμβάνει και ένα μικρό ποσοστό μερικώς συμπυκνωμένων μονάδων του τύπου (SiO)₃Si-OH. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την διάρκεια της θερμικής κατεργασίας και της θερμοκρασίας.



Εικόνα 2.1. Γραφική αναπαράσταση του υλικού MCM-41 [14].

2.2 Μέθοδοι σύνθεσης των MCM-41

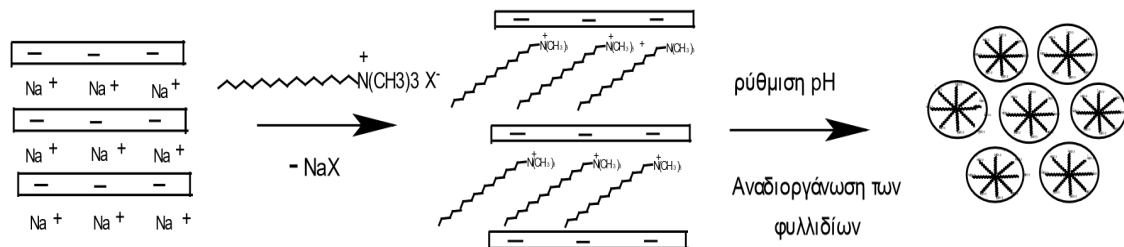
Η σύνθεση των MCM-41 υλικών περιλαμβάνει συνήθως ως πρώτες ύλες μια τασιενεργή ένωση ως εκμαγείο, ένα διαλύτη, έναν καταλύτη (οξύ ή βάση) και μια πηγή πυριτίου. Η επιφανειοδραστική ένωση που χρησιμοποιείται για την σύνθεση αυτών των υλικών είναι του γενικού τύπου $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$, όπου $n = 8, 9, 10, 12, 14, 16$ και $X = Cl, Br, OH$. Η πηγή του πυριτίου δύναται να είναι μοριακή, όπως για παράδειγμα το αλκοξείδιο του πυριτίου, ή μη μοριακή όπως το ειδικά τροποποιημένο διοξείδιο του πυριτίου (Cab-O-sil) ή το πυριτικό άλας του νατρίου. Η χρήση μοριακών πηγών πυριτίου πλεονεκτούν των αντίστοιχων μη μοριακών ως προς τις συνθήκες αντίδρασης, όμως μειονεκτούν κυρίως λόγω του σχετικά υψηλού κόστους τους. Συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιείται αλκοξείδιο του πυριτίου (TMOS : $(CH_3O)_4Si$) οι αντιδράσεις βαίνουν σε θερμοκρασία δωματίου και εντός χρόνου ελάχιστων δευτερολέπτων, ενώ όταν χρησιμοποιείται SiO_2 οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με θέρμανση στους $100^\circ C$ εντός αυτόκλειστων δοχείων για αρκετά μεγαλύτερους χρόνους (από 48h μέχρι 1 εβδομάδα). Η διαφορά στις συνθήκες αντιδράσεων έγκειται στο γεγονός ότι ενώ στην πρώτη περίπτωση το πυρίτιο ήδη βρίσκεται σε μία μορφή ευκόλως υδρολυόμενης προς το σχηματισμό ολιγομερών (sols), στη δεύτερη απαιτείται διάσπαση του συμπαγούς πλέγματος του SiO_2 για την παραγωγή τους.



Σχήμα 2.2. Μηχανισμός σύνθεσης μεσοπορώδων υλικών χρησιμοποιώντας παράγοντες που κατευθύνουν τη δομή [26].

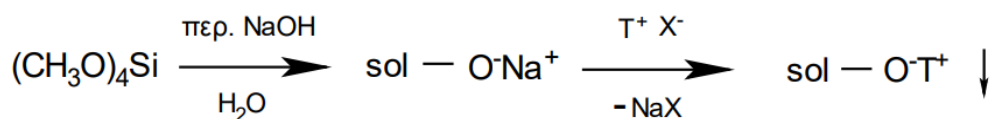
Η σύνθεση των MCM-41 είναι δυνατό να γίνει με 4 μεθόδους :

α) Αλληλεπίδραση φυλλόμορφων πυριτικών υλικών (κανεμίτης) με θετικά φορτισμένες τασιενεργές ενώσεις του τύπου $C_nH_{2n+1}NR_3^+X^-$:



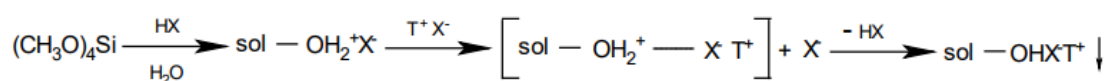
Αρχικά τα ιόντα Na^+ του φυλλόμορφου υλικού ανταλλάσσονται με ιόντα $C_nH_{2n+1}NR_3^+$ (εκμαγείο). Κατά την διάρκεια της αντίδρασης και με ρύθμιση του pH σε αλκαλικές τιμές λαμβάνει χώρα μία αναδιοργάνωση των φωσφιλιδίων του κανεμίτη γύρω από το εκμαγείο προς σχηματισμό του MCM-41.

β) Αλληλεπίδραση αρνητικά φορτισμένων ανόργανων ολιγομερών του πυριτίου με θετικά φορτισμένες τασιενεργές ενώσεις σε αλκαλικές συνθήκες (T^+A^-):



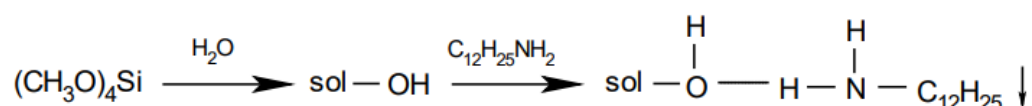
Το μονομερές μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης σχηματίζει ένα sol. Τα όξινα υδρογόνα του sol αποσπώνται με μία βάση (OH⁻) φορτίζοντάς το αρνητικά. Λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων Coulomb του ανόργανου υποστρώματος και του τασιενεργού μορίου έχουμε την καταβύθιση του στερεού sol-O-T⁺ (MCM-41, τύπου T⁺A⁻).

γ) Αλληλεπίδραση μέσω δεσμών υδρογόνου θετικά φορτισμένων ανόργανων ολιγομερών του πυριτίου με ζεύγη ιόντων τασιενεργών μορίων (T⁺X⁻A⁺):



Το μονομερές κατά τα γνωστά παρουσία οξέος σχηματίζει ένα θετικά φορτισμένο sol. Λόγω περίσσειας ιόντων X⁻ τα τασιενεργά μόρια είναι υπό μορφή ζευγών ιόντων T⁺X⁻. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του αρνητικού τμήματος του T⁺X⁻ και των πρωτονιωμένων ομάδων του sol οδηγούν στο σχηματισμό του ενδιάμεσου sol-OH₂⁺X⁻T⁺. Το ενδιάμεσο προϊόν κατά την καταβύθισή του αποπρωτονιόνηται και προκύπτει το ηλεκτρικά ουδέτερο στερεό sol-OH X⁻T⁺ (MCM-41, τύπου T⁺X⁻A⁺).

δ) Αλληλεπίδραση με δεσμούς υδρογόνου ουδέτερων ανόργανων ολιγομερών με ουδέτερα τασιενεργά μόρια σε όξινες συνθήκες (T⁰A⁰) :



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση η αιτία καταβύθισης του στερεού (MCM-41, τύπου T⁰A⁰), είναι οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του sol και μιας ουδέτερης αμίνης του τύπου C_nH_{2n+1}NH₂, που παίζει το ρόλο του εκμαγείου. Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να τονισθεί ότι η σύνθεση καλώς καθορισμένων δομών με τη χρήση εκμαγείων προϋποθέτει το σχηματισμό ολιγομερών συγκροτημάτων μιας πρόδρομης ένωσης (sol), και την ισχυρή αλληλεπίδραση τους με το εκμαγείο πριν το σχηματισμό άμορφων gel. Από την άποψη αυτή απαιτούνται πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων μετάλλων των οποίων η ταχύτητα υδρόλυσης είναι ελεγχόμενη προς αποφυγή σχηματισμού gel. Επομένως, δεν είναι τυχαία η ευρεία χρήση αλκοξειδίων του πυριτίου στη σύνθεση περιοδικών δομών, άλλα αλκοξειδία μετάλλων (πχ. Ti(OPr)₄)

λόγω της ταχείας υδρόλυσης τους που οδηγούν εν γένει στο σχηματισμό άμορφων στερεών.

2.3 Ιδιότητες των MCM-41

Το μεσοπορώδες MCM-41 υλικό έχει προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του καθιστώντας το εξαιρετικά ευέλικτο και πολύτιμο υλικό στην επιστήμη και τη βιομηχανία. Οι βασικές ιδιότητες περιλαμβάνουν:

- Ρυθμιζόμενη πορώδης δομή
Η διάμετρος των πόρων μπορεί να ρυθμιστεί από 1.5 έως 2 nm μεταβάλλοντας τις συνθήκες σύνθεσης. Εξαιτίας του μεγάλου όγκου των πόρων που είναι μεγαλύτερος από 0.6 cm³/g, το υλικό παρουσιάζει εξαιρετικές ροφητικές ικανότητες.
- Μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας
Η πολύ μεγάλη επιφάνεια του, συνήθως 700-1500 m²/g, επιτρέπει την αποτελεσματική αποθήκευση ή απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων αερίων ή άλλων μορίων. Αυτό το καθιστά κρίσιμο για την αποτελεσματική λειτουργία του σε πολλές εφαρμογές.
- Θερμική σταθερότητα
Το υλικό διατηρεί τη μεσοπορώδη δομή του έως τους 1010°C όταν κατεργάζεται σε περιβάλλον αδρανών αερίων, όπως το N₂ και το NH₃. Ωστόσο, η δομή του καταστρέφεται σε θερμοκρασίες άνω των 900°C παρουσία αέρα ή O₂.
- Υδροθερμική σταθερότητα
Παρουσιάζει υδροθερμική σταθερότητα παρουσία ατμού, αν και η δομή του καταστρέφεται σε παρουσία απιονισμένου νερού γύρω στους 100°C, πιθανότατα λόγω της υδρόλυσης των δεσμών Si-O-Si. Αντιθέτως, η δομή παραμένει σταθερή έως και 900°C παρουσία υδρατμών.
- Χαμηλή μηχανική αντοχή
Η διατεταγμένη δομή του αλλάζει δραστικά υπό εξωτερική πίεση 86 MPa και καταστρέφεται σε πίεση 224 MPa. Η απώλεια της δομής οφείλεται σε μηχανοχημική υδρόλυση των δεσμών Si-O-Si.
- Ευαισθησία στην υγρασία

Σε περιβάλλον με 60% υγρασία, η δομή του καταστρέφεται εντελώς μετά από 3 μήνες, όπως δείχνουν οι αναλύσεις XRD. Η σταθερότητα μπορεί να βελτιωθεί με κάλυψη των πόρων με υδρόφοβο στρώμα.

▪ Ανθεκτικότητα σε οξέα

Παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε κατεργασίες με οξέα, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλο για χρήση σε όξινα περιβάλλοντα.

▪ Μικρή ανεκτικότητα στις βάσεις

Το MCM-41 δεν έχει καλή ανθεκτικότητα σε βασικά περιβάλλοντα όπου η δομή του μπορεί να καταστραφεί.

▪ Υδρόφιλες και υδρόφοβες ιδιότητες

Μπορεί να εμφανίζει τόσο υδρόφιλες όσο και υδρόφοβες ιδιότητες ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης και τις τροποποιήσεις.

▪ Οξίνες ιδιότητες

Οι μέτριας έντασης όξινες περιοχές στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους του υλικού βελτιώνουν την αποδοτικότητα και την επιλεκτικότητα των αντιδράσεων στις οποίες χρησιμοποιούνται.

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάμετρο πόρων των MCM-41

Η διάμετρος πόρων των MCM-41 υλικών επηρεάζεται από:

α) Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της τασιενεργού ένωσης που χρησιμοποιείται ως εκμαγείο. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάμετρος του πόρου. Ο Πίνακας 2.1 δείχνει την κανονικότητα που παρατηρείται μεταξύ του αριθμού ατόμων άνθρακα που συνιστούν το εκμαγείο και της διαμέτρου πόρου (υπολογιζόμενη από καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2) ενός θερμικά κατεργασμένου στερεού MCM-41, τύπου T⁺A⁻.

Πίνακας 2.1. Σχέση μεγέθους του αριθμού ατόμων άνθρακα εκμαγείου και της διαμέτρου των πόρων.

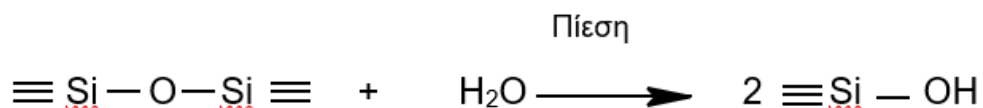
Αριθμός ατόμων C Εκμαγείου	Διάμετρος πόρου (nm)
C ₈	1.7
C ₁₀	2.1
C ₁₄	2.1

C ₁₆	2.3
-----------------	-----

β) Την θερμοκρασία και τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Κατά την απομάκρυνση των εκμαγείων με καύση σε υψηλές θερμοκρασίες (550-600°C) παρατηρείται συρρίκνωση του πόρου, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαμέτρου του. Εκτεταμένης διάρκειας θερμάνσεις οδηγούν σε καταστροφή της κρυσταλλικότητας του στερεού.

γ) Την προσθήκη βοηθητικών μέσων. Η κατεργασία ενός MCM-41 που δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία με οργανόφιλα μόρια (μεσιτυλένιο) οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου του πόρου. Η είσοδος του οργανόφιλου μορίου στην υδρόφοβη φάση του εκμαγείου αυξάνει τον όγκο του και κατά συνέπεια την ακτίνα του.

δ) Την εφαρμογή πίεσης σε θερμικώς κατεργασμένα MCM-41. Η εφαρμογή πίεσης στο στερεό μαζί με την παρουσία υγρασίας οδηγεί σε μηχανοχημική υδρόλυση των γεφυρωμένων δεσμών Si-O-Si, σύμφωνα με την αντίδραση:

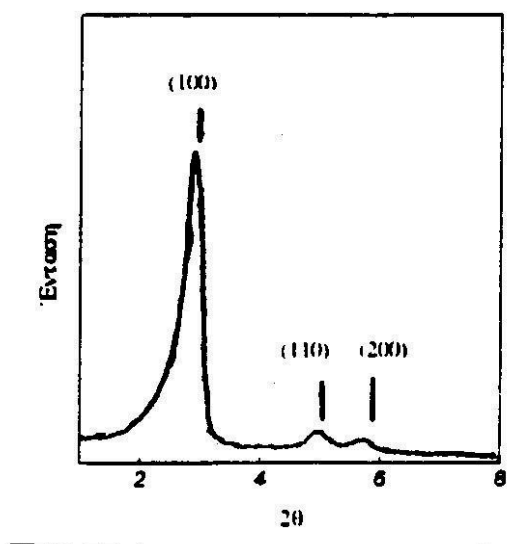


Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής του άμορφου πλέγματος SiO₂ και τη συρρίκνωση του πόρου.

ε) Από την αναλογία διαλυτών στο αρχικό μέσο διάλυσης. Κατά την σύνθεση των MCM-41 συνήθως χρησιμοποιείται ένα μίγμα μεθανόλης-νερού ως μέσο διάλυσης. Η προσθήκη οργανικού διαλύτη ενισχύει τη διαλυτότητα των αλκοξειδίων του πυριτίου και του εκμαγείου. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού μεθανόλης στο μίγμα οδηγεί σε μείωση της διαμέτρου πόρου, καθώς ο αυξανόμενος οργανόφιλος χαρακτήρας του διαλύτη εμποδίζει τη συσσωμάτωση των τασιενεργών μορίων προς το σχηματισμό υπερμοριακών συγκροτημάτων.

2.5 Υπολογισμός πάχους τοιχωμάτων MCM-41

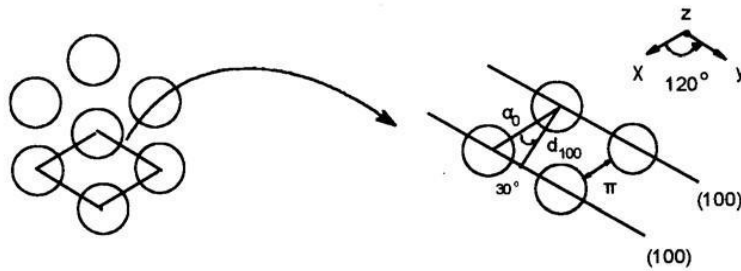
Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού των μεσοπορωδών υλικών MCM-41 όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 1.3, με την περίθλαση ακτίνων-X να αποτελεί την κυριότερη. Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός θερμικά κατεργασμένου δείγματος MCM-41.



Εικόνα 2.2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός θερμικά κατεργασμένου MCM-41 [13].

Το κρυσταλλικό στερεό παρουσιάζει ένα έντονο σήμα στις 2° , ακολουθούμενο από την ύπαρξη επιπλέον σημάτων στην περιοχή $4-6^\circ$. Η μορφή του διαγράμματος είναι άμεση συνέπεια της εξαγωνικής διάταξης των πόρων του στερεού (εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα). Η κορυφή στις 2° αντιστοιχεί σε πλεγματικά επίπεδα των οποίων ο συμβολισμός κατά Miller είναι (100). Ακολουθούν οι ανακλάσεις από πλεγματικά επίπεδα (110), (200) και ενίοτε (210). Η έλλειψη επιπλέον ανακλάσεων οφειλόμενων σε πλεγματικά επίπεδα ανώτερης τάξης οφείλεται στο γεγονός ότι η διάταξη των πόρων στο στερεό αποκλίνει ελαφρώς της εξαγωνικής. Όταν η απόκλιση γίνεται εντονότερη το εύρος των κορυφών αυξάνει και τελικά μόνο ανακλάσεις από τα πλεγματικά επίπεδα (100) παρατηρούνται.

Θεωρώντας μια κάτοψη του υλικού, όπως στο Σχήμα 2.3, είναι δυνατό με απλούς υπολογισμούς και σε συνδυασμό με δεδομένα που αντλούμε από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X να λάβουμε χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του στερεού.

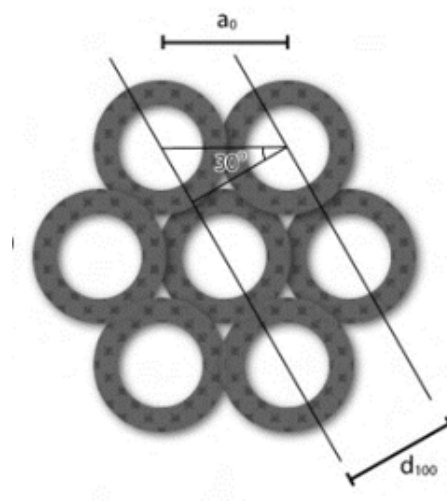


Σχήμα 2.3. Κάτοψη ενός θερμικά κατεργασμένου MCM-41 και η αντίστοιχη στοιχειώδης κυψελίδα [13].

Το MCM-41 κρυσταλλώνεται στο απλό εξαγωνικό σύστημα Bravais. Στο παραπάνω σχήμα διακρίνουμε εύκολα τη στοιχειώδη κυψελίδα της κρυσταλλικής δομής. Με τη χρήση του νόμου του Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) προκύπτει η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων d_{100} (Å) και με απλή τριγωνομετρία μπορεί να υπολογιστεί η πλεγματική παράμετρος της κυψελίδας a_0 . Η παράμετρος a_0 αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο πόρων που βρίσκονται σε γειτονικά πλεγματικά επίπεδα σε περίπτωση εξαγωνικού πλέγματος πόρων. Από το διάγραμμα ακτίνων-X μπορούμε να λάβουμε την τιμή της παραμέτρου d_{100} και σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (1) μπορούμε να υπολογίσουμε την παράμετρο a_0 :

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των μεγεθών, για μια τυπική εξαγωνική διάταξη πόρων, παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3 παρακάτω.

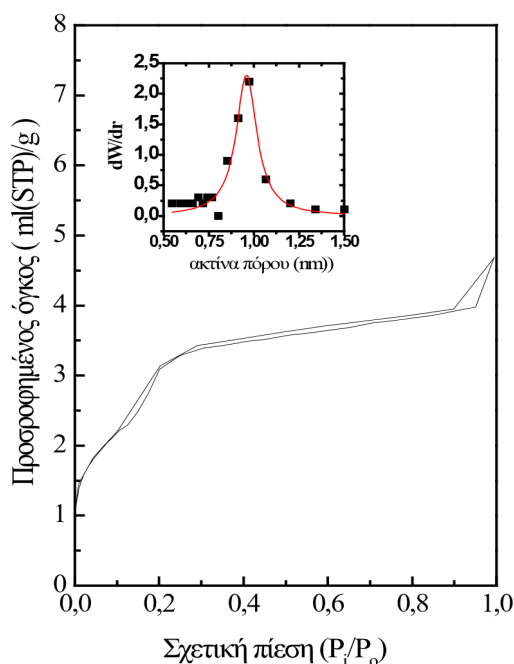


Εικόνα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση της εξαγωνικής διάταξης των πόρων, με τα χαρακτηριστικά μεγέθη της κρυσταλλικής απόστασης $d_{(100)}$ και της πλεγματικής παραμέτρου a_0 [12].

Εάν r (Å) είναι η ακτίνα του πόρου και είναι γνωστή, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το πάχος π του άμορφου ανόργανου πλέγματος, σύμφωνα με τη σχέση (2):

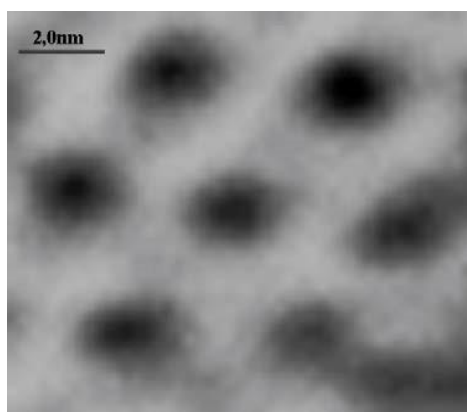
$$\pi = a_0 - 2r \quad (2)$$

Η ακτίνα του πόρου υπολογίζεται μέσω ισόθερων προσρόφησης N_2 (BET), όπως για παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 2.4, όπου $r \approx 1.0$ nm.



