

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)
گرایش: فیزیک حالت جامد

عنوان :

شبه سازی دینامیک مولکولی جذب گاز در مجموعه ای از نانو لوله های کربنی ناهمگون

استاد راهنما :

دکتر رضا رشیدی

استاد مشاور :

دکتر پوریا پدرام

پژوهشگر :

نازلی جدائی اصل

تابستان ۱۳۹۱



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
Central Tehran Branch

Faculty of Science- Department of Physics

MSC Thesis
On Physics

Subject:

Molecular dynamics simulation of gas adsorption on heterogeneous carbon nanotube bundles

Advisor:

Dr. Reza Rashidi

Consulting- Advisor:

Dr. Pouria Pedram

By:

Nazli Jodaei Asl

Summer ۲۰۱۲

تقديم به :

پدر و مادر گرانقدرم

تشکر و قدردانی:

بدین وسیله از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر رشیدی و آقای دکتر پدرام که در انجام این پایان نامه به اینجانب یاری رساندند، تشکر می کنم. همچنین از خانم دکتر رویا مجیدی که با راهنمایی های ارزشمند، صرف وقت و انرژی نقش محوری در این پایان نامه داشته اند کمال تشکر را دارم.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	فصل اول : شبیه سازی دینامیک مولکولی.....
۲	۱-۱ مقدمه.....
۴	۲-۱ رابطه شبیه سازی با تجربه.....
۵	۳-۱ شبیه سازی مولکولی.....
۷	۴-۱ دینامیک مولکولی.....
۸	۱-۴-۱ دینامیک نیوتنی.....
۹	۲-۴-۱ دینامیک هامیلتونی.....
۱۱	۳-۴-۱ دینامیک براونی و لانژوین.....
۱۳	۵-۱ مسیرهای فضای فاز.....
۱۵	۶-۱ بررسی سیستم ها.....
۱۵	۱-۶-۱ شرایط مرزی متناوب.....
۲۰	۲-۶-۱ قطع پتانسیل و قرارداد نزدیک ترین تصویر.....
۲۱	۷-۱ پتانسیل برهم کنش و میدان های نیرو.....
۲۲	۱-۷-۱ روش های مکانیک مولکولی.....
۲۶	۲-۷-۱ برهم کنش های ناپیوندی و اندروالسی.....
۳۰	
۳۲	
۴۶	

۳۰ ۳-۷-۱ پتانسیل لنارد- جونز
۳۲ ۴-۷-۱ برهم کنش های پیوندی
۴۶ ۸-۱ انتگرالگیری از معادله های حرکت نیوتن
۴۷ ۱-۸-۱ الگوریتم ورله
۴۷ ۲-۸-۱ روش پیش بینی و تصحیح گیر
۴۹ ۳-۸-۱ روش نیم گام جهشی هاگنی
۵۰ ۴-۸-۱ روش سرعت ورله
۵۲ ۵-۸-۱ الگوریتم بیمن
۵۲ ۹-۱ انتخاب گام زمانی
۵۲ ۱۰-۱ دینامیک مولکولی در دمای ثابت
۵۸ ۱-۱۰-۱ ترموستات نوزه- هوور
۵۹ فصل دوم: نانولوله های کربنی
۵۹ ۱-۲ مقدمه
۵۹ ۲-۲ گونه های مختلف کربن در طبیعت
۶۰ ۱-۲-۲ الماس
۶۲ ۲-۲-۲ گرافیت
۶۲ ۳-۲-۲ فولرین
۶۴ ۴-۲-۲ نانولوله های کربنی
۶۵ ۳-۲ انواع نانولوله های کربنی
۶۶ ۴-۲ توصیف هندسی نانولوله های کربنی

