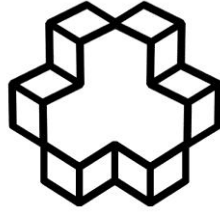


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی جذب گاز هیدروژن بر روی صفحات گرافن نیتروژن دار

شده با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی

استاد راهنما:

دکتر سیف اله جلیلی

نگارش:

ابوالقاسم وحیدی فردوسی

مهر ماه ۱۳۸۹

تقدیم به پدر و مادرم؛

عصاره‌ی تمامی برکات جاری در زندگی،

که هر آنچه بلیه است به جان می‌خرند تا خلدن جاری را برپیکره‌ی زندگی ام بنهند.

بسمه تعالی



تاسیس ۱۳۰۷
دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

تأییدیه هیأت داوران

شماره:

تاریخ:

هیأت داوران پس از مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاع از پایان نامه تهیه شده تحت عنوان :

بررسی جذب گاز هیدروژن بر روی صفحات گرافن نیتروژن دار شده با استفاده از روش
شبیه سازی دینامیک مولکولی

توسط ابوالقاسم وحیدی فردوسی ، صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک در تاریخ ۱۳۸۹/۶/۳۰ مورد تأیید قرار می دهند.

امضاء

جناب آقای دکتر سیف الله جلیلی

۱- استاد راهنما

امضاء

جناب آقای دکتر مجید جعفریان

۲- ممتحن داخلی

امضاء

جناب آقای دکتر علی مقاری

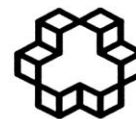
۳- ممتحن خارجی

امضاء

جناب آقای دکتر محمدرضا پیغامی

۴- نماینده تحصیلات

تکمیلی دانشکده



تاسیس ۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

اظهار نامه دانشجو

تاریخ :
شماره :
پیوست :

اینجانب ابوالقاسم وحیدی فردوسی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی گواهی می نمایم که تحقیقات ارائه شده در پایان نامه با عنوان :

بررسی جذب گاز هیدروژن بر روی صفحات گرافن نیتروژن دار شده با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی

با راهنمایی استاد محترم جناب آقای دکتر سیف الله جلیلی ، توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان نامه مورد تأیید می باشد و در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است . بعلاوه گواهی می نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون برای دریافت هیچ نوع مدرک و یا امتیاز توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده ام .

امضاء دانشجو: *ابوالقاسم وحیدی فردوسی*

تاریخ: ۸۹/۶/۲۵



حق طبع و نشر و مالکیت نتایج

شماره:

تاریخ:

۱- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل

پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می باشد.

ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.

۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می باشد و بدون

اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.

همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی باشد.

* توجه:

این فرم می بایست پس از تکمیل، در نسخ تکثیر شده قرار داده شود.

شکر و قدردانی

پروردگارا، مرا مدد کن تا دانش اندکم، نه نردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه‌ای برای اسارت و نه دست مایه‌ای برای تجارت، تکیه‌گاهی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن خود و دیگران. خداوندا، تو را سپاس می‌گویم که در لحظه لحظه‌ی زندگانی یاورم بودی، از دریچه‌ی لطف و رحمت خود بر من منت نهاده، وجود تشنه‌ام را به جرعه‌ای از علم و معرفت حیات بخشیدی. سپاس بیکران معلمان و اساتید محترمی را که از خرمن علمشان خوشه‌ها چیدم، آنان که راهم را روشن نمودند تا توان پیمودن یابم. اساتید و معلمان گرانمایه‌ای که با بذل دانش خویش افقهای نوینی در برابر اندیشه‌ام گشودند و هنر اندیشیدن را به من آموختند.

خالصانه‌ترین مراتب قدردانی و سپاس خود را حضور استاد محترم راهنمایم جناب آقای دکتر سیف اله جلیلی نثار می‌کنم که در تمامی مراحل پژوهش از هیچگونه همکاری و مساعدت دریغ نورزیدند و با راهنمایی‌های بی‌دریغ خود افقهای نوین در برابر دیدگانم گشودند.

و سپاس من نثار سروران، جناب آقای دکتر علی مقاری و جناب آقای دکتر مجید جعفریان، که مشقت مرور این نوشته و شرکت در جلسه‌ی دفاعیه به عنوان داور را به جان خریدند.

و یک دنیا سپاس قلبی از تمامی دوستان و دانشجویان گروه شیمی فیزیک محاسباتی.