Σχήμα 2.4. Μετρήσεις BET ενός θερμικά κατεργασμένου MCM-41 [13].

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM – Transmission Electron Microscopy). Στην Εικόνα 2.4 παρατηρούμε την εικόνα TEM ενός δείγματος MCM-41, όπου διακρίνεται η εξαγωνική διάταξη των πόρων.



Εικόνα 2.4. Εικόνα TEM δείγματος MCM-41 [17].

2.6 Εφαρμογές των MCM-41

Τα MCM-41 παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, όπως η μεσοπορώδης δομή, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η χημική ευελιξία. Η σύνθεση και η τροποποίηση τους είναι δυνατό να επιφέρει καινούργιες προοπτικές για την δημιουργία καινούργιων υλικών.

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των MCM-41 είναι η χρήση τους ως προσροφητές μετάλλων για περιβαλλοντολογικούς και βιολογικούς σκοπούς. Στην χημική ανίχνευση και διαχωρισμό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, εντός των πόρων του MCM-41 εισάγονται κατάλληλα μόρια ικανά να συγκρατήσουν χημικά μέσω σύμπλεξης μέταλλα, όπως ο υδράργυρος (Hg^{2+}), ο μόλυβδος (Pb^{2+}), το κάδμιο (Cd^{2+}), το κοβάλτιο (Co^{2+}), κ.α. Η υψηλή ειδική επιφάνεια και η δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης με λειτουργικές ομάδες βελτιώνουν την ικανότητα δέσμευσης αυτών των τοξικών μετάλλων.

Στον τομέα της βιοϊατρικής, αποτελούν εξαιρετικούς φορείς φαρμακευτικών μορίων, λόγω της βελτιωμένης βιοσυμβατότητάς τους και της δυνατότητας ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων. Μπορούν να φορτώσουν και να απελευθερώσουν φάρμακα με ελεγχόμενο τρόπο, βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την αποτελεσματικότητα της θεραπείας.

Επιπλέον, σημαντική είναι και η χρήση τους στην κατάλυση, που χρησιμοποιούνται ως φορείς καταλυτών λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειάς τους και των ελεγχόμενων πόρων τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν την αποτελεσματική διάχυση των αντιδρώντων και την άμεση πρόσβαση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας. Έτσι, μπορούν να

χρησιμοποιηθούν στην μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη, στην οξείδωση οργανικών ρύπων και την αναγωγή αζώτου, μειώνοντας έτσι την περιβαλλοντική επιβάρυνση, στην απομάκρυνση των ρύπων από καύσιμα, κ.α.

Οι πολυδιάστατες αυτές εφαρμογές καθιστούν τα MCM-41 υλικά κρίσιμα για την πρόοδο της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, επιδεικνύοντας την ευελιξία που έχουν να προσαρμόζονται σε διαφορετικές ανάγκες και εφαρμογές μέσω χημικών τροποποιήσεων και βελτιώσεων στη σύνθεσή τους.

3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης (adsorption), ένα ή περισσότερα αέρια συστατικά απομακρύνονται από το ρυπασμένο αέριο ρεύμα προσκολλούμενα στην επιφάνεια ενός στερεού. Τα μόρια του αερίου που απομακρύνονται αναφέρονται ως προσροφούμενα συστατικά ή προσροφημένες ουσίες (adsorbate), ενώ το στερεό που πραγματοποιεί την προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή προσροφητικό στερεό (adsorbent). Τα προσροφητικά υλικά είναι εξαιρετικά πορώδη, ενώ η προσρόφηση κατά κύριο λόγο λαμβάνει χώρα στην εσωτερική τους επιφάνεια. Συγκεκριμένα, κατά την διαδικασία της προσρόφησης, αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα άτομα, μόρια ή ιόντα της προσροφημένης ένωσης και της στερεής επιφάνειας λόγω της “χημικής συγγένειας” που υπάρχει μεταξύ τους, προκαλώντας την προσρόφηση μορίων ή ιόντων με τα άτομα της επιφάνειας του στερεού. Η μέθοδος της προσρόφησης αερίων σε επιφάνειες στερεών αποτελεί μια από τις πιο αποδοτικές μεθόδους διαχωρισμού παρουσιάζοντας εκτεταμένο εύρος εφαρμογών στον τομέα της βιομηχανίας και στην τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος όπως η απομάκρυνση ρύπων (π.χ. βαρέων μετάλλων, φαινόλες, παρασιτοκτόνα, αλογονομένες ενώσεις κ.α.) κ.α.. Επιπλέον, η διεργασία της προσρόφησης εφαρμόζεται στον αποχρωματισμό αποβλήτων από διάφορες χρωστικές, στην επανάκτηση ουσιών από τα απόβλητα των βιομηχανικών διεργασιών, καθώς επίσης στην ετερογενή κατάλυση.

3.1 Η διεργασία της προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μια επιφανειακή διαδικασία κατά την οποία κάποιες χημικές ουσίες, όπως σωματίδια, άτομα ή ιόντα, δεσμεύουν στην επιφάνειά τους μια άλλη

ουσία. Η προσρόφηση περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων που σχηματίζουν ένα στρώμα διεπιφάνειας και χαρακτηρίζεται ως επιφανειακή διεργασία. Οι μηχανισμοί της διαδικασίας αυτής εμφανίζονται με την προσκόλληση ή την συγκέντρωση ενός υλικού/ουσίας στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού. Το υλικό που προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα και μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό, ενώ το υλικό που δρα ως επιφάνεια προσρόφησης καλείται προσροφητής ή προσροφητικό υλικό. Υπάρχουν διαφορετικά συστήματα προσρόφησης, όπως υγρού-αερίου ή υγρού-υγρού.

Η διεργασία της προσρόφησης είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την απομάκρυνση ρύπων που υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τις παραδοσιακές βιολογικές μεθόδους. Η διαδικασία της συνοδεύεται επίσης με μείωση της τιμής της εντροπίας (ΔS). Αυτό συμβαίνει διότι καθώς τα μόρια προσροφώνται, περιορίζονται λόγω του δεσμού τους με την προσροφητική επιφάνεια, με αποτέλεσμα να χάνουν μέρος των βαθμών ελευθερίας. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι εξώθερμη διαδικασία και κατ' επέκταση συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Συνεπώς, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η ποσότητα της προσροφούμενης ένωσης στην στερεή επιφάνεια.

Η προσρόφηση διακρίνεται από τις διεργασίες της εκρόφησης και της απορρόφησης. Η εκρόφηση είναι η αντίθετη διεργασία της προσρόφησης, όπου τα προσροφημένα μόρια, άτομα ή ιόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια της προσρόφησης. Αυτός ο διαχωρισμός συχνά επιτυγχάνεται μέσω της αλλαγών στη θερμοκρασία ή την πίεση, με τη χρήση άλλων χημικών παραγόντων.

Η προσροφητική ικανότητα μιας ένωσης αυξάνεται με (α) αύξηση του μοριακού βάρους, (β) μεγαλύτερο αριθμό λειτουργικών ομάδων, όπως διπλοί δεσμοί ή ενώσεις αλογόνου και (γ) αύξηση της πολωσιμότητας των μορίων. Υπάρχουν δύο τρόποι προσρόφησης μορίων σε έναν προσροφητή, η φυσική προσρόφηση κι η χημική προσρόφηση.

3.2 Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση, γνωστή και ως φυσιορόφηση, είναι το αποτέλεσμα μιας σχετικά ασθενούς αλληλεπίδρασης στερεού-αερίου. Πιο συγκεκριμένα, είναι μια διαδικασία κατά την οποία μόρια, άτομα ή ιόντα συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals, χωρίς όμως να προκύπτουν αλλαγές στη χημική δομή τόσο του υποστρώματος όσο και του

προσροφητικού υλικού. Οι δεσμοί προκαλούν μια μικρή διαταραχή στο μόριο αλλά δεν το επηρεάζουν, παραμένει μόριο αλλά προσδεμένο με δεσμούς Van der Waals. Η φυσιολόγηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και δεν απαιτείται υψηλό ποσοστό ενέργειας. Η ενέργεια προσρόφησης δεν υπερβαίνει συνήθως τα 80 kJ/mol, με τυπικές ενέργειες που είναι σημαντικά μικρότερες. Τα φυσικά προσροφημένα μόρια μπορεί να διαχέονται κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και τυπικά δεν δεσμεύονται σε συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια. Αυτή η μορφή προσρόφησης είναι αντιστρεπτή και διαφέρει από τη χημική προσρόφηση, η οποία περιλαμβάνει ισχυρούς χημικούς δεσμούς.

Αναφορικά με τα μεσοπορώδη υλικά, στη μονοστρωματική προσρόφηση όλα τα προσροφημένα μόρια βρίσκονται σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα του προσροφητικού υλικού. Στην πολυστρωματική προσρόφηση ο χώρος προσρόφησης φιλοξενεί περισσότερα από ένα στρώματα μορίων, έτσι ώστε να μην έρχονται όλα τα προσροφημένα μόρια σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του προσροφητικού. Στα μεσοπορώδη υλικά, η πολυστρωματική προσρόφηση ακολουθείται από συμπίκνωση πόρων.

3.3 Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση, γνωστή και ως χημειορόφηση, είναι μια διαδικασία κατά την οποία μόρια, άτομα ή ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού μέσω ισχυρών χημικών δεσμών, σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση όπου παρατηρούνται οι δυνάμεις Van der Waals. Αυτός ο τύπος προσρόφησης συμβαίνει σε επιφάνειες που δεν είναι ηλεκτρονικά ακόρεστες, καθώς τέτοιες επιφάνειες τείνουν να σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τα άτομα ή τα μόρια που έχουν προσροφηθεί. Ο σχηματισμός χημικού δεσμού μεταξύ του υποστρώματος και του προσροφητικού υλικού προκύπτει από την αναδιάταξη της πυκνότητας ηλεκτρονίων και η φύση αυτού του δεσμού μπορεί να είναι ιοντική ή ομοιοπολική. Επιπρόσθετα, αυτός ο δεσμός εμφανίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες, χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια και είναι μη αντιστρέψιμος.

Η διαδικασία της προσρόφησης περιγράφεται συνήθως μέσω ισόθερων, δηλαδή συναρτήσεων που συνδέουν την ποσότητα του προσροφημένου υλικού στο προσροφητικό μέσο με την πίεση (στην περίπτωση αερίου) ή τη συγκέντρωσή του (στην περίπτωση υγρού). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορα μοντέλα που

περιγράφουν τη διαδικασία της προσρόφησης, όπως η ισόθερμη Freundlich, η ισόθερμη Langmuir, η ισόθερμη BET κ.λπ.

Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικών ομοιοπολικών δεσμών και διακρίνεται σε 4 μορφές:

- Ανταλλαγή Ιόντων
- Δεσμοί Υδρογόνου
- Πρωτονίωση
- Σχηματισμός Συμπλόκων Ενώσεων

Στον παρακάτω Πίνακα 3.1 συνοψίζονται οι βασικές διαφορές των δύο τύπων προσρόφησης.

Πίνακας 3.1. Βασικές διαφορές φυσιορόφησης και χημειορόφησης.

Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες	Παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες
Αναπτύσσονται δυνάμεις τύπου Van der Waals	Αναπτύσσονται χημικές δυνάμεις - γίνεται συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ένωσης και επιφάνειας
Χαμηλή θερμότητα ρόφησης	Υψηλή θερμότητα ρόφησης
Σχετίζεται με τον σχηματισμό πολυστρωματικών στιβάδων	Σχετίζεται με τον σχηματισμό μονοστιβάδων
Μη ειδική διεργασία - κάποιο αέριο μπορεί να προσροφηθεί φυσικά πάνω σε οποιαδήποτε επιφάνεια	Ειδική διεργασία - κάποιο ρευστό προσροφάται χημικά μόνο σε λίγες στερεές φάσεις

Το θείο είναι το πιο σύνηθες ετεροάτομο στο αργό πετρέλαιο και βρίσκεται υπό μορφή οργανικών ενώσεων, όπως μερκαπτάνες, σουλφίδια και κυρίως θειοφαινικών ενώσεων, θειοφένια, βενζοθειοφαινία, καθώς και αλκυλιωμένα παράγωγα τους.

Μερκαπτάνες

Σουλφίδια

Θειοφαινίο

Βενζοθειοφαινίο



Συνήθως μετράται μόνο το συνολικό θείο στις τροφοδοσίες, που κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4% κ.β. Όσο υψηλότερη είναι η περιοχή του σημείου ζέσεως του κλάσματος του πετρελαίου που εξετάζεται, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό θείου σε αυτό. Στα αεριέλαια, τα οποία αποτελούν την τροφοδοσία της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης, FCC (Fluid Catalytic Cracking) το περιεχόμενο του θείου είναι συνήθως το μισό αυτού του αργού πετρελαίου.

Η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης είναι η πιο σημαντική σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου και αφορά τη διάσπαση ή πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου (π.χ. αεριέλαιο) σε ελαφρύτερα προϊόντα, όπως αέριους υδρογονάνθρακες, βενζίνη και ντίζελ, με τη βοήθεια ενός καταλύτη σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς καταλυτικής κλίνης σε υψηλές θερμοκρασίες ($\approx 500-530^\circ C$). Ο καταλύτης της διεργασίας αποτελείται από πολλά συστατικά με κύριο ενεργό συστατικό του ένα πορώδη ζεόλιθο (τύπου «Y»). Η κλίνη του καταλύτη στον αντιδραστήρα βρίσκεται σε κατάσταση ρευστοαιώρησης, για αυτό και η διεργασία ονομάζεται καταλυτική πυρόλυση με ρευστοαιώρηση.

Το 1961 η εταιρία Socony-Vacuum Oil Co. πραγματοποίησε μια σημαντική αλλαγή στη διεργασία FCC, εισάγοντας για πρώτη φορά ζεολιθικούς καταλύτες αντί των αργίλων και της αλούμινας (ή πυριτίας - αλούμινας) που χρησιμοποιούνταν έως τότε. Η χρήση των ζεολιθικών καταλυτών επέφερε ακόμα μεγαλύτερες βελτιώσεις στην αποδοτικότητα της διεργασίας FCC και στην εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα συγκριτικά με τους προηγούμενους καταλύτες, όπως για παράδειγμα μείωση της παραγωγής των ελαφρών (ξηρών) αερίων (H_2 , μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο) και του κωκ, που απενεργοποιεί τον καταλύτη. Η παρουσία του θείου στην τροφοδοσία της FCC, επηρεάζει τη λειτουργία της μονάδας καθώς και τις σχετικές μονάδες που επεξεργάζονται την τροφοδοσία και τα προϊόντα της, διότι προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό και δηλητηρίαση των καταλυτών.

Η κατανομή θείου στα προϊόντα της FCC εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό μετατροπής και το είδος της τροφοδοσίας. Σε τυπικούς βαθμούς μετατροπής 70-80%, σχεδόν πάνω από το 50% του θείου της τροφοδοσίας μετατρέπεται σε υδρόθειο (H_2S), ενώ το περισσότερο από το υπόλοιπο καταλήγει στο ντίζελ (LCO) και στο

υπόλειμμα (HCO). Ένα μικρό ποσοστό καταλήγει στη βενζίνη και στο κωκ που εναποτίθεται στον καταλύτη. Το θείο στο κωκ μετατρέπεται στον αναγεννητή σε οξειδία του θείου (SO_x), τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους αέριους ρύπους ενός διυλιστηρίου. Το θείο που καταλήγει στη βενζίνη συμβάλει στην ατμοσφαιρική ρύπανση κατά τον ίδιο τρόπο, δηλαδή παραγωγή οξειδίων του θείου κατά την καύση του.

3.4 Τεχνολογίες αποθείωσης

Οι τεχνολογίες αποθείωσης χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση του θείου από τα καύσιμα, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου (SO_2) και άλλων οξειδίων του θείου (SO_x) που συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια διεργασιών αποθείωσης και της επακόλουθης μετατροπής του υδρόθειου (H_2S) σε στοιχειακό θείο (S) ως εμπορεύσιμο προϊόν. Δεδομένου ότι η μονάδα FCC παράγει το 1/3 της συνολικής εμπορικής βενζίνης και ευθύνεται για το 90% του συνολικού θείου αυτής, όλες οι έρευνες σχετικά με τις υπάρχουσες και τις εναλλακτικές τεχνολογίες αποθείωσης επικεντρώνονται στη μείωση του θείου της βενζίνης που παράγεται από τη μονάδα FCC.

Υπάρχουν τρεις κύριοι μέθοδοι για την αποθείωση της βενζίνης FCC:

1. Αποθείωση του προϊόντος (Post-FCC sulfur removal)
2. Αποθείωση της τροφοδοσίας (Pre-FCC sulfur removal)
3. Αποθείωση κατά την διεργασία FCC (In situ FCC sulfur removal).

Οι πιο αποτελεσματικές εμπορικές τεχνολογίες που επιτυγχάνουν τη μείωση του θείου, είναι οι τεχνολογίες της υδρογοναποθείωσης (Hydrodesulfurization, HDS), είτε της τροφοδοσίας είτε του προϊόντος της FCC. Η τυπική διεργασία HDS περιλαμβάνει την αντίδραση θειούχων ενώσεων με υδρογόνο παρουσία καταλύτη (συνήθως περιέχει μολυβδαίνιο ή κοβάλτιο) σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, μετατρέποντας το θείο σε υδρόθειο (H_2S). Η απόδοσή τους σύμφωνα με το επίπεδο αποθείωσης, την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα εξαρτάται από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου καταλύτη (συγκέντρωση ενεργών κέντρων, ιδιότητες του υποστρώματος και τρόπος παρασκευής του), καθώς και από τις συνθήκες αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση των θειούχων ενώσεων και το σχεδιασμό της διεργασίας και του αντιδραστήρα.

Κύριο μειονέκτημα της υδρογονοαποθείωσης (HDS) είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος της διεργασίας λόγω των υψηλών πιέσεων και της υψηλής κατανάλωσης υδρογόνου (H_2). Επίσης, η απομάκρυνση του θείου με τις μεθόδους HDS συνήθως συνοδεύεται και από άλλες αντιδράσεις υδρογόνωσης. Λαμβάνοντας υπόψη τα μειονεκτήματα των τεχνολογιών HDS, η χρήση κατάλληλων καταλυτών θεωρείται η πιο οικονομική, ευέλικτη αλλά ταυτόχρονα και εύκολα εφαρμόσιμη τεχνολογία για τα διωλιστήρια, γιατί δεν απαιτεί την χρήση του ακριβού H_2 , δεν αλλάζει τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας FCC και δεν απαιτεί την περαιτέρω κατεργασία του προϊόντος ή της τροφοδοσίας FCC.

Η σημασία της απομάκρυνσης των θειούχων ενώσεων από την τροφοδοσία και τα προϊόντα των μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης υδρογονανθράκων είναι κρίσιμη, όχι μόνο για τη λειτουργία των εγκαταστάσεων αλλά και για το περιβάλλον λόγω της τοξικότητας. Ένα αποτελεσματικό σύστημα παραγωγής ενέργειας είναι η κυψέλη καυσίμου (FC). Μια κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) μπορεί να λειτουργήσει σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από $100^\circ C$, αλλά απαιτεί υδρογόνο υψηλής καθαρότητας για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη Pt από ξένες προσμίξεις/ακαθαρσίες, όπως οι θειούχες ενώσεις και το μονοξείδιο του άνθρακα. Υπάρχουν πολλοί τύποι κυψελών καυσίμου, καθένας με τα δικά του χαρακτηριστικά που καθορίζουν την εφαρμογή τους. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου βοηθούν στον καθορισμό της εφαρμογής της. Για παράδειγμα, οι χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου (PEMFC και DMFC) χρησιμοποιούνται στα επιβατικά οχήματα και ανυψωτικά μηχανήματα, ενώ υψηλότερης θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου (MCFC και PAFC) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Η υπολογιστική χημεία είναι κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί προσομοιώσεις από υπολογιστές για να βοηθήσει στην επίλυση χημικών προβλημάτων. Χρησιμοποιεί μεθόδους της θεωρητικής χημείας, ενσωματωμένες σε αποτελεσματικά προγράμματα υπολογιστών, για τον υπολογισμό των δομών και των ιδιοτήτων μορίων και στερεών. Είναι απαραίτητη επειδή εκτός από πρόσφατα αποτελέσματα σχετικά με το μοριακό

ιόν υδρογόνου, το κβαντικό πρόβλημα πολλών σωμάτων δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Δεν επικεντρώνεται απευθείας στην ανάπτυξη νέων θεωρητικών μεθόδων αλλά στην απόκτηση αποτελεσμάτων που είναι σχετικά με χημικά προβλήματα. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια ισχυρή αλληλεπίδραση της θεωρητικής και της υπολογιστικής χημείας.

Η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους. Ένας από τους πιο σημαντικούς είναι η μοντελοποίηση ενός μοριακού συστήματος πριν από τη σύνθεση του μορίου αυτού στο εργαστήριο. Παρόλο που τα υπολογιστικά μοντέλα δεν είναι τέλεια, συχνά είναι αρκετά καλά ώστε να εξαιρέσουν το 90% των πιθανών ενώσεων ως ακατάλληλα για την προοριζόμενη χρήση τους. Αυτή η πληροφορία είναι πολύ χρήσιμη διότι η σύνθεση μιας μόνο ένωσης θα μπορούσε να χρειαστεί μήνες εργασίας και πολλές πρώτες ύλες, καθώς και να παράγει τοξικά απόβλητα. Ένας επιπλέον τρόπος χρησιμότητας είναι η κατανόηση ενός προβλήματος με μεγαλύτερη πληρότητα. Μπορούμε να αποκτήσουμε ορισμένες ιδιότητες ενός μορίου με υπολογιστικό τρόπο πολύ πιο εύκολα από ότι μέσω πειραμάτων. Επιπλέον, υπάρχουν ενδιαφέρουσες πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή σύνδεση, οι οποίες προκύπτουν από τα αποτελέσματα των υπολογισμών, αλλά από καμία άλλη πειραματική μέθοδο. Έτσι, πολλοί χημικοί χρησιμοποιούν την υπολογιστική μοντελοποίηση για να κατανοήσουν τις ενώσεις που εξετάζονται στο εργαστήριο.