۶۶	۱-۴-۲ بردارهای پایه.....
۶۷	۲-۴-۲ بردار کایرال.....
۶۸	۳-۴-۲ زاویه ی کایرال.....
۶۸	۴-۴-۲ بردار انتقال.....
۶۹	۵-۴-۲ یاخته ی واحد نانولوله.....
۷۱	۵-۲ کاربردهای نانولوله ها.....
۷۲	۱-۵-۲ ذخیره انرژی.....
۷۳	۲-۵-۲ الکترونیک مولکولی با نانولوله های کربنی.....
۷۵	۳-۵-۲ نانوحسگرها و جستجوگرها.....
۷۷	۴-۵-۲ استفاده از نانولوله های کربنی در تصفیه ی آب و هوا.....
۷۹	فصل سوم : جذب و ذخیره سازی گاز.....
۸۰	۱-۳ مقدمه.....
۸۱	۲-۳ گازهای نجیب
۸۲	۱-۲-۳ هلیم.....
۸۲	۲-۲-۳ نئون.....
۸۲	۳-۲-۳ آرگون.....
۸۳	۴-۲-۳ کریپتون.....
۸۳	۵-۲-۳ زنون.....
۸۴	۳-۳ جذب گاز روی نانولوله های کربنی تک دیوار.....
۸۷	۴-۳ جذب گاز نجیب روی دسته ای از نانولوله ها.....
۹۴	
۹۵	
۹۵	

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.....	۹۴
۱-۴ مقدمه.....	۹۵
۲-۴ شرایط شبیه سازی و سیستم اولیه.....	۹۵
۳-۴ نتایج شبیه سازی.....	۹۹
۴-۴ نتیجه گیری.....	۱۰۵
۵-۴ پیشنهادات.....	۱۰۵

فهرست جدول ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۱	۱-۱ جدول پارامترهای σ و $\frac{E}{k}$ پتانسیل لnard- جونز برای اتم های گازهای نجیب
۷۰	۱-۲ جدول مشخصه های چند نانولوله کربنی مختلف.....
۷۱	۲-۲ جدول پارامترهای نانولوله های کربنی.....
۹۸	۱-۴ جدول مشخصات نانولوله های کربنی.....
۱۰۳	۲-۴ جدول مقدار جذب روی دسته نانولوله های کربنی همگون (۱۰ و ۱۰).....
۱۰۴	۳-۴ جدول مقدار جذب روی دسته نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۱۰ و ۱۰).....
۱۰۴	۴-۴ جدول مقدار جذب روی دسته نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۸ و ۸).....

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۱۶	۱-۱ شکل سیستم دو بعدی دوره ای.....
۱۷	۲-۱ شکل شرایط مرزی دوره ای.....
۱۸	۳-۱ شکل اعمال شرایط مرزی در دو بعد.....
۲۰	۴-۱ شکل قرارداد نزدیک ترین تصویر در دو بعد.....
۲۳	۵-۱ شکل یک مدل مکانیک مولکولی پروپان.....
۲۵	۶-۱ شکل نمایش چهار سهم عمده در میدان های نیروی مکانیک مولکولی.....
۲۹	۷-۱ شکل پتانسیل جفتی همراه با پتانسیل ۶-۱۲ لنارد- جونز.....
۳۰	۸-۱ شکل پتانسیل لنارد - جونز.....
۳۳	۹-۱ شکل تغییر در طول و تغییر انرژی یک پیوند.....
۳۵	۱۰-۱ شکل مقایسه پتانسیل هماهنگ ساده با منحنی مورس.....
۳۵	۱۱-۱ شکل پتانسیل کشش پیوندی مکعبی.....
۳۶	۱۲-۱ شکل تغییر زاویه های پیوندی باعث تغییر انرژی یک مولکول می شود.....
۳۷	۱۳-۱ شکل زاویه های دو وجهی.....
۳۸	۱۴-۱ شکل تغییر انرژی مولکول اتان با تغییر زاویه دو وجهی.....
۳۹	۱۵-۱ شکل وابستگی تغییرات پتانسیل پیچشی به مقادیر V_n ، n و γ

