

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ» ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ



ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία του φοιτητή ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ Α.Μ.: 147

Επιβλέπων καθηγητής : Λεωνίδας Ν. Γεργίδης ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

Υπεύθυνη Δήλωση

Δηλώνω υπεύθυνα ότι:

- Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Επίσης έχω αναφέρει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η διπλωματική εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά, ειδικά για τις απαιτήσεις του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών», του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας δεν απηχεί απαραίτητα τις απόψεις του Τμήματος, του Επιβλέποντα, ή της επιτροπής που την ενέκρινε.

Ο Δηλών

(υπογραφή)

Ονοματεπώνυμο Φοιτητή

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και την περάτωση της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια όλους όσους συνέβαλαν στην προσπάθειά μου. Η έμπνευση και η ώθηση για την υλοποίηση του συγκεκριμένου επιστημονικού θέματος δόθηκε από τον Καθηγητή κ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη, ο οποίος πέρα από τη διάθεση κατάλληλου χώρου και υποδομών, μου έδειξε εμπιστοσύνη, υπομονή, και παρείχε στήριζη και συνεχή επιστημονική καθοδήγηση. Για τους παραπάνω λόγους τον ευχαριστώ θερμά και εκτιμώ τη συνεργασία μας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες της ομάδας Μοντελοποίησης και Προσομοίωσης Υλικών του εργαστηρίου Μαθηματικής Μοντελοποίησης και Επιστημονικών Υπολογισμών. Συγκεκριμένα, θέλω να εκφράσω την εκτίμησή μου στον Αρσένιο Γκούρρα, ο οποίος πέρα από την άψογη συνεργασία και βοήθειά του, μοιράστηκε δεδομένα της διδακτορικής του διατριβής τα οποία επεξεργάστηκα στη μεταπτυχιακή διπλωματική μου εργασία. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Ανδρέα Καλογήρου ο οποίος μοιράστηκε την τεχνογνωσία του, και τον ΕΔΙΠ κ. Κωνσταντίνο Δημακόπουλο για την τεχνική υποστήριζη. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και τους κοντινούς μου ανθρώπους για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόησή τους, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η ανάγκη για νέα υλικά με πορώδη λειτουργικότητα αποτελεί εξέχον ερευνητικό θέμα τις τελευταίες δεκαετίες, ωθώντας καινοτομίες στους τομείς της ενέργειας, του περιβάλλοντος, της ιατρικής, της βιομηγανίας τροφίμων, της γεωργίας καθώς και των προηγμένων τεχνολογιών. Συμβατικά πορώδη υλικά όπως ενεργοί άνθρακες και ζεόλιθοι, ενώ παραμένουν αναντικατάστατα σε πολυάριθμες εφαρμογές λόγω προσιτού κόστους, ευελιξίας και σταθερότητας, υστερούν ως προς τη δυνατότητα χημικού συντονισμού, γεωμετρικής τροποποίησης και επαναχρησιμοποίησης, και κατά συνέπεια περιορίζουν την ανάπτυξη αναδυόμενων τεχνολογιών. Τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα (metal-organic frameworks ή MOFs) είναι μια ομάδα συνθετικών πορωδών, αποτελούμενων από οργανικά μόρια και ανόργανα ιόντα μετάλλων, η οποία συμπληρώνει τις ελλείψεις των προηγούμενων υλικών. Τα πλεονεκτήματά τους βασίζονται στο σχηματισμό μιας πορώδους δομής μέσω θεμελιωδών δομικών στοιχείων, ενθαρρύνοντας γεωμετρικές τροποποιήσεις πριν και μετά τη σύνθεση του κρυσταλλικού τους δικτύου. Κατά συνέπεια, τα MOFs έχουν ερευνηθεί εκτενώς από την επιστημονική κοινότητα. Μεταξύ των πολυάριθμων συντεθειμένων μέταλλο-οργανικών δομών, τα μεσοπορώδη δίκτυα NIIC-20 αποτελούν το αντικείμενο έρευνας της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Πρόκειται για μια ομάδα πέντε διαφορετικών υλικών, συντεθειμένων το 2020, τα οποία εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες αποθήκευσης αερίων και μια αξιοσημείωτη επιλεκτικότητα για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της ικανότητας ρόφησης και της διάχυσης διαφόρων υδρογονανθράκων μικρού μοριακού βάρους για τη δομή NIIC-20-Bu. Πρόκειται για έναν μεσοπορώδη κρύσταλλο πρωτότυπης τοπολογίας που χαρακτηρίζεται από μεγάλους νανοπόρους με ποικιλόμορφα ανοίγματα δωδεκαγωνικής, τετραγωνικής και τραπεζοειδούς μορφής, διασυνδεόμενους από μικρότερα διασταυρούμενα κανάλια. Για τη μελέτη της ροφητικής διεργασίας και της επιλεκτικότητας του NIIC-20-Bu, πραγματοποιήθηκαν στοχαστικές προσομοιώσεις Monte Carlo στο μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο (Grand Canonical Monte Carlo ή GCMC) μέσω των οποίων υπολογίστηκαν ισόθερμοι ρόφησης καθαρών αλκανίων, αλκενίων καθώς και μιγμάτων τους. Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT-MD) εφαρμόστηκαν για την κατανόηση της διάχυσης, μέσω υπολογισμού των συντελεστών αυτοδιάχυσης και ενεργειών ενεργοποίησης των προαναφερόμενων συστατικών. Επιπλέον υπολογίστηκαν οι πυκνότητες ρόφησης που καταδεικνύουν τα χωρία προτίμησης των υδρογονανθράκων υπό μελέτη εντός του μεσοπορώδους μέταλλο-οργανικού κρυστάλλου. Οι δυο τύποι μοριακών προσομοιώσεων πραγματοποιήθηκαν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων.

Abstract

The need for new materials with porous functionality has been a prominent research topic in recent decades, driving innovations in energy, environmental science, medicine, the food industry, agriculture, and advanced technologies. Conventional porous materials, such as activated carbons and zeolites, while indispensable in numerous applications due to their affordability, versatility and stability, fall short in terms of chemical tunability, geometric modification and reusability, thereby limiting the development of emerging technologies. Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of synthetic porous materials composed of organic molecules and inorganic metal ions that address the shortcomings of traditional materials. Their advantages lie in their ability to form a porous structure through fundamental building blocks, enabling geometric modifications both before and after the synthesis of their crystalline network. As a result, MOFs have been extensively studied by their scientific community. Among the many synthesized metal-organic frameworks, the mesoporous networks NIIC-20 are the focus of this master's thesis. This group of five distinct materials, synthesized in 2020, exhibits attractive gas storage properties and remarkable selectivity for saturated over unsaturated hydrocarbons. The objective of the present research is to study the adsorption and diffusion properties of various low-molecular weight hydrocarbons within the NIIC-20-Bu structure. This structure is a mesoporous crustal with a unique topology, characterized by large nanopores with diverse openings in dodecagonal, square and trapezoidal shapes, interconnected by smaller intersecting channels. To investigate the adsorption processes and selectivity of NIIC-20-Bu, stochastic Monte Carlo simulations in the grand canonical ensemble (Grand Canonical Monte Carlo or GCMC) were conducted, yielding adsorption isotherms for pure alkanes, alkenes and their mixtures. Molecular dynamics simulations in the canonical ensemble (NVT-MD) were applied to understand diffusion behavior, through the calculation of self-diffusion coefficients and activation energies for the aforementioned components. In addition, the adsorption densities or the sorption domains of the studied hydrocarbon sorbates were computed. Both types of molecular simulations were performed over a wide range of temperatures and pressures.

Περιεχόμενα

ΜΕΡΟΣ 1° : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ1			
1.	Εισ	<i>χ</i> γωγή	1
2.	Μέτ	αλλο-οργανικά πλέγματα (Metal organic frameworks ή MOFs)	3
2	.1.	Προεπισκόπηση	3
2	.2.	Δομή μέταλλο-οργανικών δικτύων	4
2	.3.	Κατηγοριοποίηση μέταλλο-οργανικών πλεγμάτων	6
	2.3.1	I. Ισορητοειδή ή ισοθετικά MOFs (Isoreticular MOFs η IRMOFs)	7
	2.3.2	2. Ζεολιθικά ιμιδαζολικά δίκτυα (zeolitic imidazolate frameworks)	8
	2.3.3	3. MOFs του Ινστιτούτου Lavoisier (Materials of Institute Lavoisier ή MILs)	8
	2.3.4	4. MOFs του Πανεπιστημίου του Όσλο (University of Oslo – MOFs ή UIO-MOFs)	8
	2.3.5	5. Πορώδη δίκτυα σύνταξης (Porous coordination networks)	9
	2.3.0	5. Αλλα MOFs	9
2	.4.	Εφαρμογές MOFs	. 10
2	.5.	Μέταλλο-οργανικά δίκτυα ΝΠC	. 13
	2.5.1	l. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	. 13
	2.5.2	2. Δομή των υλικών ΝΠC-20-G	. 15
	2.5.3	3. NIIC-20-Bu	. 16
3.	Про	σομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular dynamics simulations)	. 17
3	.1.	Εισαγωγή	. 17
3	.2.	Θεωρητική προσέγγιση	. 18
3	.3.	Αλγόριθμος MD	. 19
3	.4.	Στατιστικά σύνολα	. 20
	3.4.1	l. Προεπισκόπηση	. 20
	3.4.2	2. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα στατιστικά σύνολα	. 21
3	.5.	Δυναμικά αλληλεπίδρασης	. 22
	3.5.1	l. Βασική περιγραφή	. 22
	3.5.2	2. Αλληλεπιδράσεις δεσμών (Bonded interaction terms)	. 23
	3.5.3	3. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (Non-bonded interaction terms)	. 24
	3.5.4	 Ειδικοί όροι αλληλεπίδρασης 	. 25
	3.5.5	5. Δυναμικά αλληλεπίδρασης για την προσομοίωση MOFs - GenericMOF force field	. 26
4.	Προ	σομοιώσεις Monte Carlo (Monte Carlo simulations)	. 27
4	.1.	Εισαγωγή	. 27
4	.2.	Αλγόριθμος Monte Carlo	. 28
4	.3.	Μεγάλο-κανονικό Monte Carlo (Grand canonical Monte Carlo ή GCMC)	. 30
	4.3.1	l. Προεπισκόπηση	. 30
	4.3.2	2. Θεωρητική βάση	. 31

Μ Σ	ΕΡΟΣ ΥΣΤΑ	. 2°: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ (GCMC) ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (MD) ΚΑΘΑΡΩΝ ΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΝΠC-20-BU-P1	35
5.	Πρα	οσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης για καθαρά αλκάνια/αλκένια στο ΝΠC-20-Bu	35
	5.1.	Περιγραφή του συστήματος προσομοίωσης	35
	5.2.	Ισόθερμοι ρόφησης καθαρών αλκανίων (C4H10)	37
	5.3.	Πυκνότητα ρόφησης – θέσεις εντοπισμού των καθαρών αλκανίων	40
	5.4.	Ισόθερμοι ρόφησης καθαρών αλκενίων (C2H4, C3H6, C4H8)	44
	5.5.	Πυκνότητα ρόφησης – θέσεις εντοπισμού των καθαρών αλκενίων	47
	5.6. C3H6,	Προσομοιώσεις διάχυσης καθαρών αλκανίων (C3H8, C4H10) και καθαρών αλκενίων (C2H4 C4H8)	, 49
	5.6.	 Υπολογισμός συντελεστή αυτοδιάχυσης 	49
	5.6.2 (C ₂ I	2. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών αλκανίων (C3H8, C4H10) και καθαρών αλκενίων H4, C3H6, C4H8)	50
	5.6.	3. Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης της διάχυσης	52
6.	Προ	οσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης για μίγματα αλκανίων/αλκενίων στο ΝΠC-20-Bu	55
	6.1.	Περιγραφή του συστήματος προσομοίωσης ρόφησης	55
	6.2.	Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου	56
	6.3.	Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων προπανίου/προπενίου	60
	6.4.	Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων βουτανίου/βουτενίου	63
	6.5.	Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων μεθανίου/προπανίου	66
	6.6.	Διαγράμματα πυκνότητας ρόφησης	69
	6.7.	Επιλεκτικότητα ρόφησης (sorption selectivity)	72
	6.8. С ₃ Н ₆ ,	Προσομοιώσεις διάχυσης μιγμάτων αλκανίων (CH4, C2H6, C3H8, C4H10) /αλκενίων (C2H4, C4H8)	73
	6.8.2 CH	1. Συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων C2H6/C2H4, C3H8/C3H6, C4H10/C4H8 και 4/C3H8	73
7.	Συμ	περάσματα	81
8.	Μεί	λοντικά Σχέδια	83
Bı	βλιογρ	οαφία	85

Πίνακας εικόνων :

Κεφάλαιο 2:

Εικόνα 2. 1. Εφαρμογές των μέταλλο-οργανικών δικτύων σε διάφορες πτυχές της τεχνολογίας [9]	1
Εικόνα 2. 2. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών συνδέσμων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη	
σύνθεση MOFs [12]	5
Εικόνα 2. 3. Κάποια κοινά SBUs που χρησιμοποιούνται στη δόμηση MOFs (αριστερά) [10] / επιρροή των	
PBUs στο μέταλλο-οργανικό πλέγμα (δεξιά) [13]θ	5
Εικόνα 2. 4. Χαρακτηριστικοί τύποι μέταλλο-οργανικών δικτύων συντεθειμένων από διάφορες	
επιστημονικές ομάδες [16]	7
Εικόνα 2. 5. Σύνθεση του PCN-222 [15])
Εικόνα 2. 6. Τοπικός συντονισμός και προσανατολισμός στην περίπτωση των -tdc² συνδετών,	
δημιουργώντας τα μικροπορώδη NIIC-10 (αριστερά) και στην περίπτωση των -iph² συνδετών,	
δημιουργώντας τα μεσοπορώδη NIIC-20 (δεξιά) [33]14	1
Εικόνα 2. 7.a) Δωδεκαπυρικός τροχός αποτελουμένος από κέντρα Zn ^{II} (αριστερά), b) η δομή του βασικού	
νανοκελιού της δομής NIIC-20-Et, με τη σφαίρα στο κέντρο να συμβολίζει τον κενό χώρο του κελιού	
(μέση), c) Η nho-h τοπολογία του συνολικού πλέγματος του μέταλλο-οργανικού δικτύου NIIC-20-Et (δεξιά)	•
Κάθε άτομο συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα : ψευδάργυρος (Zn)-πράσινο, άζωτο (N)-μπλε, οξυγόνο	
(O)-κόκκινο, άνθρακας (C)-γκρι, υδρογόνο (Η) παραλείπεται [33]	5
Εικόνα 2.8. Ανοίγματα των δωδεκαπυρηνικών τροχών για κάθε υλικό της ομάδας NIIC-20-G [33]	5

Κεφάλαιο 3:

Εικόνα 3. 1. Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής	. 20
Εικόνα 3. 2. Σχηματική απεικόνιση των τριών πιο διαδεδομένων στατιστικών συνόλων : μικροκανονικό	
σύνολο (αριστερά), κανονικό σύνολο (μέση) και μεγάλοκανονικό σύνολο (δεξιά) [46]	22
Εικόνα 3. 3. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones [53]	24

Κεφάλαιο 4:

Εικόνα 4. 1. Ο βασικός αλγόριθμος της μεθόδου προσομοίωσης Monte Carlo	29
Εικόνα 4. 2. Ροφητής σε επαφή με λουτρό θερμότητας θερμοκρασίας Τ και χημικό δυναμικό μ,	
ανταλλάσσοντας μόρια και ενέργεια [43]	31

Κεφάλαιο 5:

Εικόνα 5. 1. Μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu-P1. Κάθε άτομο συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα:
ψευδάργυρος (Zn)-πράσινο, άνθρακας (C)-γκρι, υδρογόνο (H)-κίτρινο, άζωτο (N)-μπλε, οξυγόνο (O)-
ко́ккіvo [35]
Εικόνα 5. 2. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για το καθαρό βουτάνιο στο NIIC-20-Bu σε
θερμοκρασίες T=273, 293, 313, 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 5.3. Σύγκριση των ισοθέρμων ρόφησης του καθαρού προπανίου και βουτανίου στη θερμοκρασία
των 273 K και σε εύρος πιέσεων 0.01-100 bar
Εικόνα 5. 4. a) Σχηματική αναπαράσταση των τριών περιοχών ρόφησης Α,Β και C για τη σειρά δομών
NIIC-20-G (αριστερή εικόνα), b) Οι ισχυρότερες θέσεις εντοπισμού ρόφησης, τύπου Α (πορτοκαλί) και
τύπου Β (γαλάζιες), για ένα κομμάτι του δικτύου NIIC-20-Bu (δεξιά εικόνα) [33]
Εικόνα 5. 5. Πυκνότητα ρόφησης αιθανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα
υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)

Εικόνα 5. 6. Πυκνότητα ρόφησης προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr
(τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)
Εικόνα 5. 7. Πυκνότητα ρόφησης βουτανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr
(τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)
Εικόνα 5.8. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για το καθαρό αιθένιο, προπένιο και βουτένιο
στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασίες T=273, 293, 313, 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 5.9. Σύγκριση ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών αλκενίων C2H4, C3H6, C4H8 για τη θερμοκρασία
των 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 5. 10. Πυκνότητα ρόφησης αιθενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr
(τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)
Εικόνα 5. 11. Πυκνότητα ρόφησης προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr
(τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)
Εικόνα 5. 12. Πυκνότητα ρόφησης βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr
(τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)
Εικόνα 5. 13. Χαρακτηριστικό παράδειγμα διαγράμματος μέσης τετραγωνικής μετατόπισης 50
Εικόνα 5. 14. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών CH ₄ , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} σε θερμοκρασίες 273, 313 και
343 K
Εικόνα 5. 15. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 σε θερμοκρασίες 273, 313 και 343 K.
Εικόνα 5. 16. Σύγκριση των συντελεστών αυτοδιάχυσης για το σύνολο των καθαρών συστατικών υπό μελέτη, στη θερμοκρασία των 273 Κ
Εικόνα 5. 17. Ενέργεια ενεργοποίησης έναντι ανθρακικής αλυσίδας για τα αλκάνια/αλκένια υπό μελέτη 54

Κεφάλαιο 6 :

Εικόνα 6. 1. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 273 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 2. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθενίου στο NIIC-20-Bu
σε θερμοκρασία 293 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6.3. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 313 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6.4. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6.5. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 273 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 6. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 293 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 7. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6.8. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6.9. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 273 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 10. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-
20-Βυ σε θερμοκρασία 293 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 11. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-
20-Bu σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 12. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-
20-Βυ σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 13. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-
Β υ σε θερμοκρασία 273 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar

Εικόνα 6. 14. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 293 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 15. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 313 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 16. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-
Βυ σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar
Εικόνα 6. 17. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος αιθανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/
αιθενίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και
πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας
Εικόνα 6. 18. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος προπανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/
προπενίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και
πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους <i>ευκρί</i> νειας
Εικόνα 6. 19. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος βουτανίου (διαβαθμίσεις άσπρου, άσπρου και κόκκινου
χρώματος)/ βουτενίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K
και πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας
Εικόνα 6. 20. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος μεθανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/
προπανίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και
πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας
Εικόνα 6. 21. Επιλεκτικότητα της ρόφησης των μιγμάτων αιθάνιο/αιθένιο, προπάνιο/προπένιο,
βουτάνιο/βουτένιο και προπάνιο/μεθάνιο στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K
Εικόνα 6. 22. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα αιθανίου (μαύρο χρώμα)/αιθενίου (κόκκινο χρώμα)
σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K
Εικόνα 6. 23. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα προπανίου (μαύρο χρώμα)/προπενίου (κόκκινο
χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K
Εικόνα 6. 24. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα βουτανίου (μαύρο χρώμα)/βουτενίου (κόκκινο
χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K
Εικόνα 6. 25. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα μεθανίου (μαύρο χρώμα)/προπανίου (κόκκινο χρώμα)
σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K
Εικόνα 6. 26. Συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου,
βουτανίου-βουτενίου σε ισομοριακή αναλογία για τη θερμοκρασία των 273 Κ. Τα αλκάνια συμβολίζονται
με μαύρο και τα αλκένια με κόκκινο χρώμα
Εικόνα 6. 27. Ποσοτική μελέτη της μείωσης των συντελεστών αυτοδιάχυσης για τα ισομοριακά μίγματα
αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου και βουτανίου-βουτενίου με την αύξηση της ποσότητας ρόφησης.

ΜΕΡΟΣ 1°: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. Εισαγωγή

Τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα (metal-organic frameworks γνωστά και ως πολυμερή συντονισμού (coordination polymers) ξεκίνησαν να κερδίζουν δυναμικό τη δεκαετία του '90 ως μια υποσχόμενη κατηγορία κρυσταλλικών δομών με ποικίλες ιδιότητες. Στην πραγματικότητα η «γένεση» των μέταλλο-οργανικών δικτύων έγκειται στα τέλη της δεκαετίας του 1950, αλλά οι δυνατότητές τους παρέμειναν για καιρό απαρατήρητες [1]. Στη σύγχρονη επιστήμη των υλικών, τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα είναι μια ευρέως διαδεδομένη τάξη πορωδών υλικών, η οποία συνδυάζει στοιχεία οργανικής και ανόργανης χημείας για τη δημιουργία μονοδιάστατων, δισδιάστατων και τρισδιάστατων τοπολογιών. Οι χιλιάδες διαθέσιμες επιλογές μεταξύ ανόργανων μεταλλικών ιόντων ή μεταλλικών συμπλόκων και οργανικών ενώσεων και οι αμέτρητοι συνδυασμοί μεταξύ τους οδηγούν σε ποικιλόμορφες δομές με μεγάλο σχεδιαστικό έλεγχο και πρωτοφανείς ιδιότητες [2]. Το αποτέλεσμα είναι πορώδη με εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες, όπως υψηλούς όγκους πόρων και πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες, μεγάλη ποικιλία μεγεθών πόρων και καλή σταθερότητα. Τα MOFs αξιοποιούνται σε μεγάλο εύρος χημικών εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένου της αποθήκευσης και του διαχωρισμού (σερίων, του πεδίου των αισθητήρων, της κατάλυσης και της αποθήκευσης και παράδοσης φαρμάκων [3].

Μεγάλο μέρος της έρευνας των MOFs, όσον αφορά τον έλεγχο της σταθερότητας των δομών και των δυνατοτήτων της κάθε τοπολογίας, πραγματοποιείται με τη βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων. Μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics ή MD) συλλέγονται πληροφορίες για την ικανότητα ρόφησης και διάχυσης αερίων, καθώς και τον διαχωρισμό αερίων σε πιο ευνοϊκά χρονικά πλαίσια συγκριτικά με τα αντίστοιχα πειράματα. Όσον αφορά την ρόφηση διαφόρων αερίων στους πόρους των MOFs, οι προσομοιώσεις Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) την προβλέπουν με αξιοσημείωτη ακρίβεια. Αυτές οι υπολογιστικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τα πειράματα, περιορίζοντας το εύρος των υποψήφιων υλικών και κατευθύνοντας τις πειραματικές προσπάθειες στα πιο υποσχόμενα MOFs [3].

Στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η ρόφηση και η διάχυση αλκανίων και αλκενίων μικρού μοριακού βάρους, καθώς και μιγμάτων τους στον μεσοπορώδη μέταλλο-οργανικό κρύσταλλο NIIC-20-Bu για ένα εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Το υλικό υπό μελέτη ανήκει σε μια νέα κατηγορία MOFs, η οποία συντέθηκε το 2020 και παρουσιάζει εξαιρετικές ικανότητες αποθήκευσης και διαχωρισμού υδρογονανθράκων.

Συγκεκριμένα, πειραματικές μετρήσεις ρόφησης από ερευνητικές ομάδες της βιβλιογραφίας για τις δομές NIIC-20 καθώς και για την προηγηθείσα ομάδα μικροπορωδών μέταλλο-οργανικών κρυστάλλων NIIC-10, αποκαλύπτουν μια αξιοσημείωτη προτίμηση των δικτύων για αλκάνια έναντι αλκενίων. Μια τέτοια ιδιότητα σε συνδυασμό με την ενισχυμένη χωρητικότητα των υλικών NIIC-20 θα μπορούσε να εκμεταλλευθεί στον ενεργειακό τομέα για τον καθαρισμό αερίων. Βασιζόμενη στα συμπεράσματα των περιορισμένων βιβλιογραφικών πηγών, η συγκεκριμένη έρευνα επιχείρησε να ενισχύσει το επίπεδο κατανόησης των μεσοπορωδών κρυστάλλων NIIC-20-G με βασικό εργαλείο τις μοριακές προσομοιώσεις. Για την ακρίβεια, η στοχαστική μεθοδολογία Monte Carlo στο μεγαλοκανονικό σύνολο (Grand Canonical Monte Carlo) χρησιμοποιήθηκε για τον υδρογονανθράκων στο εσωτερικό του μέταλλο-οργανικού δικτύου. Επιπλέον, εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT-MD) για τον υπολογισμό των συντελεστών αυτοδιάχυσης.

2. Μέταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal organic frameworks ή MOFs)

2.1. Προεπισκόπηση

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι αποτελούμενοι εξ ολοκλήρου από ανόργανα συστατικά όπως πυριτικά και αργιλικά άλατα, ενώ ξεκίνησαν να μελετώνται εκτενώς από το 1940, ήταν στο παρασκήνιο των επιστημονικών μελετών μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1980. Τότε τα πρώτα κρυσταλλικά πορώδη υλικά με μεγέθη πόρων μεγαλύτερα των 1-2 nm άρχιζαν να παράγονται με επιτυχία. Η κατηγορία των μέταλλο-οργανικών δικτύων (metal-organic frameworks ή MOFs) όπως ονομάστηκε από τους Yaghi et al. [4] εμφανίστηκε το 1995 και μέχρι τη σήμερον ημέρα ξεχωρίζει στο είδος των κρυσταλλικών υλικών. Πρόκειται για υλικά με μονίμη πορωσιμότητα και υψηλές ειδικές επιφάνειες, ιδιότητες οι οποίες αποδίδονται στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ μεταλλικών ιόντων και φορτισμένων οργανικών συνδετών. Τα δομικά στοιχεία των MOFs προσφέρουν μεγάλη ευελιξία σχεδιαστικής διαφοροποίησης, όσον αφορά τη γεωμετρία της δομής και της λειτουργικότητάς της, και πέρα από αυτό έχουν αξιοθαύμαστη ικανότητα προσαρμογής κατά τον «ισοσκελετικό χειρισμό» (isoreticular manipulation), διατηρώντας αμετάβλητη δομή και τοπολογία κατά την τροποποίηση των ανόργανων και οργανικών ομάδων τους [5].

Αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής έρευνας αποτελεί η σύγκριση των πιο προηγμένων μέταλλο-οργανικών δικτύων με παραδοσιακές και καθιερωμένες επιλογές πορωδών υλικών όπως τους ζεόλιθους ή τους ενεργούς άνθρακες. Πληθώρα ιδιοτήτων των MOFs, όπως μεγαλύτερες τιμές επιφάνειας, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1,000 και 10,000 m^2/g , υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων και ρυθμιζόμενες ιδιότητες εσωτερικής επιφάνειας, και γενικότερα η ικανότητα επίδρασης στη δομή, σε πολλές περιπτώσεις υπερτερούν των ικανοτήτων των προαναφερόμενων εναλλακτικών επιλογών [2], [6], [7]. Φυσικά αξίζει να σημειωθεί και η υψηλή τους πορωσιμότητα, το «σήμα κατατεθέν» των MOFs, η οποία συνδυαστικά με τα παραπάνω προσόντα έχει κινήσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας και της έρευνας, σε εφαρμογές καυσίμων (όπως υδρογόνο και μεθάνιο), παγίδευσης βλαβερών αερίων (όπως διοξειδίου του άνθρακα), διαχωρισμού αερίων, κατάλυσης, χημικών αισθητήρων, ανταλλαγής ιόντων, διανομής φαρμάκων, παραγωγής/αποθήκευσης ενέργειας και βιοτεχνολογίας [2], [8]. Παράλληλα, η ικανότητα μεταβολής του μεγέθους των πόρων, διατηρώντας την υποκείμενη τοπολογία του πλέγματος, καθώς και η ελαστικότητα του δικτύου, επιτρέπει την επιλεκτική συμπερίληψη μεγάλων μορίων και πρωτεϊνών, και μπορεί να εκμεταλλευθεί, χρησιμοποιώντας τους πόρους ως δοχεία αντίδρασης. Οι εφαρμογές των MOFs σε διάφορα επιστημονικά πεδία απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1 [8], [9].



Εικόνα 2. 1. Εφαρμογές των μέταλλο-οργανικών δικτύων σε διάφορες πτυχές της τεχνολογίας [9].

Πολύ συχνά στην επιστημονική βιβλιογραφία, ο όρος «μέταλλο-οργανικά δίκτυα» αναφέρεται αλληλένδετα με όρους όπως «πολυμερή συναρμογής», «πορώδη πολυμερή», «υβριδικά υλικά» κλπ. Καθίσταται λοιπόν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας απαραίτητη η διευκρίνηση μεταξύ αυτών των διαφορετικών ορολογιών, σύμφωνα με τις συστάσεις της IUPAC. Βασιζόμενοι στην προαναφερόμενη, ο όρος «πολυμερή συναρμογής» (coordination polymers ή CPs) αναφέρεται σε μια πολυμερική ένωση η οποία συναρμολογείται με τέτοιο τρόπο ώστε οι επιμέρους δομικές ομάδες της εκτείνουν τη δομή σε μια, δυο ή τρεις διαστάσεις δημιουργώντας πολυμερική αλυσίδα. Αντίστοιχα ο όρος «δίκτυο συναρμογής» αναφέρεται σε μια ένωση συναρμογής που εκτείνεται μέσω επαναλαμβανόμενων συναρμοσμένων οντοτήτων, σε μια διάσταση, ταυτόχρονα διασυνδεόμενη με δυο ή περισσότερες ξεχωριστές αλυσίδες, βρόγχους ή σπειροσυνδέσμους. Τέλος, ο όρος «μέταλλοοργανικούς υποκαταστάτες εξοπλισμένους ή συμβατούς για την απόκτηση πόρων. Η συγκεκριμένη έρευνα βασίζεται στον τελευταίο ορισμό [2].

