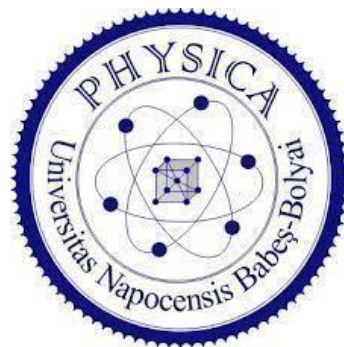


UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ INFORMATICĂ



LUCRARE DE LICENȚĂ

Coordonator științific

Prof. dr. Vasile CHIȘ

Absolvent

Marcel TELEȘCU

2025

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ INFORMATICĂ



LUCRARE DE LICENȚĂ

**Influența câmpului electric asupra adsorbției
moleculor pe suprafață de grafen folosind simulări
GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) în LAMMPS.**

Coordonator științific

Prof. dr. Vasile CHIȘ

Absolvent

Marcel TELEȘCU

2025

CUPRINS

Abstract	4
Introducere	5
CAPITOLUL I Fundamente teoretice	6
• Forțele intermoleculare.....	6
• Adsorbția gazelor pe suprafețe.....	8
• Metoda Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)	8
• Calculul sarcinilor parțiale cu Gaussian (ESP/RESP)	8
CAPITOLUL II LAMMPS – Simulări moleculare	9
• Prezentare generală LAMMPS	9
• Mod de utilizare	9
CAPITOLUL III Explicarea codului	13
• Structura fișierului de date	13
• Inițializarea simulării și setările generale în script	16
• Definirea interacțiunilor și a potențialelor forței	19
• Parametrii simulării Grand Canonical Monte Carlo	21
• Definirea regiunilor și a grupurilor	25
• Fix-uri de integrare și output-ul simulării	26
CAPITOLUL IV Observația și analiza rezultatelor	29
• Structura de grafen	29
• Adsorbția CO₂	31
• Selectivitatea CO₂	35
• Adsorbția hexanului	38
• Adsorbția H₂O.....	41
Concluzii	43
Bibliografie	45

ABSTRACT

Această lucrare explorează influența câmpului electric asupra adsorbției moleculelor (CO_2 , H_2O , H_2 și hexan) pe suprafețe de grafen utilizând metoda Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) prin intermediul simulărilor în LAMMPS. Obiectivul principal este de a evalua impactul câmpului electric asupra proprietăților de adsorbție, cu accent pe modul în care polaritatea și polarizabilitatea moleculelor influențează interacțiunile dintre molecule și grafen. Metodologia de lucru include optimizarea geometriei moleculelor folosind software-ul Gaussian, determinarea sarcinilor parțiale ESP/RESP și integrarea acestora în simulările LAMMPS pentru fiecare gaz molecular investigat. Rezultatele obținute contribuie la înțelegerea modului în care câmpul electric poate controla adsorbția și distribuția moleculară pe suprafața grafenului, deschizând perspective importante pentru optimizarea materialelor destinate captării și separării gazelor.

INTRODUCERE

Graphenul este un material bidimensional remarcabil, alcătuit dintr-un singur strat atomic de carbon, cu proprietăți deosebite precum suprafața specifică foarte mare (aproximativ 2600 m²/gram) și structură plană, care îl fac un candidat promițător pentru stocarea și separarea gazelor [1]. Datorită interacțiunilor de suprafață puternice (în principal forțe van der Waals), grafenul și derivatele sale au fost intens studiate pentru adsorbția diferitelor gaze de interes tehnologic (de exemplu, hidrogen pentru stocare de energie, CO₂ pentru captarea emisiilor, apă pentru aplicații de senzori de umiditate, etc.) [2]. În mod obișnuit, adsorbția pe grafen este un proces de fizisorbție; totuși, prezența unui câmp electric extern poate influența acest proces prin polarizarea moleculelor adsorbate sau chiar prin modificarea interacțiunilor la suprafață.

Faptul că aplicarea unui câmp electric suficient de intens poate mări considerabil adsorbția moleculelor polarizabile (precum CO₂) pe suprafețe de carbon, putând chiar transforma o adsorbție predominant fizică în una cu caracter mai puternic, în timp ce moleculele nepolare (precum H₂) rămân relativ neafectate. Acest context sugerează că un câmp electric ar putea fi utilizat ca instrument pentru a controla selectiv adsorbția diferitelor specii de gaz pe nanomateriale precum grafenul

Având în vedere cele de mai sus, prezenta lucrare își propune să investigheze, prin simulări numerice, modul în care un câmp electric extern influențează adsorbția a cinci tipuri de molecule (CO₂, H₂O, H₂, N₂ și hexan) pe suprafața de grafen. Se urmărește cuantificarea efectului câmpului electric asupra cantității de gaz adsorbit și a distribuției moleculelor la suprafață, precum și înțelegerea mecanismelor fizice responsabile. De asemenea, lucrarea examinează diferențele de comportament între moleculele puternic polarizabile sau cu moment dipolar permanent (precum H₂O și CO₂) și moleculele nepolare (precum H₂) sub influența câmpului electric, oferind o perspectivă asupra posibilității controlului selectiv al adsorbției.

Lucrarea este structurată în patru capitole, după cum urmează:

- Capitolul 1 – Fundamente teoretice - trece în revistă conceptele de bază care stau la baza cercetării: principiile procesului de adsorbție fizică și introducerea metodei Monte Carlo grand canonical folosită pentru simularea adsorbției.

- Capitolul 2 – Metodologie - descrie în detaliu abordarea de simulare utilizată. Se prezintă modelul de grafen folosit în simulări, potențialele de interacțiune și parametrii pentru moleculele investigate (CO₂, H₂O, H₂, hexan), precum și implementarea simulărilor GCMC în LAMMPS.
- Capitolul 3 – Rezultate și discuții - prezintă rezultatele obținute din simulări și analizează efectul câmpului electric asupra fiecărui tip de gaz adsorbit. Se compară distribuțiile și cantitățile de molecule adsorbite pe grafen și în absența și prezența câmpului electric, evidențiindu-se creșterile sau scăderile de adsorbție cauzate de câmp pentru fiecare gaz molecular.
- Capitolul 4 – Concluzii - sintetizează concluziile principale ale lucrării, subliniind contribuțiile originale ale studiului și gradul în care au fost îndeplinite obiectivele propuse. Totodată, sunt menționate posibile direcții viitoare de cercetare, cum ar fi extinderea simulărilor la alte tipuri de suprafețe sau investigarea influenței altor factori externi, în vederea aprofundării înțelegerii proceselor de adsorbție controlate electric.

Capitolul I: Fundamente Teoretice

I.1. Forțele intermoleculare

În adsorbția fizică, interacțiunile dominante sunt forțele intermoleculare, care, deși mai slabe decât legăturile chimice covalente sau ionice, joacă un rol esențial în stabilirea fenomenelor de adsorbție. Aceste forțe includ:

- Forțele van der Waals: atracții sau repulsii slabe între molecule neutre, care apar din formarea de dipoli temporari sau interacții dipol-dipol permanente. Sunt clasificate în [3]:
 - Forțe de orientare (Keesom) între molecule polare.
 - Forțe de inducție (Debye) între molecule polare și nepolare.
 - Forțe de dispersie (London) între molecule nepolare.

Forțele van der Waals sunt modelate prin potențialul Lennard-Jones, exprimat prin formula:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

unde:

- ϵ este adâncimea potențialului.
- σ este distanța la care potențialul este zero.
- r este distanța interatomică.

Interacțiunile electrostatice (Coulombiene): apar între molecule încărcate sau cu momente dipolare permanente, descrise de potențialul [4]:

$$U(r) = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

unde:

- k este constanta Coulomb.
- q_1, q_2 sunt sarcinile moleculare.
- r este distanța interatomică.

Polarizarea (dipoli induși) presupune inducerea unui moment dipolar într-o moleculă nepolară în prezența unui câmp electric, definit prin relația [4]:

$$p_{ind} = \alpha E$$

unde:

- α este polarizabilitatea moleculară.
- E intensitatea câmpului electric aplicat.

Influența câmpului electric asupra moleculelor

Câmpul electric influențează moleculele prin:

- Alinierea momentelor dipolare permanente:

$$U = -pE$$

- Inducerea momentelor dipolare în molecule nepolare, stabilizând energia sistemului:

$$U = -\frac{1}{2}\alpha E^2$$

Astfel, câmpul electric modifică orientarea moleculară și poate afecta adsorbția.

I.2. Adsorbția gazelor pe suprafețe

Adsorbția constă în reținerea moleculelor pe suprafața unui solid (adsorbant). Fenomenele de adsorbție sunt [5]:

- Fizisorbție: guvernata de forțele van der Waals, reversibilă, rapidă și slab dependentă de natura chimică a suprafeței.
- Chemisorbție: implică legături chimice puternice, specifice, adesea ireversibile.