و تقدیم به تمامی عزیزانی که گوشه‌ای از زندگی و احساساتم را به خود اختصاص داده‌اند و بی‌نهایت دوستشان دارم.

ابوالقاسم وحیدی فردوسی

مهرماه ۱۳۸۹

روند رو به رشد استفاده از سوخت‌های فسیلی و تولید گازهای گلخانه‌ای به یکی از چالش‌های مهم در زمینه‌ی محیط زیست مبدل شده است. اخیراً جایگزینی و استفاده از گاز هیدروژن به عنوان یک حامل مناسب انرژی و سوخت پاک مورد توجه است و تلاش‌های زیادی جهت ذخیره‌سازی ایمن و اقتصادی آن در حال انجام است.

در حال حاضر، استفاده از سطوح جامد جاذب و به خصوص مواد بر پایه‌ی کربن به علت پاره‌ای محاسن مورد علاقه پژوهشگران است. در این پژوهش نیز جذب هیدروژن بر روی سطح گرافن با نقص‌های گرافیتی نیتروژن به روش دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته است. ابتدا یک ساختار اولیه با الهام از یک نمونه سنتزی به روش نیم تجربی به دست آمده و سپس جذب روی سطح آن به کمک هنگرد NVT در محدوده‌ی مشخصی از فشار و دما شبیه‌سازی شده است. برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز و مولکول‌های گاز و سطح به کمک پتانسیل ساده لنارد-جونز (۶-۱۲) توصیف شده است.

تأثیر دما و فشار بر روی جذب مطلق و اضافی نشان داده شده و اثر نوع نقص، تعداد لایه و فاصله لایه بر روی جذب مطالعه شده است.

به کمک یک رویه، درجه‌ی تأثیر دما و فشار بر روی انواع جذب تک لایه، چند لایه و اضافی بدست آمده و دما و فشار اشباع برای انواع ذکر شده‌ی جذب، به جهت کیفی مقایسه شده‌اند.

مقادیر گرمای ایزوستری جذب، انرژی پیوندی و روند تغییرات q_{st} در محدوده‌های پوشش کم و زیاد گزارش شده و به کمک دو پارامتر ساختاری و ترمودینامیکی گاز جذب شده، روند تغییر فاز بررسی و در مورد جایگاه‌های جذبی توصیفی ارائه شده است.

ب

در انتها، هشت مدل جذبی بر روی داده‌های به دست آمده از جذب تک لایه و چند لایه
برازش شده و دو مدل برتر جهت توصیف این داده‌ها، معرفی شده‌اند.

کلمات کلیدی: دینامیک مولکولی، گرافن با نقص‌های گرافیتی نیتروژن، جذب هیدروژن،
گرمای ایزوستری جذب، انرژی پیوندی، برازش داده‌ها، مدل‌های جذبی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD).....
۲	مقدمه.....
۳	۱-۱- اساس روش دینامیک مولکولی.....
۴	۲-۱- آغاز شبیه‌سازی.....
۶	۳-۱- توابع انرژی پتانسیل.....
۶	الف) پتانسیل لnard - جونز.....
۷	ب) توابع پتانسیل پیچیده‌تر.....
۹	۴-۱- گام زمانی.....
۱۰	۵-۱- انتگرالگیری.....
۱۱	الف) الگوریتم جهش قورباغه‌ای.....
۱۲	۶-۱- شرایط مرزی متناوب.....
۱۴	۷-۱- قطع پتانسیل.....
۱۶	الف) لیست همسایه‌ها.....
۱۷	۸-۱- ثابت نگه داشتن دما.....
۱۸	الف) ترموستات مقیاسی.....
۱۸	ب) ترموستات برندنس.....
۱۹	پ) روش سیستم گسترده.....
۲۱	۹-۱- به تعادل رساندن سیستم.....
۲۱	۱۰-۱- اندازه‌گیری.....
۲۳	فصل دوم: ذخیره‌سازی هیدروژن.....
۲۴	مقدمه.....
۲۶	۱-۲- روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن.....
۲۷	۱-۲-۱- سیلندرهای گازی در فشار بالا.....
۲۷	۲-۱-۲- هیدروژن مایع.....