2.2. Δομή μέταλλο-οργανικών δικτύων

Τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα αποτελούνται από δύο είδη πρωτογενών δομικών μονάδων (primary building units ή PBUs) : τα μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικά σύμπλοκα και τους οργανικούς υποκαταστάτες. Τα μεταλλικά ιόντα έχουν το ρόλο συνδετικών κρίκων και οι οργανικές χημικές ενώσεις συνδέονται μέσω αυτών. Τυπικοί μεταλλικοί σύνδεσμοι, είναι τα μεταλλικά ιόντα της πρώτης σειράς μετάβασης, όπως το Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, καθώς και μεταλλικά ιόντα αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και σπάνιων γαιών [10], [11]. Ως πρόδρομες ενώσεις σύνθεσης ΜΟFs χρησιμοποιούνται νιτρικά, οξικά, θειικά, χλωριούχα και οξείδια των μετάλλων, στις περισσότερες διαδρομές σύνθεσης, με εξαίρεση την ηλεκτροχημική σύνθεση, όπου χρησιμοποιούνται μεταλλικές ράβδοι [10].

Όσον αφορά την οργανική φύση των MOFs, οι οργανικοί συνδέτες απαρτίζονται από λειτουργικές ομάδες καρβοξυλικών, φωσφορικών ή σουλφονικών οξέων, καθώς και ομάδες αμίνων και νιτριλίων [10], [11]. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες σχηματίζουν δεσμούς σύνταξης με τα μεταλλικά κέντρα ή τα μεταλλικά σύμπλοκα σε δυο ή περισσότερα σημεία τους, ανάλογα με το αν οι δεσμοί είναι διτοπικοί, τριτοπικοί ή πολυτοπικοί [2]. Ορισμένοι χαρακτηριστικοί οργανικοί σύνδεσμοι για το σχεδιασμό MOFs απεικονίζονται στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 2. 2. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών συνδέσμων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs [12].

Οι οργανικές ενώσεις δε συνδέονται εξ 'ολοκλήρου με μεταλλικά κέντρα, αλλά με συστάδες (clusters) μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα. Αυτά τα clusters χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή δομικά στοιχεία (secondary building units ή SBUs) ενός MOF και διαθέτουν διάφορα σημεία σύνδεσης στο χώρο, οδηγώντας σε τριγωνικές, τετραγωνικές, τετραεδρικές, οκταεδρικές, δωδεκαεδρικές και πολλές άλλες γεωμετρικές διευθετήσεις, αποτελώντας καθοριστικό παράγοντα για τις πολυάριθμες δυνατότητες δόμησης της γεωμετρίας των μέταλλο-οργανικών δικτύων [2], [10]. Η ποικιλία σχημάτων του πλέγματος των MOFs κυριαρχείται τόσο από τις οργανικές ομάδες σύνδεσης όσο και από τα μεταλλικά ιόντα. Ο οργανικός συνδέτης διτοπικής, τριτοπικής, τετρατοπικής ή πολυτοπικής φύσης, αποκρίνεται στο μεταλλικό ιόν με τη βοήθεια μιας ή περισσότερων ασταθών ή κενών θέσεων. Κάποιες τυπικές διευθετήσεις των μεταλλικών συμπλόκων ως δευτερογενή δομικά στοιχεία MOFs παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.3**(αριστερά). Αντίστοιχα στην **Εικόνα 2.3** (δεξιά) απεικονίζεται ο βαθμός επιρροής των δύο πρωτογενών δομικών ομάδων στο μέταλλο-οργανικός πλέγμα.



Εικόνα 2. 3. Κάποια κοινά SBUs που χρησιμοποιούνται στη δόμηση MOFs (αριστερά) [10] / επιρροή των PBUs στο μέταλλο-οργανικό πλέγμα (δεξιά) [13].

Με αυτόν τον τρόπο, η διαφοροποίηση μιας ή περισσότερων παραμέτρων είναι ικανή να προσαρμόσει το μέγεθος των πόρων καθώς και το χημικό περιβάλλον, κάτι ιδανικό για την επίτευξη επιθυμητών ιδιοτήτων της τρέχουσας εφαρμογής. Αυτή η ιδιότητα απουσιάζει από άλλες εξίσου κρυσταλλικές δομές με παρόμοιες διαστάσεις πορώδους, όπως τους ζεόλιθους οι οποίοι συναγωνίζονται τα MOFs. Η καθαρά ανόργανή τους φύση είναι το βασικό τους μειονέκτημα, περιορίζοντας το εύρος των λειτουργιών τους. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των MOFs το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην υβριδική τους φύση είναι η δυνατότητα αυτό-συναρμολόγησής τους (self-assembly) μεταξύ των μεταλλικών συμπλόκων και των οργανικών συνδετών. Έτσι πέρα από τη μόνιμη πορωσιμότητά τους και τους στιβαρούς τους πόρους, πρόκειται για πορώδη που αποτρέπουν την κατάρρευση των πόρων τους κατά τη διάρκεια προσρόφησης και κατά την έξοδο φιλοξενούμενων μορίων [14].

2.3. Κατηγοριοποίηση μέταλλο-οργανικών πλεγμάτων

Η επεκτεινόμενη οικογένεια των μέταλλο-οργανικών δικτύων έχει προσελκύσει την προσοχή του επιστημονικού κοινού στους τομείς της χημείας και της επιστήμης των υλικών, με περισσότερες από 90,000 MOF δομές μέχρι στιγμής σύμφωνα με την βιβλιοθήκη χημικών δομών του Cambridge (Cambridge Structure Database). Ορισμένοι χαρακτηριστικοί τύποι μέταλλο-οργανικών δικτύων απεικονίζονται στην **Εικόνα 2.4**. Μαζί με το πλήθος των διαφορετικών MOFs συναντώνται πολυάριθμες μέθοδοι ταξινόμησής τους. Ένας ευρέως διαδεδομένος τύπος κατηγοριοποίησής τους, ο οποίος πρόκειται να αναλυθεί συνοπτικά παρακάτω, βασίζεται στις συστατικές τους μονάδες [15].



Εικόνα 2. 4. Χαρακτηριστικοί τύποι μέταλλο-οργανικών δικτύων συντεθειμένων από διάφορες επιστημονικές ομάδες [16].

2.3.1. Ισορητοειδή ή ισοθετικά MOFs (Isoreticular MOFs η IRMOFs)

Τα ισορητοειδή MOFs ή IRMOFs είναι οκταεδρικά μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά σχηματιζόμενα από την αυτό-συναρμολόγηση ξεχωριστών δευτερογενών συμπλόκων [Zn₄O]⁶⁺ ανόργανων ομάδων και μιας σειράς αρωματικών καρβοξυλικών οξέων οκταεδρικού σχήματος. Ουσιαστικά πρόκειται για βασικό καρβοξυλικό ψευδάργυρο υψηλού πορώδους [17]. Η «ισορητοειδής» ονομασία προέρχεται από τη δικτυωτή πλέξη των μεταλλικών ιόντων και των οργανικών καρβοξυλικών ενώσεων [12], [18]. Η τοπολογία τους είναι τύπου "pcu", όπως αυτή απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.4**. Η πρώτη δομή της συγκεκριμένης κατηγορίας είναι το MOF-5 η IRMOF-1 το οποίο συντίθεται από βενζόλιο και οκταεδρικά σύμπλοκα Zn-O-C. Το πορώδες κομμάτι των IRMOFs καταλαμβάνει 55.8% έως 91.1% του συνολικού τους όγκου με ομοιόμορφη κατανομή. Αυτό το πλεονέκτημα εκμεταλλεύεται σε εφαρμογές όπως αντικαρκινική θεραπεία [15]. Τα IRMOFs έχουν επίσης συμβάλλει στην ανάπτυξη του πεδίου των αισθητήρων λόγω της υψηλής τους σταθερότητας, της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας και του ρυθμιζόμενου μεγέθους των πόρων τους. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν απορρόφηση και διαχωρισμό αλκανίων και διοξειδίου του άνθρακα, αποθήκευση υδρογόνου και καταλύτες [13], [18].

2.3.2. Ζεολιθικά ιμιδαζολικά δίκτυα (zeolitic imidazolate frameworks)

Τα ζεολιθικά ιμιδαζολικά δίκτυα είναι μια υποκατηγορία μέταλλο-οργανικών δομών οι οποίες υιοθετούν την τοπολογία των τυπικών ζεολίθων, ενώ ταυτόχρονα διατηρούν την υβριδική οργανικήανόργανη φύση που χαρακτηρίζει τα MOFs. Αποτελούνται από τετραεδρικά συνταγμένα σύμπλοκα μετάλλων μετάβασης όπως Fe, Cu, Co και Zn, τα οποία συνδέονται με ιμιδαζολικούς δεσμούς της μορφής M-Im-M με γωνία περίπου 145° (όπου M το τετραεδρικά συντονισμένο ιόν μετάλλου και Im ο ημιδαζολικός δεσμός), μέσω self-assembly μηχανισμών [19], [20]. Η τοπολογία τους καθρεφτίζει αυτή των αργιλοπυριτικών ζεολίθων, καθώς τα μεταλλικά ιόντα μιμούνται το ρόλο του πυριτίου και τα ιμιδαζολικό διατήρουν ως συνδετικοί παράγοντες, παρομοιάζοντας το ρόλο του συριτίου και τα ιμιδαζολικά ανιόντα δρουν ως συνδετικοί παράγοντες, παρομοιάζοντας το ρόλο του συριτίου και τα ιμιδαζολικών συνδετήρων, είναι η ιδιότητα που ξεχωρίζει τα ZIFs από τους συμβατικούς ζεόλιθως, δίνοντάς τους ανώτερη ευελιζία πλέγματος. Εξίσου αξιοσημείωτη είναι η υψηλή τους χημική και θερμική σταθερότητα. Η συγκεκριμένη κατηγορία MOFs είναι αρκετά δημοφιλής σε εφαρμογές αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων και μικρών αλκοολών, με έμφαση στο πεδίο των μοριακών προσομοιώσεων [22]. Χάρη στην βιοσυμβατότητά τους τα ZIFs είναι αρκετά δημοφιλή και στον ιατρικό τομέα για εφαρμογές καρκίνο-θεραπείας και θεραπείας των οστών [15], [23].

2.3.3. MOFs του Ινστιτούτου Lavoisier (Materials of Institute Lavoisier ή MILs)

Ίσως η πιο δημοφιλής κατηγορία μεταξύ των πολυάριθμων μέταλλο-οργανικών δικτύων είναι αυτή των MOFs Ινστιτούτου Lavoisier (MILs). Πρόκειται για υλικά εξαιρετικά υψηλής χημικής, θερμικής και υδατικής σταθερότητας, υψηλής ειδικής επιφάνειας, εξοπλισμένα με μεγάλα πορώδη και ακόρεστες θέσεις οξέων Lewis. Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής τους τα MILs μπορούν να διακριθούν σε δυο τύπους. Ο πρώτος τύπος MIL παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας μεταβατικά μεταλλικά οξείδια και μέταλλα λανθανιδών ως μεταλλικά σύμπλοκα και ηλεκτρικό οξύ ως οργανικό συνδέτη, τα οποία συνδέονται με το φαινόμενο του συντονισμού για τη δημιουργία MIL-MOFs [15]. Ο δεύτερος τύπος περιλαμβάνει την προετοιμασία είτε στιβαρών είτε ελαστικών δομών χρησιμοποιώντας διάφορα μέταλλα με τρία ηλεκτρόνια σθένους, όπως Al, Fe, Cr και V τα οποία συντονίζονται με τριμερικό ή τερεφθαλικό οξύ [13], [15], [24]. Αντίστοιχα με τις προηγούμενες κατηγορίες έχουν μεγάλη προοπτική σε εφαρμογές προσρόφησης, αισθητήρων, καταλυτικών αντιδράσεων και μεταφοράς φαρμάκων [15].

2.3.4. MOFs του Πανεπιστημίου του Όσλο (University of Oslo – MOFs ή UIO-MOFs)

Τα μέταλλο-οργανικά πλέγματα του Πανεπιστημίου του Όσλο (UiO-MOFs) είναι μια κατηγορία τρισδιάστατων νανοπορωδών συνθέτων αποτελούμενων από Zr⁴⁺ σε συνδυασμό με καρβοξυλικές ομάδες [13], [25]. Τα UiO-MOFs είναι αξιοσημείωτα ως ειδική κατηγορία των MOFs καθώς

διαθέτουν περισσότερες κενές ενεργές θέσεις κατάλληλες για σύνδεση με οργανικές ομάδες. Εξίσου δελεαστική είναι η συμβατότητα των UiO-MOFs για δομικές τροποποιήσεις μετά τη διαδικασία σύνθεσης, μέσω προσθήκης συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων στα ενεργά συμπλέγματα Zr-O, ή οποία μπορεί να αυξήσει τις προσροφητικές ικανότητες βαρέων μεταλλικών ιόντων. Τα UiO-MOFs χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα, σχετικά ομοιόμορφη τοπολογία και μεγάλο μέγεθος πόρων, ιδανικό για την προσρόφηση μεγάλων μορίων και είναι καθιερωμένα σε εφαρμογές αφαίρεσης βαρέων μεταλλικών ιόντων, τεχνικές προσρόφησης και γενικά στο πεδίο της χημείας περιβάλλοντος [25].

2.3.5. Πορώδη δίκτυα σύνταξης (Porous coordination networks)

Για το σχηματισμό πορωδών δικτύων συντονισμού (PCNs) αντιδράσεις συντονισμού πραγματοποιούνται μεταξύ οργανικών συνδετών τύπου πορφυρίνης και μεταλλικών ιόντων. Μεταξύ της δομής περιλαμβάνονται πολυάριθμοι κυβικοί οκταεδρικοί νανοπόροι, συμπεριλαμβανομένου των PCN-134, PCN-222, PCN-223, PCN-224, PCN-225, PCN-333 και PCN-14, δημιουργώντας τοπολογία πόρου-κλωβού-πόρου στο χώρο. Χάρη στη μήτρα των PCNs ή οποία περιέχει ιόντα μετάλλων και μεταλλικές πορφυρίνες, το πολυμερές παρουσιάζει οξύτητα Lewis. Γενικά τα οξείδια μετάλλων με βάση την πορφυρίνη είναι ευρέως διαδεδομένα στην ετερογενή κατάλυση, ειδικά σε διεργασίες μείωσης του CO₂ και καταλύτες για κύκλο-προσθήκη CO₂, καθιστώντας τα PCNs συμβατά με τέτοιες εφαρμογές. Το PCN-222 το οποίο απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.5**, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα της κατηγορίας, χρησιμοποιείται επίσης σε εφαρμογές αισθητήρων [13], [15].



Εικόνα 2. 5. Σύνθεση του PCN-222 [15].

2.3.6. Άλλα MOFs

Φυσικά υπάρχουν πολυάριθμα μέταλλο-οργανικά δίκτυα ονομασμένα σύμφωνα με τα πανεπιστήμια στα οποία συντέθηκαν, με ξεχωριστές ιδιότητες και τοπολογίες που έχουν ερευνηθεί και εφαρμοστεί εκτενώς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το HKUST-MOF, μέταλλοοργανικό δίκτυο συντεθειμένο στο Πανεπιστήμιο Επιστήμης και Τεχνολογίας του Hong Kong. Τα DUT-MOFs αποτελούν ακόμα μια χαρακτηριστική κατηγορία, η συντομογραφία των οποίων προέρχεται από το Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας της Δρέσδης. Ομοίως τα υλικά NTU-MOFs ονομάζονται από το Nanyang Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας και ούτω καθεξής [15].

2.4. Εφαρμογές MOFs

Παρακάτω αποδίδονται ορισμένα παραδείγματα εφαρμογών MOFs σε διάφορες πτυχές της τεχνολογίας. Το σύνολο των παρακάτω εφαρμογών εκμεταλλεύεται το πορώδες, τη χημική δυνατότητα συντονισμού και την ικανότητα των MOFs για ρόφηση μεγάλων ποσοτήτων αερίων ή ιόντων. Τα συγκεκριμένα παραδείγματα απεικονίζουν μερικές από τις πιο εξέχουσες χρήσεις των MOFs, αντικατοπτρίζοντας μόνο ένα μέρος του τεράστιου τοπίου εφαρμογής αυτών των εξαιρετικά ευέλικτων υλικών.

I. Καθαρισμός αερίων (gas purification)

Πληθώρα μικροπορωδών υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αέριων συστατικών και ατμών, από τις αρχές του Πρώτου Παγκοσμίου πολέμου με το σχεδιασμό στρατιωτικών αντιασφυξιογόνων μασκών για την προστασία από αέριο χλώριο. Τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούσαν σχεδόν αποκλειστικά ενεργούς άνθρακες, συντεθειμένους από διάφορα συστατικά συμπεριλαμβανομένου του ξύλου, κάρβουνου, φλουδών καρύδας, πολυμερών και ακόμη και απόβλητα λυμάτων. Βασικό μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι οι αγνοί ενεργοί άνθρακες διαθέτουν ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις με τα ροφούμενα αέρια, απαιτώντας χημική αντιδραστικότητα για την απομάκρυνσή τους. Έτσι, για την κατάλληλη προστασία του χρήστη στην εφαρμογή της αντιασφυξιογόνου μάσκας, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποσότητα ενεργού άνθρακα, κάτι που επηρεάζει την πρακτικότητά της.

Τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα έχουν αντικαταστήσει υλικά όπως τους ενεργούς άνθρακες και τους συμβατικούς ζεόλιθους σε εφαρμογές σε αγνοποίησης/καθαρισμού αερίων, διαθέτοντας μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και υψηλή χημική λειτουργικότητα, η οποία μπορεί να τροποποιηθεί πριν και μετά τη σύνθεση του MOF. Η ισορροπία της δομής των MOFs σε υδάτινα περιβάλλοντα ενισχύει περαιτέρω τη λειτουργικότητά τους στο συγκεκριμένο πεδίο. Έτσι τα MOFs αποτελούν τα ιδανικά μοντέλα συστήματα για τη μελέτη της αφαίρεσης αερίων διαφόρων τάξεων, όπως αμμωνίας, μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου, θειικών συστατικών και άλλων τοξικών ουσιών [26].

ΙΙ. Διαχωρισμός αερίων

Οι εφαρμογές διαχωρισμού αερίων διαφέρουν από τις εφαρμογές καθαρισμού όσον αφορά τις ποσότητες ρόφησης του κάθε συστατικού στο μίγμα. Στις εφαρμογές καθαρισμού τα συστατικά δεν είναι σε ίδιες τάξεις μεγέθους κάτι που ισχύει στην περίπτωση των εφαρμογών διαχωρισμού. Τα ρυθμιζόμενα μεγέθη πόρων των MOFs επιτρέπουν την επιλογή του κατάλληλου μέταλλο-οργανικού για το διαχωρισμό μορίων ελαφρώς μεγαλύτερου μεγέθους, όπως για παράδειγμα το διαχωρισμό Ν₂, O₂, CO₂ και CH₄ από το νερό. Τα MOFs έχουν αξιοποιηθεί ευρέως και μάλιστα έχουν καθιερωθεί

[10]

στη σήμερον ημέρα ως απορροφητές CO₂, ως αποτέλεσμα της αξιοσημείωτης χημικής τους σταθερότητας [27]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εφαρμογή MOFs για το διαχωρισμό CO₂ από τα παράγωγα καυσαέρια σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, τα οποία αποτελούνται από ίχνη SO_x, NO_x και άλλους ρύπους καθώς και 15-16% CO₂. Φυσικά ο διαχωρισμός CO₂ από την ατμόσφαιρα έχει περιβαλλοντικές και ανθρωπιστικές βλέψεις. Το τροποποιημένο μέταλλο-οργανικό δίκτυο SIFSIX-3-Cu έχει χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική ρόφηση ίχνη CO₂, αποδίδοντας εξαιρετικά αποτελέσματα ακόμη και σε υψηλή σχετική υγρασία 74%, ροφώντας 1000 ppm CO₂ [28].

ΙΙΙ. Αποθήκευση αερίων

Η αποθήκευση υδρογόνου αποτελεί μεγάλη πρόκληση καθώς πρόκειται για μόριο χαμηλής δεσμικής ενέργειας με την πλειοψηφία των πορωδών υλικών, πράγμα που σημαίνει ότι η αντίδρασή του με την επιφάνεια των πόρων είναι αρκετά δύσκολη. Έτσι η αποθήκευσή του σε μεγάλες ποσότητες είναι αδύνατη σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος, απαιτώντας πορώδη με τροποποιημένη επιφάνεια, ειδικά σχεδιασμένη για την αύξηση των αλληλεπιδράσεων με το μόριο H_2 . Το αυξημένο εμβαδόν της επιφάνειας των MOFs σε συνδυασμό με τις ανοιχτές τους μεταλλικές εστίες προάγει την αύξηση της αλληλεπίδρασης του μορίου H_2 με τα μεταλλικά τους ιόντα. Μεταξύ των 300 διαφορετικών MOFs που έχουν μελετηθεί για αποθήκευση υδρογόνου, αρκετά υποσχόμενο είναι το MOF-177, το οποίο συνδυάζει συμπλέγματα [Zn₄O] με 4,4',4''-βενζολο-1,3,5-τριυλτριβενζοϊκούς (BTB) συνδέτες. Εξίσου αξιοσημείωτα στην παρούσα εφαρμογή είναι το MOF-5 (IRMOF-1) και το MOF-210, το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ολική χωρητικότητα H_2 των 176 mg g⁻¹ σε πίεση 80 bar και 77 K [28].

ΙV. Ετερογενής κατάλυση

Οι δομές των MOFs πολλές φορές περιλαμβάνουν εναπομείναντα, ασταθή μόρια διαλύτη τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν, δημιουργώντας ενεργά κέντρα συντονισμού στις θέσεις των μετάλλων. Αυτό είναι εφικτό καθώς τα μεταλλικά σύμπλοκα δεν είναι εντελώς καλυμμένα από τους οργανικούς συνδέτες. Η αφαίρεση των ασταθών μορίων του διαλύτη είναι δυνατή χωρίς την κατάρρευση της δομής καθώς οι δεσμοί σύνδεση μεταξύ μεταλλικού συμπλόκων/ οργανικού συνδετών είναι πολύ ισχυροί. Τα μεταλλικά ιόντα ή σύμπλοκα είναι συνήθως στοιχεία μετάβασης όπως Cu, Fe ή Zr και παίζουν καθοριστικό ρόλο σε αντιδράσεις δρώντας ως οξέα Lewis. Οι οργανικοί συνδέτες μπορούν επίσης να δράσουν ως καταλυτικά κέντρα, μέσω της προσθήκης ορισμένων λειτουργικών ομάδων όπως αμινομάδων και υδροξυλομάδων. Περαιτέρω, η υψηλή πορωσιμότητα και οι ρυθμιζόμενοι πόροι των MOFs ευνοούν την πρόσβαση των αντιδραστηρίων του αιτρέων την

επιλεκτική κατάλυση. Ως στερεοί καταλύτες, τα MOFs έχουν το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορούν να διαχωριστούν από τα αντιδραστήρια και να επαναχρησιμοποιηθούν κάτι πολύ πρακτικό στο κομμάτι της βιομηχανίας [28].

Για το λόγο αυτό τα MOFs αποδεικνύονται πολλά υποσχόμενα ως ετερογενείς καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης, υδρογόνωσης, μείωσης CO₂ και φωτοκατάλυσης. Χάρη στη σχεδιαστική τους ευελιξία, μπορούν επίσης να μιμηθούν τη δομή ενζύμων που λειτουργούν σε βιολογικά συστήματα και να χρησιμοποιηθούν σε βιοχημικές αντιδράσεις όπως αυτές στη φαρμακευτική σύνθεση [28].

V. Μεταφορά φαρμάκων

Τα MOFs δε σχεδιαστήκαν εξαρχής με γνώμονα τη μεταφορά φαρμάκων αλλά η χρησιμότητά τους όσον αφορά τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους, της δομής και των διαστάσεων των πόρων τους, τη λειτουργικότητα της επιφάνειάς τους και τις υψηλές ποσότητες ρόφησης, αποδείχθηκε ανεκτίμητη και στον κλάδο της φαρμακευτικής. Πρόκειται για υλικά με χαμηλά επίπεδα τοξικότητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση βιοσυμβατών μετάλλων Fe, Zn και Ca ως δομικά στοιχεία, τα οποία διασπώνται σε επίσης μη τοξικά προϊόντα, καθιστώντας τα πιο ασφαλή στη χρήση στο ανθρώπινο σώμα. Η πορώδης δομή των MOFs έχει υψηλή χωρητικότητα μορίων φαρμάκων τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν με ελεγχόμενο τρόπο μέσω τροποποίησης της δομής. Η ελεγχόμενη απελευθέρωση των ουσιών είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση ευαίσθητων φαρμάκων όπως πρωτεϊνών ή νουκλεϊκών οξέων, τα οποία μπορούν να προστατευθούν από το MOF μέχρι να φτάσουν στον επιθυμητό στόχο, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα της θεραπείας. Ορισμένα MOFs είναι ανταποκρίσιμα σε παράγοντες όπως pH, θερμοκρασία ή φως, κάτι που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στην εντοπισμένη μεταφορά φαρμάκων (targeted drug delivery). Παραδείγματος χάριν τα MOFs μπορούν να απελευθερώσουν φάρμακα σε όξινο περιβάλλον των ιστών ενός όγκου, ή κατά την έκθεση σε IR. Συνοπτικά τα MOFs προσφέρουν υψηλή ικανότητα φόρτωσης φαρμάκων, ελεγχόμενη απελευθέρωση και δυνατότητα στοχευμένης, ασφαλούς και αποτελεσματικής χορήγησης φαρμάκων, καθιστώντας τα ένα πολύτιμο εργαλείο για τη σύγχρονη θεραπευτική [29].

VI. Αποθήκευση ενέργειας

Η επιστημονική κοινότητα αναζητεί διαρκώς καινοτόμα υλικά και τεχνολογίες που απαντούν στην παγκόσμια ενεργειακή κρίση και στην αυξημένη ζήτηση βιώσιμων και αποδοτικών συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας. Οι ιδιότητες των MOFs ανοίγουν δρόμους και στον ενεργειακό τομέα, καθώς μπορούν να διοχετευθούν στην κατασκευή κυψελών καυσίμου, μπαταριών, υπερπυκνωτών και ηλιακών κυψελών. Μέσω της υψηλής τους ειδικής επιφάνειας και πορωσιμότητας επιτυγχάνεται ταχεία μεταφορά ιόντων και υψηλή χωρητικότητα. Επιπλέον η ενσωμάτωση ενεργών σημείων αποθήκευσης ενέργειας είναι δυνατή χάρη στην δομική ποικιλομορφία των MOFs. Πέρα από αυτό τα MOFs μπορούν να αξιοποιηθούν έμμεσα ως υλικά ηλεκτροδίων ή πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή άλλων εξελιγμένων υλικών με εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση, όπως μεταλλικά οξείδια, υλικά με βάση τον άνθρακα και θειούχα μετάλλων [30].

Χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs σε εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας είναι τα MOF-5 και HKUST-1 τα οποία έχουν μελετηθεί για την αποθήκευση υδρογόνου. Το μέταλλο-οργανικό δίκτυο NENU-507 είναι μια πρόσφατα ανεπτυγμένη πολυοζομεταλλική δομή η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Περαιτέρω εφαρμογές παρατηρούνται στην κατηγορία των μπαταριών λιθίου-θείου (LSBs) όπου MOFs έχουν συνδυαστεί με αγώγμους νανοσωλήνες άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση το MOF χρησιμοποιείται ως ένα ισχυρό μοριακό φίλτρο το οποίο μειώνει τη μετανάστευση πολυσουλφιδίου στις LSBs [30]. Όσον αφορά εφαρμογές αποθήκευσης μεθανίου, πολυάριθμα MOFs έχουν εμφανίσει δελεαστικά αποτελέσματα. Το Ni-MOF-74 διαθέτει πολυάριθμα avοιχτά μεταλλικά κέντρα και έχει εμφανίσει μεγάλες ενέργειες ρόφησης και κατά συνέπεια υψηλές ποσότητες ρόφησης για το μεθάνιο [31]. Το UTSA-76 είναι άλλο ένα τέτοιο υλικό βασιζόμενο στο Ca στο οποίο έχει παρατηρηθεί υψηλή χωρητικότητα ρόφησης μεθανίου σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές πιέσεις, κάτι που μπορεί να αξιοποιηθεί σε εφαρμογές ενσωματωμένης αποθήκευσης φυσικού αερίου σε οχήματα [32].

2.5. Μέταλλο-οργανικά δίκτυα NIIC

2.5.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Οι Lysova et al. [33], [34] κατασκεύασαν δυο οικογένειες τρισδιάστατων ισοδομικών MOF δομών, τα μέταλλο-οργανικά δίκτυα NIIC-10 και NIIC-20. Το ακρωνύμιο "NIIC" πηγάζει από το Ινστιτούτο Ανόργανης Χημείας Nikolaev (Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry) στο οποίο συντέθηκαν οι δυο τύποι υλικών. Τα NIIC-10 διαθέτουν μικροπορώδη δομή με μέγεθος καναλιών μεταξύ 1.8 και 4.9 Å, ενώ τα NIIC-20 διαθέτουν μεσοπορώδη δομή με τους μεγαλύτερους πόρους διαμέτρου 2.5 nm. Αυτές οι δυο νέες σειρές MOFs βασίζονται σε καρβοξυλικά δομικά στοιχεία Zn₁₂ (RCOO)₁₂(G)₆ σε σχήμα δωδεκαπυρινικού τροχού, όπου το (RCOO)₁₂ συμβολίζει είτε 2,5thipohenedicarboxylate (tdc) στην περίπτωση του NIIC-10, είτε isophthalate (iph) στην περίπτωση του NIIC-20. Αντίστοιχα το (G)₆ συμβολίζει το γλυκολικό τμήμα, το οποίο διακοσμεί την εσωτερική πύλη της τροχόμορφης δομής [35].