Η ανάπτυξη νέων θεωρητικών μοντέλων μπορεί να επιτρέψει τη μελέτη νέων προβλημάτων και τα αποτελέσματα από τις υπολογιστικές πράξεις μπορούν να αποκαλύψουν περιορισμούς και να υποδείξουν βελτιώσεις στην υποκείμενη θεωρία. Ανάλογα με την επιθυμητή θεωρία και τη φύση του συστήματος που εξετάζεται, μπορεί κανείς να λάβει χρήσιμες πληροφορίες για συστήματα που περιέχουν έως και αρκετές χιλιάδες σωματίδια.

4.2 Υπολογιστικές τεχνικές ηλεκτρονιακής δομής

Οι μέθοδοι για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής ενός χημικού συστήματος αποτελούν μαθηματικές διεργασίες που στοχεύουν στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για την απόκτηση της κυματοσυνάρτησης $\Psi(r)$. Αυτή η κυματοσυνάρτηση περιέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για μια συγκεκριμένη κατάσταση του χημικού συστήματος. Έως σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής με αρκετά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα η καθεμία. Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: τις

ημι-εμπειρικές μεθόδους, τις μεθόδους *ab initio* και τις μεθόδους συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory Methods).

4.2.1 Ημι-εμπειρικές μέθοδοι υπολογισμού

Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι υπολογισμού είναι μια κατηγορία αλγορίθμων υπολογισμού που συνδυάζουν στοιχεία από θεωρητικά μοντέλα με πειραματικά δεδομένα. Είναι σχεδιασμένες παρόμοια με τις *ab initio*, περιέχουν μια κυματοσυνάρτηση και μια Χαμιλτονειανή. Ωστόσο, μερικά κομμάτια της πληροφορίας προσεγγίζονται και άλλα παραλείπονται εντελώς. Όταν θέλουμε να διορθώσουμε τα σφάλματα που προκύπτουν από τα παραλειπόμενα μέρη, παραμετρικοποιούμε την μέθοδο. Αυτό συμβαίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να αναπαράγουν διάφορα αποτελέσματα, συνήθως τη γεωμετρία του μορίου και την ενέργεια αλλά και να μπορούν να εισαχθούν σε αυτά η ενέργεια σχηματισμού, η ενέργεια ιονισμού και οι διπολικές ροπές. Για να προσεγγίσουμε τις παραλειπόμενες τιμές που προκύπτουν από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων, εισάγουμε παραμέτρους ώστε να ταιριάζουν με πειραματικά δεδομένα και με δεδομένα που προκύπτουν από *ab initio* υπολογισμούς.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι ημιεμπειρικές μέθοδοι συγκριτικά με τις μεθόδους *ab initio* είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγαλύτερα μοριακά συστήματα, μπορούν να προσαρμοστούν και να βελτιωθούν με βάση τα πειραματικά δεδομένα, το οποίο οδηγεί σε πιο ακριβείς προβλέψεις για συγκεκριμένα συστήματα και είναι ταχύτερες από τις *ab initio*, επομένως το κόστος είναι μειωμένο. Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις, παρέχουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, χωρίς να είναι απαραίτητες δαπανηρές και πολύπλοκες υπολογιστικές διαδικασίες. Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι συχνά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αβεβαιότητα σε σύγκριση με τις ακριβείς μεθόδους *ab initio*, ειδικά όταν εφαρμόζονται σε νέα συστήματα ή περιβάλλοντα.

4.2.2 Μέθοδοι υπολογισμού *ab initio*

Οι μέθοδοι υπολογισμού *ab initio* βασίζονται σε αρχές της κβαντομηχανικής και δεν περιλαμβάνουν εμπειρικές παραμέτρους ή παραμέτρους που προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα. Το πλαίσιο αναφοράς τους αποτελεί το μοντέλο του ανεξάρτητου σωματιδίου ή όπως αλλιώς λέγεται το μοντέλο των μοριακών τροχιακών. Στην πράξη, η θεωρία των μοριακών τροχιακών περιλαμβάνει ορισμένες

προσεγγίσεις οι οποίες καθορίζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τους υπολογισμούς.

4.2.3 Μέθοδοι συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory Methods)

Η θεωρία DFT σχετίζεται με βασικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις παρέχοντας τη δυνατότητα της απευθείας χρήσεως της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ , στη θέση της κυματοσυνάρτησης πολλών ηλεκτρονίων. Οι Kohn-Hohenberg στο θεώρημα τους υποστηρίζουν ότι η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης δύναται να οριστεί ακριβώς και μόνο με βάση την πυκνότητα ρ , όταν η πυκνότητα είναι ακριβώς ίση με την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τότε η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο. Οι εξισώσεις που αποδεικνύουν το θεώρημα αυτό και οι οποίες υπερτερούν των αντιστοιχών Hartree-Fock (HF) λόγω της συσχέτισης των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν, δόθηκαν από τους Kohn και Sham. Η μέθοδος DFT θεωρείται συχνά ως *ab initio* μέθοδος για τον προσδιορισμό της μοριακής ηλεκτρονικής δομής, παρόλο που πολλές από τις πιο κοινές θεωρίες χρησιμοποιούν παραμέτρους που προέρχονται από εμπειρικά δεδομένα ή από πιο περίπλοκους υπολογισμούς.

4.3 Density Functional Theory (DFT)

Η θεωρία της συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) είναι μια κβαντομηχανική μέθοδος που χρησιμοποιείται στη χημεία και τη φυσική για να υπολογίζει την ηλεκτρονική δομή των ατόμων, των μορίων και των στερεών. Η τεράστια σημασία της αποδεικνύεται από το βραβείο Nobel του 1988 που απονεμήθηκε στον Walter Kohn για την ανάπτυξη της θεωρίας της συναρτησιοειδούς πυκνότητας. Στόχος της είναι η ποσοτική κατανόηση των ιδιοτήτων των υλικών από τους θεμελιώδεις νόμους της κβαντομηχανικής. Η θεωρία αυτή σχετίζεται με βασικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις παρέχοντας τη δυνατότητα της απευθείας χρήσεως της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ , στη θέση της κυματοσυνάρτησης πολλών ηλεκτρονίων.

Η DFT έχει γίνει πολύ δημοφιλής τα τελευταία χρόνια λόγω της πρακτικής παρατήρησης ότι είναι λιγότερο απαιτητική στους υπολογισμούς σε σύγκριση με άλλες μεθόδους με παρόμοια ακρίβεια. Αυτή η θεωρία θεωρείται συχνά ως *ab-initio* μέθοδος για τον προσδιορισμό της μοριακής ηλεκτρονικής δομής, παρόλο που πολλές

από τις πιο κοινές θεωρίες χρησιμοποιούν παραμέτρους που προέρχονται από εμπειρικά δεδομένα ή από πιο περίπλοκους υπολογισμούς.

Λόγω αυτού, υπάρχουν κατηγορίες προβλημάτων που δεν έχουν ακόμα εξερευνηθεί με αυτήν τη θεωρία, καθιστώντας ακόμη πιο κρίσιμο τον έλεγχο της ακρίβειας της μεθόδου πριν την εφαρμογή της σε άγνωστα συστήματα.

Επιπρόσθετα, η πραγματική δύναμη της DFT είναι η ευνοϊκή αναλογία τιμή/απόδοσης σε σύγκριση με μεθόδους βασισμένες σε κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων, όπως η θεωρία διέγερσης Moller-Plesset ή το σύμπλεγμα συνδέσμου. Επομένως, μεγαλύτερα και συχνά πιο σημαντικά συστήματα μπορούν να μελετηθούν με επαρκή ακρίβεια επεκτείνοντας τη δύναμη που περιέχεται στη θεωρία της ηλεκτρονιακής δομής.

Νέες παγίδες ανακαλύπτονται συνεχώς και υπάρχουν ακόμα προβλήματα στη χρήση της DFT για συγκεκριμένα συστήματα ή αλληλεπιδράσεις. Ένα τέτοιο θεμελιώδες πρόβλημα που έγινε όλο και πιο εμφανές με την πάροδο του χρόνου, καθώς τα συστήματα που μπορούν να εξεταστούν έγιναν μεγαλύτερα, είναι η περιγραφή της διάδοσης. Μια φαινομενικά ασθενή αλληλεπίδραση από μόνη της, η διάδοση, μπορεί να προσθέσει μια σημαντική δύναμη σε μεγάλες ομάδες ατόμων και μορίων. Έτσι, γίνεται πολύ σημαντική σε συστήματα από βιομόρια έως τις περιοχές της υπερμοριακής χημείας και των νανοϋλικών. Ωστόσο, ειδικά την τελευταία δεκαετία, αναπτύχθηκαν αρκετές νέες προσεγγίσεις DFT για να αντιμετωπίσουν αυτά τα προβλήματα. Αυτές κυμαίνονται από υψηλά παραμετροποιημένες πυκνωτικές λειτουργίες έως την προσθήκη σαφών, πειραματικών όρων διάδοσης. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης νέων λειτουργιών καθώς και μελετών αξιολόγησης αυτών, συνεχίζει να είναι πολύ ενεργή. Μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί η ταχύτητα της DFT για να πραγματοποιηθούν πολλαπλοί υπολογισμοί ενέργειας και κλίσης για ένα σύστημα και να μελετηθεί η εξέλιξή του στο χρόνο.

4.3.1 Θεώρημα Hohenberg – Kohn

Οι Kohn-Hohenberg στο θεώρημα τους υποστηρίζουν ότι η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης δύναται να οριστεί ακριβώς και μόνο με βάση την πυκνότητα ρ , όταν η πυκνότητα είναι ακριβώς ίση με την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τότε η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο. Οι εξισώσεις

που αποδεικνύουν το θεώρημα αυτό και οι οποίες υπερτερούν των αντίστοιχων Hartree-Fock (HF) λόγω της συσχέτισης των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν, δόθηκαν από τους Kohn και Sham.

Για μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, η μοριακή ενέργεια της βασικής κατάστασης, η κυματοσυνάρτηση και όλες οι άλλες μοριακές ηλεκτρονικές ιδιότητες καθορίζονται μοναδικά από την ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανότητας της θεμελιώδους κατάστασης $\rho_0(x,y,z)=\rho(r)$.

Ένας άλλος τρόπος για να διατυπωθεί αυτό είναι ότι η πυκνότητα προσδιορίζει το εξωτερικό δυναμικό το οποίο καθορίζει τη Χαμιλτονιανή. Η Χαμιλτονιανή στη συνέχεια καθορίζει την κυματοσυνάρτηση. Η πυκνότητα είναι μια συνάρτηση τριών μεταβλητών αντί $3N$ χωρικών + N σπιν μεταβλητών για ένα σύστημα N ηλεκτρονίων σε ένα σχήμα βασισμένο σε μοριακά τροχιακά. Είναι μια πολλά υποσχόμενη αρχή για έναν πιο αποτελεσματικό αλγόριθμο με τον οποίο θα υπολογίζουμε μοριακές ενέργειες αντί για μοριακά τροχιακά.

Ξεκινάμε με την πρόταση ότι υπάρχει ένα συναρτησιακό της ηλεκτρονικής πυκνότητας $E[\rho(r)]$ τέτοιο ώστε η ενέργεια E_0 να μπορεί να υπολογιστεί από την ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανότητας.

$$E_0=E[\rho(r)]$$

Μια συνάρτηση της οποίας το όρισμα είναι συνάρτηση, συνιστά ένα συναρτησιακό. Κανένα από τα παραπάνω δεν οδηγεί σε πρόοδο σε σύγκριση με τις μεθόδους μοριακών τροχιακών. Το πρόβλημα είναι ότι η Χαμιλτονιανή ακόμη χρειάζεται να επιλυθεί, όμως ο όρος των αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου (συσχέτιση ηλεκτρονίων) το καθιστά δύσκολο. Η πραγματική πρόοδος έρχεται από αυτό που είναι γνωστό ως μέθοδος Kohn-Sham.

4.3.2 Προσέγγιση Kohn – Sham

Στη μέθοδο Kohn-Sham αρχίζουμε με ένα υποθετικό σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Τα τροχιακά Kohn-Sham είναι τροχιακά που περιγράφουν ένα αέριο μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Αυτά τα εύκολα ευρισκόμενα τροχιακά χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί η ενέργεια, η ηλεκτρονική πυκνότητα, κ.λπ. Τα ιδανικά μη αλληλεπιδρόντα ηλεκτρόνια έχουν την ίδια κατανομή πυκνότητας με τα πραγματικά ηλεκτρόνια στο σύστημα ενδιαφέροντος.

Η ενέργεια στη συνέχεια δίνεται από ένα συναρτησιακό το οποίο είναι το άθροισμα τριών εύκολα επιλύσιμων όρων και των δυο διορθωτικών συναρτησιακών.

$$E_0 = E[\rho(r)] = T_{n_i}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]$$

(3)

Όπου:

T_{n_i} : κινητική ενέργεια των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων

V_{ne} : δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης πυρήνα-ηλεκτρονίων

V_{ee} : κλασσική άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου

ΔT : διόρθωση στην κινητική ενέργεια, προκύπτουσα από την αλληλεπιδρώντα φύση των ηλεκτρονίων

ΔV_{ee} : όλες οι μη κλασσικές διορθώσεις στην ενέργεια άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου

Οι δυο διορθωτικοί όροι συχνά συνδυάζονται σε ένα συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης για να υπολογιστεί η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης E_{xc} . Η αναζήτηση του συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης αποτελεί μια ενεργή περιοχή έρευνας. Αυτός ο όρος περιλαμβάνει επίσης διορθώσεις για την κλασσική ενέργεια αυτοαλληλεπίδρασης και για τη διαφορά στην κινητή ενέργεια μεταξύ του υποθετικού αερίου μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων και του πραγματικού συστήματος.

Η μέθοδος Kohn-Sham καθορίζει την ενέργεια μέσω μιας αυτοσυνεπούς διαδικασίας πεδίου της μορφής:

1. Μαντεύουμε το ρ
2. Υπολογίζουμε την ενέργεια
3. Επαναλαμβάνουμε με αυτοσυνέπεια

Αυτό είναι παρόμοιο με τον τρόπο εκτέλεσης υπολογισμών βασισμένων στην αρχή των μεταβολών, αλλά έχει μερικές σημαντικές διαφορές. Η DFT είναι ακριβής κατ' αρχήν, αλλά η μέθοδος επίλυσης είναι προσεγγιστική. Γνωρίζουμε ότι πρέπει να υπάρχει ένα συναρτησιακό για την E_{xc} , αλλά δεν γνωρίζουμε ποια είναι η μορφή του.

4.3.3 Σφάλμα εναλλαγής – συσχέτισης

Στην Density Functional Theory, το σφάλμα εναλλαγής-συσχέτισης αναφέρεται σε μια προσέγγιση που χρησιμοποιείται για να εκτιμήσει την ενέργεια

ανταλλαγής-συσχέτισης ενός συστήματος ηλεκτρονίων. Η ενέργεια αυτή αναφέρεται στη συμβολή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων που δεν λαμβάνονται υπόψιν από το πιο απλό επίπεδο θεωρίας, το οποίο περιγράφει το δυναμικό της τοπικής πυκνότητας. Αυτή η ενέργεια περιλαμβάνει τόσο την ενέργεια συσχέτισης (που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων) όσο και την ενέργεια ανταλλαγής (που προέρχεται από την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών περιοχών του χώρου). Ωστόσο, η προσέγγιση της DFT περιλαμβάνει ένα λειτουργικό με το οποίο εκτιμάται η συνολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Το σφάλμα εναλλαγής-συσχέτισης προκύπτει από το γεγονός ότι μπορεί αυτή η προσέγγιση να είναι περιορισμένη και να μην αντικατοπτρίζει πλήρως την πραγματική συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκείς προβλέψεις σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδίως σε πολύπλοκα συστήματα ή σε περιοχές υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, η DFT παραμένει ένα ισχυρό εργαλείο για την πρόβλεψη και την κατανόηση των ιδιοτήτων των υλικών και των μοριακών συστημάτων.

4.3.4 Συναρτησιοειδή πυκνότητας

Η DFT μέθοδος υπολογισμού είναι μία ακριβής μέθοδος χωρίς κανένα περιθώριο σφάλματος. Οι αποτυχίες της μεθόδου και οι αστοχίες της δεν οφείλονται στη μέθοδο αυτή καθαυτή, αλλά στα συναρτησιοειδή που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τον όρο της ενέργειας εναλλαγής-συσχέτισης.

Από την πρώτη προσέγγιση των Kohn – Sham μέχρι και σήμερα γίνονται συνεχώς προσπάθειες για τη δημιουργία νέων συναρτησιοειδών που θα παράγουν ακόμα πιο ακριβή αποτελέσματα. Οι διαφορετικές προσεγγίσεις περιλάμβαναν γενικεύσεις του E_{xc}^{LDA} ώστε να περιλαμβάνει το ηλεκτρονικό spin αλλά και γενικεύσεις ώστε να λαμβάνεται υπόψιν και η βαθμίδωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Το πιο δημοφιλές και ευρέως χρησιμοποιούμενο υβριδικό συναρτησιοειδές είναι το B3LYP, λόγω της υψηλής ακρίβειας που προσφέρει σε υπολογισμούς μιας ευρείας γκάμας μορίων.

4.3.5 Συνάρτηση B3LYP

Μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις είναι η B3LYP, η οποία προέρχεται από τα αρχικά των ονομάτων Becke, 3-παράμετροι, Lee-Yang-Parr. Η

B3LYP είναι μία υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή βασισμένη στην B3P86 ή αλλιώς B3P που προτάθηκε από τον Becke το 1993. Ουσιαστικά, η πρώτη περιγραφή της B3LYP είναι αυτή που δημοσιεύτηκε από την Gaussian Inc. το 1994. Η B3P διαφέρει από την B3LYP στο ότι χρησιμοποιεί την συναρτησιακή συσχέτισης P86 αντί για αυτή των Lee, Yang και Parr και φυσικά έχει και διαφορετικές τιμές για τις 3 παραμέτρους που και αυτή περιέχει.

Συγκεκριμένα, υπάρχουν συναρτησιακές που αποτελούν συνδυασμό της συναρτησιακής ανταλλαγής με τη συναρτησιακή συσχέτισης. Μία τέτοια είναι η B3LYP. Επειδή όμως ακόμη και η θεωρία HF περιλαμβάνει έναν όρο ανταλλαγής, γι' αυτό προτάθηκε η δημιουργία μικτών συναρτησιακών (υβριδικές συναρτησιακές), που περιλαμβάνουν τους όρους ανταλλαγής της HF και της DFT, αλλά και τους όρους συσχέτισης της DFT. Η μορφή της συνάρτησης B3LYP είναι:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a) E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (4)$$

Όπου:

E_x^{LSDA} : η ενέργεια ανταλλαγής Slater

E_x^{HF} : η ενέργεια ανταλλαγής HF

ΔE_x^B : η διόρθωση συνάρτησης ανταλλαγής του Becke 88

E_c^{LYP} : η διαβαθμισμένη διόρθωση συνάρτησης συσχέτισης των Lee, Yang, Parr

E_c^{LSDA} : η τοπική συνάρτηση συσχέτισης σπιν για τη συνάρτηση συνάφειας

Σε αυτόν τον τύπο ο Becke χρησιμοποιεί μία σειρά από διαφορετικές συναρτήσεις καθώς και τρεις παραμέτρους. Οι τιμές των παραμέτρων υπολογίστηκαν από τον ίδιο και βρέθηκαν ίσες με $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$. Το γεγονός ότι οι ίδιες τιμές των παραμέτρων χρησιμοποιούνται από διαφορετικές συναρτησιακές, δείχνει την ορθότητα της επιλογής του να χρησιμοποιεί μίγμα των όρων ανταλλαγής της HF και της DFT. Η B3LYP είναι η πιο διαδεδομένη υβριδική συναρτησιακή καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για πολλά διαφορετικά συστήματα.

4.3.6 Πλεονεκτήματα της μεθόδου

Η Density Functional Theory παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα κατά τη χρήση της για αυτό και προτιμάται έναντι άλλων μεθόδων.

Αρχικά βελτιστοποιεί την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (ρ) και δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε ποιες είναι οι κυματοσυναρτήσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα περιέχει όλες τις πληροφορίες που απαιτούνται για να υπολογιστεί η ενέργεια του συστήματος, ενώ οι κυματοσυναρτήσεις είναι πολύπλοκες και απαιτούν υψηλή υπολογιστική ισχύ.

Ένας τρόπος για να βελτιωθεί η συναρτησιακή ανταλλαγής-συσχέτισης είναι να την κάνουμε να εξαρτάται όχι μόνο από την τοπική τιμή της πυκνότητας, αλλά και από την έκταση κατά την οποία η πυκνότητα αλλάζει τοπικά. Αυτό είναι γνωστό ως προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας και είναι ουσιαστική για ακριβή υπολογισμό στα μόρια, με αποτέλεσμα να βελτιώνει την αξιοπιστία των υπολογισμών σε πολύπλοκα συστήματα.

Η DFT έχει έναν αριθμό πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων συγκριτικά με τους υπολογισμούς μοριακών τροχιακών. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα είναι ο αριθμός των ολοκληρωμάτων Coulomb που κλιμακώνεται ως N^3 αντί για N^4 , όπου N ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης. Η DFT είναι γενικά η επιλογή χαμηλότερου κόστους στα μεγάλα συστήματα, αλλά έχει προβλήματα με τις δυνάμεις Van der Waals και τον δεσμό υδρογόνου. Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι πιο δύσκολες στην DFT και απαιτούν χρονοεξαρτημένους υπολογισμούς.