- ۲-۱-۳- هیدریدهای فلزی..... ۲۹
- ۲-۱-۴- واکنش با آب..... ۳۰
- ۲-۱-۵- جذب فیزیکی..... ۳۱
- الف) انرژی جذب..... ۳۲
- ب) اثر دما و فشار..... ۳۵
- ۲-۱-۶- ذخیره‌سازی هیدروژن بر روی مواد با پایه کربن..... ۳۶
- الف) کربن فعال..... ۳۶
- ب) گرافیت..... ۳۶
- پ) فلورن..... ۳۷
- ت) نانولوله‌های کربنی..... ۳۷
- ث) مواد هیبریدی..... ۳۹
- ج) نانو فیبرهای کربن..... ۳۹
- چ) ساختار خاصی از گرافن اکساید..... ۴۰
- ح) جذب الکتروشیمیایی در ترکیبات کربنی..... ۴۱
- ۲-۲- نکات مورد توجه در رسیدن به جذب ایده‌آل..... ۴۱
- فصل سوم: مطالعه‌ی فرآیند جذب هیدروژن بر روی صفحه‌ی گرافن نیتروژن‌دار شده..... ۴۳
- مقدمه..... ۴۴
- ۳-۱- لزوم شبیه‌سازی در مسائل جذبی..... ۴۵
- ۳-۲- گرافن نقص‌دار شده با نیتروژن..... ۴۶
- ۳-۲-۱- ساختار اولیه جاذب مورد مطالعه..... ۴۹
- ۳-۳- اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی..... ۵۰
- ۳-۳-۱- پتانسیل انتخاب شده..... ۵۳
- ۳-۴- جذب هیدروژن بر روی سطح جاذب GNDG..... ۵۵
- ۳-۴-۱- خصوصیات لایه جذبی و تأثیر دما و فشار..... ۵۵
- ۳-۴-۲- جذب اضافی..... ۵۸
- ۳-۴-۳- جذب تک‌لایه اشباع..... ۵۹

- ۵۹-۴-۳- اثر افزایش لایه ۵۹
- ۶۰-۴-۳- اثر نوع نقص ۶۰
- ۶۱-۴-۳- تنظیم فاصله‌ی بین لایه‌ها ۶۱
- ۶۲-۵-۳- رابطه دما و فشار نسبت به انواع جذب‌ها ۶۲
- ۶۳-۱-۵-۳- حداقل دما و فشار جهت انواع جذب اشباع ۶۳
- ۶۵-۶-۳- گرمای ایزوستری جذب ۶۵
- ۶۹-۷-۳- انرژی پیوندی ۶۹
- ۷۰-۸-۳- بررسی فاز و جایگاه‌های جذب ۷۰
- ۷۲-۹-۳- برازش داده‌ها بر روی انواع مدل‌های جذبی ۷۲
- ۷۳-۱-۹-۳- برازش خطی و غیر خطی ۷۳
- ۷۵-۲-۹-۳- نحوه‌ی انجام برازش ۷۵
- ۷۶-۳-۹-۳- برازش جذب چندلایه ۷۶
- ۷۷-۴-۹-۳- برازش جذب تک‌لایه ۷۷
- ۷۹-۱۰-۳- خلاصه‌ی نتایج ۷۹
- ۸۱- پیوست‌ها ۸۱
- ۸۲- پیوست ۱- نرم افزار گرومکس ۸۲
- ۸۵- پیوست ۲- جزئیات ساختاری گرافن نقص دار شده با نیتروژن ۸۵
- ۸۸- پیوست ۳- محاسبه‌ی Q_{st} در شرایط غیر ایده‌آل ۸۸
- ۹۰- پیوست ۴- برازش داده‌ها ۹۰
- ۹۳- پیوست ۵- مدل‌های جذبی ۹۳
- ۱۰۴- مراجع و مآخذ ۱۰۴