Κατά την έρευνά τους, οι Lysova et al. [35] αρχικά ανακάλυψαν κάποιες αξιοσημείωτες ιδιότητες στην περίπτωση της σειράς υλικών NIIC-10, όσον αφορά την επιλεκτικότητα προσρόφησής τους για υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, τα NIIC-10 παρουσίασαν μια ασυνήθιστη προτίμηση για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων, όπως αιθάνιο έναντι αιθυλενίου και κυκλοεξάνιο έναντι βενζολίου, μια συμπεριφορά άκρως αντίθετη με τη συνηθισμένη τάση για ρόφηση ακόρεστων υδρογονανθράκων ως αποτέλεσμα δωριζουσών αντιδράσεων με τα π-τροχιακά. Οι Lysova et al. [35] συμπέραναν ότι τα γλυκολικά τμήματα στο εσωτερικό των καναλιών παίζουν χαρακτηριστικό ρόλο στο συγκεκριμένο φαινόμενο, διευκολύνοντας τη δημιουργία πολυάριθμων Van der Waals αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κορεσμένων υποστρωμάτων και την επιφάνειας του υλικού. Αυτή η ξεχωριστή ιδιότητα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο κομμάτι παραγωγής αιθυλενίου, χρησιμοποιώντας τα NIIC-10 MOFs για το διαχωρισμό ακαθαρσιών αιθανίου από το αιθυλένιο έναντι της παραδοσιακής τεχνικής απόσταξης. Ωστόσο μια τέτοια εφαρμογή δύσκολα θα έβρισκε πρακτική χρήση, καθώς τυπικά τα πορώδη υλικά παγιδεύουν ακόρεστους υδρογονάνθρακες [33].

Για τη βελτίωση της πρακτικότητας των μέταλλο-οργανικών δικτύων NIIC-10, η ερευνητική ομάδα των Lysova et al. [33] τροποποίησε επιτυχώς την προηγούμενη σειρά μεταβάλλοντας την ομάδα δικαρβοξυλικών συνδετών (RCOOH)₁₂ από -tdc² σε -iph², δημιουργώντας τη σειρά υλικών NIIC-20. Καθώς η γωνία της ισοφθαλικής καρβοξυλικής ομάδας (φ=119.1°) είναι μεγαλύτερη της 2,5-θειοφαινοδικαρβοξυλικής (φ=114.7°), η αυτό-συναρμολόγηση των κρυστάλλων έχει δραματική διαφορά. Όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 2.6.** των Lysova et al. [33], οι τροχοί {Zn}₁₂ συνδέονται με παράλληλο προσανατολισμό με τους συνδέτες -tdc² ενώ για τους τροχούς συνδεδεμένους με -iph² δημιουργώνται τόξα και ο προσανατολισμός του είναι εκτός του επιπέδου. Αυτή η τροποποίηση των συνδετών οδηγεί σε μεσοπορώδη δομή. Με αυτόν τον τρόπο τα NIIC-20 διατηρούν τη βασική δομή δωδεκαπυρηνικών τροχών καθώς και την ελκυστική ικανότητα ρόφησης αιθανίου έναντι αιθυλενίου, ενώ ταυτόχρονα ως αποτέλεσμα της μεσοπορώδους φύσης τους διαθέτουν μεγαλύτερη χωρητικότητα για μικρά αέρια [33], [36].



Εικόνα 2. 6. Τοπικός συντονισμός και προσανατολισμός στην περίπτωση των -tdc² συνδετών, δημιουργώντας τα μικροπορώδη NIIC-10 (αριστερά) και στην περίπτωση των -iph² συνδετών, δημιουργώντας τα μεσοπορώδη NIIC-20 (δεξιά) [33].

2.5.2. Δομή των υλικών NIIC-20-G

Ο γενικός χημικός τύπος των NIIC-20-G MOFs συμβολίζεται ως εξής : Zn₁₂(iph)₆(dabco)₃(G)₆ (όπου dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane). Καθένα από τα πέντε διαφορετικά πορώδη της σειράς NIIC-20, διακρίνεται από τον τύπο της αποπρωτονιωμένης διόλης (G) που περιλαμβάνει. Το NIIC-20-Et διαθέτει αιθυλενογλυκόλη (EtO₂), το NIIC-20-Pr διαθέτει 1,2-προπανοδιόλη (PrO₂), το NIIC-20-Bu διαθέτει 1,2-βουτανοδιόλη (BuO₂), το NIIC-20-Pe διαθέτει 1,2-πεντανοδιόλη (PeO₂) και το NIIC-20-Gl διαθέτει γλυκερόλη (GlO₂). Σε γενικές γραμμές τα πέντε διαφορετικά υλικά έχουν παρόμοια δομή και σύνθεση, επομένως δεν είναι απαραίτητο να αναλυθούν ξεχωριστά. Ως παράδειγμα θα χρησιμοποιηθεί το NIIC-20-Et [33].

Η δομή του δωδεκαπυρηνικού τροχού αποτελείται από δυο τύπους κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων κέντρων Zn^{II}. Το ένα τετράεδρο κέντρο Zn^{II} συνδέει δύο άτομα οξυγόνου από δυο ανιόντα iph²⁻ και δυο άτομα οξυγόνου από δυο αποπροτωνιωμένα μόρια γλυκόλης. Ο δεύτερος τύπος κέντρου Zn^{II} έχει τετράγωνη-πυραμιδική μορφή και συντονίζει δυο άτομα οξυγόνου από δυο ανιόντα -iph²⁻, δυο άτομα οξυγόνου από ένα αποπροτωνιωμένο μόριο γλυκόλης και ένα άτομο αζώτου προερχόμενο από το μόριο dabco [36]. Δώδεκα κέντρα Zn^{II} εναλλασσόμενα μεταξύ των δυο παραπάνω τύπων συνδεδεμένα με δώδεκα καρβοξυλικές ομάδες στο εξωτερικό μέρος και έξι γλυκολικά δι-ανιόντα στο εσωτερικό μέρος, σχηματίζουν τον δωδεκαπυρηνικό τροχό, εσωτερικής διαμέτρου 5.5 Å (στην περίπτωση του NIIC-20-ET) (Εικόνα 2.7.a) [33], [36]. Τέτοιες δομικές μονάδες συνδέονται με dabco συνδέτες και ισοφθαλικά ανιόντα σχηματίζοντας ένα ανοικτό μεσοπορώδες δίκτυο με τα μεγαλύτερα κελιά να διαθέτουν διάμετρο 2.5 nm. Μεταξύ των μεγάλων νάνο-κελιών βρίσκονται μικρότερα διασταυρούμενα κανάλια 6×3.5 Å που δημιουργούνται από τα ανιόντα iph²⁻ και τα μόρια dabco. Ακόμη παρατηρούνται ορθογώνια παράθυρα 6×6 Å σχηματιζόμενα από τέσσερις βενζολικούς δακτυλίους των ανιόντων iph²⁻ (Εικόνα 2.7.b). Το συνολικό πλέγμα διαθέτει πρωτότυπη nbo-h τοπολογία (Εικόνα 2.7.c) [33].



Εικόνα 2. 7.a) Δωδεκαπυρικός τροχός αποτελουμένος από κέντρα Zn^{II} (αριστερά), **b**) η δομή του βασικού νανοκελιού της δομής NIIC-20-Et, με τη σφαίρα στο κέντρο να συμβολίζει τον κενό χώρο

του κελιού (μέση), c) H nho-h τοπολογία του συνολικού πλέγματος του μέταλλο-οργανικού δικτύου NIIC-20-Et (δεξιά). Κάθε άτομο συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα : ψευδάργυρος (Zn)-πράσινο, άζωτο (N)-μπλε, οξυγόνο (O)-κόκκινο, άνθρακας (C)-γκρι, υδρογόνο (H) παραλείπεται [33].

Οι οργανικοί υποκαταστάτες της γλυκόλης έχουν επίδραση στους πόρους που συνδέουν τους κλωβούς μεταξύ τους, όσον αφορά το άνοιγμα τους και τη χημική τους λειτουργικότητα. Αυξάνοντας το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας μειώνεται το άνοιγμα των πόρων με ταυτόχρονη αύξηση της υδροφοβικής τους φύσης. Με την αξιοποίηση της γλυκερόλης ως οργανικό υποκαταστάτη συστήνονται αλληλεπιδράσεις υδροξυλικών ομάδων και δημιουργία δεσμών υδρογόνου, ενισχύοντας την υδροφυλικότητα του μεσοπορώδους. Βάσει αυτής της λογικής το υλικό με μεγαλύτερο άνοιγμα πόρων μεταξύ των πέντε είναι το NIIC-20-Et διαθέτοντας τα μικρότερα μόρια αιθυλενογλυκόλης. Αντίστοιχα η προσθήκη άλκυλο-υποκατεστημένων γλυκολών όπως στην περίπτωση των NIIC-20-Pr, NIIC-20-Bu και NIIC-20-Pe μειώνει σημαντικά το άνοιγμα των τροχών Zn₁₂ στα 1.8 Å, ενισχύοντας την υδροφοβικότητα [33], [36]. Τα ανοίγματα των δωδεκαπυρηνικών τροχών για τα πέντε διαφορετικά δίκτυα της ομάδας NIIC-20-G αποδίδονται στην **Εικόνα 2.8**.



Εικόνα 2.8. Ανοίγματα των δωδεκαπυρηνικών τροχών για κάθε υλικό της ομάδας NIIC-20-G [33].

2.5.3. NIIC-20-Bu

Στα πλαίσια της παρούσης έρευνας μελετήθηκε η δομή NIIC-20-Bu. Μεταξύ των πέντε διαφορετικών δικτύων, το NIIC-20-Bu έχει το δεύτερο μικρότερο άνοιγμα δωδεκαπυρηνικού παραθύρου λόγω της αναδίπλωσης των ομάδων 1,2-βουτανοδιόλης. Παρόλα αυτά, οι Lysova et al. [33] παρατήρησαν ότι η απόδοση του NIIC-20-Bu στο διαχωρισμό αερίων αλκανίων/αλκενίων είναι πολλά υποσχόμενη. Το NIIC-20-Bu έδειξε τη μεγαλύτερη επιλεκτικότητα ρόφησης αιθανίου/αιθενίου μεταξύ των πέντε μεσοπορωδών δομών. Οι Lysova et al. [33] συμπέραναν ότι η ιδανική ισορροπία της γεωμετρίας των παραθύρων του και η ικανοποιητική υδροφοβικότητα της δομής του NIIC-20-Bu το καθιστούν ιδανικό για ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αλκανίων-αλκενίων και πιο συγκεκριμένα την αγνοποίηση αιθενίου. Αυτή η ιδιότητα σε συνδυασμό με τις ικανοποιητικές ποσότητες ρόφησης του συγκεκριμένου MOF είναι τα αντικείμενα εστίασης της παρούσης διπλωματικής εργασίας και μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές μοριακής μοντελοποίησης, οι βασικές αρχές των οποίων αναλύονται παρακάτω.

3. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular dynamics simulations)

3.1. Εισαγωγή

Η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics ή MD) είναι η επιστήμη προσομοίωσης και διερεύνησης ενός εύρους χρονικά εξελισσόμενων ιδιοτήτων οι οποίες ανήκουν σε ένα σύστημα σωματιδίων [37], [38]. Για τον καθορισμό των μικροσκοπικών χρονικών μεταβολών ενός σωματιδιακού συνόλου, το σύστημα περιγράφεται από τις κλασικές εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα, οι οποίες λύνονται αριθμητικά υπό την επίδραση συνοριακών συνθηκών κατάλληλων για τη συμμετρία ή τη γεωμετρία του συστήματος. Βασίζοντας τη μεθοδολογία της στην κλασική μηχανική, η Μοριακή Δυναμική προσφέρει μια οπτική στη μικροσκοπική δυναμική συμπεριφορά των επιμέρους ατόμων που συνθέτουν ένα δεδομένο σύστημα, υπολογίζοντας τις θέσεις και τις ταχύτητες (ορμές) των συστατικών σωματιδίων [38], [39]. Θα μπορούσαμε να παρομοιάσουμε την τεχνική MD με ένα «υπολογιστικό μικροσκόπιο», τα ευρήματα του οποίου με τη βοήθεια της στατιστικής μηχανικής, μπορούν να αξιοποιηθούν ως ένα μέσο δειγματοληψίας από ένα στατιστικό μηχανικό σύνολο και να προσδιορίσουν μακροσκοπικές έννοιες ισορροπίας. Τέτοιες έννοιες περιλαμβάνουν μέσες θερμοδυναμικές ποσότητες (πίεση, θερμοκρασία, όγκος κλπ.), δομή και ελεύθερες ενέργειες [37], [39].

Φυσικά για να αποδοθεί μια ρεαλιστική πρόβλεψη της μικροσκοπικής εικόνας ενός συστήματος, πέρα από την πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς των μορίων είναι απαραίτητη η προσομοίωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Θεωρητικά, οι αλληλεπιδράσεις των μορίων καθώς και τα δομικά τους χαρακτηριστικά μπορούν να προβλεφθούν μέσω της κβαντικής μηχανικής. Ωστόσο στην πράξη πολλά από τα προβλήματα που πραγματεύονται οι υπολογιστικές προσομοιώσεις δε μπορούν να λυθούν μέσω αυτής της αρχής, κυρίως λόγω του εξαιρετικά υψηλού υπολογιστικού της κόστους [40].

Στην Μοριακή Δυναμική οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ενός συνόλου μορίων καθορίζονται με πιο απλοποιημένο τρόπο, μέσω της εισαγωγής ορισμένων εισόδων και ενός δυναμικού αλληλεπίδρασης (πεδίου δυνάμεων ή force field). Σε αντίθεση με την προσέγγιση της κβαντικής μηχανικής, στα δυναμικά αλληλεπίδρασης της MD οι ηλεκτρονικοί βαθμοί ελευθερίας των μορίων αγνοούνται και λαμβάνονται υπόψη μόνο οι κινήσεις των πυρήνων τους. Πρόκειται για την προσέγγιση Born-Oppenheimer, η οποία επιτρέπει το διαχωρισμό πυρηνικών και ηλεκτρονικών κινήσεων και επομένως την εγγραφή της ενέργειας ενός συστήματος ως τη λειτουργία μόνο των πυρηνικών συντεταγμένων. Τα πεδία δυνάμεων βασίζονται σε δυο ακόμα υποθέσεις: την προσθετικότητα (additivity) και τη δυνατότητα μεταφοράς (transferability). Η υπόθεση της προσθετικότητας επιτρέπει την αντιμετώπιση της ενέργειας οποιουδήποτε συστήματος ως το άθροισμα διαφορετικών δυναμικών με φυσική ερμηνεία (ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις, δυνάμεις

διασποράς, παραμορφώσεις δεσμών κλπ.). Αντίστοιχα βάσει της δυνατότητα μεταφοράς, οι συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας που αναπτύσσονται σε ένα μικρό σύνολο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ένα πολύ μεγαλύτερο φάσμα μορίων, εάν αυτά περιέχουν παρόμοιες χημικές ομάδες [40]. Η ποιότητα της εξήγησης των σωματιδιακών αλληλεπιδράσεων ενός force field έχει άμεση συνέπεια στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής [37], [40].

Η Μοριακή Δυναμική είναι ένας κλάδος με μεγάλη ιστορία, ο οποίος έχει εξελιχθεί σε ένα αναντικατάστατο εργαλείο συμβατό σε πολυάριθμα επιστημονικά πεδία με βάσεις στη χημεία, τη βιολογία και τη φυσική και ικανό να προβλέψει με λεπτομέρεια τη μικροσκοπική δυναμική συμπεριφορά διάφορων τύπων συστημάτων, συμπεριλαμβανομένου αερίων, υγρών, στερεών, επιφανειών και συμπλόκων [39]. Στα επόμενα υποκεφάλαια πρόκειται να αναλυθεί η βασική προσέγγιση αυτής της υπολογιστικής μεθόδου προσομοίωσης, ο αλγόριθμος της Μοριακής Δυναμικής, οι τύποι στατιστικών συνόλων και οι βασικές αρχές ενός δυναμικού αλληλεπίδρασης. Περαιτέρω χρόνος θα αφιερωθεί στο πεδίο δυνάμεων το οποίο εφαρμόστηκε στο υπολογιστικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

3.2. Θεωρητική προσέγγιση

Μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής εξαρτάται από δυο βασικά στοιχεία: τη δυναμική ενέργεια των σωματιδίων, δηλαδή το δυναμικό αλληλεπίδρασης από το οποίο πρόκειται να υπολογιστούν οι δυνάμεις και τις εξισώσεις κίνησης υπεύθυνες για τη δυναμική των μορίων. Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα για κάθε άτομο *i* σε ένα σύστημα Ν ατόμων εκφράζεται κατά τα γνωστά ως:

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \boldsymbol{a}_i, \qquad (3.1.)$$

όπου m_i η μάζα κάθε ατόμου, **a**_i η επιτάχυνση κάθε ατόμου και **F**_i η δύναμη που του ασκείται ως αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων με άλλα άτομα [37]. Η **σχέση 3.1.** μπορεί να αναπαρασταθεί λεπτομερέστερα ως εξής:

$$\boldsymbol{a}_i = \frac{d^2 \boldsymbol{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{m_i} \boldsymbol{F}_i \tag{3.2.}$$

όπου **r**_i η στιγμιαία θέση του σωματιδίου *i*. Εφόσον λυθεί η **εξίσωση 3.2** είναι δυνατός ο υπολογισμός διαφόρων μακροσκοπικών ιδιοτήτων του συστήματος, όπως συντελεστές διάχυσης, θερμοκρασίες αλλαγής φάσεων, κινητικές ενέργειες και στιγμιαία δυναμικά [41].

Ένας ακόμη ισοδύναμος τρόπος αξιοποίησης των σχέσεων κίνησης της κλασικής μηχανικής είναι μέσω επίλυσης της κλασικής Χαμιλτονιανής εξίσωσης της κίνησης :

$$\boldsymbol{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i},\tag{3.3}$$

$$\boldsymbol{r}_i = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}, \qquad (3.4)$$

όπου **p**_i και **r**_i η ορμή και οι συντεταγμένες θέσης του *i*-οστού ατόμου. Αντίστοιχα, η Χαμιλτονιανή Η ορίζεται ως μια εξίσωση κίνησης και ορμής, συγκεκριμένα :

$$H(\boldsymbol{p}_{i}, \boldsymbol{r}_{i}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} + V(\boldsymbol{r}_{i}).$$
(3.5)

Μέσω της πρώτης παραγώγου της ενέργειας ενός ατόμου συναρτήσει της θέσης του, είναι δυνατός ο υπολογισμός της δύναμης που του ασκείται, όπως απεικονίζεται στη σχέση 3.6 :

$$\boldsymbol{F}_i = m_i \boldsymbol{a}_i = -\nabla_i V \,. \tag{3.6}$$

Ο υπολογισμός των δυνάμεων σε συνδυασμό με τις μάζες μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ταχύτητας και της θέσης κάθε ατόμου σε χρονικό διάστημα πολύ μικρών «χρονικών βημάτων», της τάξεως των femptoseconds. Οι ταχύτητες και οι θέσεις κάθε ατόμου υπολογίζονται από τις **σχέσεις 3.7** και **3.8** αντίστοιχα [37], [42]:

$$\boldsymbol{a}_i = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}_i}{\mathrm{d}t}\,,\tag{3.7}$$

$$\boldsymbol{u}_i = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t} \,. \tag{3.8}$$

Σε κάθε χρονικό βήμα, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης κάθε ατόμου υπολογίζονται και συνδυάζονται με τις θέσεις και ταχύτητες για τον υπολογισμό νέων θέσεων και ταχυτήτων στο επόμενο βήμα. Τα άτομα μετακινούνται στις νέες θέσεις και τους αναθέτονται νέες δυνάμεις, ξεκινώντας έναν νέο δυναμικό κύκλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η δυνάμεις θεωρούνται συνεχείς κατά το χρονικό βήμα [37].

3.3. Αλγόριθμος MD

Η πιο απλοϊκή έκδοση ενός αλγόριθμου Μοριακής Δυναμικής έχει τα εξής βήματα :

- Ι. Οι διαφορετικές παράμετροι αποτελούν της είσοδο (input) του προγράμματος (π.χ. αρχική θερμοκρασία, αριθμός μορίων, πυκνότητα, χρονικό βήμα κλπ.).
- II. Το σύστημα τίθεται σε εκκίνηση : επιλογή αρχικών θέσεων και ταχυτήτων των μορίων του συστήματος.

- ΙΙΙ. Σε αυτή τη φάση εφαρμόζονται οι κλασικοί κανόνες κίνησης του Νεύτωνα. Αυτό το βήμα σε συνδυασμό με το προηγούμενο αποτελούν τον «κορμό» αυτής της τεχνικής προσομοίωσης και επαναλαμβάνονται μέχρι την προκαθορισμένη διάρκεια της προσομοίωσης παρακολουθώντας κατά αυτό τον τρόπο τη χρονική εξέλιξη του συστήματος.
- IV. Μετά την ολοκλήρωση της κεντρικού κύκλου προσομοιώσεων (central loop), οι μέσες τιμές των επιθυμητών ποσοτήτων υπολογίζονται και εκτυπώνονται, και η προσομοίωση σταματά [43].



Εικόνα 3. 1. Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής.

Στην Εικόνα 3.1. αποδίδεται το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου της Μοριακής Δυναμικής.

3.4. Στατιστικά σύνολα

3.4.1. Προεπισκόπηση

Όπως έχει καθιερωθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, κατά τη διεκπεραίωση μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, οι μικροσκοπικές λεπτομέρειες του συστήματος συνδέονται με φυσικές ιδιότητες όπως θερμοδυναμικές ιδιότητες ισορροπίας, μέσω στατιστικής μηχανικής. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έννοια του συνόλου του Gibbs, πολλές μικροσκοπικές διαμορφώσεις ενός πολύ μεγάλου συστήματος οδηγούν στις ίδιες μακροσκοπικές ιδιότητες, υπονοώντας ότι δεν είναι απαραίτητη η γνώση της ακριβούς κίνησης κάθε μορίου σε ένα σύστημα για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων του. Έτσι, μεταξύ ενός μεγάλου αριθμού πανομοιότυπων συστημάτων οι μακροσκοπικές ιδιότητες σχηματίζονται ως μέσοι όροι συνόλων [37], [43]. Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων θερμοδυναμικών μεταβλητών οι οποίες χαρακτηρίζουν τα στατιστικά σύνολα σε σταθερές τιμές, είναι ο όγκος (V), η πίεση (P), θερμοκρασία (T), το χημικό δυναμικό (μ) και ο αριθμός των σωματιδίων, καθώς και οι μικροσκοπικές ταχύτητες (v_i) και οι θέσεις (r_i). Συμπερασματικά, η ιδέα του στατιστικού συνόλου βασίζεται στην εξιδανίκευση κατά την οποία δημιουργούνται πολλά αντίγραφα ενός συστήματος, τα οποία αναλύονται ταυτόχρονα και καθένα από αυτά τα αντίγραφα αντικατοπτρίζει μια πιθανή κατάσταση στην οποία το πραγματικό σύστημα μπορεί να βρίσκεται. Αυτές οι μικροκαταστάσεις του συστήματος καθορίζονται από τις συνοριακές συνθήκες του συστήματος [42], [44].

Τα βασικότερα στατιστικά σύνολα είναι τα εξής :

- Μικροκανονικό σύνολο (microcanonical ensemble ή NVE) : Ο συνολικός αριθμός σωματιδίων (N), ο ολικός όγκος (V) και η συνολική ενέργεια του συστήματος (E) είναι σταθερά.
- Κανονικό σύνολο (canonical ensemble ή NVT): Εδώ ο συνολικός αριθμός σωματιδίων (N), ο ολικός όγκος (V) και η συνολική θερμοκρασία του συστήματος (T) είναι σταθερά.
- Ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο (isothermal-isobaric ensemble ή NPT) : Σε αυτόν τον τύπο στατιστικού συνόλου η ολική θερμοκρασία (T), ο αριθμός σωματιδίων (N) και η πίεση (P) του συστήματος είναι σταθερά.
- Τσοενθαλπικό-ισοβαρές σύνολο (isoenthalpic-isobaric ensemble ή NPH) : Οι σταθερές μακροσκοπικές ιδιότητες αυτού του συνόλου είναι ο συνολικός αριθμός σωματιδίων (N), η ολική πίεση (P) και η συνολική ενθαλπία (H).
- Μεγαλοκανονικό σύνολο (grand canonical ensemble ή μVT): Οι σταθερές μακροσκοπικές ιδιότητες αυτού του συνόλου είναι το χημικό δυναμικό (μ), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T) [42], [43], [45].

3.4.2. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα στατιστικά σύνολα

Μεταξύ των παραπάνω, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι το μικροκανονικό, το κανονικό και το μεγάλοκανονικό στατιστικό σύνολο, σχηματική αναπαράσταση των οποίων αποδίδεται στην **Εικόνα 3.2**. Στη συγκεκριμένη απεικόνιση τα τρία είδη είναι απομονωμένα από το εξωτερικό περιβάλλον μέσω ενός αδιαβατικού τοίχου (πορτοκαλί σύνορα). Τα μικρότερα κουτιά στο εσωτερικό κάθε στατιστικού συνόλου συμβολίζουν τις σειρές πανομοιότυπων συστημάτων τα οποία το συνθέτουν. Ξεκινώντας από το μικροκανονικό σύνολο (αριστερά της **Εικόνας 3.2**.) (N,V,E), κάθε μικροσύστημα περιβάλλεται από έναν αδιαβατικό τοίχο για τη διατήρηση συνεχών ενεργειακών συνθηκών. Στην περίπτωση του κανονικού συστήματος (μέση της **Εικόνας 3.2**.) (NVT), οι τοίχοι μεταξύ κάθε συστήματος του συνόλου είναι ισοθερμικοί, επιτρέποντας την ανταλλαγή ενέργειας. Τέλος, το μεγαλοκανονικό σύνολο (δεξιά της **Εικόνας 3.2**.) (μVT) διαθέτει συστήματα με ισοθερμικούς διάτρητους τοίχους, επιτρέποντας την ανταλλαγή ενέργειας και το πέρασμα σωματιδίων [46].

Κάτι που επίσης περιλαμβάνεται στο κάτω μέρος της Εικόνας 3.2. είναι οι κατανομές του αριθμού μορίων και των ενεργειών για τα τρία διαφορετικά στατιστικά σύνολα. Οι διαφορές των κατανομών Ν και Ε μεταξύ των συνόλων ΝVE, NVT και μVT μας δίνουν μια ιδέα για το λόγο που είναι απαραίτητο να υπάρχουν διάφορα είδη συνόλων. Εάν παραδείγματος χάριν θέλαμε να υπολογίσουμε την κατανομή του αριθμού των σωματιδίων, αυτό δε θα ήταν δυνατό με το μικροκανονικό πύνολο. Αντίστοιχα η κατανομή ενέργειας του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί με το κανονικό και το μεγαλοκανονικό σύστημα, αλλά όχι με το μικροκανονικό αφού στο συγκέκριμενο κάθε μικροσύστημα πρέπει να έχει ακριβώς την ίδια τιμή ενέργειας. Παρόλα αυτά τα τρία συστήματα διαθέτουν συσχετίσεις μεταξύ τους, αφού το μικροκανονικό σύνολο συμπεριλαμβάνεται στο κανονικό και το κανονικό είναι μέρος του μεγαλοκανονικό είναι μέρος του μεγαλοκανονικό είναι μέρος του μεγαλοκανονικό το μικροκανονικό σύνολο



Εικόνα 3. 2. Σχηματική απεικόνιση των τριών πιο διαδεδομένων στατιστικών συνόλων : μικροκανονικό σύνολο (αριστερά), κανονικό σύνολο (μέση) και μεγάλοκανονικό σύνολο (δεξιά) [46].

3.5. Δυναμικά αλληλεπίδρασης

3.5.1. Βασική περιγραφή

Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης ή πεδία δυνάμεων (force fields ή FFs) είναι ο ακρογωνιαίος λίθος της μηχανικής σε μοριακό επίπεδο, προσφέροντας πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις ενός συστήματος μορίων, είτε πρόκειται για δυνάμεις επαφής μέσω δεσμών και γωνιών μεταξύ των ατόμων, είτε πρόκειται για ανέπαφες δυνάμεις [47], [48]. Το πεδίο δυνάμεων ως μαθηματική έκφραση, αποτελείται από μια αναλυτική μορφή της διαμοριακής δυναμικής ενέργειας $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ η οποία συμπεριλαμβάνει ένα σύνολο παραμέτρων που λαμβάνονται μέσω πειραματικών δεδομένων ή με μαθηματικούς υπολογισμούς. Στην πρώτη περίπτωση τα πειραματικά δεδομένα αποκτώνται από τεχνικές όπως περίθλαση νετρονίων, ακτίνων-Χ και ηλεκτρονίων, μέθοδος NMR, φασματοσκοπία Raman και νετρονίων, φασματοσκοπία υπερύθρου κλπ. Εναλλακτικά για τον υπολογισμό των παραμέτρων ενός FF εφαρμόζονται ημι-εμπειρικοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί ή
υπολογισμοί πρώτων αρχών (ab-initio) [49], [50]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα FFs μοντελοποιούν το πραγματικό δυναμικό με κατά κύριο λόγο τη χρήση απλών ή περισσότερο περίπλοκων δυναμικών αλληλεπίδρασης, στα οποία τα μόρια είναι σύνολα ατόμων συγκροτούμενα με δυνάμεις (όπως αρμονικές). Η μοντελοποίηση του πραγματικού δυναμικού μέσω των FFs είναι τέτοια ώστε να είναι εφικτή στα σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα η μελέτη στις απαιτούμενες κλίμακες χρόνου και χώρου των φυσικών συστημάτων, χωρίς να χάνονται σημαντικές λεπτομέρειες της σχέσης δομήςιδιοτήτων των υλικών, καθώς και των φαινομένων υπό μελέτη [49]. Μεταξύ των πολυάριθμων δυναμικών αλληλεπίδρασης με διάφορους βαθμούς πολυπλοκότητας, εξακολουθεί να ισχύει μια τυπική μορφή η οποία αποδίδεται στη **σχέση 3.9** [49], [51]:

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (\mathbf{r} - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \delta)] + \sum_{improper} V_{imp} + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6}\right) + \sum_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}.$$
(3.9)

3.5.2. Αλληλεπιδράσεις δεσμών (Bonded interaction terms)

Οι αλληλεπιδράσεις δεσμών διακρίνονται σε ενέργειες αρμονικού ταλαντωτή του μήκους των δεσμών (bond length), της γωνίας των δεσμών (bond angle), της στρέψης δεσμών (bond torsion) και μερικές φορές των γενικευμένων ή καταχρηστικών δίεδρων γωνιών (improper dihedral angles). Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες αλληλεπιδράσεων παριστάνονται από τους πρώτους τέσσερις όρους της εξίσωσης σε αντίστοιχη σειρά στην **εξίσωση 3.9** [47], [50].