4.3.7 Συνδυαστικές μέθοδοι ONIOM

Βασικό ζητούμενο στην επιστήμη της υπολογιστικής χημείας είναι να βρεθεί η ισορροπία μεταξύ της ακρίβειας των υπολογισμών και του υπολογιστικού κόστους. Το υπολογιστικό κόστος μιας μεθόδου που δίνει ακριβή αποτελέσματα κλιμακώνεται “δυσμενώς” όσο αυξάνεται το μέγεθος του μορίου. Γενική ιδέα των συνδυαστικών μεθόδων είναι η μείωση του υπολογιστικού κόστους με το διαχωρισμό ενός μοριακού συστήματος σε δύο ή παραπάνω επίπεδα, όπου για το επίπεδο του οποίου οι ιδιότητες είναι προς εξέταση, αντιμετωπίζεται με υψηλής ακρίβειας υπολογιστική μέθοδο, ενώ το υπόλοιπο σύστημα αντιμετωπίζεται με λιγότερο δαπανηρή υπολογιστικά μέθοδο.

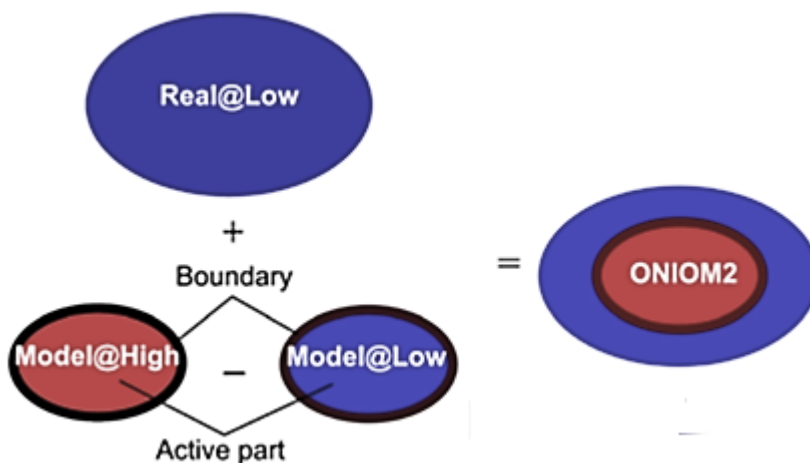
Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Morocuma και την επιστημονική του ομάδα. Η μέθοδος που προτάθηκε αρχικά, στα μέσα του 1995, ήταν η IMMOM (Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics), η οποία στη συνέχεια εξελίχθηκε στην IMOMO (Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital) και κατέληξε στη πιο σύγχρονη, γενικότερη μορφή της, την ONIOM (our Own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics). Σε όλες αυτές τις διαφορετικές μεθόδους μείωσης του υπολογιστικού χρόνου υπάρχουν κάποιοι κοινοί παράγοντες που καθορίζουν τον τρόπο που αντιμετωπίζεται κάθε σύστημα. Καταρχήν, υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να απομονωθεί και να αντιμετωπιστεί υπολογιστικά η προς εξέταση περιοχή όταν αυτή συνορεύει με κάποιο μόριο ή αποτελεί κομμάτι ενός μακρομορίου. Εάν δεν υπάρχει κάποιος δεσμός που να ενώνει αυτή τη περιοχή με το υπόλοιπο σύστημα δεν υπάρχει ιδιαίτερο πρόβλημα. Μια τυπική τέτοια περίπτωση είναι τα συστήματα διαλυμάτων όπου τα μόρια του διαλύτη αποτελούν το εξωτερικό σύστημα και περιγράφονται με χαμηλού επιπέδου υπολογιστική μέθοδο, ενώ η διαλυμένη ουσία (υπό μελέτη μόριο) αποτελεί το εσωτερικό σύστημα το οποίο και αντιμετωπίζεται με υψηλού επιπέδου υπολογισμό. Ωστόσο, στην περίπτωση που ζητούμενο είναι η ακριβής περιγραφή μιας περιοχής ενός μακρομορίου, κάποιοι ομοιοπολικοί δεσμοί πρέπει να κοπούν προκειμένου να δημιουργηθεί το εσωτερικό σύστημα που πρέπει να γίνει ο υπολογισμός. Αυτή η διαδικασία κοπής αφήνει ακόρεστους δεσμούς στο σύνορο του εσωτερικού με του εξωτερικού συστήματος, οι οποίοι πρέπει να κορεστούν προκειμένου να αποφευχθεί ένα χημικά μη ρεαλιστικό μοντέλο. Εδώ παρουσιάζονται τα συνδετικά άτομα που είναι συνήθως άτομα υδρογόνου.

Σε όλες αυτές τις συνδυαστικές μεθόδους (ONIOM, IMMOM, IMOMO), ένας κρίσιμος παράγοντας είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού συστήματος και ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας του μορίου. Στις τρεις προαναφερθείσες μεθόδους, το σύστημα πρέπει να χωριστεί σε επίπεδα, τα οποία είναι:

- 1) το εξωτερικό επίπεδο ή πραγματικό (REAL) επίπεδο που αποτελείται από ολόκληρο το μοριακό σύστημα και γενικά αντιμετωπίζεται με μια χαμηλού επιπέδου (LOW) μέθοδο υπολογισμού, και
- 2) το εσωτερικό επίπεδο ή μοντέλο (MODEL) όπου είναι ένα μικρότερο κομμάτι του συνολικού συστήματος, είναι η ενεργός περιοχή του συστήματος ή γενικότερα το κομμάτι εκείνο που πρέπει να εξεταστεί με ακρίβεια και αντιμετωπίζεται με μια

υψηλού επιπέδου (HIGH) μέθοδο υπολογισμού. Στην εξελεγμένη έκφραση της ONIOM (ONIOM 3), ο χωρισμός του συστήματος μπορεί να γίνει και σε 3 μέρη με την προσθήκη και ενδιάμεσου επιπέδου.

Ο υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος ακολουθεί διαφορετικές εκφράσεις για κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους. Ειδικά για τη μέθοδο ONIOM, ο υπολογισμός της ενέργειας απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος με τη μέθοδο ONIOM.

Η πραγματική ενέργεια του υπό εξέταση συστήματος $E_{(HIGH,REAL)}$ προσεγγίζεται από την ενέργεια ONIOM του πραγματικού (REAL) συστήματος $E_{(ONIOM,REAL)}$ με την σχέση:

$$E_{(ONIOM, REAL)} = E_{(LOW, REAL)} + E_{(MODEL, REAL)} - E_{(MODEL, LOW)} \quad (5)$$

Τα συνδεδεμένα άτομα είναι άτομα τα οποία αντικαθιστούν στο εσωτερικό υπό μελέτη σύστημα, ολόκληρα μοριακά συστήματα διαχωρίζοντας ουσιαστικά το εσωτερικό μοντέλο σύστημα από το εξωτερικό-πραγματικό με το να κοπούν κάποιοι ομοιοπολικοί δεσμοί. Τα συνδεδεμένα άτομα είναι συνήθως άτομα υδρογόνου, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η χρήση κάποιων άλλων ατόμων (ή και μορίων) δεν είναι καλύτερη στο να περιγράψει ηλεκτρονικά το δεσμό που κόπηκε. Όσον αφορά τη βελτιστοποίηση της δομής ενός συστήματος που έχει περιγραφεί με την ONIOM μεθοδολογία (χωρισμός σε δύο επίπεδα του συστήματος) ακολουθούνται τα εξής στάδια:

- 1) Πραγματοποιείται το πρώτο βήμα βελτιστοποίησης της δομής που έχει περιγραφεί με την ab-initio μέθοδο.

- 2) Η γεωμετρία του προηγούμενου μοριακού συστήματος (με την ab-initio περιγραφή) παραμένει σταθερή και πραγματοποιείται το πρώτο βήμα βελτιστοποίησης της δομής του υπόλοιπου συστήματος που περιγράφεται με μεθόδους Μοριακής Μηχανικής.
- 3) Πραγματοποιούνται ξανά τα δυο προηγούμενα στάδια έως ότου υπάρξει σύγκλιση των κριτηρίων για τη βελτιστοποίηση της δομής.

4.4 Σύνολα βάσης

Συνάρτηση ή σύνολο βάσης ονομάζεται ένα σύνολο συναρτήσεων των μοριακών τροχιακών που χρησιμοποιείται για να αναπαριστήσει την ηλεκτρονική συνάρτηση κύματος στη μέθοδο Hartree – Fock ή στη θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT). Οι συναρτήσεις αυτές έχουν σκοπό να μετατρέψουν τις μερικές διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου σε αλγεβρικές εξισώσεις κατάλληλες για αποδοτική υλοποίηση σε υπολογιστή και μπορούν να εκφραστούν ως γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων της βάσης και γωνιακών συναρτήσεων. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί σύνολα βάσης με κοινούς δείκτες και αυθαίρετες γωνιακές κατανομές s, p, d, f, κ.α. Εφόσον γίνουν οι υπολογισμοί θα πρέπει να καθοριστεί ένα σύνολο βάσης. Παρόλο που είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένα σύνολο βάσης από την αρχή, οι περισσότεροι υπολογισμοί γίνονται χρησιμοποιώντας υπάρχοντα σύνολα βάσης. Για την επιλογή ενός καλού συνόλου τροχιακών βάσης, υπάρχουν τρία βασικά κριτήρια που πρέπει να ληφθούν υπόψη:

1. Οι συναρτήσεις της βάσης πρέπει να παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά σε όλες τις περιοχές του ατόμου, είτε αυτές είναι κοντά στους πυρήνες.
2. Οι συναρτήσεις της βάσης πρέπει να οδηγούν σε ολοκληρώματα που μπορούν να υπολογιστούν με λογικό υπολογιστικό κόστος.
3. Το μέγεθος του συνόλου βάσης δεν πρέπει να είναι μεγάλο, προκειμένου να περιοριστεί ο αριθμός των ολοκληρωμάτων και, συνεπώς, ο χρόνος εκτέλεσης των υπολογισμών.

Η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου, (Self - Consistent field method, SCF) χρησιμοποιεί στους υπολογισμούς της δοκιμασμένα σύνολα βάσης διότι ένα πλήρες σύνολο συναρτήσεων βάσης θα καθιστούσε αδύνατο τον υπολογισμό. Αυτά τα σύνολα βάσης μπορεί να είναι πρωταρχικές συναρτήσεις ή οι συνδυασμοί τους, οι συμπυκνωμένες συναρτήσεις. Οι πρωταρχικές συναρτήσεις είναι δυο τύπων, τα

τροχιακά τύπου Slater (Slater type orbital, STO) και τα τροχιακά τύπου Gauss (Gaussian type orbital, GTO).

4.4.1 Τροχιακά τύπου Slater (STO)

Τα STO παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά από το χώρο του πυρήνα, για αυτό αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για τους ατομικούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Ωστόσο, η χρήση τους σε μοριακούς υπολογισμούς είναι προβληματική λόγω του γεγονότος ότι ενώ τα μοριακά τροχιακά εντοπίζονται σε γραμμικούς συνδυασμούς STO που εστιάζουν στα άτομα, στα μόρια με μεγάλο αριθμό ατόμων απαιτείται ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων τεσσάρων κέντρων. Επειδή η διαδικασία αυτή είναι συνήθως χρονοβόρα, επιλέγονται εναλλακτικές λύσεις για συναρτήσεις βάσης, όπως τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO).

4.4.2 Τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα GTO χρησιμοποιούνται ως επί των πλείστων στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς λόγω των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων, παρόλο που δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά ούτε μακριά από τον πυρήνα. Ένα από τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι οι συναρτήσεις και τα ολοκληρώματά του ενός και δυο κέντρων είναι απλά και υπολογίζονται εύκολα. Επιπρόσθετα, το γινόμενο δυο GTO που εντοπίζονται σε διαφορετικά σημεία του χώρου ισούται με ένα τρίτο που βρίσκεται πάνω στην ευθεία που τα συνδέει. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των GTO που πρέπει να υπολογιστούν μειώνεται σημαντικά και τα ολοκληρώματα τριών και τεσσάρων κέντρων ανάγονται σε απλούστερα, δυο κέντρων.

4.4.3 Είδη συνόλων βάσης

Τα σύνολα βάσης συμβολίζονται με ακρώνυμα που χρησιμοποιούνται ως κλειδιά στους κβαντικούς υπολογισμούς. Μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

1. Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Set, MB)

2. Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους (Split Valence Basis Set, SV)
3. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Set)

Πιο συγκεκριμένα, τα σύνολα ελάχιστης βάσης αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Προβλέπουν ικανοποιητικά τη μοριακή γεωμετρία, εκτός από τις διέδρες γωνίες και τις πυραμιδικές δομές, όπου χρησιμοποιούνται συναρτήσεις πόλωσης. Κάθε συνάρτηση βάσης βελτιστοποιεί μόνο μια παράμετρο με τη μέθοδο των μεταβολών, ενώ κάθε μοριακό ορόσημο αναπαρίσταται με μια μόνο συνάρτηση. Στα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους οι συναρτήσεις βάσης διαφέρουν στον αριθμό και τον τύπο των συναρτήσεων. Σύμφωνα με αυτά, τα ηλεκτρόνια σθένους διαχωρίζονται σε "εσωτερικά" και "εξωτερικά", τα οποία μεταβάλλονται ανεξάρτητα στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Στα σύνολα αυτά μπορούν να προστεθούν και συναρτήσεις πόλωσης για την καλύτερη περιγραφή των τροχιακών σε συστήματα πολλών ατόμων. Ενώ όμως επιτρέπουν στα τροχιακά την αλλαγή μεγέθους, δεν επιτρέπουν την αλλαγή σχήματος. Επιπλέον, μπορούν να προστεθούν συναρτήσεις διάχυσης με σκοπό την καλύτερη περιγραφή ενώσεων με ηλεκτρονική πυκνότητα σε μεγάλες αποστάσεις, όπως για παράδειγμα ενώσεις με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων. Ένα από τα πιο διαδεδομένα σύνολα βάσης που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι το 6-31G*. Τέλος, ως εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης εκτός των συνόλων ελάχιστης βάσης. Περιλαμβάνουν μεγαλύτερο αριθμό συναρτήσεων βάσης, προσφέροντας μεγαλύτερη ευελιξία στην αναπαράσταση των ηλεκτρονικών δομών των μορίων και των χημικών αντιδράσεων. Οι εκτεταμένες βάσεις χρησιμοποιούνται συχνά σε υπολογισμούς που απαιτούν υψηλή ακρίβεια και ακριβή προσέγγιση των ηλεκτρονικών δομών, όπως στην αναλυτική χημεία. Ωστόσο, η χρήση τους αυξάνει τους υπολογισμούς και απαιτεί περισσότερους υπολογιστικούς πόρους συγκριτικά με τα βασικά σύνολα βάσης. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται μερικά από τα πιο κοινά σύνολα βάσης.

Πίνακας 4.1. Ακρόνυμα των πιο κοινών συνόλων βάσης.

Σύνολο βάσης (ακρόνυμο)	Χαρακτηριστικά
STO-3G	Σύνολο ελάχιστης βάσης που χρησιμοποιεί τρία GTO για κάθε STO.
3-21G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν τρία GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται σε 2 and 1 GTOs.
6-31G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν έξι GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται σε 3 and 1 GTOs.
6-31G(d) or 6-31G*	Σύνολο βάσης 6-31G στο οποίο προστέθηκαν 6 συναρτήσεις πόλωσης <i>d</i> -τύπου.
6-31G(d,p) or 6-31G**	Σύνολο βάσης 6-31G(d) στο οποίο προστέθηκαν και <i>p</i> -τύπου συναρτήσεις πόλωσης για τα άτομα του υδρογόνου.
6-31G++(d,p) or 6-31++G**	Σύνολο βάσης 6-31G(d,p) στο οποίο προστέθηκαν και <i>s</i> - και <i>p</i> -τύπου συναρτήσεις διάχυσης.
6-311G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν έξι GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται τριπλά σε 3, 1 and 1 GTOs.
D95	Σύνολο βάσης πλήρους διπλού ζήτα των Dunning/Huzinaga.
CEP-121G	Σύνολο βάσης Stevens/Basch/Krauss ECP τριπλού-ζήτα.
LanL2DZ	D95V για την πρώτη σειρά των στοιχείων και Los Alamos ECP συν DZ για τα Na-Bi.
cc-pVDZ, cc-pVTZ,	Dunning's correlation consistent σύνολα βάσης (διπλού, τριπλού, τετραπλού,

cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z	πενταπλού-zeta και εξαπλού-zeta, αντίστοιχα).
---------------------------------	--

4.4.4 Συναρτήσεις πόλωσης

Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της βασικής κατάστασης του μορίου σε μεσαία ή μεγάλα συστήματα, ιδίως όταν ασχολούμαστε με υδρογόνα. Εκφράζουν την πόλωση ενός ατομικού τροχιακού, το οποίο κατά τη διαδικασία σχηματισμού μορίου, αλλάζει το σχήμα του και το κέντρο των φορτίων του. Έχουν τιμή κβαντικού αριθμού κατά μια μονάδα μεγαλύτερη από τον αντίστοιχο των τροχιακών της στιβάδας σθένους της βασικής κατάστασης του ουδέτερου ατόμου. Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται όταν θέλουμε να περιγράψουμε με ακρίβεια την ηλεκτρονική πυκνότητα των μορίων λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους σε σχέση με τα άτομα και για να περιγράψουμε την αντίδραση της ηλεκτρονικής πυκνότητας υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου.

4.4.5 Συναρτήσεις διάχυσης

Οι συναρτήσεις διάχυσης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουμε ηλεκτρονικές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις. Είναι μεγάλου μεγέθους εκδοχές των s και p συναρτήσεων και επιτρέπουν στα τροχιακά την κατοχή μεγαλύτερης περιοχής στο χώρο. Τα σύνολα βάσης με διάχυτες συναρτήσεις είναι σημαντικά για συστήματα όπου τα ηλεκτρόνια είναι σχετικά μακριά από τον πυρήνα όπως μόρια με μονήρη ζεύγη, ανιόντα με αρνητικό φορτίο, συστήματα στις διεγερμένες τους καταστάσεις, κ.α.

4.5 Gaussian

Οι μέθοδοι Gaussian αναπτύχθηκαν όταν παρατηρήθηκε ότι ορισμένες μέθοδοι *ab initio* εμφάνιζαν συστηματικά σφάλματα στη πρόβλεψη των ενεργειακών επιπέδων των οργανικών μορίων. Αυτή η παρατήρηση οδήγησε στη δημιουργία μιας εξίσωσης διόρθωσης που χρησιμοποιεί τις ενέργειες από διάφορους υπολογισμούς *ab initio* για

να εκτιμήσει τις ενέργειες με υψηλή ακρίβεια. Όλοι οι υπολογισμοί που γίνονται σε αυτή την εκτίμηση είναι *ab initio*. Ωστόσο, η εξίσωση εκτίμησης είναι εμπειρικά καθορισμένη και παραμετροποιημένη για να αναπαράγει τα αποτελέσματα από ένα σύνολο δοκιμών μορίων με το μεγαλύτερο δυνατό βαθμό ακρίβειας. Η εκτίμηση για πλήρη συσχέτιση βασίζεται στον αριθμό των ηλεκτρονίων πολλαπλασιασμένος με μια εμπειρικά προκαθορισμένη σταθερά. Για αυτό το λόγο, αυτές οι μέθοδοι εμφανίζουν τις ίδιες δυνατότητες και περιορισμούς με άλλες ημ εμπειρικές μεθόδους. Η ακρίβειά τους μπορεί να είναι εξαιρετική για συστήματα παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίησή τους, όπως τα ενεργειακά επίπεδα των οργανικών μορίων. Ωστόσο, για άλλα συστήματα, όπως οι δομές μετάβασης, η ακρίβεια τους συχνά είναι λιγότερο ακριβής από ορισμένες λιγότερο υπολογιστικά επεμβατικές μεθόδους *ab initio*.

Το Gaussian είναι ένα μονολιθικό *ab initio* πρόγραμμα που περιλαμβάνει την μεγαλύτερη γκάμα λειτουργιών από κάθε κώδικα *ab initio*. Περιλαμβάνει μερικές μεθόδους ημ εμπειρικού και μοριακής μηχανικής που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνες τους ή ως μέρος των υπολογισμών QM/MM (Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics). Στους υπολογισμούς QM/MM, μέρος του συστήματος εξετάζεται με υπολογιστικές μεθόδους κβαντικής μηχανικής, ενώ τα υπόλοιπα μέρη του συστήματος μοντελοποιούνται με μοριακές μηχανικές μεθόδους. Τέλος, με το πρόγραμμα αυτό μπορούμε να βελτιστοποιήσουμε γεωμετρίες, να υπολογίσουμε δονητικές συχνότητες, θερμοδυναμικές ιδιότητες, NMR προστατευτικές σταθερές, να αναζητήσουμε μεταβατικές καταστάσεις, κ.α.