Factori care influențează adsorbția [5]:

- Natura suprafeței (suprafață specifică, defecte).
- Natura gazului (polaritate, dimensiune, polarizabilitate).
- Condițiile de mediu (temperatură, presiune).

I.3. Metoda Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Metoda GCMC realizează un set de mișcări de tip Monte Carlo, iar fiecare mișcare este acceptată sau respinsă în funcție de energia sistemului evaluată pentru configurația propusă. Algoritmul acceptă în mod sigur un pas care reduce energia și poate accepta pașii cu energie mai mare cu o probabilitate, conform criteriului Metropolis [6].

I.4. Calculul sarcinilor parțiale cu Gaussian (ESP/RESP)

Sarcinile parțiale au fost determinate în două etape: mai întâi s-a optimizat geometria moleculei la nivelul de teorie TPSSh/6-311G(d) [7] și s-a calculat potențialul electrostatic (ESP) folosind schema Merz–Kollman [7], apoi aceste valori ESP au fost ajustate prin metoda RESP [8] pentru a obține un set stabil și fizic rezonabil de sarcini atomice.

Elemente de Dinamică Moleculară (MD)

Dinamică moleculară (MD) este o metodă de simulare care calculează evoluția temporală a pozițiilor și vitezelor particulelor, integrând numeric ecuațiile lui Newton. În acest model, sistemul operează cu un număr fix de particule, volum și temperatură constante, ceea ce permite obținerea traiectoriilor atomice și analizarea dinamicii interne.

Capitolul II: LAMMPS Simulări moleculare

II.1. Prezentare generală LAMMPS

LAMMPS (acronim pentru Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) este un pachet open-source pentru simulări de dinamică moleculară clasică, dezvoltat cu un accent deosebit pe modelarea materialelor solide și moi [6].

Acest software permite modelarea sistemelor variate – de la materiale cristaline (metale, semiconductori) la polimeri și biomolecule – acoperind domenii de lungime de la atomic la mezosopic și chiar continuum.

Avantajele LAMMPS includ:

- Open-source – cod disponibil liber sub licența GPLv2.
- Scalabilitate ridicată – rulează eficient pe calculatoare individuale și pe clustere masive (MPI, GPU).
- Flexibilitate și extensibilitate – arhitectură modulară ce permite adăugarea de noi funcționalități.

II.2. Mod de utilizare

Configurarea și lansarea unei simulări în LAMMPS se realizează prin intermediul unui fișier de intrare (script text) care conține secvențial comenzile necesare [6]. Acest script de comandă specifică:

- Definierea sistemului inițial – se stabilește topologia și configurația inițială a sistemului. Utilizatorul poate încărca o geometrie existentă dintr-un fișier de date (de tip LAMMPS data, care conține coordonatele atomilor, tipurile acestora, legături, unghiuri etc.), folosind de exemplu comanda **read_data**. Alternativ, LAMMPS permite construirea procedurală a configurației prin comenzi dedicate, precum **lattice**, **region**, **create_atoms**, pentru a genera rețele cristaline, suprafețe, nanoparticule sau alte aranjamente atomice direct din script. În această etapă se definesc toți atomii și (dacă este cazul) moleculele sau legăturile chimice din sistem, stabilindu-se astfel starea inițială a simulării. [6]
- Potențiale și parametri de forță – se alege modelul de interacțiune interatomică adecvat sistemului studiat. LAMMPS pune la dispoziție o varietate foarte largă de potențiale de forță: de la potențiale pereche (ex. Lennard-Jones, Buckingham, Morse ș.a. pentru interacții van der Waals) [6], la potențiale Coulombiene pentru interacții electrostatice (eventual tratate cu metode de sumare în spațiul reciproc pentru corecții pe rază lungă). Alegerea potențialului se realizează în script prin comenzi precum **pair_style** (care selectează formula potențialului) și **pair_coeff** (care atribuie parametrii numeric forței între diferite tipuri de atomi). De asemenea, se pot defini parametri termodinamici globali precum temperatura țintă, presiunea țintă, pasul de timp de integrare, numărul de pași de simulare ș.a. (prin comenzi ca **timestep**, **run** etc.).
- Condiții de simulare (ansamblu termodinamic) – după definirea forțelor, utilizatorul specifică modul de evoluție a sistemului în timp, adică algoritmul de integrare și ansamblul statistic în care se desfășoară simularea. LAMMPS oferă integratoare predefinite corespunzătoare mai multor ansambluri termodinamice uzuale [6]:
 - NVT (canonical) – menținerea temperaturii constante (ansamblu canonical NVT). LAMMPS implementează termostatări precum algoritmul Nosé-Hoover (comanda **fix nvt**) care reglează temperatura distribuind/captând căldură, în timp ce volumul și numărul de particule rămân fixe.

- NPT (izoterm-izobaric) – menținerea temperaturii și presiunii constante (ansamblu NPT). Se folosesc simultan un termostat și un barostat (de exemplu fix npt combină Nosé-Hoover termostat + barostat) pentru a regla temperatura și volumul sistemului astfel încât presiunea medie să atingă o valoare impusă. Acest ansamblu permite simularea sistemelor la echilibru termodinamic cu mediul (ex. materiale care-și pot ajusta volumul).
- Alte ansambluri – pachetul oferă și integroare pentru ansambluri mai puțin frecvente, cum ar fi NPH (presiune constantă, entalpie constantă) sau integratorul Parrinello-Rahman (pentru simulări la tensiune impusă și celule deformabile anisotrop).
- Simulări grand-canonice (GCMC) – LAMMPS suportă și simulări GCMC prin comanda fix gcmc, care efectuează schimburi de molecule între sistem și un rezervor extern la temperatură (T) și potențial chimic (μ) constante. Metoda utilizează probabilitatea Metropolis pentru acceptarea inserției sau ștergerii moleculelor [6]:

$$P_{\text{accept}}(\text{inserție}) = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp\left[\frac{\mu - \Delta U}{k_b T}\right]\right)$$

unde:

- ΔU este modificarea energiei sistemului.
- Λ este lungimea de undă Broglie.
- V volumul cutiei de inserție.
- k_b constanta lui Boltzmann.
- μ potențialul chimic.

Simulările GCMC sunt adesea folosite pentru a trasa izoterme de adsorbție (cantitatea adsorbită în funcție de presiune) în materiale poroase sau pentru a investiga distribuția de faze. În contextul acestei lucrări, GCMC va fi utilizat pentru a modela adsorbția moleculelor de gaz pe suprafața grafenului, permițând adăugarea/îndepărtarea stocastică a moleculelor de gaz în apropierea suprafeței pentru a simula contactul cu un rezervor extern.

Aplicarea de câmpuri externe – un avantaj al LAMMPS este posibilitatea de a adăuga forțe externe controlate asupra particulelor, pentru a simula influența unor factori de mediu precum câmpuri electrice sau gravitaționale. Spre exemplu, pentru a aplica un câmp electric uniform în simulare, LAMMPS oferă comanda **fix efield**, care adaugă fiecărui atom încărcat din grupul selecționat o forță, proporțională cu **sarcina q** a atomului și cu vectorul **câmp electric E** specificat [6].

Odată definit și inițializat fișierul de intrare cu toate elementele de mai sus (configurația atomică, potențiale, condiții de simulare), acesta este furnizat ca input executabilului LAMMPS. Programul va parcurge secvențial comenzile, va rula simularea și va genera la ieșire datele cerute (de exemplu, un fișier jurnal cu informații termodinamice la fiecare pas, fișiere dump cu coordonatele atomilor la intervale de timp, fișiere de restart pentru reluarea simulărilor etc.). Analiza acestor rezultate se face ulterior cu instrumente specializate, după cum se va discuta în secțiunea următoare.

Instrumente complementare compatibile cu LAMMPS [6]:

- VMD (Visual Molecular Dynamics) – este un pachet software larg utilizat pentru vizualizarea și analiza traiectoriilor din simulări moleculare. Fișierele de ieșire generate de LAMMPS (precum fișierele de coordonate salvate prin comanda dump) pot fi încărcate în VMD pentru a vizualiza modul în care particulele (atomi, molecule) se mișcă și se aranjează pe parcursul simulării. VMD permite reprezentări grafice ale suprafeței grafenului și ale moleculelor de gaz adsorbite, oferind o intuiție vizuală asupra procesului de adsorbție sub influența câmpului electric.
- Gaussian – un pachet de calcul folosit adesea în complementaritate cu simulările clasice. Gaussian permite determinarea proprietăților electronice ale moleculelor (geometriei la nivel de teorie DFT sau Hartree-Fock, distribuții de sarcini, momente de dipol, energii de interacțiune ș.a.), care ulterior pot fi folosite pentru parametrizarea simulărilor MD. De exemplu, se poate calcula prin Gaussian distribuția de sarcini parțiale pe atomi în molecula adsorbită (folosind metode de tip RESP sau Mulliken), apoi aceste sarcini sunt atribuite atomilor respectivi în modelul LAMMPS pentru a simula corect interacțiile electrostatice.