۴۰

۴۱

۴۲

- ۴۳ شکل ۱۶-۱ تغییر انرژی بوتان با زاویه دوجهی.....
- ۴۴ شکل ۱۷-۱ ساختار اتم اکسیژن در سیکلوبوتان.....
- ۴۵ شکل ۱۸-۱ دو روش مدلسازی خمش های خارج از صفحه ای.....
- ۵۱ شکل ۱۹-۱ استفاده از زاویه های پیچشی برای مسطح نگه داشتن حلقه ی بنزن.....
- ۵۶ شکل ۲۰-۱ جفت شدگی بین کشش پیوند ها با بسته شدن یک زاویه.....
- ۵۷ شکل ۲۱-۱ جمله های ترکیبی مهم در میدان های نیرو.....
- ۵۷ شکل ۲۲-۱ های مختلف الگوریتم ورله.....
- ۶۰ شکل ۲۳-۱ توزیع سرعت مایع لنارد - جونز.....
- ۶۱ شکل ۲۴-۱ واکنش سیستم به افزایش ناگهانی دما.....
- ۶۲ شکل ۲۵-۱ اثر ثابت جفت شدگی Q
- ۶۳ شکل ۱-۲ ساختار الماس.....
- ۶۴ شکل ۲-۲ ساختار گرافیت.....
- ۶۵ شکل ۳-۲ نمونه ای از یک مولکول فولرین.....
- ۶۶ شکل ۴-۲ نانولوله ی کربنی تک لایه و نانولوله ی کربنی چند لایه.....
- ۷۵ شکل ۵-۲ گیری نانولوله ها از صفحات گرافیت.....
- ۸۱ شکل ۶-۲ انواع نانولوله های کربنی تک لایه.....
- ۸۴ شکل ۷-۲ بردار هایی که تولید انواع نانولوله را می کنند.....
- ۸۶ شکل ۸-۲ استفاده از نانولوله در ترانزیستور.....
- ۸۸ شکل ۱-۳ دسته ای از نانولوله های کربنی ناهمگون.....
- ۸۹ شکل ۲-۳ جذب گاز در نانولوله کربنی.....

- ۳-۳ شکل جذب زنون بر حسب فشار.....۸۶
- ۳-۴ شکل مکان های جذب گاز در مجموعه ای از نانولوله ها.....۸۸
- ۳-۵ شکل مکان های مجاز جذب گاز روی مجموعه نانولوله ها با انتهای بسته.....۸۹
- ۳-۶ شکل تاثیر شعاع اتمی بر جذب.....۹۰
- ۳-۷ شکل جذب گاز روی دسته ای از نانولوله ها.....۹۱
- ۳-۸ شکل میزان جذب زنون بر حسب فشار.....۹۲
- ۳-۹ شکل جذب آرگون، نئون و زنون روی دسته ای از نانولوله های همگون (۱۰ و ۱۰).....۹۳
- ۴-۱ شکل مجموعه نانولوله های کربنی همگون (۱۰ و ۱۰).....۹۶
- ۴-۲ شکل مجموعه نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۱۰ و ۱۰).....۹۷
- ۴-۳ شکل مجموعه نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۸ و ۸).....۹۷
- ۴-۴ شکل پیکربندی اولیه جعبه شبیه سازی۹۸
- ۴-۵ شکل پیکربندی نهایی جعبه شبیه سازی.....۹۹
- ۴-۶ شکل مکان های مختلف جذب روی دسته ای از نانولوله ها.....۱۰۰
- ۴-۷ شکل جذب گاز Ar در دسته ای از نانولوله کربنی همگون.....۱۰۰
- ۴-۸ شکل جذب گاز آرگون در مجموعه نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۱۰ و ۱۰).....۱۰۱
- ۴-۹ شکل جذب گاز آرگون روی مجموعه نانولوله های کربنی ناهمگون با ساختار (۸ و ۸).....۱۰۲

چکیده پایان نامه:

در این پایان نامه با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی، جذب گازهای نجیب روی مجموعه ای از نانولوله های کربنی بررسی شده است. میزان جذب گازهای نجیب مانند هلیم، نئون، آرگون، کریپتون و زنون روی مجموعه ای از نانولوله ها اندازه گیری شده است. در این شبیه سازی مجموعه نانولوله های کربنی شامل توزیعی از نانولوله های کربنی تک دیواره با قطرهای مختلف مانند (۸ و ۸)، (۹ و ۹)، (۱۰ و ۱۰)، (۱۱ و ۱۱) هستند. نتایج نشان می دهد که جذب داخل و روی سطح بیرونی نانولوله های کربنی صورت می گیرد، همچنین گازهای نجیب داخل کانال های داخلی (ICS) در نانولوله های ناهمگون با ساختار (۸ و ۸) جذب می شوند.