Ενδεικτικό αρχείο εισόδου (input file) σε καρτεσιανές συντεταγμένες για υπολογισμούς πολλαπλής κλίμακας:

```
% nproc=8
% mem=600000000
% chk=ear
# Fopt oniom(b3lyp/6-31G(d):UFF) geom=connectivity
```

Title Card Required

```
0 1 0 1 0 1
H-H_      0   3.14544100   10.12376600    2.44152700  L
H-H_      0   1.77248700   13.88473100   -1.91573900  L
H-H_      0   1.88791500   21.82077700   -3.51730000  L
H-H_      0  -5.44605300    8.35214300    2.81409600  L
H-H_      0  -3.58398500   19.80724700   -2.59257200  L
H-H_      0  -4.76915900   13.67059300   -3.09926000  L
H-H_      0   1.55417800    9.99343500   -1.64501500  L
```

H-H_	0	0.09912600	7.21189600	-1.46266100	L
H-H_	0	-3.62002200	17.65195600	4.27624000	L
H-H_	0	-7.15190200	7.17117100	0.24724000	L
H-H_	0	-4.62922300	15.69139400	4.76169800	L
H-H_	0	3.54698900	14.44814800	1.65845900	L
H-H_	0	1.81074700	4.33142100	-1.50325300	L
H-H_	0	-5.75704400	11.08620300	0.54880600	L
H-H_	0	4.49432300	11.41102400	-3.76095500	L
H-H_	0	8.68131900	1.11914100	3.23922500	L
H-H_	0	7.68405700	3.29264000	-0.08312800	L
H-H_	0	18.97754900	-3.62207800	4.83399600	L
H-H_	0	4.38163000	-4.86453400	5.23562400	H
H-H_	0	8.92016000	0.51771800	-0.63616300	L
Cu-	0	6.29445200	-6.48176900	-4.29818200	H
H-H_	0	19.36577700	-10.16113600	0.48854200	L
H-H_	0	15.86234100	-2.57055300	-0.29840300	L
Cu-	0	2.71968200	-5.65232100	0.78265600	H
H-H_	0	5.49321800	3.36718900	1.84590400	L
Cu-	0	0.07308200	-4.76258900	-4.03685100	H
H-H_	0	16.26757100	0.92417400	-4.67506700	L
H-H_	0	13.29851600	-8.64758900	-1.19211400	L
H-H_	0	2.91949500	3.20948400	-3.97662600	L
H-H_	0	16.94984800	-1.36539000	-2.13273700	L
H-H_	0	9.44208000	-5.44610600	4.41825600	L
H-H_	0	11.44867100	0.39093500	-1.74876900	L
H-H_	0	16.95134100	-2.49376100	2.98332700	L
H-H_	0	6.38288000	1.25593900	5.13190200	L
H-H_	0	4.95305700	-0.08369000	2.18637900	L
H-H_	0	13.28363700	0.22303400	-0.33010500	L
H-H_	0	-9.06877800	1.79211800	-5.54039000	L
H-H_	0	-7.90886600	2.06737400	0.19859900	L
H-H_	0	-8.80551400	-12.14573400	-3.95684800	L
H-H_	0	-5.47842300	-8.55688100	1.80839000	H
H-H_	0	-8.96765000	-13.66317900	1.61064100	L
H-H_	0	-3.54327500	-4.87681500	-0.38440200	L
H-H_	0	-17.80522400	-4.25317400	1.32147000	L
H-H_	0	-12.53610600	-2.67733300	-1.84511100	L
H-H_	0	-2.07884300	-5.14471900	-5.50838200	H
H-H_	0	-9.26097700	-10.18922000	-0.62816300	L
H-H_	0	-3.35866700	-4.93090400	2.02474100	H
H-H_	0	-8.88503800	-10.89176300	4.54821800	L
H-H_	0	-13.79932200	-1.84367500	3.16217500	L
H-H_	0	-11.15462300	-12.94801200	4.10803000	L
H-H_	0	-10.47385700	0.21167900	-2.92486100	L
H-H_	0	-15.93504200	-4.45617400	-5.45612400	L
H-H_	0	-6.07725600	5.94876400	5.16504700	L
H-H_	0	-19.47930700	-7.91777900	2.92193300	L
H-H_	0	16.14117900	-10.94604500	-4.74425400	L
H-H_	0	3.99100600	16.67049600	-0.05370300	L
H-H_	0	3.39678400	16.50661900	3.75974200	L
H-H_	0	4.42188100	14.99763300	-6.07515400	L
H-H_	0	9.09225500	-1.91545000	-1.12807400	L
H-H_	0	9.85337300	-8.56298200	2.35470500	L
H-H_	0	3.00362100	3.81771800	3.47061800	L
H-H_	0	17.95381900	-11.09136800	6.25315000	L
H-H_	0	13.25750600	2.26116900	-3.58925400	L
H-H_	0	-21.25174600	-6.63013700	-2.62824000	L
H-H_	0	-3.22245100	21.36275800	-5.44683200	L
H-H_	0	-2.69762100	14.18309600	-1.60540900	L
H-H_	0	11.18117900	-5.15996500	-3.43707500	L
H-H_	0	8.40387800	-6.80873200	0.85163800	L
H-H_	0	-13.84344000	-4.65322800	0.00747900	L
O-O_R	-1	0.82341200	6.99113900	6.05963200	L
O-O_2	-1	-0.56010500	7.29820100	2.53224800	L
O-O_2	-1	-1.63220900	9.92344000	6.29957500	L
O-O_2	-1	-0.17481800	13.26608400	5.68304100	L
O-O_R	-1	1.87756000	9.71897100	-5.54244400	L
O-O_2	-1	-1.55580300	13.36995600	0.93160400	L
O-O_2	-1	-3.16489000	4.60864200	-3.57060900	L
O-O_R	-1	-0.21244400	4.58877800	6.41437200	L
O-O_2	-1	-1.16355000	18.11966200	2.43766500	L
O-O_R	-1	-0.30695300	20.97198700	-5.29837900	L
O-O_2	-1	-4.23232200	6.18384600	0.21680800	L
O-O_2	-1	-0.98422800	17.30482600	-0.11098300	L
O-O_R	-1	2.21608200	12.39933200	-5.17094300	L
O-O_2	-1	-2.45641800	8.03147400	-2.85449700	L
O-O_R	-1	-2.44064000	10.61768000	-3.49720400	L

O-O_R	-1	0.61923000	14.27681100	-4.03410700	L
O-O_R	-1	1.78196900	16.51088700	6.20034300	L
O-O_R	-1	24.14116300	-10.64565900	1.54026100	L
O-O_2	-1	-1.12748500	6.88942500	-4.83693200	L
O-O_2	-1	1.36435400	11.82143700	0.82912700	L
O-O_2	-1	2.54571900	10.71553200	2.91468200	L
O-O_R	-1	-2.88698000	21.27187900	-4.49646900	L
O-O_2	-1	1.68252800	13.53388200	-1.02328500	L
O-O_R	-1	0.93149800	18.67757700	-4.82858600	L
O-O_2	-1	-1.18804600	4.67163600	2.55210000	L
O-O_2	-1	-3.70606800	15.78222800	-5.73120000	L
O-O_2	-1	-5.67844900	4.53922200	-4.50527500	L
O-O_2	-1	-3.78534600	13.73512000	2.34516300	L
O-O_2	-1	-2.87340900	13.24558300	-1.45819800	L
O-O_2	-1	1.23817600	14.46108700	3.70726200	L
O-O_R	-1	1.72114400	20.82309300	-3.48560300	L
O-O_2	-1	-5.08501300	5.98467800	-2.33672300	L
O-O_2	-1	-0.47140100	16.44821000	-5.19357800	L
O-O_2	-1	0.33338700	12.00812800	3.38528100	L
O-O_2	-1	-5.43111900	7.73927900	2.06684900	L
O-O_2	-1	-1.41222800	14.02513200	3.51505200	L
O-O_R	-1	-4.20351100	6.66296900	-4.82479600	L
O-O_2	-1	-3.16328900	20.30941100	-1.88252100	L
O-O_2	-1	1.40054300	17.68701100	-1.28536200	L
O-O_2	-1	-4.63975000	14.45001500	-3.65464600	L
O-O_2	-1	-0.56053100	11.96126700	-1.05309400	L
O-O_2	-1	-1.10999300	20.87751800	-0.28093800	L
O-O_R	-1	-0.93398400	21.53725000	-2.81327400	L
O-O_R	-1	2.56474600	16.46929500	-3.35617900	L
O-O_R	-1	-0.16509800	17.83916900	4.89857100	L
O-O_2	-1	-2.23398700	15.81952600	1.71576100	L
O-O_2	-1	0.41418200	16.05183700	1.75269300	L
O-O_2	-1	-1.96367400	9.22510200	3.74899400	L
O-O_2	-1	1.77375400	10.93024700	-1.73407300	L
O-O_R	-1	-1.78717900	19.89691400	4.30083800	L
O-O_2	-1	-0.47225800	16.27089400	-2.50537900	L
O-O_2	-1	0.06836400	9.82793100	1.97782900	L
O-O_2	-1	-0.04909700	6.85651700	-2.34923900	L
O-O_2	-1	-6.14209500	4.46393100	-0.35773800	L
O-O_2	-1	-3.34965600	13.11232100	-5.61559700	L
O-O_R	-1	-0.20846400	11.81787900	-4.28368200	L
O-O_R	-1	-0.23791600	9.18034700	-3.62056300	L
O-O_R	-1	-1.78004700	21.51307300	2.18392000	L
O-O_R	-1	-5.29731100	13.00348800	4.44408800	L
O-O_R	-1	0.60195500	8.94153600	4.33931200	L
O-O_R	-1	-3.53891600	11.04743200	4.80939600	L
O-O_2	-1	-2.73236500	17.37976400	4.53992200	L
O-O_2	-1	-3.08842800	6.53648600	2.58398100	L
O-O_2	-1	-6.64118000	7.10455300	-0.56990000	L
O-O_2	-1	-5.01050900	15.60069000	3.87904000	L
O-O_R	-1	-1.47843400	6.21905000	4.74312200	L
O-O_2	-1	-0.81005200	18.96194900	-2.12758800	L
O-O_2	-1	2.71609200	14.87159300	1.40548400	L
O-O_2	-1	-3.26000500	8.59652100	0.77681300	L
O-O_2	-1	0.94386200	4.22114000	-1.91449400	L
O-O_2	-1	-2.78066600	11.16438800	0.21647900	L
O-O_2	-1	-1.98997500	14.65406000	-3.93371900	L
O-O_R	-1	4.38489000	17.62612200	-4.95977600	L
O-O_2	-1	-5.25526500	10.30230400	0.80859600	L
O-O_R	-1	0.09129500	21.82554000	4.06530000	L
O-O_R	-1	3.82194600	10.66707700	-3.89809200	L
O-O_2	-1	-3.76982000	8.50342800	5.64494500	L
O-O_2	-1	-4.10449800	9.70421900	-1.55390700	L
O-O_R	-1	-4.53766800	9.19171800	-4.14454300	L
O-O_2	-1	18.74109100	-5.42070700	1.82594600	L
O-O_2	-1	2.25435800	1.01237000	1.48233600	L
O-O_2	-1	16.28167200	-8.86028900	-0.60926000	L
O-O_R	-1	15.72782800	-2.54487300	-4.65660500	L
O-O_2	-1	-1.88403400	-2.92207200	-0.25008600	H
O-O_2	-1	10.82032100	-3.11202900	5.94086800	L
O-O_2	-1	0.98253200	-0.41705000	-3.05244200	L
O-O_R	-1	12.96606400	-6.93596100	6.28004000	L
O-O_2	-1	9.55603200	-4.01001400	1.43492400	L
O-O_2	-1	-4.53404200	2.81133500	0.98532700	L
O-O_R	-1	20.00296200	-4.96532200	-3.16380300	L
O-O_2	-1	0.23469400	1.65379800	-1.54535300	L
O-O_2	-1	8.81787100	1.19585400	2.28560900	L

H-H_ 483 0.0000

O-O_2	-1	-0.56637700	-3.02990600	2.09949400	H		
O-O_R	-1	4.66310500	-1.03175600	-4.61535100	L		
O-O_2	-1	7.45333500	2.35437400	-0.07767000	L		
O-O_2	-1	3.74999100	-1.21977600	4.98429900	L		
O-O_2	-1	-1.26377000	2.88746300	-4.35652600	L		
O-O_2	-1	1.52995800	-1.42520600	2.09384500	L	H-H_ 445	0.0000
O-O_2	-1	19.18447300	-4.14840000	4.05029500	L		
O-O_2	-1	3.46062100	-4.96257700	4.93635600	H		
O-O_2	-1	9.71546100	0.54158700	-0.09211800	L		
O-O_2	-1	16.15641400	-8.41303000	6.32255100	L		
O-O_R	-1	13.20235800	-4.20401900	-5.29654500	L		
O-O_2	-1	4.95828900	-0.93761700	-2.00288000	L		
O-O_R	-1	11.94728500	-2.39370700	-3.75564700	L		
O-O_R	-1	13.88219300	-0.66346900	-5.37689900	L		
O-O_2	0	5.55989600	-5.98761900	-2.73241300	H		
O-O_2	-1	12.55529200	-5.11303600	1.06863900	L		
O-O_2	-1	14.24460800	-5.15616000	3.12536900	L		
O-O_2	0	1.74089900	-5.00928500	-4.77246600	H		
O-O_R	-1	13.85005700	-9.29365300	5.34697600	L		
O-O_2	-1	-3.91185300	2.34665500	3.51787900	L		
O-O_R	-1	-4.36644700	3.65771600	5.75562400	L		
O-O_2	-1	-1.66424900	3.44109900	-1.81703500	L		
O-O_2	-1	15.23431700	-7.42354400	4.03790200	L		
O-O_2	-1	5.94664500	-2.47655100	-0.12519800	L		
O-O_R	-1	-1.92241800	-0.82012600	5.47613700	L	H-H_ 466	0.0000
O-O_2	-1	18.59845500	-9.96206800	-0.05920900	L		
O-O_2	-1	12.59356400	-2.84603900	-0.29877000	L		
O-O_2	-1	-3.94993500	0.32006400	1.77399900	L		
O-O_2	-1	16.83129300	-5.34589000	3.75527200	L		
O-O_2	-1	15.22275800	-2.65910600	0.41626300	L		
O-O_2	-1	-3.43628100	1.93927300	-3.19171800	L		
O-O_2	-1	0.03443900	-1.84025700	-5.10078000	H		
O-O_2	-1	7.20584700	-3.29754300	2.45134900	L	H-H_ 474	0.0000
O-O_2	-1	7.95221700	-4.36859300	-0.66062900	L		
O-O_2	0	3.41693900	-5.72745000	2.38471300	H		
O-O_2	-1	11.72621400	-1.49302900	4.06259000	L		
O-O_2	-1	-0.16236200	3.59402600	0.35306900	L		
O-O_2	-1	17.20552200	-8.74964700	1.88340100	L		
O-O_2	-1	5.03916100	1.30459200	-3.37552000	L		
O-O_2	-1	19.49553600	-8.52786500	5.61209400	L		
O-O_R	-1	11.48212900	0.12658000	-4.52773500	L		
O-O_2	-1	5.43824100	2.42460800	1.64035500	L		
O-O_2	-1	11.90506600	-4.02253800	3.51756400	L		
O-O_2	0	-0.77421000	-4.73425900	-2.06312200	H		
O-O_2	-1	9.46373900	-2.90563500	3.80541000	L		
O-O_2	-1	1.77044600	-3.79781200	3.25355200	H		
O-O_R	-1	20.65082600	-7.19984300	1.16104500	L		
O-O_R	-1	0.28259600	-1.90614700	4.42514200	H		
O-O_2	-1	2.80480300	1.13101900	-1.84343300	L		
O-O_R	-1	7.05142500	-0.40573100	-3.72698400	L		
O-O_2	-1	10.69131200	-4.65419500	-0.85767200	L		
O-O_2	-1	-5.41566400	2.23983400	-1.47054100	L		
O-O_R	-1	-1.89273000	2.87602000	5.19567200	L		
O-O_2	-1	5.88319500	0.25034000	0.14834100	L		
O-O_R	-1	16.24059000	-0.00263300	-4.26975900	L		
O-O_2	-1	21.11019100	-10.55900400	4.85827200	L		
O-O_2	-1	-2.04192800	2.23905100	1.66296400	L		
O-O_2	-1	20.00812500	-5.22637400	-0.52950800	L		
O-O_2	-1	15.43403500	-6.51730700	-1.49837900	L		
O-O_R	-1	17.53762500	-4.38610600	-3.99732800	L		
O-O_2	-1	13.91553400	-8.73152100	-1.93121000	L		
O-O_2	-1	15.00803900	-5.36000800	5.72678200	L		
O-O_2	-1	3.44866500	3.35800400	-3.18156700	L		
O-O_2	-1	18.31477600	-7.23650900	-0.05251000	L		
O-O_R	-1	2.74530900	-2.55630100	-5.43069600	L	H-H_ 456	0.0000
O-O_R	-1	2.43152800	0.14416400	-5.54940100	L		
O-O_R	-1	1.89707600	1.13294300	4.22566700	L		
O-O_2	-1	13.38211600	0.50418000	3.52246800	L		
O-O_2	-1	8.99307400	-1.40984900	1.67699700	L		
O-O_2	-1	17.40992600	-2.07898600	-2.59393000	L		
O-O_2	-1	11.26273600	0.03639900	1.94252700	L		
O-O_R	-1	-3.74644600	1.05596800	5.85496500	L		
O-O_2	-1	10.13218000	-5.98351700	4.82651700	L		
O-O_2	-1	13.20287600	-5.08967000	-1.59150900	L		
O-O_2	0	5.98948200	-4.80780800	-4.88501300	H		
O-O_2	-1	1.39170300	-3.09125000	-3.20722500	H		
O-O_2	-1	11.39312000	-0.55806400	-1.91769300	L		

O-O_2	-1	12.01017300	-6.64619800	3.13264600	L		
O-O_2	-1	18.80255000	-10.02585500	3.55768100	L		
O-O_2	-1	1.26932400	-0.51430900	-0.40749300	L		
O-O_2	-1	17.38855300	-3.11585500	2.38669800	L		
O-O_R	-1	17.07241200	-10.58335500	-4.58433700	L		
O-O_R	-1	7.70296800	-2.47879200	-5.29266800	L		
O-O_R	-1	10.74056300	-4.69659800	-4.22003800	L		
O-O_2	-1	16.16494600	-9.90596600	4.09846900	L		
O-O_2	-1	6.31091500	-4.15107900	4.88686500	H		
O-O_R	-1	11.31232800	-8.47590700	4.92913200	L		
O-O_2	-1	6.45514200	-3.44972000	-2.57953100	L	H-H_ 475	0.0000
O-O_2	-1	-1.00182500	-2.09869900	-2.62497700	H		
O-O_2	-1	15.53230200	-3.92231200	-2.31442500	L		
O-O_2	-1	6.19307200	-1.51916000	4.07929900	L	H-H_ 474	0.0000
O-O_R	-1	18.56715700	-8.46313200	-4.23552400	L		
O-O_2	-1	3.89206100	-3.88132800	-3.35733100	H		
O-O_2	-1	13.37681100	-1.63034200	1.92671600	L		
O-O_R	-1	22.43122800	-9.64121400	-4.48180500	L		
O-O_2	-1	3.65739200	-1.15286100	0.41262500	L		
O-O_2	-1	9.17395800	-6.48223100	0.36802200	L		
O-O_R	-1	9.47442100	-1.36552300	-3.62603900	L		
O-O_2	-1	0.39807700	2.55706900	2.68969400	L		
O-O_R	-1	16.07015300	-8.46434700	-3.25876900	L		
O-O_R	-1	21.04677700	-7.44867800	-4.43281600	L		
O-O_2	-1	4.90745900	2.50756800	-1.00936800	L		
O-O_R	-1	14.57947900	-5.84765200	-3.85795100	L		
O-O_2	-1	5.62480500	0.71438300	5.38887500	L		
O-O_R	-1	-1.78031400	-3.49956100	5.21825500	H		
O-O_R	-1	0.42019500	2.03134500	6.30660800	L		
O-O_R	-1	21.75154200	-9.60769000	0.69242100	L		
O-O_2	-1	4.52687800	-3.38787200	3.02976200	H		
O-O_2	-1	4.50939800	0.25252100	2.95306700	L		
O-O_2	-1	13.84861500	-0.53047500	-0.54317100	L		
O-O_2	-1	-9.88960200	-10.82025200	1.60445400	L		
O-O_R	-1	-15.99819100	-9.81593000	-2.49514100	L		
O-O_R	-1	-4.37735300	-3.85218500	-4.94500100	L	H-H_ 501	0.0000
O-O_2	-1	-10.34875500	-8.95527800	5.87925000	L		
O-O_2	-1	-8.85478300	-5.04178600	5.08644400	L		
O-O_2	-1	-10.67318500	-5.25788200	0.43354400	L		
O-O_2	-1	-9.53721800	-0.42982900	2.12458900	L		
O-O_R	-1	-8.46216600	1.74915700	-4.73164500	L		
O-O_R	-1	-13.18881800	-12.38422200	-1.14664200	L		
O-O_2	-1	-16.07391400	-10.88223000	3.01131100	L		
O-O_2	-1	-16.16327900	-9.15239500	0.92852000	L		
O-O_2	-1	-16.37482400	-6.50645800	3.75376800	L		
O-O_2	-1	-9.51427600	-0.92142500	-0.47752400	L		
O-O_R	-1	-6.57951900	-5.97658300	-5.66362500	L		
O-O_2	-1	-11.02786500	-10.37313900	-3.16516200	L		
O-O_R	-1	-11.21707100	-7.93878400	-4.16479500	L		
O-O_R	-1	-8.28910700	-4.21162300	-4.55456100	L		
O-O_2	-1	-16.28098100	-7.53729500	-1.21676000	L		
O-O_R	-1	-6.58667300	-2.53823900	5.95572300	L		
O-O_2	-1	-17.17441200	-8.98436800	4.54684800	L		
O-O_2	-1	-15.80936000	-7.56493300	-3.87544400	L		
O-O_2	-1	-7.06659200	2.14394600	0.66629100	L		
O-O_2	-1	-8.70895900	-11.69221700	-3.10895100	L		
O-O_2	-1	-7.30637700	-6.86864300	0.25230700	H		
O-O_2	-1	-5.89516100	-7.83366500	2.29716600	H		
O-O_2	-1	-17.20880500	-11.59146600	0.73946200	L		
O-O_2	-1	-14.11558200	-5.04854600	-0.82834800	L		
O-O_2	-1	-7.04791800	-4.69001400	-1.21961800	L	H-H_ 491	0.0000
O-O_R	-1	-7.11292100	-0.00276100	6.16030500	L		
O-O_2	-1	-9.88901700	-13.50471900	1.36599200	L		
O-O_R	-1	-15.07539000	-13.47925500	-5.68274000	L		
O-O_2	-1	-4.45380500	-5.14125500	-0.48808100	L		
O-O_2	-1	-12.48242900	-4.35010600	2.15269900	L		
O-O_2	-1	-11.71735400	-5.51666500	-2.02896700	L		
O-O_2	-1	-15.83242600	-6.54346400	1.16689300	L		
O-O_2	-1	-7.32333100	-3.72265700	3.31224000	L		
O-O_R	-1	-5.96926800	1.40290200	-3.88807400	L		
O-O_R	-1	-15.11395200	-10.37839600	5.45588300	L		
O-O_R	-1	-13.35839400	-13.12146300	-3.71742000	L		
O-O_2	-1	-8.65787700	-1.67129700	-5.20676300	L		
O-O_2	-1	-7.92821500	-6.28901600	2.86441200	L	H-H_ 518	0.0000
O-O_2	-1	-14.57958700	-11.30055400	0.85858700	L		
O-O_2	-1	-9.88444300	-4.49236100	2.83557400	L		
O-O_R	-1	-12.85342600	-12.03017400	-6.11487600	L		