În concluzie, LAMMPS reprezintă o platformă puternică și flexibilă pentru simulări moleculare de înaltă fidelitate. Fiind open-source, scalabil și bogat în funcționalități, el permite investigarea detaliată a fenomenelor de adsorbție și a influenței câmpurilor externe asupra materialelor, așa cum este cazul studiului de față despre adsorbția gazelor pe grafen. În capitolul următor, aceste concepte introductive vor fi concretizate prin detalii de implementare (scripturi LAMMPS și parametri utilizați) pentru simulările GCMC sub câmp electric, evidențiind modul practic în care LAMMPS este folosit pentru a obține rezultatele dorite.

Capitolul III. Explicarea codului

III.1. Structura fișierului de date (input data pentru sistem):

Header și parametri generali: fișierul de date începe cu un header ce precizează numărul total de atomi, de tipuri de atomi, de legături și unghiuri, precum și dimensiunile cutiei de simulare. De exemplu, aici header-ul ar indica numărul de atomi ai suprafeței de grafen și că există tipuri de atomi pentru carbon (în grafen) și pentru elementele moleculei CO₂ (carbon și oxigen) și atomii de Hidrogen din grafen. Aceste informații pregătesc citirea corectă a secțiunilor următoare din fișier [6]

```
198 atoms
3 atom types
1 bond types
1 angle types
-1.0 24 xlo xhi
-1.0 24 ylo yhi
-5.0 45 zlo zhi
```

Figura III.1.1 Headerul folosit pentru simularea adsorbției CO₂

Secțiunea Masses: În această secțiune sunt listate masele atomice asociate fiecărui tip de atom definit în simulare. Fiecare linie conține ID-ul tipului de atom și masa sa (în unități de masă atomică, amu). De exemplu, o linie de forma **1 12.0110** indică faptul că tipul de atom 1 (de exemplu carbonul din grafen) are masa de ~12,01 amu [6].

Similar, se vor da masele tipului 2 (de ex. carbonul din CO₂, dacă e distinct) etc. Definirea corectă a maselor este esențială pentru calculul dinamicii (energia cinetică, forțele inertiiale etc.), asigurând că atât atomii suprafeței, cât și cei ai moleculelor de CO₂, au proprietăți

fizice reale. În LAMMPS masa este atribuit tipului de atom; de obicei se specifică fie printr-o secțiune Masses în fișierul de date.

```
Masses
1 12.01
2 16.00
3 12.01
4 1.008
```

Figura III.1.2 Masele folosite pentru simularea adsorbției CO₂

Secțiunea Atoms: Aceasta conține coordonatele inițiale și proprietățile fiecărui atom din sistem. Formatul tipic pentru atom_style full (potrivit pentru sisteme moleculare cu sarcini și legături) este: **ID-atom, ID-moleculă, tip-atom, sarcină, x, y, z** [6,9].

Astfel, fiecare linie enumeră un atom al sistemului. În contextul nostru, majoritatea liniilor din această secțiune vor corespunde atomilor din foaia de grafen (toți fiind de tipul de atom al carbonului din grafen, cu sarcină probabil 0). De exemplu, o linie ar putea fi: 1 0 1 0.000 10.000 10.000 0.000, indicând un atom cu ID 1, neaparținând unei molecule (ID moleculă 0 sau 1, în funcție de convenție), de tip 1 (carbon grafen), cu sarcină 0, poziționat la coordonatele ($x=10 \text{ \AA}$, $y=10 \text{ \AA}$, $z=0 \text{ \AA}$) – adică pe suprafața grafenului. Tip-atom leagă atomul de masa și parametrii de interacție definiți pentru acel tip.

Sarcina fiecărui atom este specificată aici – de exemplu, atomii de carbon din grafen pot avea sarcina 0 (grafenul este neutru), în timp ce atomii din CO₂ vor avea sarcini parțiale (atomul C din CO₂ ușor pozitiv, atomii O ușor negativi, astfel încât molecula per ansamblu e neutră). Coordonatele x, y, z stabilesc poziția inițială. În simularea adsorbției, fișierul de date include doar atomii grafenului ca structură inițială fixă, iar moleculele CO₂ nu sunt prezente inițial (vor fi adăugate stocastic prin GCMC).

Atoms								
1	1	1	0.00000	0.00000	1.22980	0.00000	#	C
2	1	1	0.00000	2.84000	1.22980	0.00000	#	C
3	1	1	0.00000	4.26000	1.22980	0.00000	#	C
4	1	1	0.00000	7.10000	1.22980	0.00000	#	C
5	1	1	0.00000	8.52000	1.22980	0.00000	#	C
6	1	1	0.00000	11.36000	1.22980	0.00000	#	C
7	1	1	0.00000	12.78000	1.22980	0.00000	#	C
8	1	1	0.00000	15.62000	1.22980	0.00000	#	C
9	1	1	0.00000	17.04000	1.22980	0.00000	#	C
10	1	1	0.00000	19.88000	1.22980	0.00000	#	C
11	1	4	0.00000	-1.09740	1.22980	0.00000	#	H
12	1	4	0.00000	20.97740	1.22980	0.00000	#	H
13	1	1	0.00000	0.00000	3.68930	0.00000	#	C
14	1	1	0.00000	0.71000	2.45950	0.00000	#	C
15	1	1	0.00000	2.13000	2.45950	0.00000	#	C
16	1	1	0.00000	2.84000	3.68930	0.00000	#	C
17	1	1	0.00000	4.26000	3.68930	0.00000	#	C
18	1	1	0.00000	4.97000	2.45950	0.00000	#	C

Figura III.1.3 Parte din pozițiile atomilor de Carbon și Hidrogen din grafenă

Totuși, tipurile de atomi pentru CO₂ și sarcinile lor trebuie definite ulterior pentru ca simularea să știe de existența lor. În practica LAMMPS, fișierul de date poate specifica 0 atomi CO₂ inițiali, dar trebuie să indice existența tipurilor de atomi pentru C și O din CO₂ și masele acestora, pregătind terenul pentru inserțiile viitoare.

Secțiunile Bonds și Angles: aceste secțiuni definesc conectivitatea chimică a sistemului – **legăturile și unghiurile intramoleculare**. În cazul grafenului modelat ca o rețea de atomi fixați cu potențial nelegat (descriș mai jos), grafenul nu are legături definite explicit în acest fișier (este menținut fix). Însă pentru molecula de CO₂ este necesar să definim legăturile chimice C–O și unghiul O–C–O, deoarece vom insera CO₂ ca moleculă triatomică. Definim separat un fișier de moleculă CO₂, aceste secțiuni arată astfel [6]:

- Bonds: fiecare linie listează o legătură prin: ID-legătură, tip-legătură, ID-atom1, ID-atom2. Pentru CO₂, vom avea două legături (C–O stânga și C–O dreapta). De exemplu: 1 1 1 2 ar putea indica legătura cu ID 1, de tip 1 (tipul de legătură C–O definit), între atomul 1 (carbonul central) și atomul 2 (un oxigen). 2 1 1 3 ar reprezenta a doua legătură (ID 2, tot tip 1) între atomul 1 (carbon) și atomul 3 (al doilea oxigen).
- Angles: similar, fiecare linie definește un unghi intern al unei molecule prin: ID-unghi, tip-unghi, ID-atom1, ID-atom2, ID-atom3. Aici atomii 1 și 3 ar fi cei doi

oxigeni, iar atomul 2 este carbonul central comun, formând unghiul O–C–O. De exemplu: 1 1 2 1 3 poate semnifica unghiul cu ID 1, de tip 1 (unicul tip definit, corespunzând unghiului liniar), format de atomii 2–1–3 (presupunând că atomul 1 este carbonul C, iar 2 și 3 sunt oxigenii). Acest unghi va fi aliniat la 180° (linear), deci potențialul va fixa sau penaliza deviațiile de la 180°.

```
Bonds
1 1 1 2
2 1 1 3

Angles
1 1 2 1 3
```

Figura III.1.4 Definierea secțiunilor bonds și angles în fișierul moleculei

În rezumat, fișierul de date descrie configurația inițială: o suprafață de grafen (pozițiile tuturor atomilor de carbon din foaie), pregătirea pentru tipurile de atomi ce vor fi inserați (CO₂) și, eventual, topologia moleculei CO₂. Această structură inițială oferă suportul pe care se va desfășura simularea de adsorbție: grafenul formează substratul, iar spațiul de deasupra este liber (vacuum) pentru ca moleculele de CO₂ să fie introduse prin GCMC.