فصل ۱

شبیه سازی دینامیک مولکولی

۱-۱ مقدمه

پیشرفت علم و پیدایش کامپیوتر منجر به تحول عظیمی در پروژه های علمی شد. تاریخ شبیه سازی کامپیوتری به ساخت اولین کامپیوترها بر می گردد. اولین شبیه سازی دینامیک مولکولی مربوط به جنگ جهانی دوم می شود که برای شبیه سازی انفجار هسته ای در پروژه ی منهن از کامپیوتر استفاده شد. در سال های اخیر دانشمندان با استفاده از شبیه سازی های کامپیوتری قادرند که فرایندهای مختلف را از جنبه های گوناگون با دقت بیش تری مطالعه کنند و پاسخ پرسش های خود را آسان تر بیابند. شبیه سازهای کامپیوتری بر مبنای مدل سازی بنا شده اند، بنابراین سیستم مورد نظر را باید مدل سازی کنیم. سیستم قسمتی از دنیای فیزیکی است که ما می خواهیم بررسی کنیم. سیستم از اجزای مختلفی تشکیل شده است که شرایط این اجزا تعیین کننده حالت سیستم می باشند. باید مقادیر عددی مناسبی به حالت های سیستم نسبت دهیم تا بتوانیم رفتار سیستم را توضیح دهیم، این مقادیر مشاهده پذیرهای سیستم نامیده می شوند. حالت سیستم می تواند به وسیله ی برهم کنش با محیط تحت تاثیر قرار گرفته و کنترل گردد. سیستم ایزوله، سیستمی است که با محیط اطراف خود هیچگونه تبادل انرژی یا ماده ندارد، در واقع سیستم ایزوله با محیط هیچ تماسی ندارد. در اینجا ما تنها سیستم های ایزوله را در نظر می گیریم. برای بررسی، توصیف و حتی پیش بینی مشاهده پذیرها، نظریه ها را به وجود می آوریم. نظریه ها در سطوح مختلفی به کار برده می شوند. در ساده ترین سطح، یک نظریه فقط رابطه ای میان مشاهده پذیرها به وجود می آورد. قانون گاز کامل ($PV=NKT$) نمونه ای از یک نظریه ی علمی در این سطح می باشد. در سطح بعدی نظریه

هایی هستند که مشاهده پذیرها را با حالت های سیستم مرتبط می کنند. نظریه جنبشی گازها که از طریق سرعت های مولکولی، مشاهده پذیر دما را به حالت سیستم مربوط می کند، مثالی از این مورد می باشد. در این سطح نظریه ها توصیفی برای مشاهده پذیرها به وجود می آورند، اما اگر حالت ها به طور مستقیم قابل مشاهده نباشند، این نظریه ها نمی توانند به عنوان وسیله ای برای محاسبه ی عددی مشاهده پذیرها به کار برده شوند.

برای غلبه بر این مشکل ، دو راه وجود دارد:

۱- ساختن نظریه ها در سطوح بالاتر و کامل کردن آن ها

۲- استفاده از شبیه سازی های کامپیوتری

نظریه های پیشرفته تر برای محاسبه ی مقدار مشاهده پذیرها، اطلاعات مربوط به سیستم را بازآرایی کرده و جزئیات مربوط به حالت مورد نظر را کاهش می دهند. این کار را مکانیک آماری انجام می دهد. در این مرحله ارتباط بین مشاهده پذیر و حالت بررسی نمی شود؛ بلکه احتمال وجود سیستم در یک حالت خاص بررسی می شود.