Η πρώτη παράμετρος αποτελεί μια αρμονική συνάρτηση η οποία ελέγχει το μήκος των δεσμών και χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της ενέργειας έκτασής τους. Ωστόσο ο συγκεκριμένος όρος δε λαμβάνει υπόψη την πιθανότητα σπασίματος δεσμού, καθιστώντας τον ακατάλληλο για υπολογισμούς ενώ παράλληλα συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση. Ο δεύτερος όρος της **σχέσης 3.9** αντιπροσωπεύει την ενέργεια παραμόρφωσης της γωνίας των δεσμών μεταξύ διαδοχικών ατόμων. Στους δυο αυτούς όρους παρατηρούμε τα k_b και k_a τα οποία είναι σταθερές εξαρτώμενες του είδους των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό. Η τρίτη παράμετρος της ίδιας σχέσης είναι υπεύθυνη για τον υπολογισμό ενέργειας περιστροφής των δεσμών δυο επιπέδων γύρω από ένα κεντρικό δεσμό, ουσιαστικά υπολογίζοντας δίεδρη στρέψη [50]. Πρόκειται για μια συνημιτονοειδή σχέση στην οποία φ είναι η γωνία στρέψης, ο όρος δ αποτελεί την ελάχιστη τιμή δυναμικού, *n* ορίζει των αριθμό των ελάχιστων ή μέγιστων μεταξύ 0 και 2π και V_n καθορίζει το ύψος του φραγμού δυναμικού. Η τελευταία περίπτωση ενδομοριακής αλληλεπίδρασης δίνεται από τον τέταρτο όρο της σχέσης ο οποίος δίνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης improper γωνιών και προορίζεται για τη σταθεροποίηση ομάδων, όπως στην περίπτωση των αρωματικών δακτυλίων σε ένα επίπεδο [49].

3.5.3. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (Non-bonded interaction terms)

Πέρα από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, ένα τυπικό πεδίο δυνάμεων είναι απαραίτητο να περιλαμβάνει τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μπορεί να είναι: είτε τύπου Van der Waals, είτε ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες αποδίδονται διαδοχικά στον πέμπτο και έκτο όρο της σχέσης 3.9. Στην περίπτωση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων Van der Waals, ο πέμπτος όρος χρησιμοποιεί την έκφραση δυναμικού Lennard-Jones, το οποίο προέβλεψε με ικανοποιητική ακρίβεια τους ασθενείς δεσμούς VDW μεταξύ ευγενών αερίων και χρησιμοποιείται από τότε για ένα τεράστιο πλήθος στοιχείων και αλληλεπιδράσεων. Το δυναμικό Lennard-Jones έχει την εξής μορφή :

$$V_{LJ}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] , \qquad (3.10)$$

όπου r η απόσταση μεταξύ των ατόμων και ε και σ παράμετροι εξαρτώμενοι από τις γνωστές ιδιότητες του υλικού [52]. Το ε ή ε_{ij} εκφράζει την ατομική ελκτική ισχύ, και το σ_{ij} την απόσταση στην οποία το δυναμικό μηδενίζεται. Όπως βλέπουμε και στο διάγραμμα της **Εικόνας 3.3.** ο όρος r^{-12} συμβολίζει την άπωση των ατόμων σε πολύ μικρές αποστάσεις και ο όρος r^{-6} τη δύναμη έλξης δυο ατόμων απομακρυσμένων μεταξύ τους. Οι συντελεστές σ_{ij} και ε_{ij} μπορούν να υπολογιστούν με τη χρήση της σχέσης των Lorentz-Berthelot [49], [50] :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj} \right) \quad \text{Kal} \quad \varepsilon_{ij} = \left(\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{ij} \right).$$

$$(3.11)$$

$$U(r)_{R} = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$$
Repulsive term
$$U(r)_{A} = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6}$$

$$U(r)_{A} = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6}$$

$$U(r)_{A} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \qquad \frac{r}{\sigma}$$

Εικόνα 3. 3. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones [53].

Όσον αφορά τον έκτο και τελευταίο όρο της **σχέσης 3.9**, για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ακολουθείται ο νόμος του Coulomb για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής συνεισφοράς στην ολική ενέργεια [50]. Βάσει αυτού, η συνολική ηλεκτροστατική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ σημειακών φορτίων *q_i*, *q_j* στις θέσεις *r_i*, *r_j* δίνεται από :

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \qquad (3.12)$$

όπου ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα στον ελεύθερο χώρο. Στην πρώτη μορφή της έκφρασης μετρούνται όλα τα ζεύγη μια φορά (π.χ. μετράται η αλληλεπίδραση του 1 με το 2 και όχι του 2 με το 1), ενώ στη δεύτερη μετρούνται όλες οι αλληλεπιδράσεις (μετράται η αλληλεπίδραση του 1 με του 2 αλλά και του 2 με του 1) και το σύνολο διαιρείται δια δυο για την αντιστάθμιση διπλής καταμέτρησης. Βέβαια για ένα πολύ μεγάλο, ή άπειρο σύστημα και με δεδομένο πως οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι μακράς εμβέλειας, ο υπολογισμός της ηλεκτροστατικής ενέργειας καθίσταται αν όχι απίστευτα επίπονος στην πράξη αδύνατος και για αυτό απαιτούνται επιπλέον αριθμητικοί υπολογισμοί. Στην περίπτωση των πορωδών συστημάτων ρόφησης χρησιμοποιείται η σχέση του Ewald [54].

3.5.4. Ειδικοί όροι αλληλεπίδρασης

Οι όροι της εξ. 3.9. συναντώνται σχεδόν σε όλους τους τύπους δυναμικών αλληλεπίδρασης. Ωστόσο μπορούν να συναντηθούν και άλλες παράμετροι που συμβάλλουν στον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος. Συγκεκριμένα πρόκειται για όρους που διασταυρώνουν τύπους αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους και παράγουν το εύρος των διαμοριακών δονήσεων με μεγαλύτερη ακρίβεια. Μπορεί να περιγράφουν τη διασταύρωση μεταξύ έκτασης, κάμψης και στρέψης δεσμών. Παραδείγματος χάριν :

$$U_{bond-bond} = \frac{1}{2} k_{bb} (r - r_0) (r' - r'_0) , \qquad (3.12)$$

$$U_{bond-bend} = \frac{1}{2} k_{ba} [(r - r_0) + (r' - r'_0)](\theta - \theta_0) . \qquad (3.13)$$

Ενώ οι ενέργεια δεσμών υδρογόνου αναπαρίσταται συνήθως από τις παραμέτρους Van der Waals και τις μερικές φορτίσεις (partial charges), ορισμένες φορές μπορεί να του αντιστοιχεί ξεχωριστός όρος. Πολλές εκδοχές συναντώνται, αλλά η πιο γενική έχει την εξής μορφή :

$$U_{HB} = \left(\frac{A}{r_{AD}^{12}} - \frac{B}{r_{AD}^{10}}\right) \left(\cos^2\theta_{AHD}\right), \qquad (3.14)$$

όπου r_{AD} η απόσταση και η γωνία μεταξύ του δότη και του και του δέκτη και θ_{AD} η γωνία μεταξύ του δότη, του υδρογόνου και του δέκτη. Περαιτέρω, μοντέρνα δυναμικά αλληλεπίδρασης μπορεί να περιλαμβάνουν την πόλωση ως ξεχωριστό όρο [49].

3.5.5. Δυναμικά αλληλεπίδρασης για την προσομοίωση MOFs - GenericMOF force field

Τα πρώτα δυναμικά αλληλεπίδρασης προορίζονταν για την πρόβλεψη μικρών οργανικών μορίων τη δεκαετία του '60. Με την επέκταση του πεδίου έρευνας σε πιο περίπλοκα συστήματα έχει ακολουθήσει και η ανάπτυξη των πεδίων δυνάμεων, τείνοντας σε πιο ευρέως εφαρμόσιμα πακέτα. Τα δυναμικά που ακολουθούν αποκλειστικά τη σχέση 3.9 αποκαλούνται δυναμικά αλληλεπίδρασης πρώτης γενιάς, ενώ αυτά που διαθέτουν περαιτέρω ειδικούς όρους λέγονται δυναμικά αλληλεπίδρασης δεύτερης γενιάς. Χαρακτηριστικά πεδία δυνάμεων δεύτερης γενιάς τα οποία είναι σχεδιασμένα για ευρεία χρήση σε διάφορα χημικά συστήματα, είναι το DREIDING Force Field των Mayo et al. [55] και το Universal Force Field (UFF) ανεπτυγμένο από τους Rappé et al. [56]. Και τα δυο συστήματα εστιάζουν στην απλότητα, και η παραμετροποίησή τους βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα και κβαντομηγανικούς υπολογισμούς. Το DREIDING γρησιμοποιεί σχετικά μικρό σύνολο παραμέτρων για τη μοντελοποίηση οργανικών ενώσεων και βιοοργανικών μορίων και πολυμερών [55]. Αντίστοιχα το UFF είναι σχεδιασμένο για να είναι ακόμη πιο καθολικό, περιλαμβάνοντας παραμέτρους για την πλειοψηφία των στοιχείων του περιοδικού πίνακα, διαθέτοντας μια ελαφρώς πιο περίπλοκη παραμετροποίηση. Η ευρύτερή του κάλυψη το καθιστά πιο ιδανικό για οργανικάανόργανα συστήματα και μεταλλικά στοιχεία [56]. Τα DREIDING και UFF έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό σε προσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης μέταλλο-οργανικών δικτύων και το γενικό συμπέρασμα είναι ότι ενώ διαθέτουν μεγάλο εύρος χρηστικότητας, υστερούν στο κομμάτι της ακρίβειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό αλληλεπίδρασης GenericMOFs, το οποίο είναι βασισμένο στα δυναμικά DREIDING και UFF. Εκμεταλλευόμενο της συμβατότητας του DREIDING για οργανικά συστήματα και του UFF για ανόργανα συστήματα και σπάνια χημικά στοιχεία, καλύπτει επαρκώς την υβριδική ανόργανη/οργανική φύση των MOFs. Αναπτύχθηκε από τους García-Pérez et al. [57] και περιλαμβάνεται στο υπολογιστικό πακέτο RASPA2, στο οποίο πραγματοποιήθηκε το σύνολο των προσομοιώσεων. Οι García-Pérez et al. [57] βαθμονόμησαν ένα δυναμικό για δομές με μεγάλο εύρος αναλογιών Si/Al.

4. Προσομοιώσεις Monte Carlo (Monte Carlo simulations)

4.1. Εισαγωγή

Η χρήση της τυχαιότητας για την απόκτηση καθοριστικών απαντήσεων είναι μια επαναστατική ιδέα ή οποία μπορεί να εντοπιστεί από τις αρχές του 18^{ου} αιώνα με τη γνωστή «βελόνα του Μπυφόν». Πρόκειται για τη μελέτη του Γάλλου επιστήμονα Georges-Louis Leclerc de Buffon, ο οποίος χρησιμοποίησε τυχαίες επαναλαμβανόμενες ρίψεις μιας βελόνας σε γραμμωμένο φόντο για να εκτιμήσει την τιμή του π. Τέτοια πειράματα ωστόσο πραγματεύονται προηγουμένως κατανοητά ντετερμινιστικά προβλήματα, κάτι που δε συμβαδίζει με τη μοντέρνα προσομοίωση, η οποία λύνει τα ντετερμινιστικά προβλήματα μέσω εύρεσης κάποιου πιθανολογικού ανάλογου [58]. Αυτός τύπος προσομοίωσης πρώτοαναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε με συστηματικό τρόπο, την περίοδο του Δεύτερου Παγκοσμίου πολέμου από τους Nicholas Constantine Metropolis, John von Neumann και Stanislaw Ulam κατά την περάτωση του Manhattan Project [59]. Στην προσπάθεια ανάπτυξης πυρηνικών όπλων, η μέθοδος Monte Carlo προτάθηκε για τη μελέτη των ιδιοτήτων των νετρονίων που ταξιδεύουν μέσω των πάνελ θωράκισης ακτινοβολίας, και ονομάστηκε από το καζίνο Monte Carlo του Μονακό [58].

Η μέθοδος προσομοίωσης Monte Carlo (MC) είναι μια στατιστική τεχνική που προβλέπει αποτελέσματα βασιζόμενη στην επαναλαμβανόμενη, τυχαία δειγματοληψία και άλλες καθορισμένες τιμές εισόδων [60], [61]. Αυτές οι προσδιορισμένες παράμετροι συχνά έχουν μια ορισμένη κατανομή ή μπορούν να λάβουν ένα καθορισμένο σύνολο τιμών [60]. Καθώς σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τυχαία πειράματα στα οποία το αποτέλεσμα δεν είναι γνωστό, η μέθοδος Monte Carlo αποτελεί έναν μεθοδικό τρόπο πραγματοποίησης του τύπου ανάλυσης "What-if" [61]. Πρακτικά χρησιμοποιείται για την επίλυση φυσικών και μαθηματικών προβλημάτων και ουσιαστικά ενσαρκώνει οποιαδήποτε μέθοδο βασιζόμενη στη χρήση τυχαίων αριθμών για την επίλυση περίπλοκων προβλημάτων πιθανοτήτων σε πολλά γνωστικά αντικείμενα και επιστημονικούς τομείς [45].

Σε αντίθεση με τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής, η μέθοδος Monte Carlo δεν βασίζεται στις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα ούτε στην έννοια του χρόνου, υπολογίζοντας μόνο στατικές ιδιότητες του συστήματος. Εφόσον ο χρόνος δε λαμβάνεται υπόψη, δεν υπάρχει εξάρτηση μεταξύ κάθε κατάστασης ή «στιγμιότυπου» (snapshot) του συστήματος και έτσι ο αλγόριθμος MC δεν απαιτεί μνήμη. Έτσι θεωρητικά είναι δυνατή η δημιουργία κάθε μοριακής κατάστασης από την αρχή. Ωστόσο για λόγους αποτελεσματικότητας, η πλειοψηφία των αλγορίθμων Monte Carlo βασίζει το νέο στιγμιότυπο του συστήματος σε μια τροποποιημένη εκδοχή του προηγούμενου, πραγματοποιώντας τις λεγόμενες «κινήσεις Monte Carlo» (Monte Carlo moves). Ο αλγόριθμος ορίζει

[27]

ορισμένους κανόνες αποδοχής (acceptance rules) βάσει των οποίων η κίνηση MC γίνεται αποδεκτή ή απορρίπτεται έτσι ώστε η μελλοντική κατάσταση μεταβάλλεται βάσει αυτής, ή είναι ίση με την παρούσα [54].

Ενώ η βασική αρχή της μεθόδου Monte Carlo, είναι ότι βασίζεται σε πειράματα δειγματοληψίας τυχαίων αριθμών, οι οποίοι έπειτα εφαρμόζονται σε έναν πιο περιορισμένο αριθμό αριθμητικών πράξεων, στην πράξη τα πράγματα είναι κάπως διαφορετικά. Για τη διευκόλυνση των δοκιμών και της επανεκτέλεσής τους, οι αριθμοί που εισάγονται σε μια προσομοίωση Monte Carlo δεν είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα αβεβαιότητας, άλλα και «ψευδοτυχαίων» ακολουθιών, κατασκευασμένων έτσι ώστε να παρουσιάζουν έναν υψηλό παράγοντα τυχαιότητας [45]. Όλες αυτές οι διαφορετικές προσεγγίσεις οδηγούν σε μια πολύ πιο σύντομη προσομοίωση, ιδανική για μεγάλα συστήματα, η οποία αποδίδει αποτελέσματα με στατιστικά αποδεκτό σφάλμα. Αυξάνοντας τον αριθμό των επαναλήψεων σε ρεαλιστικά χρονικά πλαίσια, αυτό το σφάλμα έχει μάλιστα τη δυνατότητα να ελαττωθεί, εξασφαλίζοντας πιο ακριβείς υπολογισμούς [62].

Στην πράξη, η μέθοδος Monte Carlo :

- Βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε προβλήματα όπου η πρόβλεψη μελλοντικών αποτελεσμάτων είναι εξαρτώμενη των μεταβλητών εισόδου και των τυχαίων «θορύβων», καθεμία από τις οποίες διαθέτει τη δική της ξεχωριστή κατανομή.
- Είναι πολύτιμο εργαλείο όταν το φυσικό πρόβλημα είναι μαθηματικά πολύπλοκο και είναι δύσκολο να εξαχθεί αναλυτική λύση από αυτό.
- Παρέχει τα μέσα για διεξαγωγή προβλέψεων και την υποκείμενη πιθανότητα παρατήρησης αυτών των αποτελεσμάτων [60].

4.2. Αλγόριθμος Monte Carlo

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται χρήση της Metropolis Monte Carlo μεθόδου. Οι προσομοιώσεις MC αυτής της μορφής μπορούν να πραγματοποιηθούν σε διάφορα ensembles όπως NVT, NPT και μVT. Στην περίπτωση των προσομοιώσεων προσρόφησης, αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν στο σύνολο Gibbs, όπου υπάρχει ισορροπία ρόφησης μεταξύ της ολικής ρευστής φάσης και του εσωτερικού προσροφητή. Άλλα δυο στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται είναι το μ1N2PT και το μεγάλο-κανονικό σύνολο [54]. Το επιλεγμένο στατιστικό σύνολο θα συζητηθεί παρακάτω. Βάσει των διαφορετικών θερμοδυναμικών συνθηκών, λαμβάνονται χαρακτηριστικές διαμορφώσεις ή αλλιώς μικροκαταστάσεις του συστήματος, χρησιμοποιώντας την τεχνική δειγματοληψίας ψευδοτυχαίων αριθμών που αναφέρθηκε παραπάνω. Τα βήματα ενός τυπικού αλγόριθμου Monte Carlo απεικονίζονται στην Εικόνα 4.2.



Εικόνα 4. 1. Ο βασικός αλγόριθμος της μεθόδου προσομοίωσης Monte Carlo.

Για την εκτέλεση μιας δοκιμαστικής κίνησης, ο αλγόριθμος MC αρχικά επιλέγει ένα τυχαίο μόριο i θέσης $r_i^{(m)}$ στην κατάσταση *m*. Σε αυτό το μόριο αναθέτει ένα τυχαίο διάνυσμα μετατόπισης Δr_i . Έτσι η θέση του μορίου στη νέα κατάσταση n είναι :

$$r_i^{(n)} = r_i^{(m)} + \Delta r_i .$$
 (4.1)

Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μια νέα δοκιμαστική κατάσταση *n*. Ακολουθεί η υπολογιστική μέθοδος απόρριψης/αποδοχής του Metropolis, η οποία βασίζεται στον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας η οποία ασκείται στο μόριο με τη μορφή φορτίου. Αυτή εκτελείται ως εξής :

$$\Delta \mathbf{V} = V(n) - V(m) \tag{4.2}$$

Στην περίπτωση όπου :

- ΔV<0 : Η κίνηση αποδέχεται και η κατάσταση *n* γίνεται η τρέχουσα κατάσταση και λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό της μέσης κατάστασης του συστήματος.
- ΔV≥0 : Θα χρειαστεί να ικανοποιηθεί μια νέα ανίσωση της μορφής :

$$s \le e^{\left(-\frac{\Delta V}{k_B T}\right)},\tag{4.3}$$

όπου s ένας τυχαίος αριθμός που ανήκει στο διάστημα [0,1). Όταν αυτή η σχέση ισχύει, τότε η κίνηση αποδέχεται και η κατάσταση n γίνεται η τρέχουσα κατάσταση, αλλιώς απορρίπτεται και η κατάσταση m παραμένει ως έχει. Μετά την αποδοχή μιας κίνησης MC, τα βήματα που αναλύθηκαν επαναλαμβάνονται έως ότου ο απαιτούμενος αριθμός μικροκαταστάσεων για τον υπολογισμό της μέσης κατάστασης έχει εκπληρωθεί.

4.3. Μεγάλο-κανονικό Monte Carlo (Grand canonical Monte Carlo ή GCMC)

4.3.1. Προεπισκόπηση

Σε συστήματα όπως το σύστημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το ζητούμενο είναι ο υπολογισμός της μέσης τιμής του αριθμού των ροφημένων μορίων ως συνάρτηση των εξωτερικών συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης του ροφητή ή δεξαμενής με την οποία βρίσκονται σε επαφή. Προσεγγίζοντας το πρόβλημα θεωρητικά, θα μπορούσαμε να εφαρμόσουμε τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής με το κατάλληλο στατιστικό σύνολο (π.χ. μικρό-κανονικό σύνολο) και να προσομοιώσουμε την επαφή του προσροφητή με ένα αέριο.

Ωστόσο, η μέθοδος MD δεν είναι ιδανική για την προσομοίωση ενός τόσο περίπλοκου συστήματος, κυρίως λόγω του απαιτούμενου χρόνου εξισορρόπησης του συστήματος. Ενώ στην περίπτωση του πραγματικού πειράματος η εξισορρόπηση του συστήματος ροφητής/ροφούμενο αέριο διαρκεί μερικά λεπτά έως μερικές ώρες ανάλογα με τον τύπο του αερίου υπό μελέτη, στην περίπτωση μιας προσομοίωσης MD ένα λεπτό πειραματικού χρόνου αντιστοιχεί σε 10⁹ δευτερόλεπτα για έναν υπολογιστή. Ακόμη ένα σημαντικό πρόβλημα είναι η εστίαση σημαντικού μέρους της προσομοίωσης MD στην αέρια φάση του συστήματος, κάτι που δεν έχει άμεση σχέση με τον υπολογισμό και καταναλώνει σημαντικό χρόνο CPU. Αντιθέτως, η περιοχή εστίασης είναι οι ολικές ιδιότητες του συστήματος (bulk properties), οι οποίες διαφέρουν από τις ιδιότητες της διεπιφάνειας μεταξύ αέριας φάσης και ροφητή. Ο μόνος τρόπος να μειώσουμε την επιρροή αυτών των διεπιφανειακών ιδιοτήτων με αυτή τη μέθοδο, είναι να αυξήσουμε το μέγεθος του συστήματος κάτι που δεν είναι που δεν είναι που δεν είναι ιδανικό

Στο μεγάλο-κανονικό Monte Carlo, η θερμοκρασία, ο όγκος και το χημικό δυναμικό (μ,V,T) διατηρούνται σταθερά και το ροφημένο αέριο είναι σε ισορροπία με το αέριο που βρίσκεται στη δεξαμενή, αφού η δεξαμενή και ο ροφητής έχουν ίδια θερμοκρασία και χημικό δυναμικό. Έτσι εξαλείφεται το πρόβλημα διεπιφανειακών ιδιοτήτων και το αέριο που είναι σε επαφή με το ροφητή θεωρείται μέρος της δεξαμενής, ασκώντας μ και T (Εικόνα 4.3.) και γνωρίζοντας αυτές τις στατικές τιμές είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας μέσα στο ροφητή. Για αυτούς τους λόγους το GCMC είναι το κατεξοχήν στατιστικό σύνολο για μελέτες προσρόφησης.



Εικόνα 4. 2. Ροφητής σε επαφή με λουτρό θερμότητας θερμοκρασίας *T* και χημικό δυναμικό μ, ανταλλάσσοντας μόρια και ενέργεια [43].

4.3.2. Θεωρητική βάση

Η ουσία του αλγόριθμου MC βασίζεται στην μέθοδο της "αλυσίδας του Markov" (MCMC), η οποία υπολογίζει τις μέσες ιδιότητες ενός συστήματος με μεγάλο αριθμό διαθέσιμων καταστάσεων. Το σύστημα εξελίσσεται από τη μια κατάσταση στην άλλη, υπολογίζοντας τη μέσες τιμές μέσω των τμημάτων την αλυσίδας του Markov. Για την επιλογή των σημείων την αλυσίδας με τη σωστή συχνότητα, ο αλγόριθμος MC δημιουργεί τυχαίες κινήσεις από την τρέχουσα ή «παλιά» κατάσταση (*o*) στην καινούργια (*n*). Κάτι που θεωρείται δεδομένο όπως θα δούμε στις παρακάτω εξισώσεις, είναι ότι στην ισορροπία, η ροή από την παλιά κατάσταση *o* σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση *n* είναι ακριβώς ίση με την αντίστροφη ροή. Αυτή η υπόθεση είναι εμφανής στον αλγόριθμο του Metropolis [54]:

$$\alpha(0 \to n) = \alpha(n \to 0) , \qquad (4.4.)$$

όπου ο συμβολισμός α συμβολίζει έναν συμμετρικό πίνακα.

Κατά τη διάρκεια μια προσομοίωσης GCMC επιχειρούνται τρεις τύποι κινήσεων στα σωματίδια του συστήματος : δημιουργία σωματιδίων, καταστροφή σωματιδίων και μετατόπιση/περιστροφή σωματιδίων. Ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ή της καταστροφής σωματιδίων, ο αριθμός των σωματιδίων στο εσωτερικό του πόρου αυξομειώνεται. Η επιχείρηση αυτών των δυο κινήσεων χρειάζεται να πραγματοποιηθούν σε ίση συχνότητα. Γενικά για να γίνει αποδεκτή μια δοκιμαστική κίνηση (trial move), πρέπει η πυκνότητα πιθανότητας [63]:

$$acc(0 \to n) = \min(1, q), \tag{4.5.a}$$

$$q = \frac{a(n \to 0)}{a(0 \to n)} \cdot \frac{f(n)}{f(0)} .$$
 (4.5.b)

Ο όρος $\alpha(n \to 0)$ είναι η υποκείμενη πυκνότητα πιθανότητας της δοκιμαστικής κίνησης από την τρέχουσα στη μελλοντική κατάσταση και f(0) η πυκνότητα πιθανότητας της αρχικής κατάστασης.

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo στο μεγάλο-κανονικό στατιστικό σύνολο (μVT), χρησιμοποιούν μια άμεση γενίκευση του κανονικού συνόλου (NVT). Οι προσομοιώσεις εκτελούνται υπό σταθερό χημικό δυναμικό (μ), όγκο (V) και θερμοκρασία (T), ενώ ο αριθμός των μορίων (N) παρουσιάζει αυξομειώσεις. Για τον υπολογισμό μιας ιδιότητας \mathcal{A} (π.χ. ενέργεια, πίεση κλπ.) ακολουθείται η εξής σχέση :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (Vz)^N \int ds \mathcal{A}(s) \exp(-\beta \mathcal{V}(s))}{Q_{\mu VT}}$$
(4.6)

όπου N ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων, $z = e^{\beta \mu / \Lambda^3}$ (Λ το μήκος κύματος de Broglie και η αντίστροφη θερμοκρασία $\beta = 1/k_B T$), $\mathcal{V}(s)$ η δυναμική ενέργεια και $\mathcal{A}(s)$ η τιμή της ιδιότητας υπό μελέτη στην τρέχουσα μικροκατάσταση του συστήματος $s = (s_1, s_2, ...s_N)$. Το εκθετικό $\exp(-\beta \mathcal{V}(s))$ ονομάζεται παράγοντας Boltzmann και χρησιμοποιείται για την εξασφάλιση της προτίμησης διαμορφώσεων χαμηλότερης ενέργειας και τη δειγματοληψία καταστάσεων υψηλότερης ενέργειας με μειωμένη πιθανότητα. Το ολοκλήρωμα $\int ds$ εισάγεται για τον υπολογισμό της μέσης κατάστασης του συστήματος για όλες τις πιθανές διευθετήσεις των N σωματιδίων. Στον παρονομαστή της **εξ. 4.6** εισάγεται η συνάρτηση μερισμού του μεγάλου κανονικού συνόλου (grand canonical partition function) η οποία ορίζεται ως εξής :

$$Q_{\mu VT} = \sum_{N} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B}\right) \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)$$
(4.7)

όπου \mathcal{H} η Χαμιλτονιανή του συστήματος, η οποία συμβολίζει τη συνολική ενέργεια, h η σταθερά του Planck, k_B η σταθερά Boltzmann και **r**, **p** οι θέσεις και οι ορμές των σωματιδίων, αντίστοιχα.

Η οριακή κατανομή για την αλυσίδα του Markov στο GCMC είναι ανάλογη με την έκφραση :

$$\exp(-\beta(\mathcal{V}(\boldsymbol{s}) - N\mu) - \ln N! - 3N\ln\Lambda + N\ln V)$$
(4.8)

Η δημιουργία της αλυσίδας Markov έχει προσεγγιστεί με διάφορες μεθοδολογίες. Η πιο διαδεδομένη μορφή, η οποία ακολουθείται και από τις προσομοιώσεις GCMC της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει τρία διαφορετικά είδη MC κινήσεων :

- Ι. Μετατόπιση μορίου
- II. Καταστροφή μορίου (δεν κρατείται αρχείο της θέσης του)
- III. Δημιουργία μορίου.

Βάσει της εφαρμογής της μεθόδου Metropolis, κατά τη μετατόπιση σωματιδίου, η αναλογία μεταξύ δύο μικροκαταστάσεων ορίζεται ως εξής (*N* ο αριθμός των μορίων της αρχικής μικροκατάστασης *m*) :

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{Z_{NVT}^{-1} \exp\left(-\beta \mathcal{V}_n\right)}{Z_{NVT}^{-1} \exp\left(-\beta \mathcal{V}_m\right)} = \frac{\exp(-\beta \mathcal{V}_n) \exp\left(-\beta \delta \mathcal{V}_{nm}\right)}{\exp\left(-\beta \mathcal{V}_n\right)} = \exp(-\beta \delta \mathcal{V}_{nm})$$
(4.9)

όπου ρ_n , ρ_m οι πιθανότητες της νέας και της αρχικής κατάστασης κατ' αντιστοιχία. Στην περίπτωση καταστροφής ενός σωματιδίου, οι πιθανότητες των δυο μικροκαταστάσεων n,m λαμβάνουν την εξής μορφή :

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp(-\beta \delta \mathcal{V}_{nm}) \exp(-\beta \delta \mu) \frac{N\Lambda^3}{V} , \qquad (4.10)$$

η οποία μπορεί να ορισθεί σε αναλογία με τον όρο της ενεργότητας (activity z) ως εξής :

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\left(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm} + \ln\left(\frac{N}{zV}\right)\right) = \exp(-\beta\delta D_{nm}).$$
(4.11)

Στην εξ. 4.11 ορίζεται η εξίσωση καταστροφής (destruction function) βάσει της οποίας μια κίνηση «καταστροφής» γίνεται αποδεκτή με πιθανότητα min(1, $\exp(-\beta D_{nm})$). Ομοίως, η αναλογία για μια κίνηση δημιουργίας μορίου ακολουθεί τη σχέση (C_{nm} η αντίστοιχη εξίσωση δημιουργίας) [45]:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\left(-\beta\delta\mathcal{V}_{nm} + \ln\left(\frac{zV}{N+1}\right)\right) = \exp(-\beta\delta\mathcal{C}_{nm}).$$
(4.12)

Στην περίπτωση ρόφησης μιγμάτων, συνήθως ένα από τα συστατικά επιλέγεται τυχαία, και οι κανόνες αποδοχής είναι οι ίδιοι, με τη διαφορά ότι το N αναφέρεται στον αριθμό μορίων του τυχαία επιλεγμένου συστατικού και το p αναφέρεται στη μερική πίεση.