O-O_2	-1	-17.70418100	-4.81342400	2.10236200	L		
O-O_2	-1	-7.17440000	-0.69869300	-1.76101600	L		
O-O_R	-1	-13.07270000	-2.70445300	-5.64416800	L		
O-O_2	-1	-9.21562800	-6.28669600	-1.52178500	L	H-H_ 491	0.0000
O-O_R	-1	-5.84344000	-2.03424700	-3.68272000	L		
O-O_2	0	-2.05651400	-5.19817200	-4.53783100	H		
O-O_2	-1	-17.44668100	-11.57996600	5.18803700	L		
O-O_R	-1	-8.55157200	-1.37487000	4.41020300	L		
O-O_2	-1	-5.76218400	-1.63619500	2.28208800	L		
O-O_2	-1	-10.70809200	-2.65488000	1.13617200	L		
O-O_2	-1	-3.13835800	-3.60372000	-2.57428000	H		
O-O_2	-1	-8.04146300	-2.40077700	1.13334100	L		
O-O_2	-1	-10.71065200	-8.85828000	3.26123800	L		
O-O_R	-1	-4.17267000	-0.93186600	4.12657600	L		
O-O_2	-1	-6.76788700	-7.00845100	-2.40771300	H		
O-O_2	-1	-14.03664200	-6.76691900	-5.73486900	L		
O-O_R	-1	22.41544300	-7.53782200	-0.80614700	L		
O-O_2	-1	-9.53538900	1.15131900	4.31486900	L		
O-O_2	-1	-8.95075100	-2.41576100	-2.64088900	L		
O-O_R	-1	-16.99277000	-11.39018400	-4.34694800	L		
O-O_2	-1	-8.42953800	-8.64970000	1.83635700	L	H-H_ 518	0.0000
O-O_2	-1	-9.03123300	-9.66139400	-1.39832200	L		
O-O_2	-1	-2.44937200	-4.80316700	1.71827800	H		
O-O_R	-1	-11.90652000	-5.18742600	-5.55037100	L		
O-O_R	-1	-9.13365800	-6.61499500	-5.08852700	L		
O-O_R	-1	-8.83363600	-9.08853000	-3.94657400	L		
O-O_R	-1	-6.78192300	2.58270000	5.95655500	L		
O-O_R	-1	-13.65740900	-5.17268300	4.46340000	L		
O-O_R	-1	-18.18580300	-8.33503400	-2.89434100	L		
O-O_2	-1	-8.49290400	-10.33905200	3.86120200	L		
O-O_2	-1	-14.04202900	-5.58206300	-3.35284400	L		
O-O_R	-1	-12.20288600	-7.30145700	4.85188700	L		
O-O_2	-1	-11.19510700	-0.92353900	4.18625500	L		
O-O_2	-1	-12.18237000	-12.27332800	1.33472200	L		
O-O_R	-1	-15.56568200	-12.43206600	-2.33630500	L		
O-O_2	-1	-4.44029100	-5.86768900	-3.17455100	H		
O-O_2	-1	-13.72314400	-2.58243900	3.78058500	L		
O-O_2	-1	-10.72753200	-12.22245200	3.63405400	L		
O-O_2	-1	-9.52430700	0.25790900	-2.75101300	L		
O-O_2	-1	-16.16942500	-5.29214900	-5.03162800	L		
O-O_2	-1	-5.94762300	-3.98351700	1.12311500	L		
O-O_2	-1	-12.35088800	-10.08106800	-0.10583100	L		
O-O_2	-1	-3.09321600	-2.16085300	1.98477200	L	H-H_ 441	0.0000
O-O_2	-1	-11.32164200	-7.66222400	-0.49425200	L		
O-O_R	-1	-10.76268600	-3.12487400	-4.35536600	L		
O-O_R	-1	-3.94806200	-1.28330200	-5.45167900	L		
O-O_2	-1	-13.93762200	-7.98265700	0.04133700	L		
O-O_R	-1	-6.59638800	5.08135500	5.11168500	L		
O-O_R	-1	-5.39686000	-7.99776200	-4.52978300	L	H-H_ 507	0.0000
O-O_2	-1	-18.65126200	-7.42016400	2.90333000	L		
O-O_R	-1	-12.58844300	-9.92655700	4.82728000	L		
O-O_2	-1	-12.99048800	-8.73319900	-2.32478600	L		
O-O_2	-1	-4.64177700	-0.21292600	-2.18589300	L		
O-O_2	-1	-15.14245700	-4.40769600	2.48880300	L		
O-O_2	-1	-13.11551200	-9.74399100	-4.77214100	L		
O-O_2	-1	-5.39163700	-2.59690600	-1.10503400	L		
O-O_2	-1	3.77577000	18.55464800	-2.28541400	L		
O-O_2	-1	3.68255100	16.29882200	-0.89069400	L		
O-O_R	-1	3.04749300	7.99822600	5.09508800	L		
O-O_2	-1	2.58337600	16.71497500	3.28140600	L		
O-O_2	-1	-6.33554600	13.93505000	2.15522900	L		
O-O_R	-1	4.03593800	15.00207900	-5.13964100	L		
O-O_R	-1	13.77675300	1.44619700	-3.88954000	L		
O-O_R	-1	3.09000200	2.50245000	6.08640900	L		
O-O_2	-1	8.15022200	-1.77047100	-1.28377200	L		
O-O_2	-1	9.61826000	-7.84157300	2.95326100	L		
O-O_2	-1	3.03827200	3.12201300	2.80087600	L		
O-O_2	-1	-4.41745900	-8.24543400	-2.06068300	H		
O-O_2	-1	-13.01740200	-3.23345900	-2.47239600	L		
O-O_2	-1	18.88476700	-11.16567500	6.00426000	L		
O-O_2	-1	16.99783500	-11.44169100	2.13485900	L		
O-O_R	-1	-5.74838000	11.26061300	6.33604200	L		
O-O_2	-1	-18.40819100	-6.85445600	5.52509300	L		
O-O_R	-1	-20.24383400	-6.70668400	-2.67682900	L		
Si-Si3	-1	-1.59141000	6.14462100	3.10108800	L		
Si-Si3	-1	-2.25676300	14.23617100	2.12906800	L		
Si-	-1	0.68467900	12.95707000	-5.03572000	L		

Si-Si3	-1	1.04559400	12.04378800	-0.75902600	L
Si-Si3	-1	-1.54453200	20.39412800	-1.77359200	L
Si-	-1	22.57444400	-10.96478800	1.15739900	L
Si-	-1	-1.03851000	10.43234700	-4.34658800	L
Si-	-1	0.36819700	17.32997300	6.35142200	L
Si-Si3	-1	-0.20747500	17.56858700	-1.52239800	L
Si-Si3	-1	-0.55396600	15.44908100	-3.90505000	L
Si-Si3	-1	-0.96856800	16.83404600	1.44282800	L
Si-Si3	-1	2.84601400	17.22768700	-1.92092600	L
Si-	-1	1.52990600	8.38103800	5.55306100	L
Si-Si3	-1	-5.53277500	5.92059400	-0.76277800	L
Si-Si3	-1	-0.94293500	7.68498000	-3.41602500	L
Si-	-1	-4.54532800	8.12631100	-5.42071400	L
Si-Si3	-1	-1.96193700	12.44352300	-0.35530800	L
Si-Si3	-1	-3.98997700	7.25679000	1.42543700	L
Si-Si3	-1	1.74244900	15.53474700	2.55687800	L
Si-Si3	-1	0.01270200	13.45217000	4.06662800	L
Si-Si3	-1	-0.48412600	8.81483500	3.14678500	L
Si-Si3	-1	-4.54077500	5.45699700	-3.76742000	L
Si-Si3	-1	-2.73512600	9.66413200	5.12042500	L
Si-Si3	-1	-1.47938600	18.31700600	4.03403200	L
Si-Si3	-1	1.07384000	11.09763000	2.26111000	L
Si-Si3	-1	-5.11444500	14.09368800	3.23528400	L
Si-Si3	-1	-3.39234800	9.37356800	-2.97076200	L
Si-	-1	-1.49603100	21.42036900	3.78644400	L
Si-	-1	-4.55974700	12.08631900	5.56597100	L
Si-Si3	-1	-3.42803600	14.50075500	-4.74037100	L
Si-	-1	-0.58095100	6.15063400	6.11555700	L
Si-Si3	-1	-3.83588100	9.94312900	0.05076500	L
Si-	-1	-1.36399700	21.82948400	-4.38700600	L
Si-	-1	2.98628900	10.91612200	-5.26514600	L
Si-	-1	1.14180100	20.29874500	-4.93343500	L
Si-	-1	3.29985600	16.41929500	-4.84404500	L
Si-Si3	-1	-4.86693500	1.33574800	-2.68740000	L
Si-Si3	-1	8.77801500	-2.88819800	2.33161800	L
Si-Si3	-1	4.04023000	2.07676400	-2.33720200	L
Si-Si3	-1	5.09205600	-1.08713800	-0.36997900	L
Si-	-1	11.77008000	-3.57662900	-4.87956700	L
Si-Si3	-1	12.26798500	-4.43337200	-0.39508300	L
Si-	-1	22.57002200	-8.02366500	-4.54932400	L
Si-Si3	-1	15.44780300	-8.13346500	-1.79657300	L
Si-Si3	-1	-1.67363100	-3.34655900	-1.80395100	H
Si-	-1	19.07183200	-4.72847700	-4.47315800	L
Si-	-1	12.94631000	0.65154800	-5.08707200	L
Si-Si3	-1	11.07786300	-1.03800200	-3.43919700	L
Si-	-1	1.85463800	1.43156700	5.82869400	L
Si-Si3	-1	9.69055400	0.04996800	1.48345600	L
Si-	-1	-0.82366500	3.06865700	6.42084800	L
Si-Si3	-1	-2.01106400	-3.22269100	1.35231900	H
Si-	-1	12.55502400	-8.49834300	6.00278600	L
Si-Si3	-1	15.33420200	-5.79953700	4.16511100	L
Si-	-1	-19.81152400	-8.26715800	-2.82358500	L
Si-Si3	-1	0.72466600	-2.55032800	2.96240800	H
Si-Si3	-1	16.55996300	-3.22381400	-3.41558800	L
Si-Si3	-1	-0.78667500	3.26394200	1.83395700	L
Si-Si3	-1	13.76313200	-1.88504800	0.34873300	L
Si-	-1	-5.94372700	3.97989800	6.10664800	L
Si-Si3	-1	9.32262900	-4.89348300	0.07820400	L
Si-Si3	-1	14.66200400	-5.32370100	-2.30982000	L
Si-Si3	-1	12.43095800	-0.66686000	2.84084800	L
Si-Si3	-1	2.22279800	-0.54499100	0.93365800	L
Si-Si3	-1	7.12692200	-3.02487300	-1.14892600	L
Si-Si3	-1	18.00381700	-4.50865200	2.96537300	L
Si-Si3	-1	2.53873800	-3.67523400	-4.24834200	H
Si-Si3	-1	11.00574700	-2.94059700	4.32978000	L
Si-Si3	-1	-3.48302400	2.47014800	5.07554800	L
Si-Si3	-1	-3.62073400	1.90886400	1.97804200	L
Si-Si3	-1	3.27571000	-4.43789300	3.35897700	H
Si-Si3	-1	10.74877200	-7.23397500	4.00158000	L
Si-	-1	17.02591600	-8.92663700	-4.46906800	L
Si-Si3	-1	1.32545200	0.45067600	-1.72059500	L
Si-Si3	-1	19.56006900	-10.04978400	4.99617400	L
Si-	-1	3.45687100	-1.12833400	-5.70167400	L
Si-	-1	-0.89451900	-2.09694800	5.59351300	H
Si-Si3	-1	-2.41714300	3.20318100	-3.25207400	L
Si-Si3	-1	19.43843800	-6.23321700	0.60441300	L
Si-Si3	-1	15.34751000	-8.76870500	4.93554300	L

Si-	-1	22.01912600	-7.97283300	0.71781500	L
Si-Si3	-1	5.02385100	-0.39984100	4.34607800	L
Si-Si3	-1	12.66204800	-5.21206800	2.70491700	L
Si-Si3	-1	1.89621200	1.91363000	2.79485600	L
Si-Si3	-1	6.06571700	-3.08309800	3.61123800	H
Si-	-1	5.41896300	-4.43530900	-3.35409100	H
Si-Si3	-1	5.88806600	1.88796600	0.15346300	L
Si-	-1	8.21100200	-1.06530800	-4.67749200	L
Si-	-1	19.61532400	-7.60681200	-5.17503900	L
Si-Si3	-1	5.45265000	-0.28458900	-3.42074600	L
Si-Si3	-1	17.29230200	-10.03460400	2.90716400	L
Si-	-1	14.11343100	-5.54684700	-5.39488400	L
Si-Si3	-1	-5.80304800	2.90018000	-0.03958000	L
Si-Si3	-1	0.34037700	-1.84944800	-3.51487600	H
Si-	-1	-3.52160700	-0.54012400	5.55409700	L
Si-	-1	15.46994800	-1.05019900	-5.28963900	L
Si-Si3	-1	17.63434900	-8.67856300	0.29943200	L
Si-Si3	-1	-0.18285500	3.17898800	-1.21415500	L
Si-Si3	-1	-10.68764700	-12.22113900	1.98291800	L
Si-Si3	-1	-10.94158400	-4.19674300	1.62727300	L
Si-	-1	-8.11590400	-5.45859400	-5.59754500	L
Si-Si3	-1	-7.60836200	-6.24022000	-1.23057000	H
Si-	-1	-9.73572900	-8.10046300	-4.88861900	L
Si-Si3	-1	-4.21797700	-1.12220200	2.51753900	L
Si-	-1	-7.81456000	-1.44471400	5.86889800	L
Si-Si3	-1	-8.79417300	-0.92697000	-1.94276000	L
Si-Si3	-1	-9.14487400	-2.86657600	-4.19091600	L
Si-Si3	-1	-9.45538800	-1.60381800	0.98773400	L
Si-Si3	-1	-5.76048700	-1.41551400	-2.17206700	L
Si-	-1	-14.09966800	-13.13993900	-2.26722900	L
Si-Si3	-1	-9.39601300	-10.22361200	-2.88416600	L
Si-Si3	-1	-3.51958600	-4.67971000	-3.83591300	H
Si-	-1	-13.58656200	-10.55482200	5.96045200	L
Si-Si3	-1	-5.71375300	-4.08071600	-0.48371400	L
Si-Si3	-1	-15.54862000	-7.80068800	0.21699000	L
Si-Si3	-1	-10.73881000	-6.18176600	-0.91505800	L
Si-Si3	-1	-13.09629600	-11.49667600	0.22271300	L
Si-Si3	-1	-5.28655800	-7.28811600	-3.06594500	H
Si-Si3	-1	-6.76058500	-2.89132500	2.01123200	L
Si-Si3	-1	-13.21054800	-4.82196400	-2.16900800	L
Si-Si3	-1	-8.44962200	-4.89403400	3.50116600	L
Si-Si3	-1	-16.29127300	-5.57461800	2.38217100	L
Si-Si3	-1	-9.40057400	-9.65008300	2.65815800	L
Si-	-1	-13.46768300	-13.35250900	-5.34087500	L
Si-Si3	-1	-16.58084300	-8.28463800	-2.62944300	L
Si-Si3	-1	-11.46427300	-8.74558000	4.70906500	L
Si-Si3	-1	-9.71652800	-0.38708500	3.75488200	L
Si-Si3	-1	-16.45505000	-10.43524500	4.53791600	L
Si-Si3	-1	-7.39890800	-7.38889100	1.78507200	H
Si-Si3	-1	-15.99973700	-10.70346800	1.38842000	L
Si-Si3	-1	-13.71514100	-4.13085100	3.21572900	L
Si-Si3	-1	-12.10161200	-9.20822900	-3.61008100	L
Si-Si3	-1	-14.97792000	-6.29146300	-4.45828100	L
Si-	-1	-13.11974100	-6.19123100	5.61339900	L
Si-	-1	-11.69736600	-3.56422600	-5.62881100	L
Si-	-1	-16.63275700	-11.28900500	-2.77219500	L
Si-Si3	-1	-12.64793800	-8.59553100	-0.72202800	L
Si-Si3	-1	-17.64607700	-7.45868700	4.18508300	L
Si-	-1	-5.96921200	-7.48773200	-5.98878700	L
Si-	-1	-6.89797500	1.49444000	-5.20997100	L
Si-	-1	-5.09487300	-2.39339300	-5.09352700	L
H-H_	0	14.11745400	0.25523000	4.09805400	L
H-H_	0	-8.71859000	1.63593300	4.13631900	L
H-H_	0	-6.67319800	-0.00706200	7.07205400	L
H-H_	0	-1.26413200	-4.28541800	4.97477000	H
H-H_	0	3.57055700	7.64279100	5.88527900	L
H-H_	0	-3.68842500	-7.81097900	-1.59715100	H
H-H_	0	6.84932300	-4.92647800	4.67389800	H
S-S_3+2	0	1.78181900	-4.29715100	-0.47724900	H
H-H_	0	0.06797300	-4.74075000	-1.51908700	H
H-H_	0	2.71965100	-3.91260800	-1.36154400	H

4.5.2 ΑΡΧΕΙΟ ΕΞΟΔΟΥ (output file)

Το αρχείο εξόδου που προκύπτει μετά την ολοκλήρωση του προγράμματος, περιέχει όλες εκείνες τις πληροφορίες που πρέπει να αξιολογήσουμε και να επεξεργαστούμε στο Gauss view πρόγραμμα ώστε να καταφέρουμε τελικά να κατανοήσουμε τον μηχανισμό σε μοριακό επίπεδο και να εξάγουμε πολύτιμα συμπεράσματα. Θα αναφερθούμε μόνο σε κάποια στοιχεία του αρχείου εξόδου ενός υπολογισμού του Gaussian, ενώ περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται από την επίσημη ιστοσελίδα του προγράμματος.

```
Warning -- assumption of classical behavior for rotation
may cause significant error
Rotational temperatures (Kelvin)  0.00112  0.00080  0.00063
Rotational constants (GHZ):      0.02332  0.01660  0.01321
Zero-point vibrational energy  1176906.7 (Joules/Mol)
                                281.28744 (Kcal/Mol)

Zero-point correction=           0.448260 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=     0.471423
Thermal correction to Enthalpy=   0.472367
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.393110
Sum of electronic and zero-point Energies= -4650.702450
Sum of electronic and thermal Energies= -4650.679288
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -4650.678343
Sum of electronic and thermal Free Energies= -4650.757600

              E (Thermal)      CV      S
              KCal/Mol      Cal/Mol-Kelvin  Cal/Mol-Kelvin
Total          295.822          96.475      166.810
Electronic          0.000           0.000           0.000
Translational      0.889           2.981           47.236
Rotational         0.889           2.981           42.259
```

Σχήμα 4.2 : Παράδειγμα αρχείου εξόδου (output file).

4.5.1 Gauss View

Το Gauss View είναι ένα προσιτό και πλήρες γραφικό περιβάλλον, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή μοριακών συστημάτων γρήγορα και αποτελεσματικά με τη χρήση της μονάδας οικοδόμησης μορίων. Επιπλέον είναι εφικτοί οι Gaussian υπολογισμοί απευθείας από τη διασύνδεση και η παρακολούθηση της προόδου αυτών καθώς τρέχουν. Αφού ολοκληρωθεί ένας υπολογισμός,

χρησιμοποιείται το Gauss View για την εξέταση διαφόρων γραφικών αποτελεσμάτων μέσω των προηγμένων εγκαταστάσεων οπτικοποίησης.

Το Gauss View παρέχει τρία κύρια οφέλη στους χρήστες του. Πρώτον, μέσω της προηγμένης δυνατότητας οπτικοποίησης, επιτρέπει ακόμη και σε πολύ μεγάλα μόρια τον γρήγορο σχεδιασμό, την περιστροφή και τη μεγέθυνση αυτών μέσω απλών λειτουργιών του ποντικιού. Μπορεί επίσης να εισαγάγει τυπικές μορφές αρχείων μορίων, όπως αρχεία PDB. Δεύτερον, το Gauss View διευκολύνει τη ρύθμιση πολλών τύπων υπολογισμών Gauss. Διευκολύνει την προετοιμασία πολύπλοκων εισόδων τόσο για τύπους εργασίας ρουτίνας όσο και για προηγμένες μεθόδους. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την εκκίνηση εργασιών, εάν το Gaussian είναι εγκατεστημένο στον ίδιο υπολογιστή. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα ορισμού προεπιλεγμένων και ονομαζόμενων προτύπων υπολογισμού, γνωστά ως σχήματα, για να επιταχυνθεί η διαδικασία ρύθμισης εργασίας. Τέλος, επιτρέπει την εξέταση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών Gauss χρησιμοποιώντας μια ποικιλία γραφικών τεχνικών.

Τα αποτελέσματα Gauss που μπορούν να προβληθούν γραφικά περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- Βελτιστοποιημένες μοριακές δομές
- Μοριακά τροχιακά
- Ατομικά φορτία
- Επιφάνειες πυκνότητας ηλεκτρονίων από οποιαδήποτε υπολογισμένη πυκνότητα
- Ηλεκτροστατικές πιθανές επιφάνειες
- Πυκνότητα θωράκισης NMR
- Κινούμενη εικόνα των κανονικών λειτουργιών που αντιστοιχούν στις συχνότητες δόνησης.