راه دوم، استفاده از شبیه سازی کامپیوتری است. در یک شبیه سازی به هر حالت سیستم یک مقدار عددی نسبت داده می شود و می توان با استفاده از رابطه های نظری حاکم بر سیستم، مقدار مشاهده پذیرهایی که در تجربه قابل دسترس هستند را محاسبه کرد. در واقع شبیه سازی ابزاری برای آزمودن نظریه ها فراهم می کند و می توان به وسیله ی آن، نتایج حاصل از شبیه سازی ها را به طور مستقیم با نتایج تجربی مقایسه کرد. شبیه سازی های کامپیوتری، ویژگی های میکروسکوپی یک سیستم را به خواص ماکروسکوپی آن پیوند می دهند، خواصی که از دیدگاه تجربی از اهمیت زیادی برخوردار اند. به دلیل آن که بررسی های نظری به طور گسترده با شبیه سازی و یا مدل سازی انجام می شود، شناخت تفاوت های شبیه سازی و مدل سازی بسیار مفید خواهد بود.

هدف نهایی هر نظریه، یافتن رابطه ای میان ورودی های کنترل شده و خروجی های اندازه گیری شده است. در یک مدل، برهم کنش های ناچیز روی مشاهده پذیرها نادیده گرفته می شوند. بنابراین،

یک مدل بسیار ساده تر از سیستم واقعی خود می باشد و به این معنی که حالت های کمتری در دسترس هستند. در حقیقت یک مدل زیر مجموعه و یا زیر سیستمی از سیستم واقعی خود می باشد. برخلاف مدل سازی، شبیه سازی از سیستم اصلی پیچیده تر است. یک شبیه سازی می تواند تعداد حالات بیش تری نسبت به سیستم اصلی مورد مطالعه و بررسی قرار دهد. شبیه سازی ها قیدها را به گونه ای اعمال می کنند که حداقل برای دسته محدودی از ورودی ها، خروجی های شبیه سازی مطابق با خروجی های سیستم واقعی باشند. به عنوان مثال، برای بررسی خواص ترمودینامیکی گاز آرگون ابتدا مدلی را بر پایه سیستم اصلی پایه ریزی می کنیم، (برای مثال، ذرات کروی متقارن که پتانسیل متقارن ندارد- جونز میان آن ها برقرار باشد). با وجود این که پتانسیل ندارد- جونز ساده تر از پتانسیل بین اتم های آرگون است، اما تقریب خوبی از پتانسیل واقعی می باشد. پس از انجام مدل سازی، شبیه سازی را انجام می دهیم. در این مرحله پیچیدگی هایی به سیستم اضافه می شود و در نتیجه مسئله به حالت واقعی نزدیک تر می شود. بنابراین، این برداشت که دینامیک مولکولی، اتم های گاز آرگون و... را شبیه سازی می کند، نادرست است؛ زیرا مدل مولکولی این اتم ها است که مورد شبیه سازی قرار می گیرد.

۱-۲ رابطه شبیه سازی با تجربه

با استفاده از مکانیک آماری برخی از مسایل را می توان به طور دقیق حل نمود. به این معنا که توصیف کاملی از خواص میکروسکوپی سیستم مانند هامیلتونی یک سیستم ایده آل شده، می تواند به راحتی منجر به مجموعه ای از نتایج ماکروسکوپی مانند معادله حالت شود. البته تنها تعداد کمی از مسایل هستند که به راحتی قابل حل می باشند، مدل ایزینگ^۱ دو بعدی نمونه ای از این مسایل می باشد. در مقابل این گونه موارد، مسایل دیگری هستند که با استفاده از مکانیک آماری به طور دقیق قابل حل نیستند. دسته ای از این مسایل با یک الگوی تقریبی قابل تجزیه و تحلیل هستند. در این