ΜΕΡΟΣ 2°: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΡΟΦΗΣΗΣ (GCMC) ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (MD) ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΝΙΙC-20-BU-P1

5. Προσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης για καθαρά αλκάνια/αλκένια στο NIIC-20-Bu

5.1. Περιγραφή του συστήματος προσομοίωσης

Η μοναδιαία κυψελίδα του μέταλλο-οργανικού δικτύου NIIC-20-Bu συντέθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη (powder X-ray diffraction ή PXRD) και αποκτήθηκε από ευγενική χορηγία της ερευνητικής ομάδας του Καθηγητή V. Fedin του Ινστιτούτου Ανόργανης Χημείας Nikolaev [35]. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για τις *x*,*y*,*z* διευθύνσεις είναι a = b = c = 33.974 Å. Στην παρούσα έρευνα αξιοποιήθηκε ένα κουτί προσομοίωσης αποτελούμενο από 8 μοναδιαίες κυψελίδες για τις χαμηλές πιέσεις 0.01 έως 0.1 bar, το οποίο αποτελείται από επαναλήψεις $2 \times 2 \times 2$ της μοναδιαίας κυψελίδας στις συντεταγμένες *x*, *y* και *z* αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι η εναλλαγή μεταξύ κουτιού προσομοίωσης $2 \times 2 \times 2$ και $1 \times 1 \times 1$ δεν έχει σημαντική επίδραση στις προσομοιώσεις ρόφησης GCMC για πιέσεις μεγαλύτερες των 0.1 bar, αφού το NIIC-20-Bu είναι μεσοπορώδες δίκτυο με μεγάλες διαστάσεις και δεν επηρεάζεται αρνητικά τη στατιστική των προσομοιώσεων. Έτσι για τις εναπομένουσες πιέσεις 0.5 έως 100 bar χρησιμοποιήθηκε το δεύτερο κουτί προσομοίωσης $1 \times 1 \times 1$ (μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu). Η μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu αποδίδεται στην **Εικόνα 5.1**.



Εικόνα 5. 1. Μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu-P1. Κάθε άτομο συμβολίζεται με διαφορετικό χρώμα: ψευδάργυρος (Zn)-πράσινο, άνθρακας (C)-γκρι, υδρογόνο (H)-κίτρινο, άζωτο (N)-μπλε, οξυγόνο (O)- κόκκινο [35].

Για την εκπόνηση των προσομοιώσεων ρόφησης (GCMC) και των προσομοιώσεων διάχυσης (NVT-MD) χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας RASPA 2.0. Πρόκειται για μια βιβλιοθήκη σχεδιασμένη από τους Dubbleldam et al. [64], προοριζόμενη για προσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης μορίων σε αέρια, ρευστά, ζεόλιθους, μέταλλο-οργανικά δίκτυα, αργιλοπυριτικά υλικά και νανοσωλήνες άνθρακα, η οποία εφαρμόζει την πιο σύγχρονη μορφή των αλγορίθμων MD και MC που συζητήθηκαν παραπάνω.

Η MOF δομή αντιμετωπίζεται ως άκαμπτη και τα άτομα της παραμένουν ακίνητα στις κρυσταλλογραφικές τους θέσεις σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις, αφού τα ροφούμενα αέρια περνούν με ευκολία από τους πόρους του NIIC-20-Bu. Τα μόρια των αλκανίων και αλκενίων μοντελοποιούνται ως μεμονωμένα κέντρα αλληλεπίδρασης ενιαίας διασποράς ατόμων. Αυτό σημαίνει ότι οι άνθρακες και τα υδρογόνα των αλκανίων ανήκουν σε ένα ολικό σφαιρικό σωματίδιο ή «υπεράτομο», το οποίο έχει αποκλειστικά μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας [65]. Οι αλληλεπιδράσεις με τα άτομα του πλέγματος του NIIC-20-Bu προσομοιώθηκαν μέσω του GenericMOFs δυναμικού αλληλεπίδρασης, το οποίο συμπεριλαμβάνεται στη βιβλιοθήκη του κώδικα RASPA2. Για την πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων διασποράς χρησιμοποιείται το δυναμικό Lennard-Jones (εξ. 3.10), όπου στην περίπτωση αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών ατόμων i και j χρησιμοποιείται η εμπειρική σχέση Lorentz-Berthelot (εξ. 3.11). Οι αλληλεπίδρασεις διασποράς δεν υπολογίζονται μετά από απόσταση $r_c = 12$ Å (cutoff distance).Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του γοφημένων αλκανίων και αλκενίων μεταξύ τους καθώς και η αλληλεπίδρασή τους με τους πόρους του NIIC-20-Bu δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 5.1. :

Τύπος αλληλεπίδρασης	ε/K (K)	σ(Å)
CH4_sp3	158.5	3.72
CH3_sp3	108.0	3.76
CH2_sp3	56.0	3.96
CH_sp3	17.0	4.67
C_sp3	0.8	6.38
CH2_sp2	93.0	3.685
CH_sp2	53.0	3.74

Πίνακας 5. 1. Παράμετροι αλληλεπίδρασης.

Για τα καθαρά αλκάνια/αλκένια καθώς για τα μίγματα αλκανίων/αλκενίων, οι προσομοιώσεις ρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 273, 293, 313 και 343 K και σε εύρος πιέσεων 0.01

έως 100 bar. Βάσει αυτών των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας υπολογίστηκε ο αριθμός των μορίων στην ισορροπία. Κατά την περάτωση των προσομοιώσεων GCMC εφαρμόστηκαν τα τρία είδη κινήσεων Monte Carlo που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό υπόβαθρο : μετατόπιση, εισαγωγή και διαγραφή μορίων εν μέσω του NIIC-20-Bu. Κάθε μια από αυτές τις δοκιμαστικές κινήσεις επιχειρήθηκε με ίσο ποσοστό πιθανότητας. Ανάλογα με την εφαρμοζόμενη εξωτερική πίεση, η δειγματοληψία του χώρου φάσης πραγματοποιήθηκε σε κυμαινόμενο εύρος βημάτων παραγωγής (production steps), συγκεκριμένα μεταξύ 1×10^5 και 1×10^6 . Κάθε σημείο ρόφησης (fugacity step) χρειάστηκε υπολογιστικό χρόνο 2 - 7 ημερών.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών αυτοδιάχυσης των καθαρών αλκανίων και αλκενίων πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές υπολογίστηκαν από το γραμμικό τμήμα των διαγραμμάτων μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (mean square displacement ή MSD) συναρτήσει του χρόνου [66], [67], [68], όπως θα αναλυθεί πιο λεπτομερώς στη συνέχεια. Οι προσομοιώσεις NVT-MD περατώθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313 και 343 Κ για αναλογίες 5, 10, 20, 40 και 60 μορίων αερίου στη μοναδιαία κυψελίδα 1 × 1 × 1 του NIIC-20-Bu. Ως στατιστικό σύνολο επιλέχθηκε το κανονικό (NVT) και ως δυναμικό αλληλεπίδρασης εφαρμόστηκε ξανά το GenericMOFs. Ως βήμα προσομοίωσης (time step) ορίστηκε το 1 fs. Ο αριθμός των βημάτων έναρξης (initialization cycles) ορίστηκε στα 5000 και ο αριθμός των βημάτων εξισορρόπησης (equilibration cycles) στα 10000. Τα βήματα παραγωγής (production cycles) κυμαίνονται μεταξύ 3×10^7 και 6×10^7 , ανάλογα με τον αριθμό των μορίων που διαγέονται στο NIIC-20-Bu. Παρατηρήθηκε ότι για χαμηλούς αριθμούς μορίων (5 και 10 μόρια) τα χαμηλότερα βήματα παραγωγής αποδίδουν στατιστικό σφάλμα. Έτσι σε αυτές τις περιπτώσεις εκτελέστηκαν 6 × 10⁷ βήματα παραγωγής. Οι προσομοιώσεις MD για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των καθαρών αλκανίων και αλκενίων αποδίδονται στις επόμενες υποενότητες. Βάσει των βημάτων παραγωγής, κάθε μεμονωμένος συντελεστής αυτοδιάχυσης πραγματοποιήθηκε σε διάρκεια προσομοίωσης μεταξύ 7-14 ημερών.

5.2. Ισόθερμοι ρόφησης καθαρών αλκανίων (C4H10)

Καθώς η σειρά των μέταλλο-οργανικών δικτύων NIIC συντέθηκε το 2019, ο αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων για τα συγκεκριμένα MOFs είναι περιορισμένος, τουλάχιστον κατά την περίοδο συγγραφής αυτής της έρευνας. Καθίσταται λοιπόν απαραίτητος ο εμπλουτισμός της βιβλιογραφίας για αυτές τις αξιοσημείωτες δομές, όσον αφορά τις ικανότητες ρόφησής τους για καθαρά αλκάνια και αλκένια. Περαιτέρω, η προσομοίωση ρόφησης των καθαρών συστατικών είναι απαραίτητη έτσι ώστε να γίνει συσχέτιση των καθαρών αλκανίων και αλκενίων με τα ανάλογά τους μίγματα. Οι ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για τα καθαρά συστατικά αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο) έχουν μελετηθεί από το συνάδελφο και υποψήφιο διδάκτορα Αρσένη Γκούρρα της επιστημονικής ομάδας (Mu)³ST (Multidisciplinary Multiscale Multiphysics Simulation

Team) του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια της Διδακτορικής του διατριβής και υπό την επίβλεψη του Καθ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη. Στα πλαίσια της παρούσης έρευνας, για τα καθαρά αλκάνια υλοποιήθηκαν προσομοιώσεις GCMC για τη διεξαγωγή ισοθέρμων ρόφησης του βουτανίου σε εύρος πιέσεων 0.01-100 bar και θερμοκρασίες T = 273, 293, 313, 343 K, τα αποτελέσματα των οποίων αποδίδονται στο διάγραμμα της **Εικόνας 5.2**.



Εικόνα 5. 2. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για το καθαρό βουτάνιο στο NIIC-20-Βυ σε θερμοκρασίες T=273, 293, 313, 343 Κ και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας είναι αδιαμφισβήτητη στην περίπτωση του φαινομένου της ρόφησης και είναι εύκολα ανιχνεύσιμη στις ισόθερμους ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC της Εικόνας 5.2. Η ρόφηση του βουτανίου αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από διάφορους παράγοντες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε αύξηση της εντροπίας του συστήματος καθώς και αύξηση της κινητικότητας των ροφούμενων μορίων στο σύστημα. Όσο πιο γρήγορα κινούνται τα μόρια στους πόρους του NIIC-20-Bu τόσο δυσκολότερη είναι η αλληλεπίδρασή τους με τις χαρακτηριστικές ομάδες των πόρων και η παραμονή τους μέσα στο ροφητή. Επιπλέον η προσρόφηση, ιδιαίτερα στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης (physisorption) είναι αυστηρά εξώθερμη διαδικασία, απελευθερώνοντας θερμότητα στο σύστημα ή οποία μπορεί να πλησιάζει την θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου, οδηγώντας στην αντίστροφη διαδικασία (desorption) [69]. Αντίστοιχα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η προσρόφηση των καθαρών συστατικών στο NIIC-20-Bu. Αυτό το φαινόμενο ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις της χημείας ρόφησης, με εξαίρεση υλικά με ασυνήθιστα κινητικά φαινόμενα ή φαινόμενα χημικής φάσης. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μη γραμμική αύξηση της ρόφησης. Η ισόθερμος ρόφησης του προπανίου για τη θερμοκρασία των 273 K στο μέταλλο-οργανικό δίκτυο NIIC-20-Bu, η οποία έχει υλοποιηθεί από το συνάδελφο Αρσένη Γκούρρα αντλήθηκε από τη διδακτορική του διατριβή υπό την επίβλεψη του Καθ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη στο διάγραμμα της **Εικόνας 5.3**. Σκοπός είναι η συγκριτική παρατήρηση της επιρροής της ανθρακικής αλυσίδας των αλκανίων στη ρόφηση για τον μέταλλο-οργανικό κρύσταλλο NIIC-20-Bu.

Όσον αφορά τη ρόφηση αλκανίων σε μέταλλο-οργανικούς πορώδεις κρυστάλλους, συχνό φαινόμενο είναι η προτίμηση των δικτύων για αλκάνια μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας [19], [70]. Σε αυτές τις περιπτώσεις η ρόφηση ξεκινά σε χαμηλότερες πιέσεις λόγω των αυξημένων αλληλεπιδράσεων πιο ογκωδών μορίων με την επιφάνεια του πορώδους. Αυτή η συμπεριφορά ωστόσο δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση, αλλά αντιθέτως είναι ξεκάθαρο ότι για το σύνολο του εύρους πιέσεων, το NIIC-20-Bu δείχνει μεγαλύτερη προτίμηση για το προπάνιο. Το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας του βουτανίου πιθανότατα είναι η αιτία κατάρριψης αυτού του μοτίβου, εμποδίζοντας την είσοδο μορίων βουτανίου συγκριτικά με τον υδρογονάνθρακα μικρότερου μοριακού βάρους, το προπάνιο.



Εικόνα 5. 3. Σύγκριση των ισοθέρμων ρόφησης του καθαρού προπανίου και βουτανίου στη θερμοκρασία των 273 K και σε εύρος πιέσεων 0.01-100 bar.

Συγκεκριμένα, για τη θερμοκρασία των 273 K η ρόφηση του προπανίου παρουσιάζει περιοχή οροπεδίου (plateau) μετά την πίεση των 5 bar και μέγιστη τιμή ρόφησης 7.36 mmol/g (100 bar). Το ροφημένο βουτάνιο δεν εμφανίζει αντίστοιχη περιοχή οροπεδίου, αλλα ο ρυθμός αύξησης της ρόφησης μειώνεται σημαντικά μετά την πίεση των 0.6 bar.

5.3. Πυκνότητα ρόφησης – θέσεις εντοπισμού των καθαρών αλκανίων

Για την εξακρίβωση των θέσεων εντοπισμού των αλκανίων και αλκενίων στο δίκτυο NIIC-20-Bu, υπολογίστηκε στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας η πυκνότητα ρόφησης συμβολιζόμενη με $\rho_k^1(r) = \rho_k^1(x, y, z)$, όπου συντελεστής k συμβολίζει τη ροφούμενη ουσία. Η πυκνότητα ρόφησης υπολογίζεται ως εξής :

$$\rho_{k}^{1}(r) = \frac{\frac{1}{N_{k}} \left\{ \int \sum_{i=1}^{N_{k}} \delta\left(r - f_{cm}(r_{i}^{(k)})\right) \Lambda(r_{1}^{(1)}, \dots, r_{N_{1}}^{(1)}, r_{1}^{(2)}, \dots, r_{N_{2}}^{(2)}) d^{N_{f}^{(1)}}r_{1}^{(1)} \dots d^{N_{f}^{(1)}}r_{N_{1}}^{(1)} d^{N_{f}^{(2)}}r_{1}^{(2)} \dots d^{N_{f}^{(2)}}r_{N_{2}}^{(1)} \right\}}{\left\{ \int \Lambda(r_{1}^{(1)}, \dots, r_{N_{1}}^{(1)}, r_{1}^{(2)}, \dots, r_{N_{2}}^{(2)}) d^{N_{f}^{(1)}}r_{1}^{(1)} \dots d^{N_{f}^{(1)}}r_{N_{1}}^{(1)} d^{N_{f}^{(2)}}r_{1}^{(2)} \dots d^{N_{f}^{(2)}}r_{N_{2}}^{(1)} \right\}}$$

$$\Lambda(r_{1}^{(1)}, \dots, r_{N_{1}}^{(1)}, r_{1}^{(2)}, \dots, r_{N_{2}}^{(2)}) = exp[-\beta V(r_{1}^{(1)}, \dots, r_{N_{1}}^{(1)}, r_{1}^{(2)}, \dots, r_{N_{2}}^{(2)})]$$
(5.1)

όπου N_I , N_2 ο αριθμός των σωματιδίων αλκανίου, αλκενίου αντίστοιχα και $N_f^{(1)}$, $N_f^{(2)}$ οι βαθμοί ελευθερίας των σωματιδίων αλκανίου, αλκενίου. Ο συντελεστής k συμβολίζει το κέντρο μάζας (k = αλκάνιο – αλκένιο) μορίου και οι r τα διανύσματα.

Κατά την έρευνα τους, οι Lysova et al. [33] χρησιμοποιήσαν κβαντικούς υπολογισμούς για τον καθορισμό των περιοχών εντοπισμού της ρόφησης των μορίων αιθανίου και αιθενίου για τη σειρά δομών NIIC-20-G. Οι Lysova et al. [33] διέκριναν τρεις πιθανές θέσεις εντοπισμού **A**, **B** και **C**. Τα αποτέλεσματα της μελέτης τους απεικονίζονται στο σχήμα της **Εικόνας 5.4.a** και θα χρησιμοποιηθούν ως μέτρο σύγκρισης στην παρούσα εργασία. Οι θέσεις **A** και **C** βρίσκονται στο εσωτερικό των μεγάλων νανοκελιών και οι θέσεις **B** στο εσωτερικό των μικρότερων διασυνδεόμενων πόρων. Οι Lysova et al. [33] συμπέραναν ότι οι πιο ηλεκτραρνητικές περιοχές της δομής βρίσκονται στο φαινολικούς δακτυλίους και καρβοζυλικά άτομα οξυγόνου και τους δακτυλίους φαινυλίου. Διαθέτοντας δυο φαινολικούς δακτυλίους και το αιθένιο. Οι ενέργειες δέσμευσης με την περιοχή **A** είναι χαμηλότερες, καθώς αυτή αποτελείται από έναν απλό φαινολικό δακτύλιο και παρακείμενα άτομα οζυγόνου και η περιοχή **C** έχει τις χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης αφού δε διαθέτει πολικά κέντρα. Χρησιμοποιώντας αυτά τα συμπεράσματα, οι Lysova et al. [33] υπολόγισαν τις θέσεις εντοπισμού μικρών αερίων για ένα κυβικό κομμάτι του μέταλλο-οργανικού δικτύου ΝΙΙC-20-Bu (**Εικόνα 5.4.b**).

Τα διαγράμματα των πυκνοτήτων ρόφησης της παρούσης έρευνας για τα καθαρά αλκάνια C₂H₆, C₃H₈ και C₄H₁₀ στο NIIC-20-Bu, αποδίδονται στις **Εικόνες 5.5**, **5.6** και **5.7** αντίστοιχα. Υπό την επίβλεψη του Καθ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη, δεδομένα των προσομοιώσεων GCMC του υποψήφιου διδάκτορα Αρσένη Γκούρρα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων ρόφησης του αιθανίου και του προπανίου [Διδακτορική διατριβή].



Εικόνα 5. 4. a) Σχηματική αναπαράσταση των τριών περιοχών ρόφησης Α, Β και C για τη σειρά δομών NIIC-20-G (αριστερή εικόνα), b) Οι ισχυρότερες θέσεις εντοπισμού ρόφησης, τύπου A (πορτοκαλί) και τύπου Β (γαλάζιες), για ένα κομμάτι του δικτύου NIIC-20-Bu (δεξιά εικόνα) [33].

Οι πυκνότητες ρόφησης των αλκανίων C_2H_6 , C_3H_8 και C_4H_{10} στη μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu μας δίνουν μια ιδέα για τη συσχέτιση μεταξύ του τύπου του ροφούμενου αερίου και της θέσης εντοπισμού στον πόρο. Στα διαγράμματα της παρούσης έρευνας, οι περιοχές εντοπισμού ή αλλιώς η πυκνότητα των αλκανίων μέσα στον κρύσταλλο, συμβολίζονται με διαβαθμίσεις μπλέ, άσπρου και κόκκινου χρώματος, ανάλογα με την ένταση της ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης (kcal/mol) των μορίων στις με τις θέσεις του μεσοπορώδη κρυστάλλου. Για την καλύτερη κατανόηση της τοπολογίας της μοναδιαίας κυψελίδας του NIIC-20-Bu, σε όλα τα διαγράμματα πυκνοτήτων ρόφησης οι δωδεκαπυρηνικοί τροχοί της δομής είναι σκιαγραφημένοι με κίτρινες γραμμές, τα ορθογώνια κανάλια διασύνδεσης (6 × 6 Å) σχηματιζόμενα από τέσσερις βενζολικούς δακτυλίους των ανιόντων iph²⁻ είναι σκιαγραφημένα με μπλε γραμμές, και τα κανάλια διασύνδεσης τραπεζοειδούς διατομής (3.5 × 6 Å) σχηματιζόμενα από -iph² και dabco μόρια συμβολίζονται με κόκκινες γραμμές.

Βασιζόμενοι στα ευρήματα των Lysova et al. [33] οι υπολογισμοί της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας για τις θέσεις προτίμησης του καθαρού αιθανίου στο μεσοπορώδη κρύσταλλο εμφανίζουν συμφωνία σε μεγάλο επίπεδο. Παρατηρώντας την πυκνότητα ρόφησης του αιθανίου στην **Εικόνα 5.5**, βλέπουμε ότι περιοχές μεγάλης αλληλεπίδρασης συναντώνται στις γωνίες των ορθογώνιων παραθύρων εκατέρωθεν των πάνω και κάτω ισοφθαλικών ανιόντων, όπως και στην περίπτωση των Lysova et al. (κεντρικές πορτοκαλί σφαίρες σε σχηματισμό τετραγώνου της **Εικόνας 5.4.b**) [33]. Περαιτέρω τα μόρια αιθανίου δείχνουν προτιμήσεις για τα σημεία ύπαρξης μεταξύ των dabco μορίων και των ισοφθαλικών ανιόντων, εμφανίζοντας πυκνότητα ρόφησης στο κέντρο των τραπεζοειδών παραθύρων κόκκινου χρώματος σε σχηματισμό σταυρού (μπλε σφαίρες **Εικόνας** **5.4.b**). Αντιστοίχως, μόρια αιθανίου παρουσιάζουν θέσεις προτίμησης στις γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας του NIIC-20-Bu, αλληλεπιδρώντας ξανά με τα -iph² μόρια σε μεγάλο βαθμό (γωνιαίες πορτοκαλί σφαίρες **Εικόνας 5.4.b**). Παρά τη συμμετρία της πλέγματος του NIIC-20-Bu παρατηρείται μια αξιοσημείωτη ασυνέχεια στην παρούσα έρευνα καθώς και στα αποτελέσματα των Lysova et al. [33] κατά την οποία διακόπτεται η ροή των μορίων αιθανίου σε μια από τις δυο πλευρές μεταξύ των ορθογώνιων καναλιών και του κεντρικού νανοπόρου. Η πιο ξεκάθαρη περιοχή προτίμησης μορίων για το NIIC-20-Bu παρατηρείται στο ορθογωνικά και τραπεζοειδή κανάλια διασύνδεσης μεταξύ των νανοπόρων.



Εικόνα 5. 5. Πυκνότητα ρόφησης αιθανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).

Μελετώντας την πυκνότητα των μορίων προπανίου (Εικόνα 5.6), οι βασικές περιοχές προτίμησης είναι επί το πλείστων ίδιες με αυτές του αιθανίου (Εικόνα 5.5). Οι θέσεις εντονότερης αλληλεπίδρασης των μορίων προπανίου με το πλέγμα συναντώνται στις περιοχές των isophthalate anions στις γωνίες των τετραγωνικών παραθύρων (κεντρική μπλε περιοχή) και τις άκρες του ολικού υπό μελέτη τεμαχίου, ενδιάμεσα των dabco και -iph² μορίων (κόκκινες περιοχές γύρω από το κεντρικό μπλε τμήμα) και τέλος στα ανοίγματα των δωδεκαπυρηνικών τροχών με έμφαση στο γλυκολικό του τμήμα (κίτρινες περιοχές). Διαφοροποίηση μεταξύ της πυκνότητας ρόφησης του αιθανίου και του προπανίου παρατηρείται στη αυξημένη έκταση των μορίων στο εσωτερικό του νανοπόρου για το μεγαλύτερο αλκάνιο. Πέρα από τη μεγαλύτερη κατάληψη χώρου, το ροφούμενο προπάνιο αναπτύσσει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του νανοπόρου και τα κανάλια διασύνδεσης, όπως είναι εμφανές και από τις πιο αρνητικές τιμές τιμές ενέργειας (-0.101 kcal/mol έως -12.05 kcal/mol) έναντι του αιθανίου (-2.14 kcal/mol έως -8.56 kcal/mol), οι οποίες

υποδηλώνουν ελκτικές δυνάμεις με την επιφάνεια του μέταλλο-οργανικού δικτύου. Όσον αφορά τους δωδεκαπυρηνικούς τροχούς το προπάνιο παρατηρείται μόνο στις περιοχές των γλυκολικών τμημάτων σε αντίθεση με την πιο εκτεταμένη συγκέντρωση του αιθανίου. Οι περιοχές διασύνδεσης εξακολουθούν να είναι οι πιο προτιμητέες περιοχές.



Εικόνα 5. 6. Πυκνότητα ρόφησης προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).

Η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του ροφούμενου αερίου οδηγεί σε ακόμη πιο εντοπισμένες θέσεις προτίμησης στον κρύσταλλο NIIC-20-Bu, όπως είναι εμφανές στην περίπτωση των προσομοιώσεων ρόφησης βουτανίου (Εικόνα 5.7). Παρατηρούμε ότι το βουτάνιο παρουσιάζει εντονότερη συσσώρευση στο κέντρο του νανοπόρου συγκριτικά με το προπάνιο. Πέρα από τις γωνιακές περιοχές εκατέρωθεν των ανισοφθαλικών ανιόντων, τα μόρια βουτανίου αλληλεπιδρούν με τους βενζολικούς δακτυλίους ευρισκόμενους σε κάθε πλευρά του ορθογώνιου παραθύρου (κεντρική περιοχή μπλε χρώματος). Η συγκέντρωση του συγκεκριμένου πιο ογκώδους μορίου στους δωδεκαπυρηνικούς τροχούς του NIIC-20-Bu είναι αρκετά πιο περιορισμένη, λόγω της μικρής διαμέτρου του συγκεκριμένου ανοίγματος στα 2.0 Å, εμποδίζοντας τη διέλευση μεγάλου αριθμού ροφούμενου βουτανίου. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι η διέλευση και ο εντοπισμός του στα κανάλια διασύνδεσης μεταξύ των νανοπόρων (κόκκινες και ακριανές μπλε περιοχές) εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα με σχετική ευκολία. Παρατηρώντας την πυκνότητα ρόφησης του βουτανίου στις κόκκινες περιοχές, πέρα από τις έντονες αλληλεπιδράσεις στο κέντρο των τραπεζοειδών παραθύρων, τα μόρια δημιουργούν δεσμικές αλληλεπιδράσεις και με τις άκρες των δωδεκαπυρηνικών τροχών, σχηματίζοντας τρία «πακέτα» σε κάθε τραπεζοειδές παράθυρο. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης των μορίων βουτανίου με το μεσοπορώδες δίκτυο NIIC-20-Bu εμφανίζουν πιο αρνητικές τιμές

(υψηλότερες ελκτικές δυνάμεις εύρους -2.087 έως -15.45 kcal/mol), λόγω της έκτασης της ανθρακικής αλυσίδας του αερίου.



Εικόνα 5. 7. Πυκνότητα ρόφησης βουτανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).

5.4. Ισόθερμοι ρόφησης καθαρών αλκενίων (C2H4, C3H6, C4H8)

Στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας επικεντρώθηκα υπό την επίβλεψη του Καθ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη στον υπολογισμό των ισοθέρμων ρόφησης για τα καθαρά αλκένια C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 293, 313, 343 K και πιέσεων 0.01 έως 100 bar μέσω την εφαρμογής στοχαστικών προσομοιώσεων GCMC. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα διαγράμματα της **Εικόνας 5.8**. Οι συμπεριφορές ρόφησης των συγκεκριμένων συστατικών ακολουθούν πιστά αυτές των καθαρών αλκανίων αντίστοιχης ανθρακικής αλυσίδας σε ποιοτικό επίπεδο. Παρατηρείται η καθιερωμένη μείωση της ρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας και η σταδιακή μη γραμμική αύξηση της ρόφησης με τη μετάβαση σε μεγαλύτερες πιέσεις. Η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας ευνοεί την προσρόφηση και η διεργασία μεταφέρεται σε χαμηλότερες πιέσεις. Αυτή η λογική εξηγεί την έναρξη ρόφησης του βουτενίου σε πιέσεις χαμηλότερες του ορισμένου εύρους 0.01-100 bar. Η έναρξη ρόφησης δεν είναι εμφανής ούτε για το ροφούμενο προπένιο, αλλά συγκριτικά με το βουτένιο, οι ισόθερμοι ρόφησής του είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες πιέσεις κατά περίπου 0.5 bar. Το αιθένιο είναι το αλκένιο με τη μικρότερη ανθρακική αλυσίδα και κατά συνέπεια τις ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις με το δίκτυο του ΝΙΙC-20-Bu οδηγώντας σε διεργασίες ρόφησης μετατοπισμένες σε υψηλότερες πιέσεις, κατά μια τάξη μεγέθους συγκριτικά με το προπάνιο. Συγκρίνοντας τις ισοθέρμους των αλκενίων (Εικόνα 5.8) με αυτές των αλκανίων (Εικόνα 5.3) παρατηρείται μια βασική ποιοτική διαφορά, η οποία αφορά τη συσχέτιση της ροφητικής ικανότητας του NIIC-20-Bu με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας των υδρογονανθράκων. Στην περίπτωση των C₃H₆ και C₄H₈, το κλασικό μοτίβο προτίμησης μέταλλο-οργανικών πορωδών για μεγαλύτερα μόρια δεν τηρήθηκε, λόγω του μεγέθους του βουτανίου, παράγοντας ο οποίος υπερίσχυσε έναντι των αυξημένων αλληλεπιδράσεών του με την επιφάνεια του ροφητή NIIC-20-Bu. Ωστόσο, στην περίπτωση των αλκενίων αυτή η συμπεριφορά είναι ξεκάθαρη, όπως φαίνεται με μεγαλύτερη σαφήνεια στο διάγραμμα σύγκρισης της Εικόνας 5.9.