4.6 Εφαρμογές της υπολογιστικής κβαντικής χημείας

Οι υπολογιστικές κβαντοχημικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία:

- στον υπολογισμό της γεωμετρικής δομής των μορίων (geometry optimization)
- στον υπολογισμό της ενέργειας των μορίων (single-point energy calculation)
- στην πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης (activation barriers) και των μονοπατιών μιας αντίδρασης (reaction paths)

- στον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν την κατάσταση ενός συστήματος και την πλήρη περιγραφή των μοριακών τροχιακών
- στον υπολογισμό των ατομικών φορτίων, των διπολικών και πολυπολικών ροπών, του ηλεκτροστατικού δυναμικού και των πολωσιμοτήτων και υπερπολωσιμοτήτων των μορίων κ.λπ.
- στον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης και των εντάσεων των φασμάτων IR και Raman
- στον υπολογισμό των φασμάτων NMR όλων των πυρήνων των μορίων
- στον υπολογισμό των δυναμικών ιοντισμού και της ηλεκτροσυγγένειας των ατόμων και μορίων
- στους χρόνο-εξαρτώμενους υπολογισμούς (υπολογισμός των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής)
- στους υπολογισμούς ιδιοτήτων των μορίων σε διάλυμα

5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Εισαγωγή

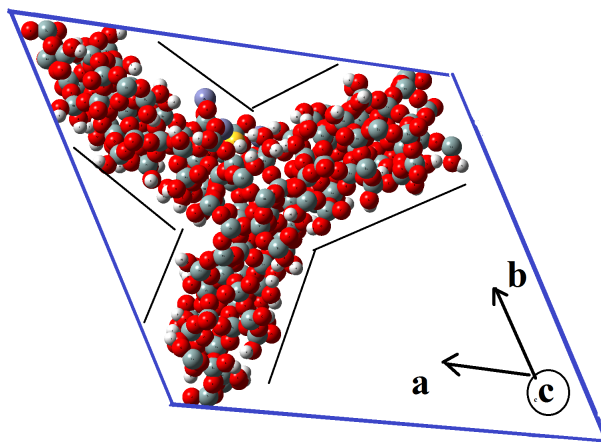
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήσαμε την DFT μεθοδολογία για να διερευνήσουμε καταρχάς την προσροφητική ικανότητα της μη τροποποιημένης υδροξυλιωμένης σίλικας MCM-41 στην παρουσία του H₂S στην επιφάνειά της, καθώς και την συμπεριφορά τροποποιημένης σίλικας στην προσρόφηση του H₂S εντάσσοντας στην επιφάνεια αντισταθμιστικά κατιόντα μεταβατικών μετάλλων Cu, Zn και Sn στη θέση υδροξυλικών ατόμων υδρογόνου. Στη θεωρητική αυτή μελέτη χρησιμοποιήσαμε υβριδικούς υπολογισμούς που συνδυάζουν την κβαντομηχανική με τη μοριακή μηχανική (QM/MM) εφαρμόζοντας την ενσωματωμένη στο υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian 09, ONIOM μεθοδολογία. Συγκεκριμένα, εφαρμόσαμε την ONIOM2 μεθοδολογία όπου η ολική ενέργεια δίνεται από τη σχέση (6):

$$E_{ONIOM2} = E_{Low}^{Real} + E_{High}^{Model} - E_{Low}^{Model}$$

(6)

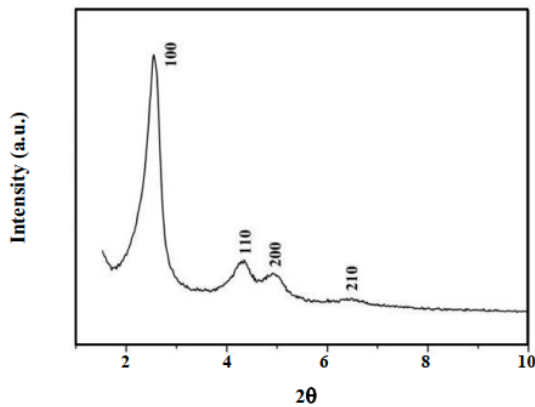
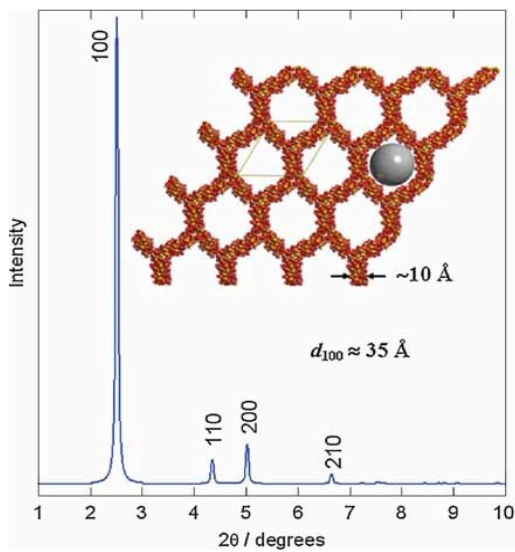
Οι εκθετικοί όροι Real και Model αναφέρονται σε όλο το σύστημα και στο ενεργό τμήμα αντίστοιχα, ενώ οι δείκτες Low και High αναφέρονται στο χαμηλό και υψηλό επίπεδο υπολογισμού της ONIOM μεθόδου. Η ONIOM μπορεί να θεωρηθεί ως μια ιεραρχική μέθοδος που συνδυάζει τόσο το μέγεθος του συστήματος όσο και την ακρίβεια της θεωρίας, η οποία καταφέρνει να προσεγγίσει έναν ακριβή υπολογισμό σε ένα μεγάλο μοριακό σύστημα. Για παράδειγμα στην ONIOM2 ξεκινώντας από τον υπολογισμό της ενέργειας του ενεργού τμήματος E_{High}^{Model} , η επέκταση σε όλο το μελετούμενο σύστημα, $E_{Low}^{Real} - E_{Low}^{Model}$, υποτίθεται ότι δίνει μια εκτίμηση για την ολική του ενέργεια E_{High}^{Real} .

Για την προσομοίωση του άμορφου μεσοπορώδους υλικού, υιοθετήθηκε η δομή, του βελτιστοποιημένου μοντέλου με τη B3LYP/6-31G(d,p) όπως αυτό περιγράφεται στη βιβλιογραφία, Σχήμα 5.1.



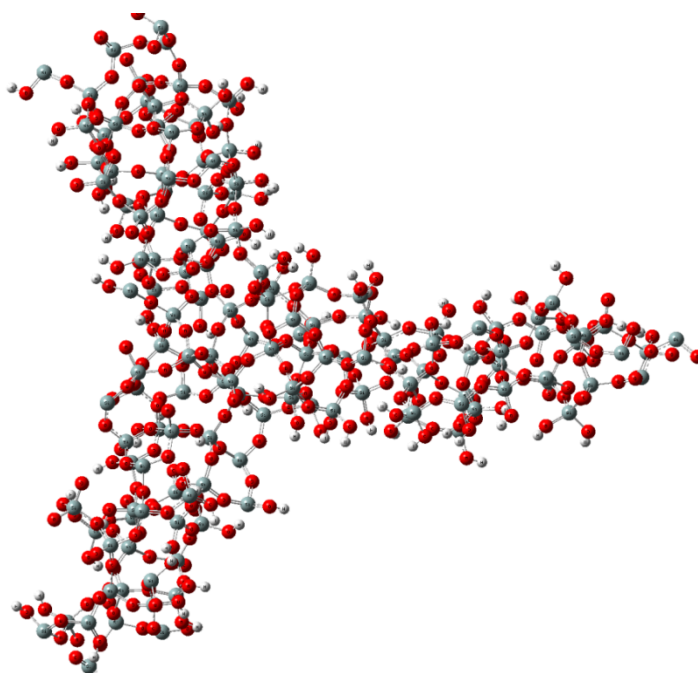
Σχήμα 5.1. Μοναδιαία κυψελίδα ($Si_{142}O_{335}H_{102}$, $a = b = 40,6 \text{ \AA}$, $c = 12,2 \text{ \AA}$) της μοντελοποιημένης κρυσταλλικής δομής του MCM-41.

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται η προσομοίωση περίθλασης σκόνης ακτίνων X σε υπέρθεση, με την αναπαράσταση Van der Waals του βελτιστοποιημένου μοντέλου B3LYP/6-31+G(d), του MCM-41. Αυτή η δομή παρουσιάζει πόρους διαμέτρου $\sim 35 \text{ \AA}$ και τοιχώματα πάχους $\sim 10 \text{ \AA}$, με πυκνότητα υδροξυλίων $\sim 7 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$. Η διάμετρος της γκρίζας σφαίρας είναι 30 \AA . Στο ίδιο σχήμα, παρατηρούνται τέσσερις κορυφές που οφείλονται σε ανακλάσεις κατά Bragg, στην περιοχή από $2^\circ < 2\theta < 9^\circ$ με δείκτες Miller (100), (110), (200), (210), ενώ σε μεγαλύτερες γωνίες δεν υπάρχουν ανακλάσεις, καθώς τα τοιχώματα των πόρων αυτών των υλικών είναι κυρίως άμορφα. Οι κορυφές αυτές παραπέμπουν σε εξαγωνικό πλέγμα που είναι χαρακτηριστικό για τα υλικά MCM-41. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, οι κορυφές είναι οξείες, γεγονός που υποδηλώνει καλή οργάνωση του υλικού. Επιπλέον, το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου και γενικότερα από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος. Συνήθως, μετά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων παρατηρείται μικρή αύξηση της έντασης της κορυφής (100). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι μετά τη απομάκρυνση του επιφανειοδραστικού μορίου, η δομή του υλικού που λαμβάνεται είναι ακόμα πιο καλά οργανωμένη. Τέλος, η έλλειψη επιπλέον ανακλάσεων οφειλόμενων σε πλεγματικά επίπεδα ανώτερης τάξης οφείλεται στο γεγονός ότι η διάταξη των πόρων στο στερεό αποκλίνει ελαφρώς της εξαγωνικής δομής.



Σχήμα 5.2. Προσομοίωση περίθλασης σκόνης ακτίνων- X σε υπέρθεση με την αναπαράσταση *Van der Waals* του βελτιστοποιημένου μοντέλου $B3LYP/6-31+G(d)$, του *MCM-41*. Η διάμετρος της γκριζας σφαίρας είναι 30 \AA . Αυτή η δομή παρουσιάζει πόρους διαμέτρου $\sim 35 \text{ \AA}$ και τοιχώματα πάχους $\sim 10 \text{ \AA}$, με πυκνότητα υδροξυλίων $\sim 7 \text{ OH}\cdot\text{nm}^{-2}$.

Το συγκεκριμένο μοντέλο προσομοίωσης, της πορώδους υδροξυλιωμένης επιφάνειας του *MCM-41* Σχήμα 5.3, χρησιμοποιήθηκε στους θεωρητικούς μας υβριδικούς υπολογισμούς για την μελέτη της συμπεριφοράς του ως προς την ενέργεια προσρόφησης του υδροθείου μετά από την τροποποίησή του με αντισταθμιστικά κατιόντα μετάλλων τα οποία επιλέξαμε να εντάξουμε στη δομή του.



Σχήμα 5.3. Το μοντέλο προσομοίωσης του MCM-41 βελτιστοποιημένο σε B3LYP/6-31G επίπεδο θεωρίας.*

5.2 Εφαρμογή της ONIOM2 μεθόδου στη μελέτη προσρόφησης του H₂S στην τροποποιημένη υδροξυλιωμένη επιφάνεια του μεσοπορώδους MCM-41

Στη θεωρητική μας αυτή μελέτη εφαρμόσαμε QM/MM (κβαντομηχανικούς υπολογισμούς συνδυασμένους με υπολογισμούς μοριακής μηχανικής), εννοώντας την ONIOM ('Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics) μεθοδολογία, με τη βοήθεια του προγράμματος Gaussian 09 στο οποίο είναι ενσωματωμένη. Συγκεκριμένα εφαρμόσαμε την ONIOM2 μεθοδολογία όπου η ολική ενέργεια δίνεται από τη σχέση (6):

$$E_{ONIOM2} = E_{Low}^{Real} + E_{High}^{Model} - E_{Low}^{Model}$$

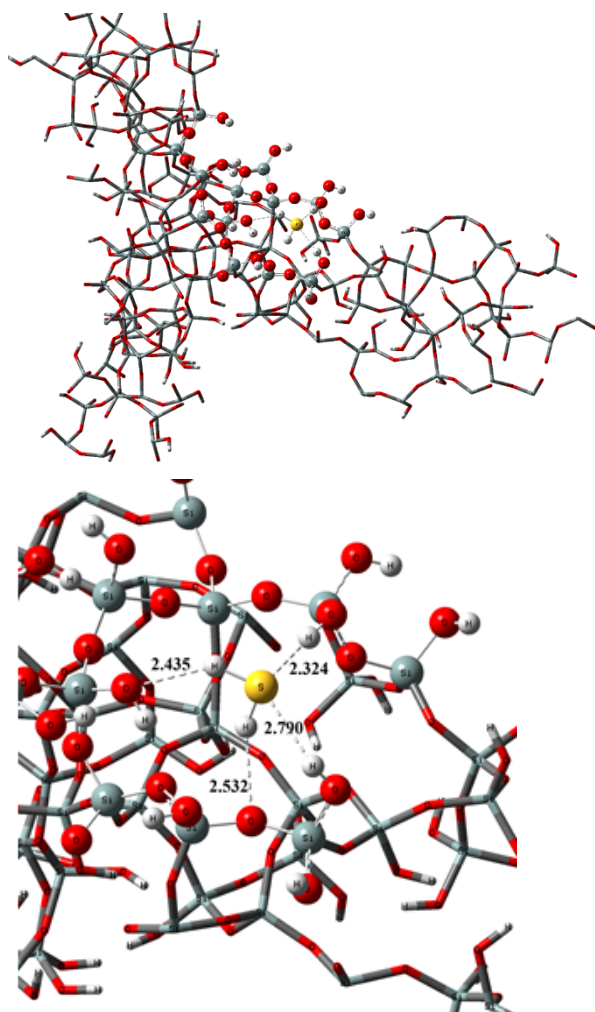
Η ONIOM μπορεί να θεωρηθεί ως μια ιεραρχική μέθοδος που συνδυάζει τόσο το μέγεθος του συστήματος όσο και την ακρίβεια της θεωρίας, που εξασφαλίζει έναν ακριβή υπολογισμό σε μεγάλα μοριακά συστήματα. Για παράδειγμα στην ONIOM2 ξεκινώντας από τον υπολογισμό της ενέργειας του ενεργού τμήματος

E_{High}^{Model} , η επέκταση σε όλο το σύστημα, $E_{Low}^{Real} - E_{Low}^{Model}$, υποτίθεται ότι δίνει μια εκτίμηση για την ολική ενέργεια E_{High}^{Real} του συστήματος. Το ενεργό τμήμα του συστήματος που παριστάνεται με σφαίρες αντιμετωπίστηκε με την DFT μεθοδολογία

και συγκεκριμένα με τη B3LYP συναρτησιακή και το σύνολο βάσης 6-31G*. Το υπόλοιπο τμήμα παριστάνεται με σωλήνες και αντιμετωπίστηκε με τη μοριακή μηχανική εφαρμόζοντας το UFF πεδίο δυνάμεων, Σχήμα 5.4. Επομένως η βελτιστοποίηση της δομής του υδροξυλιωμένου MCM-41 μοντέλου προσομοίωσης αλλά και όλων των άλλων δομών του υπό μελέτη συστήματος, που ακολουθούν στη διπλωματική αυτή εργασία πραγματοποιείται σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-31G* σε συνδυασμό με το δυναμικό της μοριακής μηχανικής UFF. Η τελική επιλογή της μεθόδου έγινε με βάση τα ενεργειακά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της προσρόφησης του υδρόθειου στη μεσοπορώδη επιφάνεια του υλικού, όπου η ενθαλπία προσρόφησης του με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία στους 298 K, βρέθηκε από τη σχέση (7) η τιμή της να είναι $\Delta H=8.41$ Kcal/mol, αποτέλεσμα που βρίσκεται πολύ κοντά στην βιβλιογραφική πειραματική τιμή (30-40 KJ/mol).

$$\Delta H = \Delta E + \Delta ZPVE + \Delta E^{Te} - RT$$

(7)

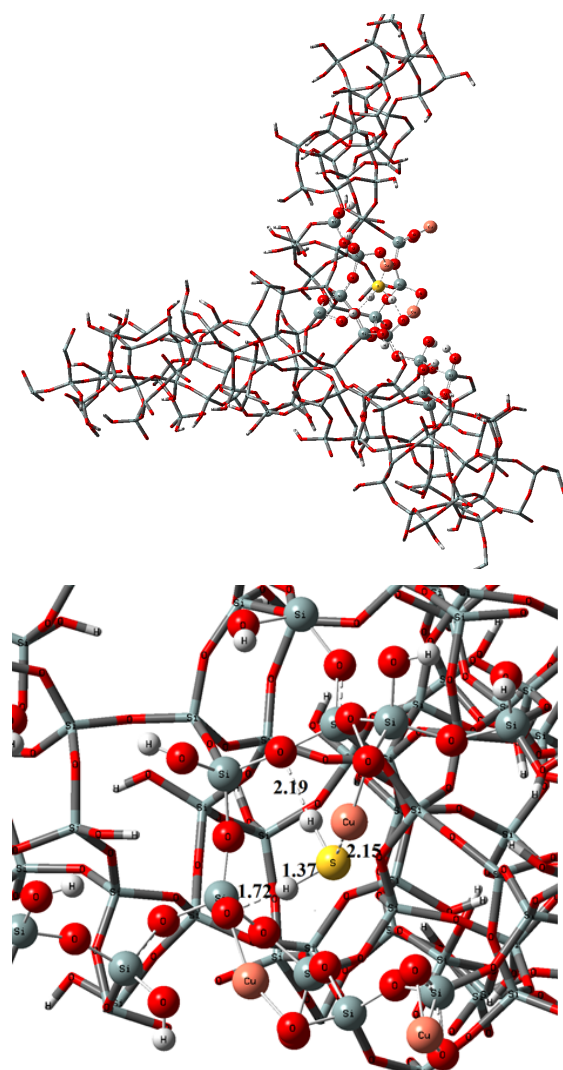


Σχήμα 5.4. Απεικόνιση του προσροφημένου μορίου H_2S στη μοντελοποιημένη κρυσταλλική δομή του MCM-41, υπολογισμένης σε επίπεδο θεωρίας ONIOM2-(M06-2X/6-31G*:UFF).

Η θεωρητική μελέτη της προσρόφησης του υδροθείου, εκτός από την υδροξυλιωμένη επιφάνεια του MCM-41, που έγινε για λόγους σύγκρισης με υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα, πραγματοποιήθηκε και στην τροποποιημένη μεσοπορώδη επιφάνεια της υδροξυλιωμένης σίλικας όπου το φορτίο των υδροξυλικών υδρογόνων αντισταθμίζεται με κατιόντα μετάλλων μεταβατικών στοιχείων Cu, Zn και Sn. Η συγκεκριμένη τροποποίηση δείχνει να έχει ενδιαφέρον λόγω της πολύ μεγάλης επίδρασης στην προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Τρία κατιόντα δισθενούς χαλκού αντισταθμίζουν το φορτίο έξι υδρογονοκατιόντων και δημιουργούν συνθήκες ισχυρής προσρόφησης, όπου η ενέργεια προσρόφησης ΔE ξεπερνάει τα 35 Kcal/mol (επομένως πρόκειται για χημειορόφηση) όσον αφορά στο μόριο του υδροθείου. Έχουμε τη βελτιστοποιημένη δομή του συμπλόκου που δημιουργείται σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-31G*:UFF, με

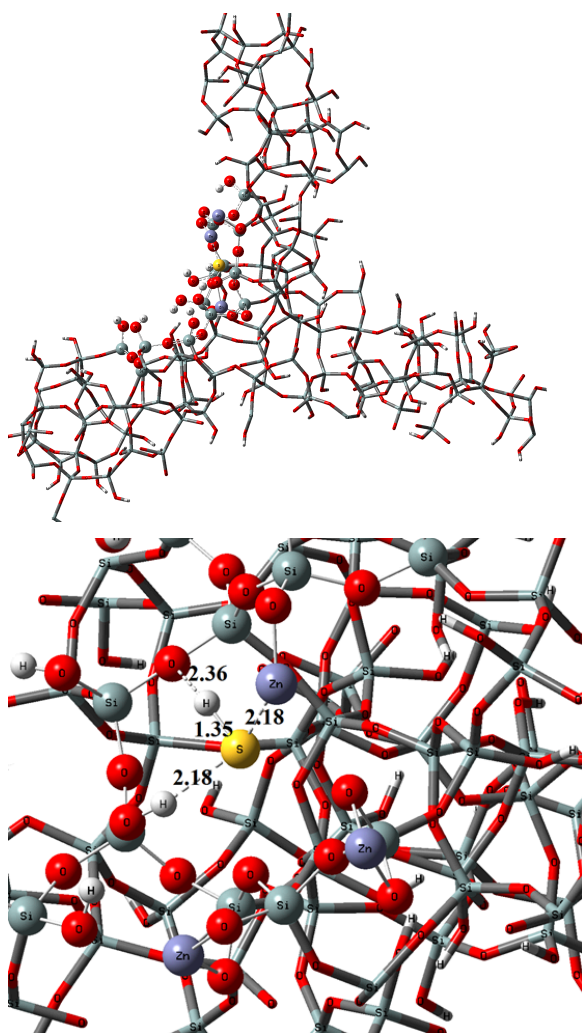
αρκετά μικρές αποστάσεις αλληλεπίδρασης όπως αυτή ανάμεσα στα άτομα S-Cu = 2.15Å λόγω μεταφοράς (ίσως) ηλεκτρονιακού φορτίου από τα αδεσμικά τροχιακά του ατόμου S στα d τροχιακά του ατόμου Cu. Επίσης τα άτομα υδρογόνου του υδροθείου αλληλεπιδρούν με τα οξυγόνα της επιφάνειας που γεφυρώνουν τα πυριτικά τετράεδρα με αποστάσεις αλληλεπίδρασης 2.19 και 1.72 Å αντίστοιχα, οι οποίες δείχνουν τη δημιουργία χημικού δεσμού. Ιδιαίτερα το ένα από τα άτομα υδρογόνου του υδροθείου δείχνει να τείνει να εγκαταλείψει το θείο με το μήκος δεσμού να εκτείνεται στα 1.37Å, Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5. Απεικόνιση του προσροφημένου μορίου H_2S στη τροποποιημένη κρυσταλλική δομή του Cu-MCM-41, υπολογισμένης σε επίπεδο θεωρίας ONIOM2-(M06-2X/6-31G*:UFF).