III.2. Inițializarea simulării și setările generale în script

Unități și stilul atomilor (**units** și **atom_style**): În scriptul LAMMPS (fișierul de intrare al simulării), primul pas este specificarea unităților fizice. Comanda `units real` este folosită, indicând că simularea folosește sistemul de unități „real” – distanțele în angstromi, energia în kcal/mol, temperatura în Kelvin, presiunile în atmosferă etc. [6,9].

Această alegere este potrivită pentru CO₂ și grafen, unde lungimile (câțiva Å) și energia de interacțiune (ordinul kcal/mol pentru potențiale Lennard-Jones și electrostatice) se potrivesc bine. Următorul pas, **atom_style full**, configurează modul în care LAMMPS stochează informațiile despre atomi – „full” indică faptul că atomii au atât sarcini, cât și potențiale legate (legături, unghiuri, etc.) și apartenență la molecule. În consecință, LAMMPS așteaptă ca fișierul de date să aibă formatul corespunzător (ceea ce am descris mai sus la secțiunea Atoms [6,9]).

Dimensiuni și condiții de limită (dimension și boundary): Pentru o simulare 3D, dimension 3 (implicit în LAMMPS) asigură că spațiul are trei dimensiuni. În simularea adsorbției pe o suprafață 2D cum e grafenul, se folosesc condiții de frontieră periodice. Astfel, comanda boundary p p p ar fi folosită: p (periodic) pe direcțiile x, y și z pentru a reprezenta o foaie de grafen practic infinită. Această configurare permite moleculelor CO₂ să fie inserate și să se miște liber deasupra suprafeței.

```
units real
atom_style full
boundary p p p
```

Figura III.2.1 Exemplu de inițializare a setărilor generale

Citirea fișierului de date (read_data): Comanda **read_data nume_fisier.data** este folosită pentru a încărca structura definită în fișierul de date (descriș anterior) în simulare. Această comandă creează cutia de simulare cu dimensiunile specificate în header-ul fișierului, definește tipurile de atomi, apoi instanțiază toți atomii – în speță, plasează atomii de carbon ai grafenului la coordonatele lor inițiale și stabilește proprietățile (tip, sarcină, etc.) conform secțiunilor **Masses** și **Atoms** din fișier. După read_data, în memoria simulării avem suprafața de grafen construită și cunoaștem că există, de exemplu, 4 tipuri de atomi (dacă tipurile 2 și 3 corespund componentelor CO₂, chiar dacă momentan nu există atomi de acele tipuri în sistem).

În cazul în care simularea presupune inserarea sau crearea de molecule suplimentare ulterior citirii fișierului inițial, trebuie alocate spații suplimentare în avans pentru a evita erorile de tip „overflow” la vecinii („neighbors”) atomilor. Mai exact, în timpul simulării GCMC (Grand Canonical Monte Carlo), când molecule noi (precum CO₂ în cazul nostru) sunt inserate în sistem, LAMMPS trebuie să atribuie automat legături, unghiuri și informații speciale noi fiecărui atom nou. Dacă numărul maxim alocat inițial nu e suficient de mare, LAMMPS va returna o eroare.

```
read_data graphene_co2_h.data extra/bond/per/atom 2 extra/angle/per/atom 1 extra/special/per/atom 10
```

Figura III.2.2 Citirea fișierului de date și crearea legăturilor, unghiurilor și legăturilor speciale

Definirea moleculei CO₂ pentru inserție (molecule): Deoarece vom folosi GCMC pentru a insera molecule întregi de CO₂, scriptul trebuie să descrie geometria și conectivitatea moleculei CO₂ care urmează a fi introdusă. LAMMPS oferă comanda molecule pentru a citi un fișier de moleculă separat. Acest fișier conține informații asemănătoare unei secțiuni de date, dar doar pentru o moleculă: numărul de atomi ai moleculei (3), numărul de legături (2), unghiuri (1) și apoi coordonatele relative ale atomilor în moleculă, tipurile lor, legăturile și unghiul din interiorul moleculei.

În plus, fișierul de moleculă poate specifica sarcinile parțiale ale atomilor (de exemplu C cu +0.7e, fiecare O cu -0.35e, pentru a conferi momentul cvadrupol al CO₂) – aceste sarcini vor fi atribuite atomilor nou creați. Astfel, comanda pregătește un șablon al moleculei de CO₂ cu geometria și sarcinile corespunzătoare modelului de forță ales (un model uzual fiind cel rigid, cu trei site-uri Lennard-Jones și sarcini parțiale, de tip TraPPE modificat [10,11]).

Acest șablon va fi folosit de comanda **fix GCMC** pentru a insera molecule reale în simulare, păstrând structura internă definită.

```
CO2 molecule
3 atoms
2 bonds
1 angles

Coords

1 0.0 0.0 0.0
2 -1.16 0.0 0.0
3 1.16 0.0 0.0

Types

1 3
2 2
3 2

Charges

1 0.7
2 -0.35
3 -0.35
```

Figura III.2.3 Șablonul moleculei de CO₂

```
molecule co2 co2_new.mol
```

Figura III.2.4 Citirea fișierului a moleculei de CO₂

III.3. Definirea interacțiunilor și a potențialelor

Potențiale între atomi nelegați (`pair_style` și `pair_coeff`): interacțiunile fizice dintre atomi, esențiale pentru simularea adsorbției, sunt definite prin potențiale de tip pereche (non-legături) pentru atomi care nu sunt legați chimic. În cazul nostru, vom avea forțe de van der Waals (descrise de obicei prin potențial Lennard-Jones) și forțe electrostatice (datorate sarcinilor parțiale pe CO₂). Un exemplu plauzibil este:

- `pair_style lj/cut/coul/cut 10.0 10.0`,

Înseamnă adică că forțele Lennard-Jones (LJ) și Coulombiene (Coulomb) vor fi calculate explicit până la o distanță de 10 Å, tăiate brusc dincolo de această rază.

Astfel, orice doi atomi nelegați (de exemplu un atom de O dintr-o moleculă CO₂ și un atom de C din grafen) vor interacționa printr-un potențial LJ (atractiv-repulsiv la distanțe mici) și, dacă au sarcină, printr-o forță Coulomb (atractivă sau respingătoare în funcție de semne). Pentru o acuratețe mai mare a termenului electrostatic, folosim `lj/cut/coul/long` împreună cu un solver **Ewald/PPPM** pentru rază mai lungă [6].

În continuare, apar mai multe linii `pair_coeff` care atribuie parametrii potențialului Lennard-Jones (ϵ – adâncimea minimului de energie și σ – diametrul finit al particulei) pentru fiecare pereche de tipuri de atomi.

De exemplu:

- `pair_coeff 2 3 ϵ σ` specifică interacțiunea între carbonul din CO₂ (tip 2) și oxigenul din CO₂ (tip 3) din **molecule diferite**. Într-o simulare grand canonical, pot exista mai multe molecule CO₂, deci doi atomi O aparținând unor molecule diferite vor interacționa prin LJ și Coulomb. Parametrii pentru aceste interacții se aleg dintr-un potențial standard (ex. modelul TraPPE sau EPM2 pentru CO₂), care are de obicei $\epsilon_O \approx 0.17$ kcal/mol, $\sigma_O \approx 3.0$ Å, și ϵ_C mai mic, σ_C diferit. Noi folosim modelul TraPPE. Parametrii au fost specificați explicit pentru toate combinațiile relevante:

```

pair_style lj/cut/coul/long 10.0

pair_coeff 1 1 0.0556 3.40 # C_grafen-C_grafen
pair_coeff 1 2 0.0935 3.23 # C_grafen-O_CO2
pair_coeff 1 3 0.0547 3.1 # C_grafen-C_CO2
pair_coeff 2 2 0.1572 3.05 # O-O
pair_coeff 2 3 0.0919 2.93 # O-C_CO2
pair_coeff 3 3 0.0537 2.8 # C_CO2-C_CO2
pair_coeff 4 4 0.030 2.424 # H - H
pair_coeff 1 4 0.0408 2.912 # H - C_grafen
pair_coeff 2 4 0.0687 2.737 # H - O_CO2
pair_coeff 3 4 0.0401 2.612 # H - C_CO2

kspace_style pppm 1.0e-4
kspace_modify gewald 0.3

```

Figura III.3.1 Coeficienții folosiți în simularea adsorbției CO₂

Aceste linii concrete din cod atribuie valori numerice și, eventual, raza de tăiere dacă diferă de cea globală. În mod practic, parametrii utilizați sunt extrași din literatură: interacțiunile gaz–gaz (CO₂–CO₂) provin din modele valide precum EPM/EPM2, iar interacțiunile grafen–gaz sunt calibrate în studii de adsorbție (ex. folosind date de adsorbție pe grafit) [6].

Coeficienții de interacțiune pentru perechile omogene (C–C, O–O, H–H) au fost preluați din literatura de specialitate[9,10], iar coeficienții pentru interacțiunile eterogene (cross interactions) au fost obținuți prin regula de amestec Lorentz–Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$$

Unde σ_i , σ_j și ϵ_i , ϵ_j sunt coeficienții gazelor pentru care vrem să aflăm regula de amestec.