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ پتانسیل لنارد - جونز.....	۷
شکل ۲-۱ روش انتگرالگیری جهش قورباغه‌ای.....	۱۱
شکل ۳-۱ یک سیستم تناوبی دو بعدی.....	۱۳
شکل ۴-۱ الگوی کمترین تعداد تصویر در یک مدل دو بعدی.....	۱۵
شکل ۱-۲ محدوده چگالی وزنی و حجمی هیدروژن برای روش‌های مختلف.....	۳۱
شکل ۲-۲ شمایی از اثر (الف) فشار و (ب) دما بر روی جذب.....	۳۵
شکل ۳-۲ ساختار تولید شده جدید از گرافن (GOF) با درصد بالای جذب.....	۴۱
شکل ۱-۳ تصاویر با کیفیت بالای TEM از گرافن نیتروژن‌دار شده بر روی کاتالیست Cu.....	۴۸
شکل ۲-۳ شمایی از گرافن نیتروژن‌دار شده با انواع نقص‌ها.....	۴۹
شکل ۳-۳ صفحه‌ی گرافن با نقص‌های گرافیتی نیتروژن.....	۵۱
شکل ۴-۳ (الف) ساختار اولیه (ب) نمایی از هیدروژن جذب شده بر روی سطح GNDG (ج) نمودار توزیع کاهش‌یافته چگالی هیدروژن در طول جعبه بعد از رسیدن به تعادل.....	۵۳
شکل ۵-۳ (الف) پوشش جذبی به صورت تابعی از فشار در دماهای مختلف ۸۵ و ۱۳۰ و ۲۵۰ کلوین (ب) پوشش جذبی به صورت تابعی از دما در فشارهای مختلف ۵ و ۱۲ و ۲۰ مگاپاسکال.....	۵۶
شکل ۶-۳ رفتار مقدار کاهش یافته‌ی جذب اضافی نسبت به افزایش فشار در سه دمای مختلف.....	۵۸
شکل ۷-۳ ساختار تک لایه کامل جذبی بر روی سطح GNDG.....	۵۹
شکل ۸-۳ صفحه‌ی گرافنی نقص‌دار حاوی نقص‌های پیریدینی.....	۶۰
شکل ۹-۳ نمایش تفاوت توزیع مولکولهای جذب شده در فضای بین شکاف‌ها و خارج آن.....	۶۱
شکل ۱۰-۳ شیب هم‌دما در فشارهای مختلف.....	۶۴
شکل ۱۱-۳ شیب هم‌فشارها در دماهای مختلف.....	۶۵
شکل ۱۲-۳ نمودار $\ln P$ بر حسب $1/T$ در چند پوشش سطحی.....	۶۶

چ

شکل ۳-۱۳ الف) روند تغییرات گرمای ایزوستری جذب نسبت به مقادیر پایین پوشش ب) روند تغییرات

گرمای ایزوستری جذب نسبت به مقادیر بالای پوشش..... ۶۸

شکل پ ۱-۲ طیف رامان گرافن نیتروژن دار شده..... ۸۵

شکل پ ۲-۲ الف) طیف گرافن خالص و گرافن نیتروژن دار شده ب) طیف XPS کربن پ) طیف XPS

نیتروژن..... ۸۶

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵۴.....	جدول ۱-۳ ثابت های لنارد - جونز بکار رفته در این پژوهش.....
۵۷.....	جدول ۲-۳ مقادیر بدست آمده برای پوشش جذبی تک لایه بر اساس نسبت تعداد اتم هیدروژن به اتم های سطحی در یک طرف صفحه GNDG.....
۷۱.....	جدول ۳-۳ مقادیر فاصله متوسط مولکول های هیدروژن از سطح GNDG در دماها و فشارهای مختلف.....
۷۷.....	جدول ۴-۳ مقادیر R - تنظیم شده برای تعدادی همدمای جذب در حالت چند لایه ای.....
۷۸.....	جدول ۵-۳ مقادیر R - تنظیم شده برای تعدادی همدمای جذب در جذب تک لایه ای.....

خ

فهرست علائم و اختصارات

MD	Molecular Dynamics
MC	Monte Carlo
QM	Quantum Mechanics
DOE	Department Of Energy
PBC	Periodic Boundary Conditions
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MP2	Second Møller–Plesset perturbation theory
DFT	Density Functional Theory
B3LYP	Becke's three-parameter exchange functional (B3) with the Lee, Yang, and Parr (LYP) correlation functional
AM1	Austin Model 1
PM3	Parameterized Model number 3
HCP	Hexagonal Close Packing
GNDG	Graphitic N-Doped Graphene
CNT	Carbon NanoTube
SWCNT	Single Wall Carbon NanoTube
MWCNT	Multi Wall Carbon NanoTube
CNF	Carbon NanoFiber
GOF	Graphene Oxide Framework
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

CVD	Chemical Vapor Deposition
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
EDS	Electronic Data Systems
FG	Fowler-Guggenheim isotherm
HDB	Hill-De Boer isotherm
RP	Redlich–Petersen isotherm
MATLAB	MATrix LABoratory
cftool	Curve Fitting Tool
GROMACS	GROningen MACHine for Chemical Simulations
VMD	Visual Molecular Dynamics
SSE	Sum Square of Errors
SSR	Sum Square of Residuals
SST	Sum Square of Total
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscopy

فصل اول:

مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD)

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در ابتدا توسط Alder و Wainwright در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰ معرفی شد. این روش ویژگی‌های استاتیکی و دینامیکی مواد را با استفاده از برهم‌کنش بین مولکولی پیش‌بینی می‌کند.