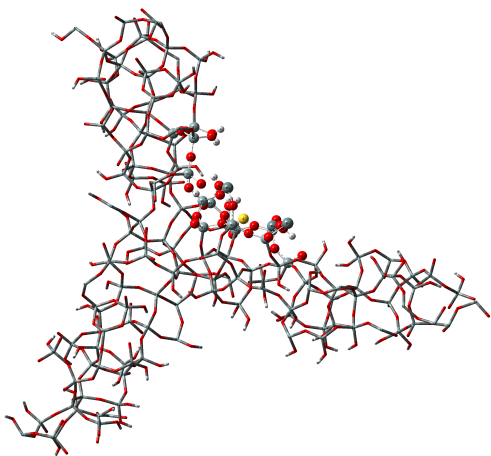
Ακολουθεί η τροποποίηση με παρόμοιο τρόπο αλλά με αντισταθμιστικά κατιόντα ψευδαργύρου αντί χαλκού. Τα αποτελέσματα της τροποποίησης

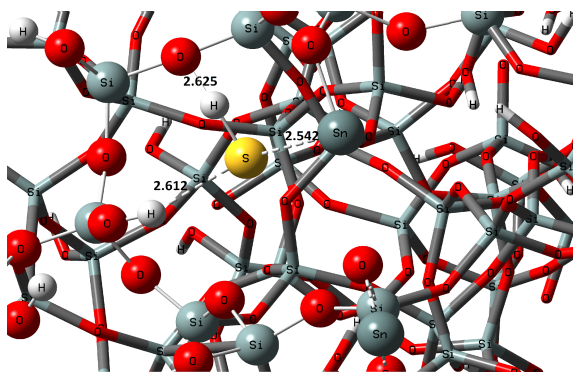
εμφανίζονται ακόμα πιο έντονα σχετικά με την ενέργεια προσρόφησης του υδροθείου. Πράγματι, από την εικόνα του Σχήματος 5.6, η οποία παριστάνει τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία του νέου συμπλόκου σε επίπεδο θεωρίας, B3LYP/6-31G*:UFF, αποκαλύπτει την πλήρη αδυναμία του θείου στο μόριο του υδροθείου να συγκρατήσει τα δυο υδρογόνα. Η πολύ ισχυρή αλληλεπίδραση Zn-S έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση του ενός από τα άτομα υδρογόνου στην απόσταση των 2.18Å από το άτομο θείου προσεγγίζοντας ταυτόχρονα το υδροξυλικό οξυγόνο της επιφάνειας του υλικού. Γενικά η νέα διαμόρφωση με τις καταγεγραμμένες αποστάσεις αλληλεπίδρασης στο Σχήμα 5.6, αλλά και την υπολογισμένη ενέργεια προσρόφησης $\Delta E = 49.48 \text{ Kcal/mol}$, ενισχύει την άποψη ότι πρόκειται για χημική προσρόφηση με εμφανή διατάραξη της δομής του προσροφημένου μορίου υδροθείου.



Σχήμα 5.6. Απεικόνιση του προσροφημένου μορίου H_2S στη τροποποιημένη κρυσταλλική δομή του Zn-MCM-41, υπολογισμένης σε επίπεδο θεωρίας ONIOM2-(M06-2X/6-31G:UFF).*

Τέλος δοκιμάσαμε την τροποποίηση της επιφάνειας του MCM-41 αντισταθμίζοντας το φορτίο των υδροξυλικών υδρογόνων με κατιόντα δισθενούς κασσιτέρου και συγκεκριμένα αντισταθμίσαμε το φορτίο έξι κατιόντων υδρογόνου με τρία κατιόντα κασσιτέρου. Η υπολογιστική μεθοδολογία στην προκειμένη περίπτωση διαφοροποιείται όσον αφορά το σύνολο βάσης του Sn. Το σύνολο βάσης 6-31G* το εφαρμόζουμε σε όλα τα άτομα εκτός του ατόμου Sn για το οποίο έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε ένα από τα υπάρχοντα σύνολα βάσης στη βιβλιοθήκη του προγράμματος. Τελικά για το άτομο του κασσιτέρου εφαρμόσαμε το σύνολο βάσης 3-21G το οποίο γενικά θεωρείται ένα μικρό σύνολο συναρτήσεων βάσης για την προσομοίωση των μοριακών τροχιακών. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτού του συστήματος δείχνουν μεγαλύτερη ακόμα επίδραση της τροποποιημένης επιφάνειας πάνω στο μόριο του υδροθείου. Πρόκειται καθαρά για χημειορόφηση με ενέργεια προσρόφησης του υδροθείου που ξεπερνάει τα 60 Kcal/mol. Αναλυτικά μπορούμε να πούμε ότι το άτομο του θείου σταθεροποιείται στην απόσταση των 2.54 Å αλληλεπιδρώντας με τον κασσίτερο και το άτομο υδρογόνου να εγκαταλείπει το θείο και να προσκολλάται με χημικό δεσμό στο οξυγόνο της επιφάνειας, Σχήμα 5.7.

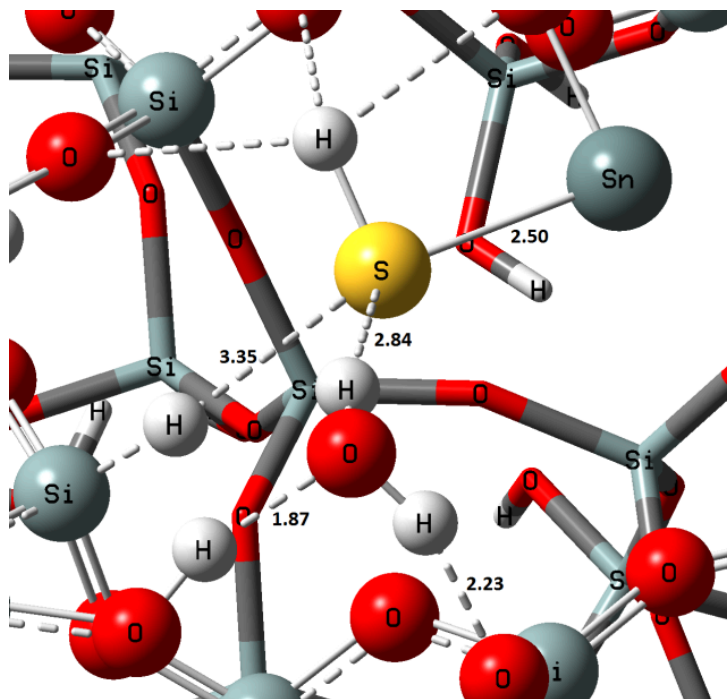




Σχήμα 5.7. Απεικόνιση του προσροφημένου μορίου H_2S στη τροποποιημένη κρυσταλλική δομή του Sn-MCM-41, υπολογισμένης σε επίπεδο θεωρίας ONIOM2-(M06-2X/6-31G·UFF).*

Η ενέργεια αυτής της διαμόρφωσης βρέθηκε να είναι $\Delta E = -63.9$ Kcal/mol κατά 12 περίπου Kcal/mol μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση του ψευδαργύρου. Η μελέτη της προσρόφησης του υδροθείου πραγματοποιήθηκε και με ένα δεύτερο σύνολο συναρτήσεων βάσης δεδομένου ότι τα πρώτα αποτελέσματα έρχονται σε ασυμφωνία με τα πειραματικά τα οποία δεν δείχνουν τόσο μεγάλη προσροφητική ικανότητα με τη τελευταία τροποποίηση. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε ένα εκτεταμένο σύνολο βάσης για το άτομο του Sn, το def2-TZVP αντί το 3-21G, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία για τη περιγραφή ατόμων μετάλλων στοιχείων μεγάλου ατομικού αριθμού, όπως είναι ο κασσίτερος. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια τελείως διαφορετική εικόνα όσον αφορά την αλλοίωση της μοριακής δομής του υδροθείου. Τα υδρογόνα του υδροθείου παραμένουν προσκολλημένα στο άτομο θείου με κάποια επιμήκυνση του δεσμού και η ενέργεια προσρόφησης βρίσκεται κοντά στα 25 Kcal/mol, πολύ μικρότερη από την πρώτη. Δεν αποκλείεται το σύνολο βάσης 3-21G να αδυνατεί να περιγράψει τις πραγματικές αλληλεπιδράσεις και να δίνει αυτή τη μεγάλη απόκλιση. Αυτό που διαφοροποιεί τη συμπεριφορά του υλικού είναι η παρουσία μορίων νερού στο εσωτερικό των πόρων. Δοκιμάσαμε τον υπολογισμό της προσρόφησης του υδροθείου με την παρουσία ενός μορίου νερού στο κοντινό περιβάλλον και βρήκαμε μια σημαντική αύξηση στην ενέργεια προσρόφησης κατά 10 Kcal/mol περίπου, η οποία συνοδεύεται από αλλοίωση της δομής του υδροθείου και μας δείχνει την τάση η οποία διαμορφώνεται. Τα προσροφημένα μόρια νερού ίσως παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην λειτουργία της προσρόφησης και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα. Αυτό το αποτέλεσμα χρήζει περαιτέρω μελέτη δοκιμάζοντας και άλλα

σύνολα βάσης για να μπορέσουμε να καταλήξουμε σε ασφαλή συμπεράσματα και να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της προσρόφησης με την παρουσία μορίων νερού.



Σχήμα 5.8. Απεικόνιση του προσροφημένου μορίου H_2S στη τροποποιημένη κρυσταλλική δομή του Sn -MCM-41 παρουσία ενός μορίου H_2O , υπολογισμένης σε επίπεδο θεωρίας ONIOM2-(B3LYP/6-31G*:UFF)

Στον πίνακα που ακολουθεί αποτυπώνονται τα τελικά αποτελέσματα όλων των μεθοδολογιών που ακολουθήσαμε με τα αντίστοιχα σύνολα βάσης που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των θεωρητικών μας υπολογισμών.

Πίνακας 5.1. Θεωρητικά αποτελέσματα της ενέργειας προσρόφησης του H₂S, στην υδροξυλιωμένη síλικά MCM-41 παρουσία των αντισταθμιστικών κατιόντων Cu, Zn και Sn, με την ONIOM2-B3LYP/6-31G*:UFF μεθοδολογία.

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ /au	ΔE(Kcal/mol)
H₂S	B3LYP/6-31G*	-399.39162	
	M06-2X/6-31G*	-399.33643	
MCM-41 Sn -MCM-41 Zn -MCM-41 Cu- MCM-41	B3LYP/6-31G*:UFF	-5654.00284	
	B3LYP/6-31G*:UFF	-23572.55047	
	B3LYP/6-31G*:UFF	-10988.89716	
	B3LYP/6-31G*:UFF	-10572.93789	
(MCM-41) -H ₂ S	B3LYP/6-31G*:UFF	-6055.60047	-9.05
	M06-2X/6-31G*:UFF	-6053.36874	-18.43
Cu(MCM-41) -H ₂ S	B3LYP/6-31G*:UFF	-10972.40593	-40.58
Zn(MCM-41) -H ₂ S	B3LYP/6-31G*:UFF	-11388.38510	-49.48
Sn(MCM-41) -H ₂ S	B3LYP/6-31G*:UFF	-23971.92374	-63.91
	+ H ₂ O (3-21G Sn)		-69.17
	B3LYP/6-31G*:UFF		-23.21
	+ H ₂ O (def2-TZVP Sn)		-32.79

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα που απορρέουν από τη λεπτομερή θεωρητική μελέτη της τροποποίησης της MCM-41 μεσοπορώδους σίλικας με αντισταθμιστικά κατιόντα Cu, Zn και Sn, και της επίδρασης αυτής της τροποποίησης στην προσροφητική του ικανότητα σε σχέση με το μόριο του υδροθείου, εφαρμόζοντας υπολογισμούς πολλαπλής κλίμακας όπου συνδυάστηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί και υπολογισμοί μοριακής μηχανικής, είναι τα εξής:

Η εφαρμογή των υβριδικών συναρτησιακών M06-2X και B3LYP της DFT μεθοδολογίας, για την καλύτερη περιγραφή των μακρινών αλληλεπιδράσεων αλλά και την καλύτερη περιγραφή των διαμορφώσεων που παρουσιάζουν ενεργειακό ελάχιστο, στη θερμοκρασία δωματίου, αποδεικνύει την αναποτελεσματικότητα της M06-2X σε συνδυασμό με το 6-31G* σύνολο βάσης έναντι της B3LYP, μετά από σύγκριση με υπάρχοντα βιβλιογραφικά θεωρητικά δεδομένα παρόμοιων υπολογισμών σε MCM-41 μεσοπορώδη επιφάνεια. Τα αποτελέσματα της B3LYP είναι πιο ρεαλιστικά γιατί περιγράφουν καλύτερα την αλληλεπίδραση του υδροθείου με την μεσοπορώδη επιφάνεια στην βασική κατάσταση του συστήματος. Η βιβλιογραφική τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης του υδρόθειου σε επιφάνεια τροποποιημένης σίλικας υπολογίστηκε στα 30-40 KJ/mol, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την αντίστοιχη τιμή $\Delta H = -8.41 \text{ Kcal/mol}$ ή $\Delta E = -9.05 \text{ Kcal/mol}$ της B3LYP των υπολογισμών μας.

Η συγκεκριμένη τροποποίηση του υλικού με την εισαγωγή αντισταθμιστικών κατιόντων ατόμων μεταβατικών στοιχείων Cu, Zn και Sn στην μεσοπορώδη επιφάνεια (αν αυτή μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά όπως συμβαίνει με τον ψευδάργυρο) επιφέρει μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητες του προσροφητή με εντυπωσιακά αποτελέσματα στην επίδραση της προσροφητικής του ικανότητας. Συγκεκριμένα, για τον δισθενή χαλκό και ψευδάργυρο πειραματικά αποδείχθη ότι δεν μπορούν να ενταχθούν στο τετραεδρικό πλέγμα της σίλικας, μπορούν όμως να ενταχθούν σαν αντισταθμιστικά κατιόντα στην επιφάνεια του υλικού αντισταθμίζοντας το φορτίο των υδροξυλικών υδρογόνων. Για την περίπτωση του κασσιτέρου δεν υπάρχουν πρόσφατα πειραματικά στοιχεία δημοσιευμένα, υπάρχουν όμως πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα του υλικού στο υδρόθειο αλλά με την παρουσία μορίων νερού στο εσωτερικό των πόρων, κάτι που εν μέρη μας έδειξαν κι οι υπολογισμοί μας. Με την αβεβαιότητα της

λειτουργίας του συνόλου βάσης για τον κασσίτερο μπορούμε επιφυλακτικά να ισχυριστούμε ότι πράγματι η παρουσία του κασσιτέρου από μόνη της δεν είναι ικανή να αλλάξει δραματικά τις ιδιότητες του υλικού. Η προσροφητική του ικανότητα δείχνει να ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό με την παρουσία ενός μορίου νερού εφόσον η ενέργεια προσρόφησης που υπολογίσαμε είναι κατά 10 Kcal/mol περίπου μεγαλύτερη από την αντίστοιχη χωρίς την παρουσία του. Σίγουρα όμως τα κατιόντα χαλκού και ψευδαργύρου δημιουργούν συνθήκες πολύ ισχυρής προσρόφησης με εντυπωσιακά αποτελέσματα όπως αποτυπώνονται στον συγκεντρωτικό πίνακα. Το ενθαρρυντικό είναι ότι η διαφορά στην ενέργεια προσρόφησης του υδροθείου στις δυο αυτές περιπτώσεις τροποποίησης με χαλκό και ψευδάργυρο εμφανίζεται και βιβλιογραφικά στην περίπτωση ζεολιθικών υλικών.

Βιβλιογραφία

- [1] Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.). New York, Academic Press.
- [2] Καπέλος, Γ. (χ.χ.). *ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ*.
- [3] Nied, D. A., and Bejan, A. (1992). *Convection in porous media*. Springer-Verlag, N.Y.
- [4] Sing, K. S. (1982). *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. pp. 5-6.
- [5] Flanigen E.M. (1984). Adsorption properties of molecular sieve zeolites. In W. G. Pond & F. A. Mumpton (Eds.), *Zeo-Agriculture. Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*. pp 55- 68. Westview Press Inc.
- [6] Huo, Q. et al. (1994). Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 368, 317–321.
- [7] Kovalenko, A. S., Il'in, V. G. & Filippov, A. P. (1997). Mesoporous molecular sieves and nanoperiodic materials. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 33, 288–302.
- [8] Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. (2002). Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, 102, 4093–4138.
- [9] Holmes D.A. (1994). Zeolites. In D. D. Carr (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks* (pp. 1129-1158). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado.
- [10] Schüth, F. (2003). Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3604–3622.
- [11] Κατσούρας, Κ. (2021). Θεωρητική Μελέτη Καταλυτικής Υδρόλυσης του Διμεθυλο-σουλφιδίου (DMS) στην Επιφάνεια Ζεολίθου HY. Ιωάννινα.
- [12] Βασιλακοπούλου, Α. (2017). Μεσοπορώδη και μέσο ή/και νάνο δομημένα λειτουργικά υλικά για τεχνολογικές εφαρμογές. Πάτρα.
- [13] Γουρνής, Δ. (2011). ΧΗΜΕΙΑ ΥΛΙΚΩΝ - ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΚΑΙ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ. Ιωάννινα.
- [14] Θαλής. (2013). Nanocapillary. TEI Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.
- [15] Popova, T., & Teodora, B. T. (2021, January 6). Mesoporous silica MCM-41 and HMS as advanced drug delivery carriers for bicalutamide. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, pp 57.
- [16] Diaz, I., & Martinez-Palou, F. (2001). Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid. Elsevier.
- [17] Nguyen, V. H., & Nguyen, B. S. (2020, January 7). Recent Advances in Selective Photo-Epoxidation of Propylene: A Review.
- [18] Wan, K., Liu, Q., & Zhang, C. (2003). Thermal stability of Si-MCM-41 in gaseous atmosphere. *Materials Letters*, 57 (57), 3839-3842.

- [19] Chen, L. Y., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (1997). Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials, *Microporous Materials*, 12, 323-330.
- [20] Chen, C.-., Li, H.-., & Davis, M.E. (1993). Studies on mesoporous materials: Synthesis and characterization of MCM-41, *Microporous Materials*, 2, 17-26.
- [21] Cassiers, K., Linssen, T., Mathieu, M., Benjelloun, M., Schrijnemakers, K., Van Der Voort, P. Cool, Vansant, E. F. (2002). A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas, *Chemistry of Materials*, 14, 2317-2324.
- [22] Zhao, X. S., Audsley, F., & Lu, G. Q. (1998). Irreversible Change of Pore Structure of MCM-41 upon Hydration at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 4143-4146.
- [23] Gusev, V. Y., Feng, X., Bu, Z., Haller, G. L. & O'Brien, J. A. (1996). Mechanical Stability of Pure Silica Mesoporous MCM-41 by Nitrogen Adsorption and Small-Angle X-ray Diffraction Measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, 100, 1985-1988.
- [24] Llewellyn, P. L., Schueth, F., Grillet, Y., Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Unger, K. K. (1995). Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *Langmuir*, 11, 574-577.
- [25] X. Zhao, G. Lu, G. Millar, *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075-2090.
- [26] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., & Fröba, M. (2006). Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3216-3251.
- [27] James W, Elston D, T. J. et al. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Second Edition.
- [28] Young, D. C., & Young, D. C. (2001). *COMPUTATIONAL CHEMISTRY, A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* (Vol. 9).
- [29] Μπαλάφας, Α. (2016). «DFT υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής ετεροδιμεταλλικών μονοανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(MoS_4)]^-$ ». Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αθήνα.
- [30] Banabic, D., Bunge, H. J., Pö Hlandt, K., Tekkaya, A. ; W.-V., Raabe, D., Klose, P., Engl, B., Imlau, K. P., & Friedel, F. (2000). Hosford WF and Caddell RM (1995) *Metal Forming-Mechanics and Metallurgy*. 2nd edn. Prentice-Hall. Kocks UF, Tó me CN and Wenk HR (1998) *Texture and Aniso-tropy. International Journal of Plasticity*, 4, 339.
- [31] Van Mourik, T., Bühl, M., & Gaigeot, M. P. (2014). Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011).

- [32] Alaqrbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: Definition, mechanisms, and adsorption types: Short review. *Green and Applied Chemistry*, 13(1), 43-51.
- [33] Aljamali, N., Khdur, R., & Alfatlawi, I. (2021). Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8.
- [34] Linares, N., Silvestre-Albero, A. M., Serrano, E., Silvestre-Albero, J., & García-Martínez, J. (2013). Mesoporous materials for clean energy technologies. *Chemical Society Reviews*. Advance online publication.
- [35] Ahmadi Nasab, N., Hassani Kumleh, H., Kazemzad, M., & Ghavipanjeh, F. (2014). Application of Spherical Mesoporous Silica MCM-41 for Adsorption of Dibenzothiophene (A Sulfur Containing Compound) from Model Oil. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 33(3), 37.
- [36] Ujile, A. (2014). Adsorption. In *Chemical Engineering Unit Operations, Synthesis and Basic Design Calculations (Vol. 1, Κεφάλαιο 4, σ. 23)*.
- [37] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9).
- [38] Reuter, K., & Scheffler, M. (2003). Composition, structure, and stability of RuO₂(110) as a function of oxygen pressure. *Physical Review Letters*, 90(4).
- [39] Inglezakis, V., & Zorpas, A. (2012). Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and Water Treatment*, 39(1-3), 149-157.
- [40] Καραχάλιος, Ι. (2012). Εξευγενισμός ντίζελ καταλυτικής πυρόλυσης (LCO) με εκχύλιση. Διπλωματική εργασία, Χανιά.
- [41] Paquet, E., & Viktor, H. L. (2018). Computational methods for ab initio molecular dynamics. *Advances in Chemistry*, 19, 1-14.
- [42] Ugliengo, P., Sodupe, M., Musso, F., Bush, I. J., Orlando, R., & Dovesi, R. (2008). Realistic models of hydroxylated amorphous silica surfaces and MCM-41 mesoporous material simulated by large-scale periodic B3LYP calculations. *Advanced Materials*, 20(23), 4579-4583.
- [43] Delle Piane, M., Corno, M., Pedone, A., Dovesi, R., & Ugliengo, P. (2014). Large-scale B3LYP simulations of ibuprofen adsorbed in MCM-41 mesoporous silica as drug delivery system. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(49), 26737-26749.
- [44] Svensson, M., Humbel, S., Froese, R. D. J., Matsubara, T., Sieber, S., & Morokuma, K. (1996). ONIOM: A multilayered integrated MO+MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and oxidative addition. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(50), 19357–19363.
- [45] Περτσεμλή, Ε. (2007). *Θεωρητική μελέτη λοβαστατίνης. Συναρμογή με νουκλεοβάσεις, νουκλεοτίδια και αμινοξέα. Συναγωνιστική αναστολή της*

HMG-CoA αναγωγής. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών Κβαντικής και Υπολογιστικής Χημείας.

[46] <https://w.wiki/9QzA>

[47] <https://w.wiki/L4d>