Interacțiuni de legătură și unghi (bond_style, angle_style, bond_coeff, angle_coeff). Deoarece molecula de CO₂ are legături covalente (C–O) și unghi (O–C–O), trebuie să definim potențiale care mențin aceste structuri interne. În script, vom vedea bond_style harmonic și angle_style harmonic, indicând că vom trata legăturile printr-un potențial armonic [6]:

$$E = K(r - r_0)^2$$

și unghiul printr-un potențial armonic:

$$E = K(\theta - \theta_0)^2$$

Imediat după acestea, liniile **bond_coeff** și **angle_coeff** stabilesc constantele de forță și valorile de echilibru. Concret, pentru tipul de legătură 1 (C–O în CO₂), va specifica $r_0 = 1.16 \text{ \AA}$ (lungimea de echilibru a legăturii C–O în modelul folosit) și o constantă mare K (pentru a menține legătura practic rigidă, ar face legătura aproape inextensibilă deoarece noi considerăm moleculele introduse ca fiind rigide). Pentru unghiul tip 1 (O–C–O), $\theta_0 = 180$ grade și, din nou, un K mare pentru a menține molecula liniară. Prin aceste setări, orice moleculă CO₂ inserată va păstra geometria aproape rigida. De asemenea, nu aplicăm astfel de potențiale legate pe grafen – grafenul fie e menținut fix (prin constrângeri, vezi mai jos). În contextul de față, grafenul e tratat ca suprafață statică, deci nu are secțiuni Bonds/Angles în utilizare.

```
bond_style    harmonic
bond_coeff    1 5000.0 1.16

angle_style    harmonic
angle_coeff    1 500.0 180.0
```

Figura III.3.2 Coeficienții și tipurile folosite pentru legături și unghiuri pentru adsorbția moleculei CO₂

Astfel, aceste secțiuni din script definesc complet forțele din sistem: interacțiunile grafen–CO₂ și CO₂–CO₂ (nelegate) care guvernează adsorbția (potențialul de adsorbție fizică pe suprafață, influențat de ϵ/σ) și interacțiunile interne care mențin integritatea moleculelor de CO₂. Odată aceste potențiale definite, putem trece la configurarea simulării GCMC propriuzise

III.4. Parametrii simulării Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Adsorbția din fază gazoasă pe o suprafață este un proces care are loc la număr variabil de molecule – de aceea se folosește ansamblul grand canonic (μVT), în care sistemul poate schimba particule cu un rezervor la potențial chimic (μ) impus. În LAMMPS, comanda cheie este **fix gcmc**, care implementează inserții și ștergeri de molecule (și eventual mutări Monte Carlo) la temperatura și potențialul chimic specificate [6].

În script vom întâlni o linie de forma:

fix ID grup-ID gcmc N X M 0 seed T mu displace keyword-uri...

Explicând segment cu segment (conform documentației LAMMPS) [6]:

- ID este identificatorul **fix-ului** (un număr sau nume arbitrar, de ex. fix 1 sau fix GCMC).
- grup-ID specifică grupul de atomi pe care se aplică GCMC. Foarte important, aici se alege grupul ce va conține moleculele de gaz. S-a definit anterior, probabil, group gas type 2 3 (un grup inițial gol, care va conține atomii de tip 2 și 3 – adică viitoarele molecule CO₂). Astfel, în fix, s-ar folosi acest grup: ex. **fix g1 gas gcmc ...**. Este esențial să nu aplicăm GCMC pe grupul all (care include și grafenul), pentru a nu încerca inserții în atomi solizi; doar grupul gas (moleculele CO₂) este manipulat. gcmc indică stilul fixului. Urmează trei numere:
 - N – la fiecare N timpi de simulare, fixul GCMC este invocat. De exemplu, dacă N=10, la fiecare 10 de pași de timp se vor efectua pașii Monte Carlo.
 - X – numărul mediu de inserții/ștergeri (schimburi cu rezervorul) tentate la fiecare invocare. De exemplu X=50 înseamnă ~50 de inserții sau ștergeri (aleator decide câte și de care fel) la fiecare ciclu MC.
 - M – numărul mediu de mișcări MC (translații/rotații ale moleculelor deja prezente) tentate la fiecare invocare. De exemplu M=50 ar însemna ~50 de mutări ale moleculelor existente, tot la fiecare ciclu.

Aceste valori X și M se aleg în funcție de dimensiunea sistemului și așteptarea de număr de molecule, astfel încât să se sondeze bine spațiul configurațiilor [6].

- type – fiind simulare moleculară, trebuie pus 0 și folosit în schimb cuvântul cheie mol (vezi mai jos). Dacă am insera atomi singulari (ex. gaz monoatomic), aici am indica tipul de atom; pentru molecule, punem 0 și lăsăm detaliile structurii la molecula șablon.
- seed – un număr aleator pozitiv (e.g. 12345) care inițializează generatorul de numere aleatorii folosit de GCMC (pentru alegeri de inserare/ștergere și poziții).
- T – temperatura rezervorului (în K). În exemplul nostru, probabil temperatura este 298 K) – aceasta influențează distribuția Maxwell a vitezelor inițiale ale moleculelor inserate și intră în criteriul de acceptare Metropolis al mișcărilor MC, controlând echilibrul între adsorbție și desorbție.
- mu – potențialul chimic impus (în kcal/mol, unitate de energie, deoarece units real). Acesta este parametrul direct legat de presiunea gazului din rezervor: un μ mai mare corespunde unei presiuni mai mari (densitate de echilibru mai mare). În practică, e

dificil de intuiți μ ; adesea se determină μ care produce o anumită presiune prin calibrare sau se specifică direct o presiune folosind parametrul `pressure` în loc de `mu`. În cazul nostru noi folosim cuvântul cheie `pressure` care introduce direct presiunea și ignoră μ introdus.

- `displace` – pasul maxim de deplasare translatională (în Å) pentru mutările MC. De exemplu `displace 1.0` permite ca la o mutare MC, centrul de masă al unei molecule să fie deplasat cu un vector aleator de maxim 1 Å. Acest parametru controlează finețea cu care explorăm configurațiile adsorbite – o valoare prea mică face difuzia MC lentă, una prea mare reduce rata de acceptare

După acești parametri de bază, în comanda `fix gcmc` apar cuvinte cheie importante [6]:

- `mol CO2` – indică că inserăm/ștergem molecule folosind șablonul de moleculă definit anterior cu ID “CO2”. Astfel, la fiecare inserție, LAMMPS va crea trei atomi (C, O, O) cu geometria și legăturile specificate de molecula “CO2” și îi va adăuga grupului specificat.
- `region <nume_regiune>` – este specificat pentru a limita volumul în care au loc inserțiile și mutările. În simularea noastră, s-a definit anterior o regiune (cu comanda `region`) care reprezintă spațiul de deasupra grafenului unde pot sta moleculele de gaz. Dacă nu s-ar specifica, GCMC ar alege puncte oriunde în cutie, ceea ce ar duce la respingeri dese (dacă încearcă în solid) sau la eventuale inserții nepotrivite.
- `maxangle < θ >` – cum CO₂ este liniar, fixul GCMC poate efectua și rotații ale moleculei. `maxangle 180` indică faptul că o mutare MC de rotație poate roti molecula cu un unghi maxim de 180° în jurul centrului său de masă. Practic, permite orientări complet aleatorii după rotație.
- `full_energy` – acest flag (dacă apare ca `full_energy yes` sau doar cuvântul cheie) indică fixului să calculeze energia întregului sistem înainte și după o inserție/ștergere, nu doar energia locală a noii molecule. Acest detaliu este critic când avem interacțiuni cu suprafața grafen: fără `full_energy`, fixul ar putea ignora variația de energie datorată interacțiilor noii molecule cu grafenul.

În concret, o comandă din script ar putea arăta astfel:

```
fix gcmc gas gcmc 10 20 100 0 12345 298.0 -1 1 pressure 1 mol co2 overlap_cutoff 0.0 maxangle 180.0 region pore full_energy
```

Figura III.4.1 Exemplu concret pentru comanda GCMC pentru adsorbția moleculei CO₂

Aceasta s-ar traduce: „la fiecare 10 de pași, încearcă ~20 inserții/ștergeri și ~100 mutări ale moleculelor CO₂ (pe grupul gas), la temperature T=298 K și presiunea P = 1 atm, cu deplasări de maxim 1 Å; inserează molecule conform șablonului CO₂ în regiunea pore; permite rotații până la 180°; calculează energia completă la fiecare mutare MC pentru criteriul de acceptare.”