در شرایطی که بخواهیم مجموعه‌ای از اتمها یا مولکول‌ها را شبیه‌سازی کنیم، معمولاً شبیه‌سازی را به این روش انجام می‌دهیم. در این روش بین ذرات مختلف (که معمولاً اتمها هستند) یک سری میدان نیرو فرض می‌کنیم که در هر مسئله باید به دقت انتخاب شود. به هر میزان که این میدان نیرو به میدان نیروی واقعی بین ذرات سیستم نزدیکتر باشد، مدل بهتری از واقعیت ساخته‌ایم و به این ترتیب نتایجی که به دست خواهد آمد، هم از نظر کیفی و هم از نظر کمی به واقعیت نزدیکتر است. بعد از انتخاب میدان نیروی مناسب برای مسئله مورد نظر، باید پارامترهای شبیه‌سازی که می‌توانند دما، اندازه‌ی جعبه، شرایط مرزی دیواره‌ها، تعداد ذرات، فشار سیستم، جرم ذرات، بار ذرات، پارامترهای میدان نیرو در برهم‌کنش بین انواع مختلف ذرات و غیره باشند را تعیین کنیم. به این ترتیب توانسته‌ایم برای مسئله‌ی مورد نظرمان یک مدل بسازیم و امیدوار هستیم جواب‌های این مدل بسیار شبیه به جواب‌های مدل واقعی باشد. برای حل مدل در گام اول باید شرایط اولیه‌ی مناسبی برای سیستم انتخاب کنیم، به عنوان مثال مکان‌ها و سرعت‌های اولیه‌ی ذرات را باید مشخص کنیم. بعد از این مرحله انتظار داریم تحول زمانی سیستم با استفاده از معادله‌ی نیوتن به دقت قابل بررسی باشد. برای این کار باید از معادلات حرکت انتگرالگیری کنیم. از آنجا که حل دقیق معادلات حرکت برای ما به طور تحلیلی امکان‌پذیر نیست، بنابراین برای حل مدل ساخته شده مجبور هستیم از حل عددی استفاده کنیم. در نهایت می‌توان به کمک روابط فیزیکی و با استفاده از مکان‌ها و سرعت‌های بدست آمده، کمیت‌های مورد نظر را بدست آوریم.

۱-۱- اساس روش دینامیک مولکولی

در روش دینامیک مولکولی^۱ برای شروع، ذرات به صورت تصادفی درون ابعاد سلول واحد پخش می‌شوند. این توزیع ذرات در مواقعی می‌تواند مستقیماً نتایج حاصل از شبیه‌سازی را تحت تأثیر قرار دهد. در روش دینامیک مولکولی، باید انرژی کل سیستم با توجه به یک مدل به دست آید. این انرژی اغلب از برهم‌کنش‌های بین دو ذره محاسبه می‌شود، زیرا این کار سبب سادگی مدل خواهد شد. بعد از محاسبه‌ی این انرژی جدید، یک توزیع جدید از ذرات حاصل می‌شود و دوباره انرژی کل سیستم با استفاده از همان رابطه‌ی اصلی به دست می‌آید. تکرار این توزیع‌ها در نهایت سبب می‌شود تا یک سری از توزیع‌ها که هر یک با توجه به توزیع قبلی و بر اساس رابطه‌ی اصلی مدل به دست آمده است، حاصل شود. این زنجیره، معادله‌ی مسیر^۲ نامیده می‌شود.

در روش دینامیک مولکولی، هر توزیع جدید با توجه به توزیع قبلی و با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های بین ذرات حاصل می‌شود. یکی از ذرات سیستم را به عنوان ذره‌ی i ام در نظر می‌گیریم. هر ذره‌ی دیگر سیستم، j ، آن را جذب و یا دفع می‌کند. برهم‌کنش بین این ذرات به موقعیت ذرات i و j بستگی داشته و در انرژی پتانسیل کل به صورت زیر نقش دارد:

$$U(r_{ij}) = \sum_j U_{ij}(r_i, r_j) \quad (1-1)$$

ذره‌ای که تحت این انرژی پتانسیل قرار دارد نیرویی به صورت زیر را احساس می‌کند:

$$f_i = -\nabla U(r_i) \quad (2-1)$$

که سبب شتاب گرفتن ذره در یک جهت خاص می‌شود. بر طبق قانون دوم نیوتون:

1 . Molecular Dynamic
2 . Trajectory