Εικόνα 5. 8. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για το καθαρό αιθένιο, προπένιο και βουτένιο στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασίες T=273, 293, 313, 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 5. 9. Σύγκριση ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών αλκενίων C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ για τη θερμοκρασία των 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Ποσοτική ανάλυση των ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών αλκανίων και αλκενίων αναδεικνύει μια επιλεκτικότητα του μεσοπορώδη κρυστάλλου NIIC-20-Bu για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων στην περίπτωση των συστατικών προπανίου και προπενίου, φαινόμενο το οποίο αντιστρέφεται στο εύρος υψηλών πιέσεων. Συγκριτική παρατήρηση των συστατικών βουτανίου, βουτενίου αναδεικνύει ξεκάθαρη προτίμηση του δεύτερου για το σύνολο του εύρους πιέσεων 0.01-100 bar. Αυτά τα χαρακτηριστικά θα αναλυθούν σε πιο εκτεταμένη βάση και σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα τους μίγματα σε επόμενες ενότητες.

5.5. Πυκνότητα ρόφησης – θέσεις εντοπισμού των καθαρών αλκενίων

Οι πυκνοτήτες ρόφησης για τα καθαρά αλκένια C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ στο NIIC-20-Bu υπολογίστηκαν με την ίδια μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για τα αλκάνια (εξ. 5.1) και αποδίδονται στα διαγράμματα των Εικόνων 5.10, 5.11 και 5.12 αντίστοιχα.



Εικόνα 5. 10. Πυκνότητα ρόφησης αιθενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).



Εικόνα 5. 11. Πυκνότητα ρόφησης προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).



Εικόνα 5. 12. Πυκνότητα ρόφησης βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr (τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας).

Παρατηρώντας το διάγραμμα της πυκνότητας ρόφησης του αιθενίου (Εικόνα 5.10), οι περιοχές προτίμησης των μορίων συμβαδίζουν με τις θέσεις ρόφησης των κβαντικών υπολογισμών από τους Lysova et al. [33] (Εικόνα 5.4.b), συσσωρεύοντας στις περιοχές των ισοφθαλικών ιόντων, των dabco μορίων και στα δωδεκαπυρηνικά παράθυρα 1,2-βουτανοδιόλης. Οι θέσεις προτίμησης μελετήθηκαν στην πίεση των 1000 Torr ή 1.3 bar, κατά την οποία βάσει των ισοθέρμων ρόφησης των αιθενίου. Συγκρίνοντας τις πυκνότητες ρόφησης των δυο υδρογονανθράκων, αυτό το χαρακτηριστικό μεταφράζεται σε πιο πακτωμένες κατανομές μορίων στην περίπτωση του αιθενίου, ιδιαίτερα στις γωνιακές περιοχές εκατέρωθεν των πάνω και κάτω ισοφθαλικών ανιόντων (κεντρική μπλε περιοχή). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης των μορίων αιθενίου με την επιφάνεια του κρυστάλλου NIIC-20-Bu παρατηρούνται σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές (-2.11 kcal/mol έως -8.45 kcal/mol) συγκριτικά με αυτές των μορίων αιθανίου ύδρογονάνθρακα στη συγκεκριμένη περιοχή πιέσεων.

Σύγκριση των πυκνοτήτων ρόφησης αντίστοιχων υδρογονανθράκων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας C_3H_8 (Εικόνα 5.6) και C_3H_6 (Εικόνα 5.11) μας οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα. Σε αυτή την περίσταση, η πυκνότητα ρόφησης του ακόρεστου υδρογονάνθρακα (C_3H_6) εμφανίζει πιο εκτεταμένη κατάληψη χώρου στους πόρους και στα κανάλια του NIIC-20-Bu συγκριτικά με τον κορεσμένο (C_3H_8). Η εξήγηση της συγκεκριμένης συμπεριφοράς μπορεί ξανά να εξηγηθεί από τις ποσότητες ρόφησης των συγκεκριμένων μορίων στην πίεση των 1.33 bar για τη θερμοκρασία των 273 K. Το προπάνιο αποδίδει ρόφηση 6.84 mmol/g ενώ το προπένιο 7.19 mmol/g (για το κοντινότερο σημείο πίεσης των 1.5 bar). Οι πιο εκτεταμένες και ακαθόριστες περιοχές προτίμησης των μορίων προπενίου εξηγούνται και από τις ελαφρώς υψηλότερες τιμές ενέργειας (-2.86 kcal/mol έως 11.44 kcal/mol), ή αλλιώς ασθενέστερες ελκτικές αλληλεπιδράσεις με τον κρύσταλλο συγκριτικά με αυτές του προπανίου (-3.09 kcal/mol έως -12.05 kcal/mol).

Τέλος, στην περίπτωση του βουτενίου (Εικόνα 5.12), οι θέσεις εντοπισμού του αντικατοπτρίζουν τις παρατηρούμενες περιοχές που συζητήθηκαν για το βουτάνιο (Εικόνα 5.7) : μόρια βουτενίου επιλέγουν τις γωνιακές θέσεις των πάνω και κάτω -iph² μορίων και τους βενζολικούς δακτυλίους στην κεντρική μπλε περιοχή (ορθογωνικό κανάλι 6 × 6 Å), τα γλυκολικά τμήματα των δωδεκαπυρηνικών τροχών και εμφανίζουν τρία σημεία εντοπισμού μεταξύ των dabco και -iph² μορίων στις κόκκινες περιοχές. Διαφορά μεταξύ των δυο υδρογονανθράκων παρατηρείται στην ένταση των ελκτικών δυνάμεων, όπου για τον κορεσμένο υδρογονανθράκων παρατηρείται στην ένταση των ελκτικών δυνάμεων, όπου για τον κορεσμένο υδρογονανθράκων παρατηρείται στην ένταση των ελκτικών δυνάμεων, όπου για τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα οι αλληλεπιδράσεις παρατηρούνται σε πιο αρνητικό εύρος (-2.09 kcal/mol έως -15.45 kcal/mol) έναντι του ακόρεστου βουτενίου (-2.09 kcal/mol έως -15.16 kcal/mol). Παρόλα αυτά όπως παρατηρήθηκε από τις ισοθέρμους ρόφησης των Εικόνων 5.2 και 5.8, οι ποσότητα ρόφησης του βουτενίου (6.22 mmol/g) ξεπερνά αυτή του βουτανίου (5.89 mmol/g) για τη θερμοκρασία των 273 K και πίεση 1.33 bar. Το αυξημένο μοριακό βάρος του βουτανίου υπερτερεί των αλληλεπιδράσεων του υδρογονάνθρακα με το δίκτυο του ΝΙΙC-20-Βu.

5.6. Προσομοιώσεις διάχυσης καθαρών αλκανίων (C₃H₈, C₄H₁₀) και καθαρών αλκενίων (C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈)

5.6.1. Υπολογισμός συντελεστή αυτοδιάχυσης

Σε αυτό το υποκεφάλαιο υπολογίστηκαν οι συντελεστές αυτοδιάχυσης των καθαρών συστατικών αλκανίων και αλκενίων σε θερμοκρασίες T = 273, 313 και 343 K. Για τον υπολογισμό του συντελεστή αυτοδιάχυσης αξιοποιείται η σχέση του Einstein :

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6t} \langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle \quad .$$
(5.2)

Ο όρος $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ συμβολίζει τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (mean square displacement ή MSD), η οποία δίνεται από τη σχέση [71]:

$$\langle \Delta \boldsymbol{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} [\boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r}_i(0)]^2 \right\rangle.$$
(5.3)

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής δίνουν ως εξόδους διαγράμματα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης έναντι χρόνου (Εικόνα 5.13). Τέτοια διαγράμματα έχουν κατά κύριο λόγο γραμμική συμπεριφορά. Ωστόσο σε ορισμένες περιστάσεις παρουσιάζουν και μη γραμμικά μέρη στην αρχή και

στο τέλος. Αυτό διότι κατά την αρχή της προσομοίωσης MD τα μόρια δεν έχουν μεγάλη κινητικότητα, αφού «φυλακίζονται» πόρους του ροφητή μέχρι τελικά να μεταπηδήσουν ή διαχυθούν σε νέα θυλάκια ελεύθερου όγκου, κάτι που τελικά αναπαρίσταται στο κύριο γραμμικό μέρος των διαγραμμάτων MSD-χρόνου. Αντίστοιχα, η μη γραμμική συμπεριφορά στο τέλος της προσομοίωσης MD οφείλεται στη σταδιακή αλλοίωση της στατιστικής με την πάροδο του χρόνου η οποία οδηγεί σε διακυμάνσεις. Για τον υπολογισμό των συντελεστών αυτοδιάχυσης επιλέγεται το γραμμικό μέρος των διαγραμμάτων.



Εικόνα 5. 13. Χαρακτηριστικό παράδειγμα διαγράμματος μέσης τετραγωνικής μετατόπισης.

5.6.2. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών αλκανίων (C₃H₈, C₄H₁₀) και καθαρών αλκενίων (C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈)



Εικόνα 5. 14. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ σε θερμοκρασίες 273, 313 και 343 K.

Η διάχυση των καθαρών αλκανίων στους πόρους του NIIC-20-Bu (Εικόνα 5.14), σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζει μονοτονική μείωση με την αύξηση του αριθμού των μορίων. Πρόκειται για αναμενόμενη συμπεριφορά, αφού τα μόρια συνωστίζονται όλο και περισσότερο στο εσωτερικό των πόρων καθιστώντας τη μεταπήδηση μεταξύ των πόρων και εν μέσω των καναλιών δυσκολότερη. Η θερμοκρασία έχει θετική επίδραση στους συντελεστές αυτοδιάχυσης, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων. Εξαιρέση σε αυτή τη συμπεριφορά παρατηρείται για τους συντελεστές αυτοδιάχυσης των προσθήκη 5 molecules/UC, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της στατιστικής φύσης των προσομοιώσεων. Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης των καθαρών αλκενίων, οι οποίοι απεικονίζονται στα διαγράμματα της Εικόνας 5.15. παρουσιάζουν αντίστοιχες συμπεριφορές. Επηρεάζονται θετικά από την αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνονται μονοτονικά με την αύξηση του αριθμού των μορίων στο κουτί προσομοίωσης.



Εικόνα 5. 15. Συντελεστές αυτοδιάχυσης καθαρών C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 σε θερμοκρασίες 273, 313 και 343 K.

Αντικείμενο ενδιαφέροντος στις διεργασίες διάχυσης αποτελεί επίσης η επιρροή της ανθρακικής αλυσίδας των υδρογονανθράκων στους συντελεστές αυτοδιάχυσης. Σύγκριση μεταξύ του συνόλου των καθαρών αλκανίων/αλκενίων υπό μελέτη απεικονίζεται στην Εικόνα 5.16. για τη θερμοκρασία των 273 Κ. Σε γενικές γραμμές η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας φαίνεται να μειώνει τους συντελεστές αυτοδιάχυσης ως αποτέλεσμα της μείωσης της ευκινησίας μεγαλύτερων μορίων στους πόρους και τα κανάλια του NIIC-20-Bu. Περαιτέρω, συγκρίνοντας μεταξύ κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, παρατηρούμε ότι οι συντελεστές αυτοδιάχυσης μεταξύ προπανίου/προπενίου και βουτανίου/βουτενίου διαθέτουν πολύ μικρές διαφορές. Ωστόσο παρατηρείται ότι οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες αποδίδουν ελαφρώς μεγαλύτερους συντελεστές, κάτι που συνδέεται με το χαμηλότερο μοριακό βάρος των ακόρεστων έναντι των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Παραδείγματος χάριν, το αιθυλένιο έχει μοριακό βάρος 42.08 g/mol έναντι του προπανίου στα 44.09 g/mol.



Εικόνα 5. 16. Σύγκριση των συντελεστών αυτοδιάχυσης για το σύνολο των καθαρών συστατικών υπό μελέτη, στη θερμοκρασία των 273 K.

5.6.3. Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης της διάχυσης

Μέσω του υπολογισμού των συντελεστών αυτοδιάχυσης στις θερμοκρασίες T = 273, 313 και 343 K είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της διεργασίας της διάχυσης χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Arrhenius:

$$D_{s} = D_{0} e^{-E_{a}/k_{B}T} , \qquad (5.4)$$

όπου D_s ο συντελεστής αυτοδιάχυσης, D_0 ο προ-εκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία [72]. Η εξίσωση Arrhenius χρειάζεται να τροποποιηθεί ως εξής :

$$\ln D_s = \ln D_0 + \left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \rightarrow$$

$$\ln D_s = \ln D_0 + \left(-\frac{E_a}{1000 \cdot k_B} \right) \left(\frac{1000}{T} \right).$$
 (5.5)

Η σχέση 5.5 είναι μια εξίσωση της μορφής y = ax + b, όπου $y = \ln D_s$, $a = \left(-\frac{E_a}{1000 \cdot k_B}\right)$, $x = \left(\frac{1000}{T}\right)$ και $b = \ln D_0$. Επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας διαγράμματος $\ln D_s$ προς $\left(\frac{1000}{T}\right)$. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για όλα τα καθαρά συστατικά που μελετήθηκαν υπολογιστήκαν βάσει των συντελεστών αυτοδιάχυσης για 20 μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα του NIIC-20-Bu. Τα δεδομένα για το μεθάνιο και το αιθάνιο ελήφθησαν από τη διδακτορική διατριβή του συνάδελφου Αρσένιου Γκούρρα, αλλά και από ανεξάρτητους υπολογισμούς, υπό την επίβλεψη του Καθ. Λεωνίδα Ν. Γεργίδη και παρατίθενται για λόγους σύγκρισης. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών απεικονίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5. 2. Ενέργειες ενεργοποίησης από τους συντελεστές αυτοδιάχυσης όλων των καθαρών συστατικών υπό μελέτη.

	Καθαρά συστατικά	Ενέργεια ενεργοποίησης $E_{lpha}\left({^{kJ}}/_{mol} ight)$
AAKANIA	CH ₄	3.04
	C_2H_6	5.57
	C_3H_8	4.96
	$C_{4}H_{10}$	6.22
AAKENIA	C_2H_4	5.01
	C ₃ H ₆	4.58
	C_4H_8	4.86

Από τον Πίνακα 5.2. των ενεργειών ενεργοποίησης της διάχυσης των καθαρών συστατικών, παρατηρείται ένα χαρακτηριστικό μοτίβο. Τα αλκάνια απαιτούν ελαφρώς μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης για να διαχυθούν στους δίκτυο NIIC-20-Bu σε σύγκριση με τα αλκένια αντίστοιχων ανθρακικών αλυσίδων. Δηλαδή το αιθένιο, προπένιο και βουτένιο απαιτούν ελαφρώς μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης από το αιθάνιο, προπάνιο βουτάνιο αντίστοιχα. Αυτό μας επαληθεύει τη συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιάχυσης της Εικόνας 5.16. όπου οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες εμφάνισαν μεγαλύτερους συντελεστές από τους κορεσμένους. Βλέπουμε επίσης ότι το μεθάνιο απαιτεί τη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από το σύνολο των συστατικών υπό μελέτη κάτι που επίσης συμβαδίζει με το μοτίβο της Εικόνας 5.16. όπου τα μικρότερα μόρια διαθέτουν τους μεγαλύτερους συντελεστές αυτοδιάχυσης. Καλύτερη οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 5.2. αποδίδεται στο διάγραμμα της Εικόνας 5.17.



Εικόνα 5. 17. Ενέργεια ενεργοποίησης έναντι ανθρακικής αλυσίδας για τα αλκάνια/αλκένια υπό μελέτη.

6. Προσομοιώσεις ρόφησης και διάχυσης για μίγματα αλκανίων/αλκενίων στο NIIC-20-Bu

6.1. Περιγραφή του συστήματος προσομοίωσης ρόφησης

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε την επιλεκτικότητα του NIIC-20-Bu για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως παρατηρήθηκε από τους Lysova et al. [36]. Προσομοιώσεις προσρόφησης GCMC πραγματοποιήθηκαν για τα μίγματα αιθανίου/αιθυλενίου, προπανίου/προπενίου και βουτανίου/βουτενίου καθώς και για μίγματα μεθανίου/προπανίου, σε θερμοκρασίες T = 273, 293, 313, 343 K και εύρος πιέσεων 0.01 - 100 bar. Όσον αφορά το δυναμικό αλληλεπίδρασης, τα βήματα παραγωγής, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και τη μοντελοποίηση του NIIC-20-Bu, ακολουθήθηκαν οι ίδιες προδιαγραφές με την περίπτωση των καθαρών συστατικών. Συνοπτικά, οι προσομοιώσεις ρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε κουτί προσομοίωσης $2 \times 2 \times 2$ για χαμηλές πιέσεις και $1 \times 1 \times 1$ για υψηλές πιέσεις και το μέταλλοοργανικό δίκτυο αντιμετωπίστηκε ως άκαμπτο και τα μόρια των αερίων ως μεμονωμένα κέντρα αλληλεπίδρασης ενιαίας διασποράς ατόμων. Ως πεδίο δυνάμεων χρησιμοποιήθηκε το GenericMOFs και οι προσομοιώσεις περατώθηκαν μέσω του κώδικα RASPA2. Τέλος, βάσει της εφαρμοζόμενης εξωτερικής πίεσης, η δειγματοληψία του χώρου φάσης πραγματοποιήθηκε σε κυμαινόμενο εύρος βημάτων παραγωγής (production steps), συγκεκριμένα μεταξύ 1×10^5 και 1×10^6 , με κάθε μεμονωμένο σημείου ρόφησης να απαιτεί χρόνο προσομοίωσης μεταξύ 7 – 21 ημερών. Ξανά είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι οι προσομοιώσεις των ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο) έγουν εκτελεστεί από τον υποψήφιο διδάκτορα Αρσένη Γκούρρα, μέλος της επιστημονικής ομάδας (MU)³ST και υπό την καθοδήγηση του Καθηγητή Λεωνίδα Γεργίδη συμπεριλήφθηκαν στις ισοθέρμους των μιγμάτων για συγκριτική εποπτεία.

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για τη μελέτη της διάχυσης μιγμάτων στο NIIC-20-Bu πραγματοποιήθηκαν με τις ίδιες προδιαγραφές με τις προσομοιώσεις διάχυσης των καθαρών συστατικών. Ο κώδικας RASPA2 χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση διάχυσης μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου, προπανίου/προπενίου, βουτανίου/βουτενίου και μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-Bu για θερμοκρασίες T = 273, 313, 343 K, εφαρμόζοντας το NVT στατιστικό σύνολο, και το πεδίο δυνάμεων GenericMOFs. Το βήμα προσομοίωσης ορίστηκε στο 1 fs, με αριθμό βημάτων έναρξης 5,000, βημάτων εξισορρόπησης 10,000 και βημάτων παραγωγής μεταξύ 3 × 10⁷ και 6 × 10⁷. Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης σε κάθε αναλογία συγκεντρώσεων των μιγμάτων υπολογίστηκαν σε υπολογιστικό χρόνο 14 - 40 ημερών.

6.2. Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου

Οι ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για το μίγμα αιθανίου/αιθενίου σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 293, 313, 343 K και εύρος πιέσεων 0.01 έως 100 bar απεικονίζονται στα διαγράμματα των **Εικόνων 6.1, 6.2, 6.3** και **6.4** αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανές ότι η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία και πίεση έχει ξεκάθαρη ποσοτική και ποιοτική επίδραση στη ρόφηση του μίγματος αιθανίου/αιθενίου από το μέταλλο-οργανικό δίκτυο NIIC-20-Bu. Όπως παρατηρήθηκε και στις προσομοιώσεις ρόφησης GCMC των καθαρών αλκανίων και αλκενίων, η σταδιακή αύξηση της πίεσης έχει αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της ποσότητας ρόφησης. Αντίστοιχα συγκρίνοντας τα προαναφερόμενα διαγράμματα, μας επιβεβαιώνεται ξανά ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει αντιστρόφως ανάλογο αποτέλεσμα στη διεργασία ρόφησης, μειώνοντας την ποσότητα ροφούμενων αερίων.

Όσον αφορά το μίγμα των αερίων υπό μελέτη, διακρίνεται επί το πλείστων προτίμηση ρόφησης του αιθανίου έναντι του αιθενίου από το NIIC-20-Bu. Η προτίμηση για τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα μπορεί να αποδοθεί στο ελαφρώς μεγαλύτερο μοριακό βάρος του αιθανίου, το οποίο ενισχύει τις αλληλεπιδράσεις των μορίων του με την επιφάνεια του δικτύου του NIIC-20-Bu. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται στο σύνολο των ισοθέρμων ρόφησης αιθανίου/αιθενίου διαφορετικών θερμοκρασιών, με την ποσότητα ρόφησης του αιθανίου στο μίγμα να ξεπερνά αυτή του αιθενίου στο μίγμα έως και παραπάνω από 50%.

Στην περίπτωση της ισοθέρμου ρόφησης του μίγματος αιθανίου/αιθενίου σε θερμοκρασία 273 Κ, η οποία απεικονίζεται στην **Εικόνα 6.1**, η ρόφηση των μιγμάτων αυξάνεται σε σημαντική ποσότητα σε τιμή πίεσης μεγαλύτερη των 0.2 bar (change in slope), ιδιαίτερα στην περίπτωση του αιθενίου. Το ροφημένο αιθάνιο στο μίγμα αυξάνεται μέχρι την τιμή πίεσης των 20 bar, όπου λαμβάνει τη μέγιστη τιμή ρόφησης στα 5.51 mmol/g. Μετά το προαναφερόμενο σημείο πίεσης η ρόφηση του αιθανίου παρουσιάζει σταδιακή μείωση, ενώ στο μίγμα το ροφημένο αιθένιο συνεχίζει να αυξάνεται και πέρα των 20 bar. Τα δυο συστατικά στο μίγμα στην πίεση των 45 bar εμφανίζουν συγκεντρώσεις ρόφησης στα 4.9 mmol/g για το αιθάνιο και στα 4.2 mmol/g για το αιθένιο αντίστοιχα και πέραν αυτής της τιμής πίεσης οι τιμές της συγκέντρωσης ρόφησης παραμένουν πρακτικά σταθερές με ισχνές αυξομειώσεις.

Στα διαγράμματα των Εικόνων 6.1, 6.2, 6.3 και 6.4, πέρα από τις ισοθέρμους των ισομοριακών μιγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για λόγους αναφοράς και σύγκρισης παρουσιάζονται και αποτελέσματα των καθαρών συστατικών, δηλαδή του καθαρού αιθανίου και αιθενίου. Συγκριτική εποπτεία αναδεικνύει μια σημαντική διαφοροποίηση της ροφητικής διαδικασίας μεταξύ καθαρών συστατικών στο μίγμα. Το αιθάνιο ροφάται ισχυρότερα από το αιθένιο στο ισομοριακό μίγμα τους σε όλο το εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών κάτι που δεν συμβαίνει στην

περίπτωση των καθαρών συστατικών για πιέσεις μεγαλύτερες των 15 bar (στους 273 K) όπου μια μικρή αλλά σημαντική εκλεκτικότητα του NIIC-20-Bu framework για το μικρότερο αιθένιο είναι εμφανής, όπως θα αναδειχθεί και θα αναλυθεί ποιοτικά και ποσοτικά στη συζήτηση παρακάτω. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως σε μεγάλες πιέσεις και σε καθαρά συστατικά οι εντροπικοί παράγοντες υπερισχύουν των ενθαλπικών. Ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας είναι προτιμητέος του ακόρεστου λόγω του ελάχιστα μικρότερου μοριακού του βάρους προσφέροντας δυνατότητα ευκολότερης κάλυψης χώρου στο εσωτερικό των πόρων του ΝΙΙC-20-Bu. Επίσης η συνολική ροφημένη ποσότητα των συστατικών του μίγματος προσεγγίζει την ροφημένη ποσότητα των καθαρών συστατικών ευρισκόμενη μεταξύ των ισοθέρμων τους.



Εικόνα 6. 1. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 293 K (Εικόνα 6.2) η ρόφηση του αιθενίου στο μίγμα ξεκινά σε ελαφρώς μεγαλύτερη πίεση (0.3 bar) (ανιχνεύσιμη από την αλλαγή στην κλίση της καμπύλης), ενώ το ροφημένο αιθάνιο εξακολουθεί να προηγείται, με σημαντικές τιμές συγκέντρωσης ρόφησης εμφανείς από τη χαμηλή τιμή πίεσης των 0.01 bar. Η μέγιστη τιμή ροφημένης συγκέντρωσης του αιθανίου στο μίγμα εμφανίζεται επίσης σε ελαφρώς μεγαλύτερες πιέσεις, λαμβάνοντας τιμή ίση με 5.11 mmol/g στα 30 bar. Για τιμές πίεσης μεγαλύτερες των 70 bar, όπου η ροφημένη ποσότητα είναι ίση με 4.8 mmol/g, η ρόφηση του αιθανίου στο μίγμα παραμένει πρακτικά σταθερή με ανεπαίσθητες αυξομειώσεις. Το αιθένιο στο μίγμα στους 293 K εμφανίζει αντίστοιχη συμπεριφορά με την περίπτωση των 273 K, καθώς συνεχίζει να αυξάνεται μετά τη μέγιστη τιμή ρόφησης του αιθανίου στο μίγμα, εμφανίζοντας ισχνές αυξομειώσεις για πιέσεις μεγαλύτερες των 90 bar, έχοντας συγκέντρωση κοντά στα 4.11 mmol/g. Στην περίπτωση των καθαρών συστατικών ο μεσοπορώδης NIIC-20-Bu εμφανίζει υψηλότερη ροφητική ικανότητα για το αιθάνιο έναντι του

αιθενίου, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της Εικόνας 6.2 στο εύρος 0.01-20 bar, πέρα από το οποίο οι ισόθερμες ρόφησης των καθαρών υδρογονανθράκων εμφανίζουν σημείο διασταύρωσης και το αιθένιο γίνεται ξεκάθαρα ροφάται πια σε μεγαλύτερες ποσότητες.



Εικόνα 6. 2. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 293 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν τα αποτελέσματα της ροφητικής διεργασίας στη θερμοκρασία των 313, 343 K που απεικονίζεται στα διαγράμματα των **Εικόνων 6.3** και **6.4**. ρόφηση του αιθανίου στο μίγμα εμφανίζει μέγιστη τιμή 4.8 mmol/g στην πίεση των 50 bar για τους 313 K και 4.39 mmol/g στους 343 K στην πίεση των 100 bar που είναι και η μέγιστη τιμή πίεσης που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της ρόφησης για όλα τα συστήματα. Το αιθένιο στο μίγμα συνεχίζει να αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης μη εμφανίζοντας συμπεριφορά οροπεδίου (plateau) για το εύρος πιέσεων 0.01-100 bar. Είναι αξιοσημείωτο ότι το σημείο διασταύρωσης των ισοθέρμων των καθαρών συστατικών είναι εξαρτώμενο της θερμοκρασίας, καθώς μεταφέρεται σε μεγαλύτερες τιμές πίεσης με την αύξησή της. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των **Εικόνων 6.1-6.4**, το crossover point μεταφέρεται από τα 15, στα 20, 30 και 35 bar με την αύξηση της θερμοκρασία από τους 273, στους 293, 313 K και 343 K αντίστοιχα.

Στο σύνολο των διαγραμμάτων των **Εικόνων 6.1,6.2, 6.3** και **6.4**, η προτίμηση του NIIC-20-Bu για τη ρόφηση αιθανίου έναντι αιθενίου είναι ξεκάθαρη και οι ποσότητες ρόφησης είναι εξίσου αξιοσημείωτες, όπως παρατηρήθηκε και στην έρευνα των Lysova et al. [36]. Ιδιαίτερα σε χαμηλές πιέσεις μεταξύ 0.01-1 bar, το αιθάνιο σε μίγμα ροφάται σε παραπάνω από διπλάσιες ποσότητες από το αιθένιο σε μίγμα στο σύνολο του εύρους των θερμοκρασιών υπό μελέτη. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων το NIIC-20-Bu εμφανίζει αρκετά ελκυστικές ιδιότητες για την εφαρμογή του στον καθαρισμό αιθυλενίου. Αυτό το χαρακτηριστικό αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω και στην περίπτωση
αλκανίων/αλκενίων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Έτσι στη συγκεκριμένη έρευνα επιχειρήθηκε περαιτέρω έρευνα του φαινομένου μέσω προσομοιώσεων ρόφησης για μίγματα προπανίου/προπενίου και βουτανίου/βουτενίου.



Εικόνα 6. 3. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 4. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα αιθανίου/αιθυλενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

6.3. Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων προπανίου/προπενίου

Για την καλύτερη κατανόηση της επιλεκτικότητας του NIIC-20-Bu για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων, περαιτέρω προσομοιώσεις GCMC πραγματοποιήθηκαν για την απόκτηση ισοθέρμων ρόφησης μιγμάτων προπανίου/προπενίου. Οι ισόθερμοι ρόφησης πραγματοποιήθηκαν για το ίδιο εύρος πιέσεων 0.01 έως 100 bar και θερμοκρασιών T = 273, 293, 313, 343 K και μέσω του ίδιου συστήματος προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε για τα μίγματα αιθανίου/αιθενίου. Όπως και στην υποενότητα 6.2, οι ισόθερμοι ρόφησης των μιγμάτων συνοδεύονται από τα αντίστοιχα καθαρά συστατικά και το σύνολο της ποσότητας ρόφησης μιγμάτων για την ενίσχυση της κατανόησης των αποτελεσμάτων.

Η ισόθερμος ρόφησης των 273 Κ για το μίγμα προπανίου/προπενίου της Εικόνας 6.5 παρουσιάζει ορισμένες ομοιότητες με τις ισοθέρμους ρόφησης του αιθανίου/αιθενίου. Η συμπεριφορά ρόφησης του μίγματος κορεσμένων (προπανίου) και ακόρεστων (προπενίου) υδρογονανθράκων αποδίδει παρόμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά με το προηγούμενο μίγμα αερίων. Συγκεκριμένα, το προπάνιο του μίγματος ροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το προπένιο για όλο το εύρος πιέσεων 0.01-100 bar. Το ροφημένο προπάνιο εμφανίζει μέγιστη τιμή ρόφησης 4.3 mmol/g στην πίεση των 2 bar. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, το προπένιο του μίγματος εμφανίζει μέγιστη τιμή ρόφησης 4.3 mmol/g στην πίεση των 2 bar. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, το προπένιο του μίγματος εμφανίζει μέγιστη του μίγματος ευφανίζει μάγιστη ρόφηση σε υψηλότερη τιμή πίεσης (7 bar), εμφανίζοντας 3.69 mmol/g. Διαθέτοντας λιγότερα μόρια υδρογόνου και κατά συνέπεια ελάχιστα μικρότερο μοριακό βάρος, η συμπεριφορά του είναι κατανοητή. Αξιοσημείωτες είναι οι έντονες διακυμάνσεις των δυο συστατικών του μίγματος μετά το πέρας της πίεσης των 7 bar για τη θερμοκρασία των 273 K. Παρατηρείται ότι κατά το εύρος 7-100 bar η επιλεκτικότητα του ΝΙΙC-20-Bu για το προπάνιο έναντι του προπενίου του μίγματος είναι χαμηλότερη συγκριτικά με τα αλκάνια/αλκένια μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας (C₂H₆/C₂H₄).