Această parte a codului leagă direct simularea noastră de fenomenul de adsorbție: controlează câte molecule intră și ies astfel încât sistemul să atingă un echilibru. Rezultatul va fi un număr fluctuant de molecule CO₂ în cutie (adsorbite pe grafen sau în faza gaz de deasupra), reflectând izoterma de adsorbție la acea presiune.

De reținut că fix gcmc singur nu evoluează dinamic atomii între inserții; el doar aplică mutări Monte Carlo la intervalele specificate. De aceea, adesea se combină cu un **fix** de integrare (cum vom vedea mai jos, **fix NVT**) care rulează pași de dinamică moleculară între ciclurile MC [6,9].

Aplicarea câmpului electric extern

Un element de noutate al simulărilor efectuate în această teză este prezența unui câmp electric uniform, care poate influența adsorbția (de exemplu, polarizând moleculele de CO₂ și orientându-le față de suprafață). Implementarea în LAMMPS se face prin comanda **fix efield**. În script, aceasta apare ca:

```
fix efield <grup> efield Ex Ey Ez
```

unde <grup> este grupul de atomi asupra cărora acționează câmpul, iar Ex Ey Ez sunt componentele vectorului camp electric și se măsoară în volți pe Ångström (V/Å). Se aplica pe grupul all fără efect asupra grafenului, dat fiind că doar CO₂ are sarcini

Fixul aplică o forță constantă:

$$F = qE$$

fiecărui atom încărcat din grup, la fiecare pas de timp [6].

```
fix efield all efield 0.0 0.0 0.1 # Apply electric field in z-direction  
fix_modify efield energy yes
```

Figura III.4.2 Aplicarea câmpului electric în simulările GCMC

Resumând contribuția: această parte a codului introduce interacțiunea cu un câmp extern – un mod de a controla din afară simularea, similar cum am fixat presiunea P , acum fixăm și un câmp electric E . În contextul adsorbției pe grafen, se știe experimental și teoretic că un câmp electric poate modifica modul de adsorbție (de exemplu, înlesnește stocarea de CO_2 în rocă sau pori [9]). În simularea noastră, acest **fix** asigură că efectele câmpului (forța și momentul asupra moleculelor) sunt incluse în calculul forțelor la fiecare pas de timp.

III.5. Definirea regiunilor și a grupurilor

După cum am menționat în secțiunile anterioare, scriptul definește grupuri de atomi pentru a aplica anumite comenzi doar pe subseturi, și regiuni spațiale pentru a restrânge anumite operații. Să detaliem ce linii concrete apar:

- Grupul grafen: după citirea fișierului de date, s-a creat un grup ce conține atomii suprafeței de grafen. De exemplu, **group framework type 1 4** ar pune toți atomi de tip 1 (carbon de grafen) și de tip 2 (hidrogenul din grafen) într-un grup numit „framework”. Acest grup va fi util dacă dorim să menținem grafenul fix sau să aplicăm alt tratament.
- Grupul gaz (CO_2): **group gas type 2 3** va defini un grup ce include orice atom de tip 2 sau 3, adică toți atomii moleculelor de CO_2 (carbonii CO_2 și oxigenii). În momentul definirii, dacă nu exista niciun CO_2 inserat încă, grupul va fi gol – LAMMPS însă reține criteriul și pe măsură ce apar atomi de aceste tipuri, ei vor fi automat membri ai grupului. Acest grup este folosit la **fix gcmc** (ca grup pe care se aplică **fixul**) și la **fix efield** sau **fix nvt**, asigurând că doar gazul este afectat de aceste operații.
- Regiunea de inserție este: **region pore block xlo xhi ylo yhi zlo zhi units block**, această comandă definește un paralelipiped aliniat pe axe de la coordonatele (xlo, ylo, zlo) până la (xhi, yhi, zhi). În context, xlo,xhi și ylo,yhi ar corespunde marginilor laterale ale cutiei (sau valorilor dorite dacă vrem o sub-regiune), iar zlo,zhi ar fi alese astfel încât să acopere volumul de deasupra grafenului unde pot sta molecule.

```
group framework type 1 4
group gas subtract all framework
fix freeze framework setforce 0.0 0.0 0.0
region pore block -1.0 23 -1.0 23 0 45.00 units box
```

Figura III.5.1 Secvență de cod pentru definirea regiunilor și a grupurilor

Aceste definiții de grupuri și regiuni sunt scurte, dar esențiale pentru logica simulării. Grupurile separă clar ce este **solid** și ce este **gaz**: grafen vs gas. Regiunea ne asigură că spațiul accesibil gazului este bine delimitat, evitând artefacte.

III.6. Fix-uri de integrare și output-ul simulării

Integrarea dinamicii moleculare (fix nvt și menținerea temperaturii): Într-o simulare GCMC pură, dacă am folosi doar **fix gcmc**, sistemul ar trece abrupt de la configurație la configurație pe fiecare ciclu MC, fără relaxare dinamică între inserții. Pentru a face simularea mai realistă și stabilă, se combină GCMC cu pași de dinamică moleculară (MD). În script, imediat după **fix gcmc**, vom găsi un **fix** de integrare al ecuațiilor mișcării. Cel mai potrivit aici este **fix nvt** – un integrator Nose-Hoover care menține temperatura constantă (canonicul NVT). De exemplu:

- **fix 2 gas nvt temp 298.0 298.0 100.0**

aplică integratorul NVT asupra grupului gas (moleculele CO₂), menținând temperatura la 298 K (rampată de la 298 la 298 deci constantă) cu un factor de amortizare (chain thermostat) de 100 timesteps. Acest fix va integra ecuațiile de mișcare pentru fiecare atom din grupul gas la fiecare pas de timp, randomizând ușor vitezele pentru termostat. Rezultatul: între ciclurile GCMC (care au loc, la fiecare 100 de pași), moleculele de CO₂ introduse se pot mișca, pot difuza pe suprafață, pot explora poziții de adsorbție, iar cele desorbite pot zbura în gaz – totul la 298 K [6,9].

```
compute mdtemp gas temp
compute_modify mdtemp dynamic/dof yes
fix mdnvt gas nvt temp 298.0 298.0 500.0
fix_modify mdnvt temp mdtemp
unfix mdnvt
```

Figura III.6.1 Introducerea a dinamicii de tip nvt pe grupul de gaze

Output termodinamic (thermo și thermo_style): Ca orice simulare LAMMPS, scriptul specifică la ce interval să imprime informații în log. De exemplu, thermo 100 ar putea fi în fișier, indicând că la fiecare 100 de pași se va afișa un rând de date. **thermo_style ...** se folosește pentru a selecta ce anume se imprimă. Informații relevante pentru GCMC includ: pasul curent, temperatura, energia totală, presiunea, numărul total de atomi. În mod special, pentru a monitoriza adsorbția, numărul de atomi (sau molecule) din grupul gaz este util. LAMMPS prin **thermo_style** are variabila atoms care dă numărul total de atomi din sistem. Cum numărul de atomi al grafenului este constant și fiecare moleculă CO₂ adaugă 3 atomi, putem deduce din atoms câte CO₂ sunt. Uneori se definește direct o variabilă, de exemplu:

```
# definim regiunea de adsorbție (3.5 Å deasupra)
variable ads_cutoff equal 3.5
region ads_slab block -1.0 23 -1.0 23 0.5 ${ads_cutoff} units box

group co2_adsorbed dynamic gas region ads_slab

# count și log
variable Nads equal count(co2_adsorbed)
fix adscount all print 10 "${Nads}" file co2_adsorbed_count.txt screen no title "Adsorbed CO2"
```

Figura III.6.2 Numărarea moleculelor adsorbite în regiunea propusă

unde count(co2_adsorbed) ar da numărul de atomi în grupul gaz, împărțim la 3 pentru numărul de molecule.

Ulterior, cantitatea adsorbită (loading-ul) exprimată în mmol/g a fost calculată cu formula:

$$\text{Loading} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{A}} * m_{\text{grafen}}} \times 10^3$$

Unde:

- N_{ads} este numărul mediu de molecule adsorbate în regiunea definită.
- N_{A} este numărul lui Avogadro (6.022×10^{23} molecule/mol).
- m_{grafen} este masa foii de grafen folosit în simulare (g).

Fișiere de ieșire (dump): Pentru a analiza ulterior configurațiile și, de exemplu, a vizualiza unde s-au adsorbit moleculele, scriptul conține o comandă dump.

```
dump traj all custom 1000 gcmc_dump.lammpstrj id type mol x y z q
```

Figura III.6.3 Script folosit pentru a putea vizualiza structura folosind OVITO

care înseamnă „scrie un fișier de tip traiectorie, cu toți atomii, la fiecare 1000 de pași, în format atom (LAMMPS) în fișierul gcmc_dump.lammpstrj”. Aceasta ne va oferi pozițiile tuturor atomilor (grafen + CO₂) la intervale regulate de timp, astfel putem reconstrui cum a evoluat sistemul. Formatul atom include **ID, tip, sarcină și coordonate**, deci vom putea identifica moleculele CO₂ și pozițiile lor față de suprafață. Aceste „fotografii” ale sistemului sunt esențiale pentru a înțelege mecanismul adsorbției: putem vedea, de exemplu, dacă CO₂ se aliniază perpendicular sub câmp electric (așa cum anticipăm), dacă preferă anumite situri de deasupra inelelor de grafen, sau câte molecule se formează pe suprafață la diferite momente.