^۱ Ising Model

موارد استفاده از کامپیوتر مهم و ضروری به نظر می‌رسد. شبیه‌سازی‌های کامپیوتری نقش مهمی در به دست آوردن نتایج دقیق برای مسائلی که با روش‌های دیگر قابل حل نباشند، ایفا می‌کنند و این امکان وجود دارد که نتایج شبیه‌سازی کامپیوتری را با نتایج آزمایش‌های واقعی مقایسه کرد. با این مقایسه می‌توان مدل را آزمود. مدل خوب می‌تواند به آزمایشگرها دیدگاه‌های تازه‌ای پیشنهاد دهد و به توصیف نتایج جدید کمک کند. شبیه‌سازی‌های کامپیوتری راه مستقیمی از ویژگی‌های میکروسکوپی یک سیستم (مانند جرم اتم‌ها، برهم‌کنش بین آن‌ها، ساختار مولکولی و...) به خواص ماکروسکوپی و تجربی مورد نظر (مانند معادله حالت و...) در اختیار قرار می‌دهند. اجرای برخی آزمایش‌ها در شرایط دما و فشار بالا مشکل و یا ناممکن است، در حالی که شبیه‌سازی این نوع آزمایش‌ها به طور کامل قابل اجرا است [۱].

۳-۱ شبیه‌سازی مولکولی

ساختن مدل شبیه‌سازی شامل انتخاب یک پتانسیل مناسب است. پتانسیل شامل دو قسمت زیر است:

۱- برهم‌کنش میان مولکول‌ها با یکدیگر

۲- برهم‌کنش میان مولکول‌ها و محیط آن‌ها

تابع پتانسیل به طور ضمنی، شکل هندسی مولکول‌ها و به عبارتی توزیع ابرهای الکترونی آن‌ها را توضیح می‌دهد. نخستین قدم برای شبیه‌سازی، تعیین نمودن تابع پتانسیل است. با استفاده از تابع پتانسیل می‌توان مدلی را برای ساختار مولکول‌ها تعریف کرد. در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها انرژی پتانسیل بین مولکولی را می‌توان به صورت زوج‌های برهم‌کنشی در نظر گرفت.

$$U = \sum_{i < j} U(r_{ij}) \quad (1-1)$$

در این رابطه $U(r_{ij})$ تابع انرژی پتانسیل بین جفت ها و r_{ij} فاصله بین اتم i ام و j ام می باشد و در نتیجه نیرو برابر است با:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \quad (۲-۱)$$

مرحله دوم مدل شبیه سازی مربوط به مرزها می شود که در آن نحوه برهم کنش با محیط اطراف مشخص می شود. شرایطی که تحت آن شبیه سازی انجام می گیرد، به طور گسترده ای بر شرایط مرزی تاثیر می گذارد. در این جا تنها شرایطی که سیستم های ایزوله را تعریف می کنند، برای ما مهم می باشد. بنابراین، هیچ برهم کنشی بین سیستم و محیط اطراف در نظر نمی گیریم.

یک شبیه سازی اندازه های مولکولی، شامل سه قسمت می باشد:

۱- ساختن مدل مناسب

۲- محاسبه مسیرهای مولکولی برحسب زمان

۳- آنالیز این مسیرها برای یافتن کمیت های مورد نظر

در دینامیک مولکولی با حل عددی معادلات دیفرانسیل حرکت، مکان را می توان به دست آورد. در برخی روش های شبیه سازی، مکان مولکول ها دارای اهمیت خاصی نمی باشند. برای مثال، در شبیه سازی به روش مونت کارلو، مکان مولکول ها به گونه ای کاتوره ای تولید می شوند. ابتدا انرژی پتانسیل کل برای این آرایه اندازه گیری می شود، سپس یک جابه جایی کوچک تصادفی در مکان یکی از مولکول ها ایجاد می شود و آرایه ی جدیدی تشکیل می گردد. در این مرحله دوباره انرژی پتانسیل کل سیستم اندازه گرفته می شود. اگر این انرژی پتانسیل کمتر از مقدار قبلی باشد، آنگاه تغییر مکان داده شده قابل قبول می باشد، در غیر این صورت با احتمالی که بستگی به اختلاف انرژی های پتانسیل اندازه گیری شده دارد، تغییر مکان جدید قابل قبول می باشد. این فرایند به طور تکراری انجام می پذیرد تا یک میانگین قابل قبول در انرژی پتانسیل به دست آید، سپس کمیت های مورد نظر به کمک روابط ریاضی محاسبه می گردد.