Όσον αφορά τα καθαρά συστατικά του μίγματος, η ισόθερμος ρόφησης του καθαρού αλκανίου διασταυρώνεται με αυτή του καθαρού αλκενίου στην πίεση του 1 bar, γεγονός που παρατηρήθηκε και για τα καθαρά συστατικά αιθανίου, αιθενίου και εξηγείται από το μέγεθος των μορίων. Η ισόθερμος ρόφησης της συνολικής ποσότητας του μίγματος εμφανίζει ευνοϊκές τιμές, ευρισκόμενη μεταξύ των ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών συστατικών.



Εικόνα 6. 5. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Οι ισόθερμοι ρόφησης του διαγράμματος της Εικόνας 6.6. αποδίδουν ελαφρώς μικρότερες τιμές ρόφησης mmol/g στον άξονα των y, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στους 293 K. Το προπάνιο σε μίγμα αποδίδει μέγιστες τιμές ρόφησης στην πίεση των 5 bar με 4.29 mmol/g και το προπένιο σε μίγμα στην πίεση των 11.5 bar με 3.49 mmol/g. Το σημείο διασταύρωσης των καθαρών συστατικών προπανίου/προπενίου παρατηρείται στη μεγαλύτερη πίεση των 1.5 bar. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 313 Κ και τους 343 Κ, το σημείο διασταύρωσης μεταφέρεται σε ακόμη μεγαλύτερες πιέσεις των 4 και 9 bar αντίστοιχα. Στην περίπτωση των 313 K του διαγράμματος της Εικόνας 6.7 ο κορεσμός του προπανίου σε μίγμα παρατηρείται στα 12 bar με φόρτωση 4.06 mmol/g και για το προπένιο σε μίγμα στα 70 bar με 3.27 mmol/g. Συγκριτικά με τις προηγούμενες πιέσεις, το μίγμα στους 313 Κ εμφανίζει πιο ήπιες διακυμάνσεις. Τέλος, όσον αφορά τις ισοθέρμους των 343 Κ (Εικόνα 6.8), το σημείο μέγιστης τιμής ρόφησης δεν είναι τόσο ξεκάθαρο στην περίπτωση του προπενίου σε μίγμα το οποίο εμφανίζει μια σταδιακή μείωση από την πίεση των 50 bar. Το προπάνιο σε μίγμα ροφάται στη μέγιστη τιμή των 3.74 mmol/g σε πιέσεις 20 bar. Οι διακυμάνσεις των υψηλών πιέσεων των μιγμάτων προπανίου/προπενίου εξομαλύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα της αυξημένης κινητικότητας των δυο αερίων στο δίκτυο του NIIC-20-Bu. Συμπεραίνοντας η ρόφηση των μιγμάτων προπανίου/προπενίου αποδίδει αντίστοιχα μοτίβα με τη ρόφηση των μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου. Ωστόσο η επιλεκτικότητα του NIIC-20-Bu για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων δεν είναι τόσο ισχυρή στην περίπτωση των αερίων με ανθρακική αλυσίδα μήκους τριών ατόμων άνθρακα.



Εικόνα 6. 6. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 293 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 7. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 8. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

6.4. Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων βουτανίου/βουτενίου

Τα διαγράμματα ισοθέρμων ρόφησης μιγμάτων βουτανίου/βουτανίου συμπεριλαμβανομένου της ρόφησης των καθαρών συστατικών και της συνολικής ποσότητας ρόφησης του μίγματος σε εύρος θερμοκρασιών *T* = 273-343 K αποδίδονται στις **Εικόνες 6.9**, **6.10**, **6.11** και **6.12** αντίστοιχα. Η συμπεριφορά ρόφησης των μιγμάτων βουτανίου/βουτενίου παρουσιάζει διαφορετικό μοτίβο από αυτό που καθιερώθηκε από τις ισοθέρμους των μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου και προπανίου/προπενίου στο NIIC-20-Bu. Παρατηρείται ότι το δίκτυο του NIIC-20-Bu εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση για τον ακόρεστο υδρογονάνθρακα του μίγματος.

Η χαμηλή θερμοκρασία των 273 K (Εικόνα 6.9) ευνοεί τη ρόφηση των καθαρών συστατικών καθώς και του μίγματος, η οποία ξεκινά από πολύ χαμηλές πιέσεις. Φυσικά αυτό αποδίδεται και στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεγάλων ανθρακικών αλυσίδων του βουτανίου και βουτενίου με το πλέγμα του NIIC-20-Bu. Η προτίμηση για ρόφηση βουτενίου έναντι βουτανίου είναι ευδιάκριτη σε όλο το εύρος των πιέσεων των προσομοιώσεων GCMC. Και τα δυο συστατικά σε μίγμα εμφανίζουν πρακτικά ίδιες τιμές με ισχνές αυξομειώσεις στην πίεση των 1 bar και φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού σε πιέσεις των 10-12 bar, με μέγιστη ποσότητα ρόφησης βουτανίου 2.38 mmol/g και βουτενίου 3.95 mmol/g. Παρατηρούμε ότι τα καθαρά συστατικά δεν εμφανίζουν σημείο διασταύρωσης και καθόλη τη διάρκεια ρόφησης το βουτένιο αποδίδει ελαφρώς υψηλότερες τιμές ρόφησης. Η μέγιστη ποσότητα ρόφησης του μίγματος συμβαδίζει ικανοποιητικά με τις ποσότητες ρόφησης των καθαρών συστατικών, εξασφαλίζοντας την ποιότητα των GCMC προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 6. 9. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία των 293 K (**Εικόνα 6.10**), η ρόφηση του βουτενίου εξακολουθεί να είναι διπλάσια από αυτή του βουτανίου στο μίγμα. Το βουτάνιο σε μίγμα φτάνει σε μέγιστη τιμή κορεσμού 2.18 mmol/g σε πίεση 9 bar. Η μέγιστη καταγεγραμμένη ποσότητα ρόφησης του βουτενίου στο εύρος 0.01 έως 100 bar είναι 4 mmol/g στην πίεση των 90 bar. Ωστόσο και τα δυο συστατικά του μίγματος πλησιάζουν σε κορεσμό από την πίεση των 9 bar, παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις ρόφησης. Οι ισόθερμες ρόφησης των καθαρών συστατικών και της μέγιστης ποσότητας του μίγματος αποδίδουν ίδια ποσοτικά χαρακτηριστικά με τις ισόθερμους της **Εικόνας 6.9**.



Εικόνα 6. 10. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 293 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Μικρές ποσοτικές διαφορές παρατηρούνται στις θερμοκρασίες των 313 και 343 K των ισοθέρμων των **Εικόνων 6.11** και **6.12** αντίστοιχα. Η μέγιστη ρόφηση του βουτάνιου σε μίγμα στη θερμοκρασία των 313 K είναι 2.07 mmol/g στην πίεση των 10 bar και για το βουτένιο σε μίγμα 3.68 σε πίεση 12 bar. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 343 K, οι τιμές ρόφησης μειώνονται στα 1.97 mmol/g (πίεση 90 bar) και 3.55 mmol/g (πίεση 70 bar) για το βουτάνιο και βουτένιο σε μίγμα αντίστοιχα.



Εικόνα 6. 11. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 12. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα βουτανίου/βουτενίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Η ιδιότητα του NIIC-20-Bu για επιλεκτική ρόφηση δεν ισχύει στην περίπτωση του μίγματος βουτανίου/βουτενίου. Η μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και κατά συνέπεια το μοριακό βάρος του βουτανίου δυσκολεύουν τη διέλευση μεγάλης ποσότητας μορίων στους πόρους και τα κανάλια του μεσοπορώδους μέταλλο-οργανικού δικτύου. Το βουτένιο ροφάται σε διπλάσια ποσότητα πιθανότατα λόγω του ελαφρώς μικρότερού του μοριακού βάρους.

6.5. Ισόθερμοι ρόφησης μιγμάτων μεθανίου/προπανίου

Το προπάνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο σε οικιακές εφαρμογές όπως σε οικιακή θέρμανση και θέρμανση νερού, φούρνους και κουζίνες, γεννήτριες και συσκευές εξωτερικού χώρου, καθώς και σε βιομηχανικές εφαρμογές στη γεωργία και σε οχήματα και εξοπλισμό δομικών έργων. Ο διαχωρισμός διαφόρων ακαθαρσιών από το προπάνιο συμπεριλαμβανομένου διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, βουτανίου, βαρέων μετάλλων και θειούχων ενώσεων. Στη συγκεκριμένη υποενότητα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετάται η ικανότητα του NIIC-20-Bu για διαχωρισμό μεθανίου από προπάνιο, με βάση τη ρόφηση. Μετά από προσομοιώσεις GCMC με τη χρήση του συστήματος προσομοίωσης που εφαρμόστηκε στα προηγούμενα μίγματα, παράχθηκαν ισόθερμες ρόφησης μιγμάτων μεθανίου/προπανίου στο καθιερωμένο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Αυτές αποδίδονται στα διαγράμματα των **Εικόνων 6.13, 6.14, 6.15** και **6.16**.

Προσομοιώσεις GCMC για το μεσοπορώδες δίκτυο του NIIC-20-Bu αποδίδουν ξεκάθαρα αποτελέσματα όσον αφορά τη συμπεριφορά ρόφησης του μίγματος μεθάνιο/προπάνιο, με το δεύτερο συστατικό να προτιμάται σχεδόν αποκλειστικά στο εύρος πιέσεων 0.01 έως 20 bar για τη θερμοκρασία των 273 Κ (διάγραμμα της Εικόνας 6.13). Παρατηρείται ότι ο ρόφηση του μεθανίου ξεκινά μόνο μετά το κατώφλι των 20 bar. Μέχρι αυτή την τιμή το προπάνιο ροφάται έως και 7 φορές παραπάνω από το μεθάνιο, με μέγιστη τιμή ρόφησης 7.17 mmol/g για την πίεση των 11.5 bar. Μετά από αυτό το σημείο πίεσης το προπάνιο σε μίγμα φτάνει σε κορεσμό και παρουσιάζει σταδιακή μείωση στην ποσότητα ρόφησης από το δίκτυο ενώ ταυτόχρονα μεσολαβεί έναρξη της ρόφησης μεθανίου. Αυτό το "bottle-neck" φαινόμενο έχει παρουσιαστεί και στην περίπτωση του μίγματος αιθανίου/αιθενίου. Φυσικά, καθώς το CH4 είναι πολύ μικρό μόριο και δεν αναπτύσσει έντονες αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του NIIC-20-Bu, η ισόθερμος του μεθανίου σε μίγμα δεν παρουσιάζει σημείο κορεσμού στο εύρος πιέσεων 0.01 – 100 bar. Όσον αφορά τα καθαρά συστατικά, αυτά ακολουθούν πιστά το μοτίβο του μίγματος για εύρος πιέσεων 0.01-30 bar. Ωστόσο μετά το κατώφλι των 30 bar, το καθαρό μεθάνιο ροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το προπάνιο, εμφανίζοντας σημείο διασταύρωσης μεταξύ των ισοθέρμων τους, κοντά στο σημείο κορεσμού του προπανίου σε μίγμα και το σημείο έναρξης της ρόφησης του μεθανίου. Αυτή η διαφοροποίηση μεταξύ του μίγματος και των καθαρών συστατικών είναι εμφανής και στα μίγματα αιθανίου/αιθενίου, προπανίου/προπενίου. Η μικρή επιρροή του μεθανίου για πιέσεις 0.01 - 20 bar μπορεί να παρατηρηθεί από τη σύγκριση της ισοθέρμου ρόφησης του καθαρού προπάνιου με αυτή του προπανίου σε μίγμα, καθώς και από την πορεία ρόφησης του συνολικού μίγματος (total amount sorbed). Και οι τρεις προαναφερόμενες παρουσιάζουν παρόμοια ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 6. 13. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 14. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 293 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 15. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 313 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.



Εικόνα 6. 16. Ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για μίγμα μεθανίου/προπανίου στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 343 K και πιέσεις 0.01 έως 100 bar.

Οι ισόθερμες ρόφησης των μιγμάτων μεθανίου-προπανίου εμφανίζουν αντίστοιχα ποιοτικά χαρακτηριστικά για την αύξηση της θερμοκρασίας στους 293 K (Εικόνα 6.14), 313 K (Εικόνα 6.15) και 343 K (Εικόνα 6.16). Οι διαφορές που παρατηρούνται με την μεταπήδηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ποσοτικού χαρακτήρα.

6.6. Διαγράμματα πυκνότητας ρόφησης

Διαθέτοντας τις θέσεις (r) των μορίων στο κουτί προσομοίωσης του NIIC-20-Bu από τις GCMC προσομοιώσεις και βασιζόμενοι στην ίδια τεχνική με αυτή που εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό των θέσεων εντοπισμού στην περίπτωση των καθαρών συστατικών (εξ. 5.1), τρισδιάστατα σχήματα του προσροφούμενου προφίλ πυκνότητας $\rho_k^1(r)$ υπολογίστηκαν για τα ισομοριακά μίγματα. Τα διαγράμματα πυκνότητας ρόφησης για τα μίγματα αιθανίου/αιθενίου, προπανίου/προπενίου, βουτανίου/βουτενίου και μεθανίου/προπανίου σε θερμοκρασία 273 K, πίεση 1000 Torr (1.33322 bar) αποδίδονται στις **Εικόνες 6.17-6.20** κατ' αντιστοιχία.



Εικόνα 6. 17. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος αιθανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/ αιθενίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 Κ και πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας.



Εικόνα 6. 18. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος προπανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/ προπενίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας.



Εικόνα 6. 19. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος βουτανίου (διαβαθμίσεις άσπρου, άσπρου και κόκκινου χρώματος)/ βουτενίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας.



Εικόνα 6. 20. Πυκνότητα ρόφησης μίγματος μεθανίου (διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος)/ προπανίου (διαβαθμίσεις μπλε, άσπρου και κόκκινου χρώματος) στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 1000 Torr. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας.

Όπως αναλύθηκε λεπτομερώς παραπάνω, για το μίγμα αιθανίου-αιθενίου η ρόφηση του πρώτου ευνοείται για το σύνολο των θερμοκρασιών και των πιέσεων υπό μελέτη. Το διάγραμμα πυκνότητας ρόφησης του συγκεκριμένου μίγματος (Εικόνα 6.17) επαληθεύει αυτή τη συμπεριφορά, κυρίως μέσω συγκριτικής παρατήρησης των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων κάθε αερίου. Το αιθάνιο του μίγματος αναπτύσσει αρνητικότερες τιμές ενέργειας -2.21 kcal/mol έως -8.86 kcal/mol έναντι του αιθανίου με εύρος πιέσεων μεταξύ -1.88 kcal/mol και -7.53 kcal/mol. Όσον αφορά την παρατηρούμενη ποσότητα ρόφησης, το αιθάνιο φαίνεται επίσης να υπερισχύει μεταξύ των δύο. Οι δυο υδρογονάνθρακες δεν παρουσιάζουν ξεχωριστές θέσεις προτίμησης και φαίνεται να συγκεντρώνονται στις καθιερωμένες περιοχές που παρατηρήθηκαν στα καθαρά συστατικά του αιθανίου και αιθενίου, με αλληλένδετο τρόπο.

Το διάγραμμα πυκνότητας ρόφησης του μίγματος προπανίου-προπενίου (Εικόνα 6.18) εμφανίζει ποσοτικές διαφορές συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαγράμματα των καθαρών συστατικών (Εικόνες 5.7 και 5.12), αντικατοπτρίζοντας τις διαφορές των αντίστοιχων ισοθέρμων τους (Εικόνες 6.5-6.8). Για το μίγμα, το προπάνιο υπερισχύει σε ποσότητα και καταλαμβάνει περισσότερες θέσεις προτίμησης, ενώ για τα καθαρά συστατικά το ροφούμενο προπένιο προτιμάται περισσότερο από το NIIC-20-Bu για την πίεση των 1.33 bar (273 K). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης παραμένουν πρακτικά ίδιες με μικρές πτώσεις στην περίπτωση του μίγματος. Παρατηρώντας τις θέσεις προτίμησης για το μίγμα βουτανίου-βουτενίου (Εικόνα 6.19), καταλήγουμε ξανά στο συμπέρασμα ότι ο διπλός δεσμός

που διαφοροποιεί τα αλκάνια από τα αντίστοιχα αλκένια δεν επηρεάζει τις περιοχές συγκέντρωσής τους στο NIIC-20-Bu, αλλά μόνο την ποσότητα ρόφησης.

Στην περίπτωση του μίγματος μεθανίου-προπανίου (Εικόνα 6.20), είναι ξεκάθαρο ότι το προπάνιο κυριαρχεί στους πόρους και τα κανάλια του κρυστάλλου NIIC-20-Bu, καθώς στη μελετώμενη πίεση (1.33 bar) η ρόφηση του μεθανίου είναι σχεδόν μηδαμινή (Εικόνα 6.13). Το μεθάνιο το οποίο συμβολίζεται με διαβαθμίσεις άσπρου και μαύρου χρώματος συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στο άνοιγμα των παραθύρων 1,2-βουτανοδιόλης (κίτρινες περιοχές) και σε πολύ πιο περιορισμένο βαθμό στα dabco μόρια των κόκκινων περιοχών. Όπως ήταν αναμενόμενο, το προπάνιο αναπτύσσει πολύ ισχυρότερες ελκτικές δυνάμεις με το NIIC-20-Bu.

6.7. Επιλεκτικότητα ρόφησης (sorption selectivity)

Η επιλεκτικότητα μπορεί οριστεί με την γενική σχέση :

$$S_{i,j} = \frac{x_i / x_j}{y_i / y_j},$$
 (6.1)

όπου ο όρος x συμβολίζει την ποσότητα ρόφησης και ο όρος y την ποσότητα της αέριας φάσης. Οι δείκτες *i*, *j* αναφέρονται στα μόρια ρόφησης και στην παρούσα έρευνα, για τα μίγματα υδρογονανθράκων αιθάνιο/αιθένιο, προπάνιο/προπένιο, βουτάνιο/βουτένιο και μεθάνιο/προπάνιο, συμβολίζουμε με *i* το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και με *j* το αιθένιο, προπένιο, βουτένιο και μεθάνιο. Εφόσον τα αέρια του μίγματος τροφοδοτούνται στον ροφητή ισομοριακά (equimolar gas mixtures $y_i = y_j$), η σχέση της επιλεκτικότητας μπορεί να συμβολιστεί με την εξής μορφή :

$$S_{i,j} = \frac{x_i}{x_j} = \frac{c_s^i}{c_s^j}$$
 (6.2)

και μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από τις ποσότητες ρόφησης c_s^i , c_s^j των υδρογονανθράκων *i* και *j* στο NIIC-20-Bu αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο οι επιλεκτικότητες ρόφησης των μιγμάτων για το NIIC-20-Bu υπολογίστηκαν και αποδίδονται στο διάγραμμα της **Εικόνας 6.21.**



Εικόνα 6. 21. Επιλεκτικότητα της ρόφησης των μιγμάτων αιθάνιο/αιθένιο, προπάνιο/προπένιο, βουτάνιο/βουτένιο και προπάνιο/μεθάνιο στο NIIC-20-Bu σε θερμοκρασία 273 K.

Η επιλεκτικότητα ρόφησης του NIIC-20-Bu για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες αιθάνιο, προπάνιο έναντι των ακόρεστων μορίων αιθενίου, προπενίου κατ' αντιστοιχία παρατηρείται σε σχεδόν ίδιες τιμές, ιδιαίτερα μετά το πέρας των 50 bar, μεγαλύτερες του 1. Ωστόσο στην πίεση των 1 bar το μίγμα αιθάνιο/αιθένιο παρουσιάζει Sethane/ethene= 2.1, αρκετά μεγαλύτερη από την Spropane/propene = 1.47 στην ίδια πίεση για τη θερμοκρασία των 273 Κ. Συγκριτικά παρατηρείται ότι η επιλεκτικότητα για το μίγμα βουτάνιο/βουτένιο είναι μικρότερη του 1 στο σύνολο των πιέσεων ενισχύοντας το συμπέρασμα ότι η επιλεκτική ιδιότητα του NIIC-20-Bu δεν ισχύει για τους συγκεκριμένους πιο ογκώδεις υδρογονάνθρακες με ανθρακική αλυσίδα τεσσάρων ανθράκων. Όσον αφορά το μίγμα προπάνιο/μεθάνιο η προτίμηση του NIIC-20-Bu για το μεγαλύτερο μόριο είναι αδιαμφησβήτητη.

6.8. Προσομοιώσεις διάχυσης μιγμάτων αλκανίων (CH4, C2H6, C3H8, C4H10)
/αλκενίων (C2H4, C3H6, C4H8)

6.8.1. Συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων C₂H₆/C₂H₄, C₃H₈/C₃H₆, C₄H₁₀/C₄H₈ και CH₄/C₃H₈

Για τα μίγματα αιθανίου/αιθενίου, προπανίου/προπενίου και βουτανίου/βουτενίου, οι αναλογίες των μορίων που διαχέονται στο σύστημα προσομοίωσης υπολογίστηκαν βάσει των αποτελεσμάτων των ισοθέρμων ρόφησης των αντίστοιχων μιγμάτων. Συγκεκριμένα, οι αναλογίες των μορίων ορίστηκαν βάσει των ποσοτήτων ρόφησης κάθε συστατικού του μίγματος για πίεσεις 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 και 1 bar στη θερμοκρασία των 273 Κ. Έτσι υπολογίστηκαν 4 ζεύγη συντελεστών αυτοδιάχυσης για κάθε θερμοκρασία. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν αποδίδονται στον Πίνακα 6.1.

Πίεση (bar)	Αιθάνιο/αιθένιο (molecules/UC)		Προπάνιο/προπένιο (molecules/UC)		Βουτάνιο/βουτένιο (molecules/UC)	
	Αιθάνιο	Αιθένιο	Προπάνιο	Προπένιο	Βουτάνιο	Βουτένιο
0.01	13	4	20	8	10	21
0.05	-	-	34	14	26	33
0.1	22	8	45	23	30	46
0.5	40	17	-	-	-	-
1	54	26	84	57	49	78

Πίνακας 6. 1. Αναλογίες μιγμάτων διάχυσης.

Στην περίπτωση του μίγματος μεθανίου/προπανίου, η εφαρμογή ρεαλιστικών τιμών ρόφησης των μορίων δε θα απέδιδε πρακτικά αποτελέσματα, αφού το προπάνιο ροφάται πολύ περισσότερο από το μεθάνιο. Έτσι επιλέχθηκε η εφαρμογή ισομοριακής αναλογίας σε τιμές των 5, 10, 20, 40 και 60 για το κάθε συστατικό του μίγματος.

Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων αιθανίου/αιθενίου, προπανίου/προπενίου, βουτανίου/βουτενίου και μεθανίου/προπανίου στις θερμοκρασίες T = 273, 313, 343 K αποδίδονται στα διαγράμματα των **Εικόνων 6.22**, **6.23**, **6.24** και **6.25** αντίστοιχα.



Εικόνα 6. 22. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα αιθανίου (μαύρο χρώμα)/αιθενίου (κόκκινο χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K.



Εικόνα 6. 23. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα προπανίου (μαύρο χρώμα)/προπενίου (κόκκινο χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K.



Εικόνα 6. 24. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα βουτανίου (μαύρο χρώμα)/βουτενίου (κόκκινο χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K.



Εικόνα 6. 25. Συντελεστές αυτοδιάχυσης για το μίγμα μεθανίου (μαύρο χρώμα)/προπανίου (κόκκινο χρώμα) σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 313, 343 K.

Η μείωση των συντελεστών αυτοδιάχυσης με τη μείωση της θερμοκρασίας αποτελεί γενικό μοτίβο για το σύνολο των μιγμάτων (Εικόνες 6.22-6.25). Παρόμοια διεργασία διάχυσης ήταν εμφανής και στην περίπτωση των καθαρών συστατικών. Συγκρίνοντας τους συντελεστές αυτοδιάχυσης μεταξύ των συστατικών ανάλογης ανθρακικής αλυσίδας σε κάθε μίγμα, οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (αιθένιο, προπένιο, βουτένιο) διαθέτουν ελαφρώς υψηλότερους συντελεστές αυτοδιάχυσης και μεγαλύτερη ευκολία κίνησης στο δίκτυο NIIC-20-Bu από τους ανάλογους κορεσμένους (αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο). Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στη διάχυση μιγμάτων αλκανίων/αλκενίων στο σιλικαλίτη [70].

Συγκεκριμένα για το μίγμα της **Εικόνας 6.22**, το αιθένιο έχει τιμή αυτοδιάχυσης D_s^{ethene} (343 K) = 2.56 × 10⁻⁷ m²/s έναντι του αιθανίου με D_s^{ethane} (343 K) = 2.36 × 10⁻⁷ m²/s στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις 13 molecules/UC αιθανίου - 4 molecules/UC αιθενίου αντίστοιχα. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του μίγματος προπανίου-προπενίου (**Εικόνα 6.23**) $D_s^{propene}$ (343 K) = 7.84 × 10⁻⁸ m²/s έναντι $D_s^{propane}$ (343 K) = 7.73 × 10⁻⁸ m²/s για συγκεντρώσεις 8 molecules/UC προπενίου και 20 molecules/UC προπανίου. Για το μίγμα βουτάνιο-βουτένιο (**Εικόνα 6.24**) σε συγκεντρώσεις 21 molecules/UC βουτενίου και 10 molecules/UC βουτανίου: D_s^{butene} (343 K) = 4.51 × 10⁻⁸ m²/s , D_s^{butane} (343 K) = 4.37 × 10⁻⁸ m²/s. Ο χαμηλότερος αριθμός υδρογόνων των ακόρεστων υδρογονανθράκων οδηγεί σε πιο compact δομές με χαμηλότερα μοριακά βάρη και είναι ο κυριότερος παράγοντας επιρροής αυτής της διαχυτικής συμπεριφοράς. Ο υπολογισμός των πηλίκων $D_s^{ethene}(T)/$ $D_s^{ethane}(T)$ συμπεριφέρεται μειούμενος με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (273, 313, 343 K), λαμβάνοντας ανάλογες τιμές 1.33, 1.185 και 1.08. Συγκρίνοντας τα επιμέρους διαγράμματα αυτό-διαχυτότητας - συγκέντρωσης μορίων, παρατηρείται ότι μεταξύ των μιγμάτων υπό μελέτη (**Εικόνες 6.22-6.25**), το μεθάνιο είναι το πιο ευκίνητο μόριο με τιμές συντελεστών διάχυσης $D_s^{methane}$ (T) = [4,79 × 10⁻⁷, 5.47 × 10⁻⁷, 6.19 × 10⁻⁷] m²/s για συγκέντρωση 5 molecules/UC και T = 273, 313, 343 K. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το βουτάνιο είναι ο υδρογονάνθρακας με τη μεγαλύτερη δυσκολία διάχυσης στο NIIC-20-Bu, με τιμές $D_s^{butane}(T)$ οριοθετημένες στο εύρος [1.33 × 10⁻⁸, 3.47 × 10⁻⁸, 4.37 × 10⁻⁸] m²/s για τη συγκέντρωση των 10 molecules/UC και τις θερμοκρασίες T = 273, 313, 343 K, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, είναι ξεκάθαρο ότι το μοριακό μέγεθος παίζει καθοριστικό ρόλο στην τιμή αυτοδιάχυσης, οδηγώντας στην ανισότητα $D_s^{methane} > D_s^{ethane} > D_s^{propene} > D_s^{propane} > D_s^{butane}$.

Η επιρροή της συγκέντρωσης των μορίων στη διεργασία της διάχυσης εν μέσω των πόρων και των καναλιών του μέταλλο-οργανικού δικτύου NIIC-20-Bu μπορεί να ανιχνευθεί με περαιτέρω ανάλυση των διαγραμμάτων. Η αύξηση των μορίων κάθε συστατικού και κατά συνέπεια της συνολικής μοριακής φόρτωσης του μίγματος, επιφέρει ξεκάθαρη μείωση των συντελεστών αυτοδιάχυσης. Στο μίγμα αιθανίου-αιθενίου (Εικόνα 6.22), με την αύξηση των μορίων από 13 ethane - 4 ethene (molecules/UC) σε 22 ethane – 8 ethene (molecules/UC), η διαγυτότητα μειώνεται κατά παράγοντα 1.8 στους 343 Κ και 1.5 στους 273 Κ για το αιθάνιο, ενώ για το αιθένιο κατά παράγοντα 1.9 στους 343 Κ και κατά παράγοντα 2 στους 273 Κ. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για το μίγμα προπανίου-προπενίου (Εικόνα 6.23), όπου η αύξηση της συγκέντρωσης των molecules/UC προπανίου και προπενίου από τις αρχικές τιμές 20 - 8 σε 34 - 14, έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των συντελεστών αυτοδιάχυσης κατά παράγοντες 1.57 και 1.37 στους 343 Κ και 1.81 και 1.54 στους 273 Κ, για το προπάνιο και το προπένιο κατ' αντιστοιγία. Όσον αφορά το μίγμα βουτανίου-βουτενίου (Εικόνα 6.24), με την αύξηση των μορίων του μίγματος από 10 - 21 σε 26 - 33 (molecules/UC), επέργεται μείωση της αυτό-διαγυτότητας κατά παράγοντες 2.03 και 1.99 στους 343 Κ, και κατά παράγοντες 1.68 και 1.76 στην περίπτωση των 273 Κ. Τέλος, για το ισομοριακό διάγραμμα μεθανίου προπανίου (Εικόνα 6.25), η αύξηση των μορίων από 5-5 σε 10-10 οδηγεί στη μείωση των συντελεστών διάγυσής τους κατά παράγοντες 2.16, 2.34 (343 K) και 1.91, 1.73 (273 K) για το μεθάνιο και το προπάνιο κατ' αντιστοιχία.



Εικόνα 6. 26. Συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου, βουτανίου-βουτενίου σε ισομοριακή αναλογία για τη θερμοκρασία των 273 Κ. Τα αλκάνια συμβολίζονται με μαύρο και τα αλκένια με κόκκινο χρώμα.

Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης των μιγμάτων για πραγματικές τιμές ρόφησης οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα αλκένια εμφανίζουν υψηλότερη ταχύτητα διάχυσης στο δίκτυο NIIC-20-Bu. Ωστόσο η διαφορά της αναλογίας τους μπορεί να θεωρήσει τη σύγκριση μεταξύ των συστατικών αλκανίων και αλκενίων αμφισβητήσιμη. Προσεγγίζοντας το πρόβλημα από ελεγχόμενες συνθήκες διάχυσης μορίων, περαιτέρω προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκαν για ισομοριακά μίγματα αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου και βουτανίου-βουτενίου με συγκεντρώσεις συστατικών ορισμένες στα 10, 20 και 30 molecules/UC, τα αποτελέσματα των οποίων απεικονίζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 6.26. Παρατηρείται ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των συντελεστών αυτοδιάχυσης παραμένουν άθικτα με την εφαρμογή ισομοριακών μιγμάτων. Τα αλκένια των μιγμάτων κινούνται με ελαφρώς μεγαλύτερη ευκολία συγκριτικά με τα αλκάνια.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η συμπεριφορά μείωσης των συντελεστών αυτοδιάχυσης με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων, η οποία αγγίζει εκθετική πτώση. Χρησιμοποιώντας διαγράμματα του φυσικού λογαρίθμου της αυτό-διαχυτότητας συναρτήσει της φόρτωσης κάθε συστατικού, αυτό το μοτίβο μπορεί να εξακριβωθεί ποσοτικά (Εικόνα 6.27). Βασιζόμαστε στην υπόθεση ότι οι συντελεστές αυτοδιάχυσης (D_s) ακολουθούν εκθετική μείωση (exponential decay) σε σχέση με τη συγκέντρωση:

$$D_s = D_0 \cdot e^{-kc} \to \ln(D_s) = \ln(D_0) - k \cdot c \tag{6.3}$$



Εικόνα 6. 27. Ποσοτική μελέτη της μείωσης των συντελεστών αυτοδιάχυσης για τα ισομοριακά μίγματα αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου και βουτανίου-βουτενίου με την αύξηση της ποσότητας ρόφησης.

Μεταξύ των τριών διαγραμμάτων, το μίγμα αιθανίου-αιθενίου προσεγγίζει πιο ικανοποιητικά την εκθετική μείωση των συντελεστών αυτοδιάχυσης με την αύξηση της συγκέντρωσης (molecules/UC), αποδίδοντας συντελεστή συσχέτισης *R*(ethane-ethene) = -0.991, πολύ κοντά στην τιμή -1. Αυτό υποδηλώνει εκθετική μείωση του συντελεστή διάχυσης με την αύξηση του φορτίου ροφούμενου αερίου. Ο συντελεστής *R* φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας των μελετώμενων συστατικών, με *R*(propane-propene) = -0.989 και *R*(butane-butene) = -0.9808. Οι τιμές των κλίσεων μας δίνουν μια εικόνα για τη συσχέτιση ανθρακικής αλυσίδας και του ρυθμού μείωσης των συντελεστών αυτοδιάχυσης συναρτήσει της ποσότητας ρόφησης. Το ισομοριακό μίγμα με την πιο απότομη μείωση των συντελεστών αυτοδιάχυσης είναι αυτό του βουτανίου-βουτενίου με *k*_{Butane} = 0.0825 και *k*_{Butene} = 0.0841 σε μονάδες αντίστροφης συγκέντρωσης (UC/molecules). Αντίστοιχα το μίγμα αιθανίου-αιθανίου έχει τις χαμηλότερες τιμές κλίσης με *k*_{Ethane} = 0.0527 UC/molecules και *k*_{Ethene} = 0.0557 UC/molecules. Αυτό αντανακλά την αρνητική επίδραση των πιο ογκωδών αλυσίδων στη διεργασία της διάχυσης για υψηλότερη ρόφηση μορίων. Η υπογράμμιση αυτών των μοτίβων είναι κρίσιμη για την κατανόηση των ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας στα ισομοριακά μίγματα υπό μελέτη, αντικατοπτρίζοντας την ισχυρή εξάρτηση της διάχυσης από τις συνθήκες φόρτωσης, και θα μπορούσε να είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών διαχωρισμού ή αποθήκευσης που περιλαμβάνουν τα μίγματα αιθανίου-αιθενίου, προπανίου-προπενίου και βουτανίου-βουτενίου μέσω του δικτύου NIIC-20-Bu.

7. Συμπεράσματα

Η νέα ομάδα μεσοπορωδών μέταλλο-οργανικών δικτύων NIIC-20-G και οι ιδιαίτερες ιδιότητές τους έχουν ερευνηθεί σε πολύ περιορισμένο βαθμό, τόσο πειραματικά όσο και σε επίπεδο μοριακής προσομοίωσης. Σκοπός της παρούσης έρευνας ήταν η κατανόηση της γεωμετρικής διευθέτησης της κρυσταλλικής δομής NIIC-20-Bu και της επιρροής της στις ιδιότητες ρόφησης και διάχυσης διαφόρων αλκανίων, αλκενίων και μιγμάτων αλκανίων-αλκενίων, αξιοποιώντας εργαλεία του κλάδου της μοριακής προσομοίωσης. Στο πρώτο σκέλος της έρευνας, αφιερώθηκε χρόνος σε βασικές αρχές της μοριακής δυναμικής και της στοχαστικής μεθόδου Monte Carlo, καθώς και στα χαρακτηριστικά της γεωμετρίας, στην κατηγοριοποίηση και τις πιθανές εφαρμογές των MOFs, εμβαθύνοντας στα μεσοπορώδη NIIC-20 υλικά. Στο δεύτερο σκέλος, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις GCMC για την απόκτηση ισοθέρμων και πυκνοτήτων ρόφησης και προσομοιώσεις ΝVT-MD για τον υπολογισμό συντελεστών αυτοδιάχυσης. Ως ροφητικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν καθαρά συστατικά αλκανίων (C₃H₈, C₄H₁₀) και αλωσίδας (C₂H₈ – C₂H₆, C₃H₈ – C₃H₆, C₄H₁₀ – C₄H₈) και διαφορετικής ανθρακικής αλυσίδας (CH₄ – C₃H₈) στον ροφητή NIIC-20-Bu.

Οι προσομοιώσεις ρόφησης GCMC πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών T = 273, 293,313, 343 K και πιέσεων 0.01 – 100 bar. Το σύνολο των ισοθέρμων ρόφησης των καθαρών συστατικών και των μιγμάτων εμφανίζει μια ξεκάθαρη θερμοκρασιακή εξάρτηση, κατά την οποία η ποσότητα ρόφησης μειώνεται με την αύξησή της. Αυτό αποδίδεται μεν στην αύξηση της κινητικότητας των υδρογονανθράκων καθιστώντας την αλληλεπίδραση με το δίκτυο δυσκολότερη, και δε στην υπερίσχυση των εντροπικών έναντι των ενθαλπικών παραγόντων. Η επιρροή της πίεσης εμφανίζει αναλογική σχέση με την ποσότητα ρόφησης, και οι υψηλότερες τιμές της οδηγούν σε εκθετική αύξηση της ροφημένης ουσίας.

Ένα χαρακτηριστικό μοτίβο της ρόφησης αλκανίων και αλκενίων μικρού μοριακού βάρους σε MOFs, είναι η μεταφορά της διεργασίας της ρόφησης σε χαμηλότερες πιέσεις για μόρια μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε στις ισοθέρμους ρόφησης των καθαρών αλκενίων, αλλά δεν τηρήθηκε στην περίπτωση των καθαρών αλκανίων. Αντιθέτως παρατηρήθηκε ξεκάθαρη προτίμηση του NIIC-20-Bu για καθαρό προπάνιο έναντι βουτανίου, πιθανότατα λόγω των μικρών παραθύρων του μεσοπορώδους δικτύου (δωδεκαπυρηνικοί τροχοί = 2.0 Å, ορθογωνικά παράθυρα = 6 Å) εμποδίζοντας τη ρόφηση πολλών μορίων του δεύτερου συστατικού. Παρατηρήθηκε επιλεκτικότητα του NIIC-20-Bu για αλκάνια για χαμηλότερες πιέσεις και για αλκένια σε υψηλές πιέσεις. Οι τιμές πίεσης στις οποίες παρατηρήθηκε αυτή η αλλαγή προτίμησης ήταν εξαρτώμενες του ροφούμενου αερίου. Οι ισόθερμοι ρόφησης των προσομοιώσεων GCMC για τα καθαρά συστατικά

πίεση των 1.33 bar και θερμοκρασία 273 Κ. Τα αποτελέσματα βρέθηκαν σε ικανοποιητική συμφωνία με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς της βιβλιογραφίας, καθώς και με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ισοθέρμων τους. Τα ισοφθαλικά ιόντα και τα dabco μόρια που συνδέουν τα δωδεκαπυρηνικά παράθυρα 1,2-βουτανοδιόλης, οι βενζολικοί δακτύλιοι των τετραγωνικών παραθύρων και τα κανάλια διάσύνδεσης μεταξύ των νανοπόρων του NIIC-20-Bu είναι η κυριότερες περιοχές εντοπισμού των αλκανίων και αλκενίων. Τα μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους εμφανίζουν πιο εντοπισμένες περιοχές ρόφησης και υψηλότερες ελκτικές αλληλεπιδράσεις με τον μεσοπορώδη κρύσταλλο.

Μια αξιοσημείωτη ιδιότητα η οποία παρατηρήθηκε από την επιστημονική ομάδα των Lysova et al. [33] ήταν η προτίμηση των υλικών NIIC-10 και NIIC-20 για κορεσμένους έναντι ακόρεστων υδρογονανθράκων. Περαιτέρω προσομοιώσεις μιγμάτων αιθανίου-αιθενίου και προπανίουπροπενίου επαλήθευσαν αυτό το χαρακτηριστικό για το σύνολο των πιέσεων και θερμοκρασιών υπό μελέτη, με το πρώτο μίγμα να εμφανίζει επιλεκτικότητα αιθανίου έναντι αιθενίου σε πιο έντονο βαθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ισόθερμοι μεταξύ των μιγμάτων και των καθαρών συστατικών έδειξαν διαφοροποιήσεις στο εύρος των υψηλών πιέσεων, όπου σε αντίθεση με τα καθαρά συστατικά, η προτίμηση του NIIC-20-Bu για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες συνέχισε να είναι εμφανής. Το μίγμα βουτανίου-βουτενίου δεν διατήρησε αυτό το μοτίβο, ενισχύοντας το συμπέρασμα ότι το ογκώδες μέγεθος του βουτανίου υπερισχύει των αυξημένων του αλληλεπιδράσεων με το δίκτυο. Το NIIC-20-Bu απέδωσε τις μεγαλύτερες τιμές επιλεκτικότητας για το ροφούμενο προπάνιο του μίγματος μεθανίου-προπανίου. Όσον αφορά τις περιοχές προτίμησης των συστατικών των μιγμάτων, τα μίγματα αλκενίων-αλκενίων δεν εμφάνισαν ιδιαιτερότητες, πέρα από τις προαναφερόμενες ποσοτικές διαφορές.

Οι μεταφορικές ιδιότητες των διαφορετικών υδρογονανθράκων υπό μελέτη μελετήθηκαν με τη διεξαγωγή προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής NVT-MD και την απόκτηση συντελεστών αυτοδιάχυσης σε ένα εύρος μοριακών συγκεντρώσεων και για θερμοκρασίες *T* = 273, 313, 343 K. Οι συντελεστές αυτοδιάχυσης των καθαρών αλκενίων απέδωσαν ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές, κάτι που αποδίδεται στο ελαφρώς μικρότερο μοριακό τους βάρος συγκριτικά με τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Για περαιτέρω επαλήθευση της συγκεκριμένης συμπεριφοράς, υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης των CH4, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀ και C₄H₈, αποκαλύπτοντας ότι τα αλκάνια απαιτούν ελαφρώς υψηλότερες ενέργειες για τη διάχυσή τους στο δίκτυο. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα προαναφερόμενα μίγματα για πραγματικές και ισομοριακές συγκεντρώσεις μοριών, όπου παρατηρήθηκαν αντίστοιχα ποιοτικά χαρακτηριστικά διάχυσης. Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η συμπεριφορά των συντελεστών αυτοδιάχυσης των ισομοριακών, οι οποίοι πλησιάζουν εκθετική μείωση, ιδίως στην περίπτωση του μίγματος αιθανίου-αιθενίου.

8. Μελλοντικά Σχέδια

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς ρόφησης και διάχυσης καθαρών συστατικών και μιγμάτων αλκανίων και αλκενίων μικρού μοριακού βάρους στον μεσοπορώδη μέταλλο-οργανικό κρύσταλλο NIIC-20-Bu με τη χρήση μοριακών προσομοιώσεων, έδωσε διορατικά και επιτυχημένα αποτελέσματα. Οι τεχνικές υπολογισμού που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας μας προσφέρουν μια ξεκάθαρη και ολοκληρωμένη εικόνα για τις ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού και θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στη μελέτη άλλων υποσχόμενων πορωδών δομών. Περαιτέρω οι τεχνικές μοριακής μοντελοποίησης που αξιοποιήθηκαν (GCMC, MD simulations) αποτελούν δείγματα του αχανούς πλήθους υπολογιστικών εργαλείων που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο επιστημονικό κλάδο τη σήμερον ημέρα. Εν κατακλείδι, ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο είναι οι εξής :

- Μελέτη της ρόφησης και διάχυσης των υδρογονανθράκων που επιλέχθηκαν στην τρέχουσα έρευνα για τις υπόλοιπες μεσοπορώδεις δομές της ομάδας μέταλλο-οργανικών υλικών NIIC-20 (NIIC-20-Et, NIIC-20-Pr, NIIC-20-Gl, NIIC-20-Pe). Το NIIC-20-Et MOF διαθέτει τα μεγαλύτερα δωδεκαπυρηνικά ανοίγματα μεταξύ του συνόλου, μια δελεαστική ιδιότητα που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για το διαχωρισμό και την αποθήκευση υδρογονανθράκων μεγαλύτερου μοριακού βάρους.
- Υπολογισμός της μεταφορικής διάχυσης (transport diffusivity), ιδιότητα η οποία αντανακλά τη συλλογική κίνηση των μορίων, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά μάζας. Είναι ζωτικής σημασίας για την πρόβλεψη της κίνησης μορίων σε πρακτικές εφαρμογές διαχωρισμού αερίων, κατάλυσης, ή σχεδιασμού μεμβρανών.
- Χημική/δομική τροποποίηση μέταλλο-οργανικών δικτύων για τη βελτίωση της απόδοσής τους, εφαρμόζοντας τεχνητή νοημοσύνη.

Βιβλιογραφία

- A. Schoedel, "Secondary building units of MOFs," in *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Elsevier, 2020, pp. 11–44. doi: 10.1016/B978-0-12-816984-1.00003-2.
- [2] Π. Νέσση and Θ. Λαζαρίδης, "Σύνθεση και χαρακτηρισμός μέταλλο-οργανικών πλεγμάτων των αλκαλικών γαιών για πιθανές εφαρμογές φθοριζόντων αισθητήρων," Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2018. doi: 10.26262/heal.auth.ir.305912.
- [3] I. Erucar and S. Keskin, "High-throughput molecular simulations of metal organic frameworks for CO2 separation: Opportunities and challenges," *Front Mater*, vol. 5, pp. 1–4, Feb. 2018, doi: 10.3389/fmats.2018.00004.
- [4]. M Yaghi and H. Li, "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels," J. Am. Chem. SOC, vol. 117, pp. 10401–10402, May 1995, doi: https://doi.org/10.1021/ja00146a033.
- [5] X. Zhang *et al.*, "A historical overview of the activation and porosity of metal-organic frameworks," *Chem Soc Rev*, vol. 49, no. 20, pp. 7406–7427, Oct. 2020, doi: 10.1039/d0cs00997k.
- [6] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr300014x.
- [7] D. Britt, D. Tranchemontagne, and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases," vol. 105, no. 33, pp. 11623–11627, Jun. 2008, doi: 10.1073/pnas.0804900105.
- [8] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science* (1979), vol. 341, no. 6149, Aug. 2013, doi: 10.1126/science.1230444.
- [9] X. Zhao and X. Miao, "Metal–organic framework constructed by flexible ligands: A versatile platform towards efficient fluorescence sensing, adsorption separation and heterogeneous catalysis," *Coord Chem Rev*, vol. 502, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215611.
- [10] S. Soni 1, P. K. Bajpai 2, and C. Arora 2, "A review on metal-organic framework: synthesis, properties and application," *Characterization and Application of Nanomaterials*, vol. 2, no. 2, Sep. 2018, doi: 10.24294/can.v2i2.551.
- [11] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, and H. L. Jiang, "Metal–organic frameworks: Structures and functional applications," *Materials Today*, vol. 27, pp. 43–68, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.mattod.2018.10.038.
- [12] P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasán, and V. Pino, "Metal-organic frameworks in green analytical chemistry," *Separations*, vol. 6, no. 3, pp. 1–21, Sep. 2019, doi: 10.3390/separations6030033.
- [13] V. F. Yusuf, N. I. Malek, and S. K. Kailasa, "Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment," ACS Omega, vol. 7, no. 49, pp. 44507–44531, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05310.

- M. A. Carreon and S. R. Venna, "Metal-Organic Frameworks History and Structural Features," in *Metal-organic frameworks membranes for molecular gas separations*, 1st ed., vol. 6, Colorado: World Scientific, 2020, ch. 1.1, pp. 1–37. doi: https://doi.org/10.1142/9781786346735_0001.
- [15] D. Wang, H. Yao, J. Ye, Y. Gao, H. Cong, and B. Yu, "Metal-Organic Frameworks (MOFs): Classification, Synthesis, Modification, and Biomedical Applications," *Small*, vol. 20, no. 47, Aug. 2024, doi: 10.1002/smll.202404350.
- [16] S. Dutt, A. Kumar, and S. Singh, "Synthesis of Metal Organic Frameworks (MOFs) and Their Derived Materials for Energy Storage Applications," *Clean Technologies*, vol. 5, no. 1, pp. 140–166, Mar. 2023, doi: 10.3390/cleantechnol5010009.
- [17] F. Habib, C. Carmalt, and D. Tocher, "Metal-Organic Frameworks for the Structure Determination of Non-Crystalline Compounds via the Crystalline Sponge Method," Doctoral Thesis, University College London, London, 2022.
- [18] Z. Mai and D. Liu, "Synthesis and Applications of Isoreticular Metal-Organic Frameworks IRMOFs-n (n = 1, 3, 6, 8)," *Cryst Growth Des*, vol. 19, no. 12, pp. 7439–7462, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00879.
- [19] A. Gkourras and L. N. Gergidis, "Molecular and Artificial Neural Networks Modeling of Sorption and Diffusion of Small Alkanes, Alkenes and Their Ternary Mixtures in ZIF-8 at Different Temperatures," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 126, no. 29, pp. 5582–5594, Jul. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcb.2c03478.
- [20] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 40, pp. 16811– 16831, Oct. 2014, doi: 10.1039/c4ta02984d.
- [21] Y. V. Kaneti *et al.*, "Strategies for Improving the Functionality of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Tailoring Nanoarchitectures for Functional Applications," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 38, pp. 1–31, Oct. 2017, doi: 10.1002/adma.201700213.
- [22] S. Van Der Perre *et al.*, "Adsorptive characterization of the ZIF-68 metal-organic framework: A complex structure with amphiphilic properties," *Langmuir*, vol. 30, no. 28, pp. 8416–8424, Jul. 2014, doi: 10.1021/la501594t.
- [23] M. Bergaoui, M. Khalfaoui, A. Awadallah-F, and S. Al-Muhtaseb, "A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO2 and isomers of C3- and C4hydrocarbons," *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 96, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jngse.2021.104289.
- [24] C. Janiak and J. K. Vieth, "MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)," *New Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 11, pp. 2366– 2388, Jun. 2010, doi: 10.1039/c0nj00275e.
- [25] J. Ru, X. Wang, F. Wang, X. Cui, X. Du, and X. Lu, "UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 208, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111577.
- [26] J. B. Decoste and G. W. Peterson, "Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals," *Chem Rev*, vol. 114, no. 11, pp. 5695–5727, Jun. 2014, doi: 10.1021/cr4006473.

- [27] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Müller, "Industrial applications of metal-organic frameworks," *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 5, pp. 1284–1293, Apr. 2009, doi: 10.1039/b804680h.
- [28] D. Li, A. Yadav, H. Zhou, K. Roy, P. Thanasekaran, and C. Lee, "Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review," *Global Challenges*, vol. 8, no. 2, Feb. 2024, doi: 10.1002/gch2.202300244.
- [29] H. D. Lawson, S. P. Walton, and C. Chan, "Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective," ACS Appl Mater Interfaces, vol. 13, no. 6, pp. 7004–7020, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01089.
- [30] Z. A. Sandhu *et al.*, "Metal-organic frameworks for next-generation energy storage devices; a systematic review," *Mater Adv*, vol. 5, no. 1, pp. 30–50, Nov. 2023, doi: 10.1039/d3ma00822c.
- [31] C. H. Yeh, A. H. Khan, T. Miyazaki, and J. C. Jiang, "The investigation of methane storage at the Ni-MOF-74 material: A periodic DFT calculation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 21, pp. 12270–12279, Jun. 2021, doi: 10.1039/d1cp01276b.
- [32] B. Li *et al.*, "A porous metal-organic framework with dynamic pyrimidine groups exhibiting record high methane storage working capacity," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 17, pp. 6207– 6210, Apr. 2014, doi: 10.1021/ja501810r.
- [33] A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, K. A. Kovalenko, A. S. Nizovtsev, D. N. Dybtsev, and V. P. Fedin, "A Series of Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Windows Sizes and Exceptionally High Ethane over Ethylene Adsorption Selectivity," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 46, pp. 20561–20567, Nov. 2020, doi: 10.1002/anie.202008132.
- [34] P. A. Demakov, S. S. Volynkin, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, and D. N. Dybtsev, "A selenophene-incorporated metal–organic framework for enhanced CO2 uptake and adsorption selectivity," *Molecules*, vol. 25, no. 19, Oct. 2020, doi: 10.3390/molecules25194396.
- [35] A. A. Lysova *et al.*, "Tuning the Molecular and Cationic Affinity in a Series of Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels," *J Am Chem Soc*, vol. 141, no. 43, pp. 17260–17269, Oct. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b08322.
- [36] A. A. Lysova, K. A. Kovalenko, A. S. Nizovtsev, D. N. Dybtsev, and V. P. Fedin, "Efficient separation of methane, ethane and propane on mesoporous metal-organic frameworks," *Chemical Engineering Journal*, vol. 453, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139642.
- [37] R. Schneider, A. R. Sharma, and A. Rai, "Introduction to Molecular Dynamics," in *Computational Many-Particle Physics*, vol. 739, H. Fehske, R. Schneider, and A. Weiße, Eds., in Lecture Notes in Physics, vol. 739., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, ch. 1, pp. 3–40. doi: 10.1007/978-3-540-74686-7.
- [38] A. Chroneos, M. J. D. Rushton, C. Jiang, and L. H. Tsoukalas, "Nuclear wasteform materials: Atomistic simulation case studies," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, no. 1–3, pp. 29– 39, May 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.012.
- [39] M. E. Tuckerman and G. J. Martyna, "Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 2, pp. 159–178, Jan. 2000, doi: 10.1021/jp992433y.

- [40] L. Monticelli and D. P. Tieleman, "Force Fields for Classical Molecular Dynamics," in *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology*, vol. 924, New York: Springer Science & Business Media, 2013, pp. 197–213. doi: 10.1007/978-1-62703-017-5_8.
- [41] V. E. Lamberti, L. D. Fosdick, E. R. Jessup, and C. J. C. Schauble, "A Hands-On Introduction to Molecular Dynamics W," *Journal of Chemical Education*, vol. 79, no. 5, pp. 601–606, May 2002, doi: https://doi.org/10.1021/ed079p601.
- [42] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. New York, Evanston, San Francisco, London: Harper and Row, 2000.
- [43] B. Smit and D. Frenkel, Understanding Molecular Simulation, 2nd ed., vol. 1. Elsevier, 2002. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7.
- [44] V. V Kulagina, S. V Eremeev, A. I. Potekaev, and V. D. Kuznetsov, "The Molecular-Dynamics method for different statistical ensembles," *Russian Physics Journal*, vol. 48, no. 2, pp. 122– 130, Nov. 2005, doi: https://doi.org/10.1007/s11182-005-0094-1.
- [45] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 1st ed. Bristol, Southampton : Clarendon Press, 1989. doi: https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
- [46] K. S. Schmitz, "Classical Statistical Mechanics," in *Physical Chemistry*, 1st ed., Kansas : Elsevier, 2017, ch. 12, pp. 559–632. doi: 10.1016/b978-0-12-800514-9.00012-2.
- [47] S. Patodia, "Molecular Dynamics Simulation of Proteins: A Brief Overview," J Phys Chem Biophys, vol. 4, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2161-0398.1000166.
- [48] L. Zheng, A. A. Alhossary, C. K. Kwoh, and Y. Mu, "Molecular dynamics and simulation," in *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology: ABC of Bioinformatics*, vol. 1–3, Elsevier, 2018, pp. 550–566. doi: 10.1016/B978-0-12-809633-8.20284-7.
- [49] M. A. González, "Force fields and molecular dynamics simulations," *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 12, pp. 169–200, 2011, doi: 10.1051/sfn/201112009.
- [50] Α. Αντωνακούδης, Κ. Κυπαρισσίδης, and Μ. Στουκίδης, "Μοριακή προσομοίωση πολυμερικών συστημάτων και βιομορίων σε δύο κλίμακες μήκους," Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2017.
- [51] G. Kanagalingam, S. Schmitt, F. Fleckenstein, and S. Stephan, "Data scheme and data format for transferable force fields for molecular simulation," *Sci Data*, vol. 10, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41597-023-02369-8.
- [52] J. B. Adams, "Bonding Energy Models," *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, pp. 763–767, 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00146-7.
- [53] C. Y. Maghfiroh, A. Arkundato, Misto, and W. Maulina, "Parameters (σ, ε) of Lennard-Jones for Fe, Ni, Pb for Potential and Cr based on Melting Point Values Using the Molecular Dynamics Method of the Lammps Program," *J Phys Conf Ser*, vol. 1491, no. 1, Jun. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1491/1/012022.
- [54] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, and K. S. Walton, "On the inner workings of monte carlo codes," *Mol Simul*, vol. 39, no. 14–15, pp. 1253–1292, Dec. 2013, doi: 10.1080/08927022.2013.819102.

- [55] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations," J. Phys. Chem, vol. 94, pp. 8897–8909, 1990, doi: https://doi.org/10.1021/j100389a010.
- [56] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 114, no. 25, pp. 10024–10035, Dec. 1992, doi: https://doi.org/10.1021/j100389a010.
- [57] E. García-Pérez, D. Dubbeldam, T. L. M. Maesen, and S. Calero, "Influence of cation Na/Ca ratio on adsorption in LTA 5A: A systematic molecular simulation study of alkane chain length," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 47, pp. 23968–23976, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp064971y.
- [58] R. L. Harrison, "Introduction to Monte Carlo simulation," *AIP Conf Proc*, vol. 1204, no. 1, pp. 17–21, Jan. 2009, doi: 10.1063/1.3295638.
- [59] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *J Chem Phys*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [60] R. L. Kissell, "Nonlinear Regression Models," in *Algorithmic Trading Methods*, 2nd ed., Elsevier, 2021, ch. 8, pp. 197–219. doi: 10.1016/b978-0-12-815630-8.00008-9.
- [61] S. Raychaudhuri, "Introduction to Monte Carlo Simulation," in *Proceedings of the 2008 Winter Simulation Conference*, Miami, FL, USA: ACM Digital Library, 2008, pp. 91–100. doi: 10.1109/WSC.2008.4736059.
- [62] M. Gervasio and K. Lu, "Monte Carlo Simulation Modeling of Nanoparticle-Polymer Cosuspensions," *Langmuir*, vol. 35, no. 1, pp. 161–170, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b03128.
- [63] E. Tylianakis and G. E. Froudakis, "Grand Canonical Monte Carlo method for gas adsorption and separation," *J Comput Theor Nanosci*, vol. 6, no. 2, pp. 335–348, Feb. 2009, doi: 10.1166/jctn.2009.1040.
- [64] D. Dubbeldam, S. Calero, T. J. H. Vlugt, D. E. Ellis, and R. Q. Snurr, "RASPA: Molecular Software Package for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials," *Molecular Simulation*, vol. 42, no. 2, pp. 81–101, Jan. 2016, doi: https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082.
- [65] J. Wu and D. Mukherji, "Comparison of all atom and united atom models for thermal transport calculations of amorphous polyethylene," *Comput Mater Sci*, vol. 211, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.commatsci.2022.111539.
- [66] L. N. Gergidis and D. N. Theodorou, "Molecular dynamics simulation of n-butane-methane mixtures in silicalite," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 17, pp. 3380–3390, Apr. 1999, doi: 10.1021/jp983680p.
- [67] L. N. Gergidis, D. N. Theodorou, and H. Jobic, "Dynamics of n-butane-methane mixtures in silicalite, using quasielastic neutron scattering and molecular dynamics simulations," *Journal* of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 23, pp. 5541–5552, Jun. 2000, doi: 10.1021/jp0000073.
- [68] L. N. Gergidis, D. N. Theodorou, and H. Jobic, "Dynamics of alkane mixtures in silicalite pores," *Journal De Physique. IV : JP*, vol. 10, no. 7, 2000, doi: 10.1051/jp4:2000728.

- [69] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, "Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects," *Chem Rev*, vol. 122, no. 24, pp. 17647–17695, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [70] A. Gurras and L. N. Gergidis, "Modeling Sorption and Diffusion of Alkanes, Alkenes, and their Mixtures in Silicalite: From MD and GCMC Molecular Simulations to Artificial Neural Networks," *Adv Theory Simul*, vol. 4, no. 3, Mar. 2021, doi: 10.1002/adts.202000210.
- [71] S. Sengupta and S. Karmakar, "Distribution of diffusion constants and Stokes-Einstein violation in supercooled liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 22, Jun. 2014, doi: 10.1063/1.4882066.
- [72] G. Korablev, "Calculation of activation energy of diffusion and self-diffusion," *European Chemical Bulletin*, vol. 7, no. 1, pp. 23–29, 2018, doi: 10.17628/ecb.2018.7.23-29.