Comanda **run**: la finalul setărilor, scriptul lansează efectiv simularea cu **run Nsteps**. De exemplu, **run 50000** ar efectua 500,00 de pași de timp. run practic inițiază bucla principală de calcul. Numărul de pași este ales astfel încât să se ajungă la echilibru și să se poată colecta statisticile necesare. Într-o simulare grand canonică, sistemul poate avea nevoie de ceva timp să-și stabilizeze densitatea de adsorbat. Apoi se culeg datele (de ex., media numărului de molecule adsorbite).

```
run 50000
```

Figura III.6.4 Comanda de a lansa 50000 de pași

La fiecare pas, LAMMPS calculează forțele: cele din potențialele LJ și Coulomb (dintre CO₂–CO₂, CO₂–grafen), forțele armonice interne în molecule, plus forțele din câmpul electric (aplicate direct atomilor încărcăți) [6]. Apoi, integratorul NVT actualizează pozițiile moleculelor de gaz. Periodic, fix gcmc intervine și face modificări de compoziție: dacă o inserție este aleasă, creează o nouă moleculă CO₂ (3 atomi apar din nimic în regiunea aleasă, li se atribuie viteze termice random la 298K) [6] și apoi vor participa la dinamica următoare); dacă o ștergere e aleasă, elimină o moleculă existentă (șterge cei 3 atomi din

grupul gas); dacă o mutare translație/rotație este aleasă, ia o moleculă existentă și îi modifică poziția (sau orientarea) – astfel de mutări fiind apoi urmate eventual de pași MD care pot ajusta fin noua configurație. Acceptarea sau respingerea acestor mutări ține cont de schimbarea de energie a sistemului calculată complet și de presiunea impusă, conform algoritmului Metropolis [6].

Concluzie (legătura dintre componente și obiectivul simulării)

Fiecare parte a fișierului LAMMPS descris mai sus joacă un rol bine definit în realizarea simulării adsorbției CO₂ pe grafen sub câmp electric. Astfel putem analiza influența al mai multor parametri în numărul de molecule adsorbite pe suprafața de grafen (structura grafenului, prezența câmpului electric și influența sa, presiunea rezervorului).

Captioul IV: Observații și Analiza Datelor

IV.1. Structura de Grafen

Structurile inițiale ale suprafeței de grafen sunt de două tipuri:

- Grafen simplu (Fig.IV.1.1)
- Grafen funcționalizat cu hidrogen (Fig.IV.1.2)

Grafenul simplu conține 198 atomi de carbon care formează 81 inele de carbon și suprafața de grafen funcționalizată cu hidrogen conține 236 atomi din care aceeași structura de 198 atomi de carbon ca în grafenul simplu și 38 atomi de hidrogen.

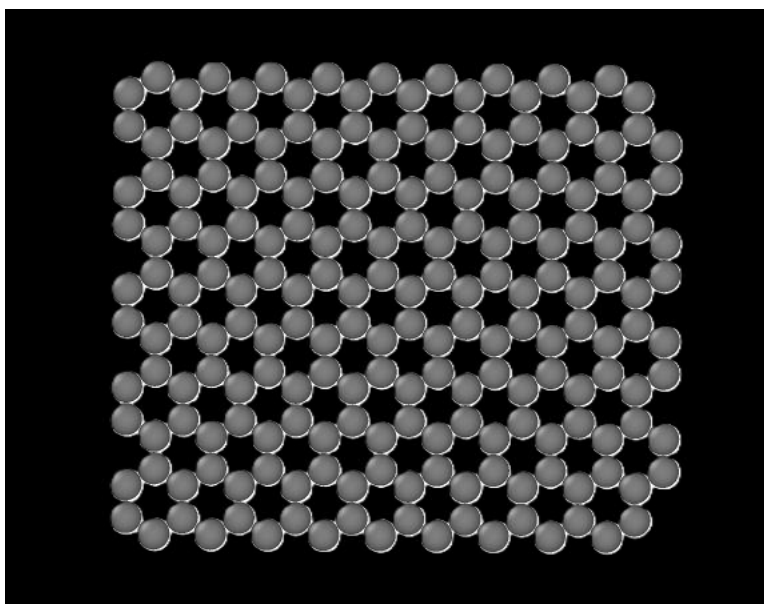


Figura.IV.1.1 Suprafața de grafen simplă

Modelul structural al suprafeței de grafen nefuncționalizate (grafen “simplu”) utilizat în simulări. Atomii de carbon (gri) formează rețeaua hexagonală bidimensională caracteristică. În acest model, marginea foii de grafen prezintă atomi de carbon cu legături nesatisfăcute (dangling bonds), nepasivați cu alți atomi. Această structură idealizată de grafen prezintă o suprafață complet plană și foarte slab interactivă față de moleculele neîncărcate electric, interacționând cu CO_2 predominant prin forțe van der Waals.

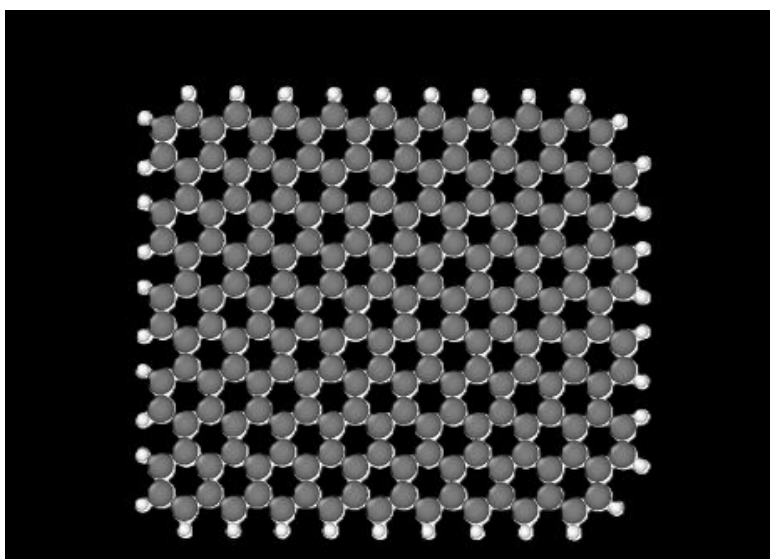


Figura.IV.1.2 Suprafața de grafen funcționalizată cu hidrogen

Structura grafenului funcționalizat cu hidrogen (model utilizat în simulări). În acest caz, marginile foi de grafen sunt saturate cu atomi de hidrogen (sfera albă), astfel încât fiecare carbon de la margine formează legături covalente cu hidrogenul. Funcționalizarea cu hidrogen pasivează marginile reactive ale grafenului, prevenind interacțiunile chimice puternice sau legarea directă a moleculelor de CO₂ de acești atomi de carbon de la margine.

Prin compararea **Fig.IV.1.1** și **Fig.IV.1.2**, se observă că funcționalizarea cu hidrogen nu schimbă structura de bază a grafenului, ci afectează doar marginile acestuia. Astfel, ne așteptăm ca proprietățile de adsorbție pe zona de bază a suprafeței (planul grafenic) să rămână similare în absența câmpului electric, indiferent dacă marginile sunt sau nu saturate cu hidrogen. Per ansamblu însă, interacțiile dominante între CO₂ și grafenul pur rămân cele van der Waals, deoarece grafenul este compus numai din atomi de carbon care nu poartă sarcini parțiale.

Pentru gaze au fost efectuate simulări GCMC în următoarele condiții:

1. Grafen simplu, fără câmp electric.
2. Grafen simplu, cu câmp electric aplicat perpendicular pe suprafață.
3. Grafen funcționalizat cu hidrogen, fără câmp electric.
4. Grafen funcționalizat cu hidrogen, cu câmp electric aplicat pe direcția z.

IV.2. Adsorbția CO₂

În continuare, sunt comparate izotermele de adsorbție ale CO₂ la 298 K (cantitatea adsorbită în funcție de presiune) pentru cele patru cazuri, evidențiindu-se influența câmpului electric și a funcționalizării cu hidrogen.

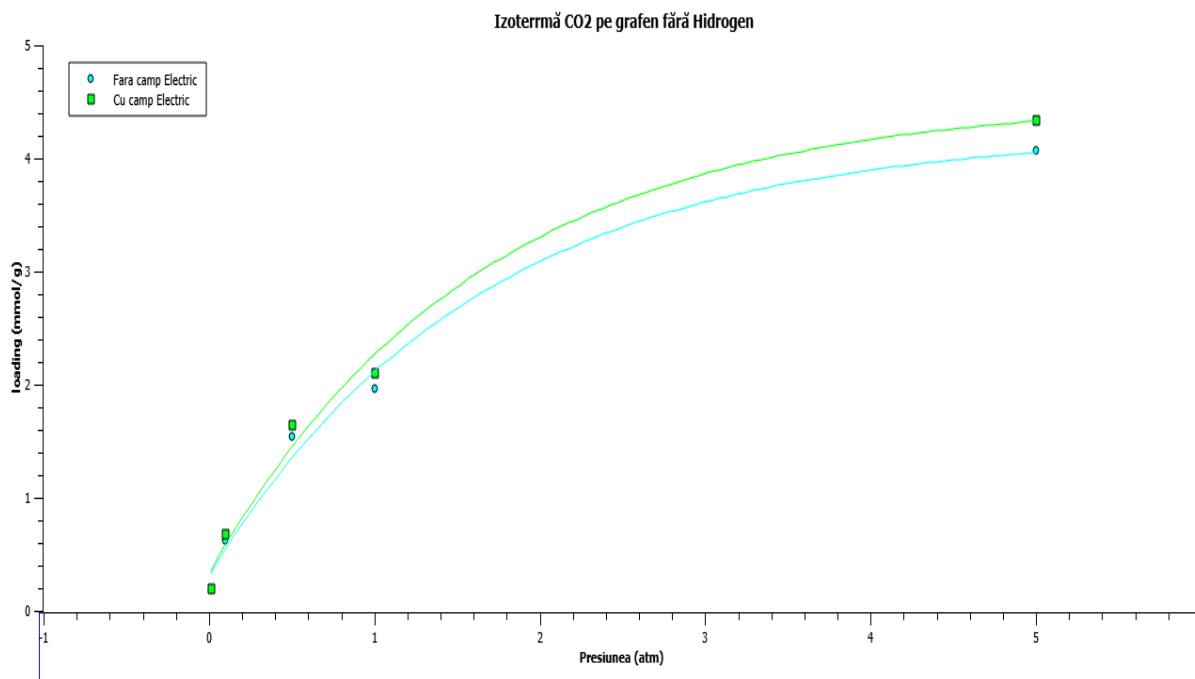


Figura.IV.2.1 Adsorbția CO₂ pe grafen simplu.

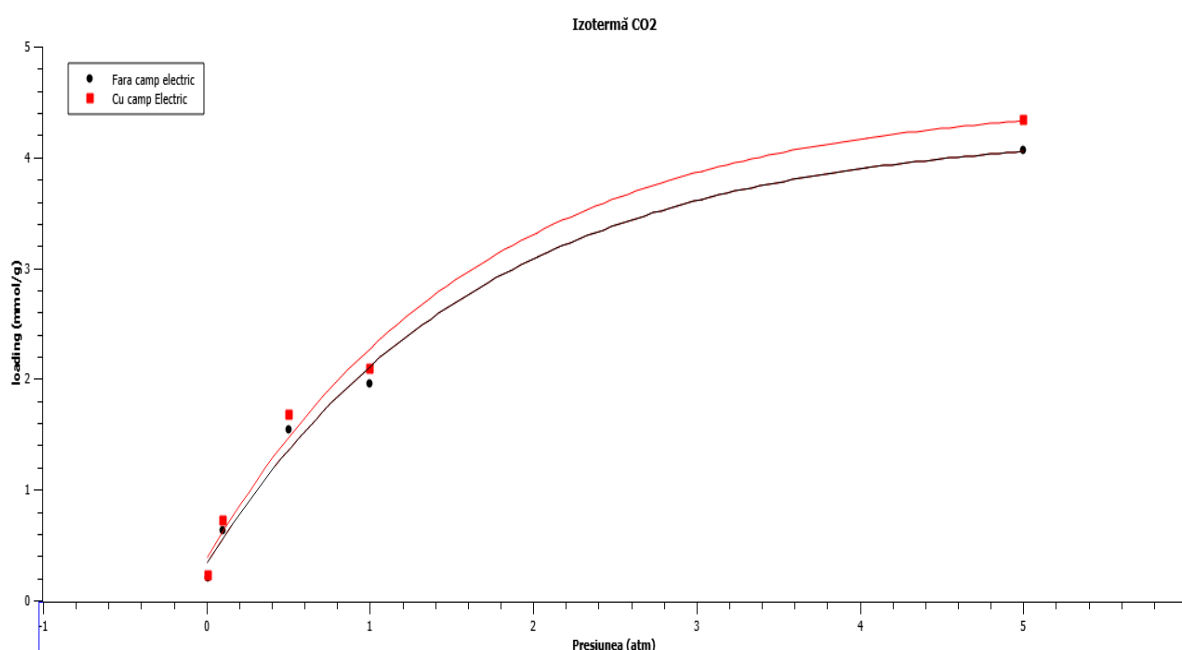


Figura.IV.2.2 Adsorbția CO₂ pe grafen funcționalizat cu hidrogen.

1. Pentru configurația 3 am obținut adsorbția pentru CO₂ la presiunea de 1 atm valoarea de 1.9623 mmol/g și pentru configurația 4 cu câmpul electric $E = 1$ (V/Å) perpendicular pe suprafața de grafen valoarea de 2.103 mmol/g

2. Pentru configurația 1 am obținut adsorbția pentru CO₂ la presiunea de 1 atm valoarea de 1.96 mmol/g și pentru configurația 2 cu câmpul electric $E = 1$ (V/Å) perpendicular pe suprafața de grafen valoarea de 2.1 mmol/g

Analiza cantitativă a izotermelor de adsorbție arată diferențe notabile între configurațiile fără și cu câmp electric, în timp ce influența hidrogenului este aproape nulă. Pentru grafenul simplu fără câmp (configurația 1), cantitatea de CO₂ adsorbită crește relativ lent cu presiunea – la presiuni joase adsorbția este foarte mică (reflectând afinitatea redusă a grafenului nepolar pentru CO₂), iar la presiuni mai ridicate crește treptat, tinde spre o capacitate de adsorbție limitată (corespunzătoare, acoperirii monostrat a suprafeței). În prezența unui câmp electric (configurația 2), izoterma de adsorbție pentru grafenul nefuncționalizat este semnificativ mai ridicată: chiar de la presiuni scăzute, cantitatea adsorbită de CO₂ este substanțial mai mare decât în absența câmpului.

Acest lucru indică o afinitate mult sporită a suprafeței pentru CO₂ sub influența câmpului. De exemplu, la presiune $P = 5$ atm, grafenul cu câmp electric poate adsorbi cu 8 % mai mult CO₂ decât grafenul fără câmp; izoterma sa este deplasată în sus și puțin în stânga, sugerând un coeficient Henry mai mare. La presiuni înalte, configurația cu câmp electric atinge de asemenea o capacitate de adsorbție superioară, indicând posibilitatea formării unui strat adsorbit mai dens, datorită atracției electrostatice continue exercitate asupra moleculelor de CO₂.

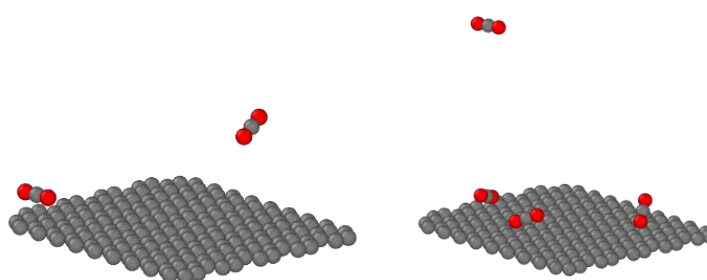


Figura.IV.2.3 Suprafața de grafen simplu la începutul simulării și la final la presiunea 1 atm.



Figura.IV.2.4 Suprafața de grafen funcționalizat cu hidrogen la începutul simulării și la final la presiunea de 1atm.

Comparând grafenul funcționalizat cu hidrogen fără câmp (configurația 3) cu grafenul simplu fără câmp (configurația 1), observăm că izotermele și configurațiile lor de adsorbție sunt foarte apropiate. Curbele cantității adsorbite în funcție de presiune coincid pe întreg intervalul de presiuni studiat, ceea ce indică faptul că adăugarea hidrogenului la suprafață (în special sub forma saturării legăturilor de la margine) nu a modificat semnificativ capacitatea de adsorbție a grafenului pentru CO₂.

Hidrogenul este un element cu electronegativitate scăzută (aprox. 2,2 pe scara Pauling, comparabilă cu a carbonului de ~2,5) și, atunci când este legat de carbon pe suprafața grafenului, nu introduce un moment dipolar semnificativ în acea grupă – legătura C–H este aproape nepolarizată [14].

Prezența atomilor de oxigen pe suprafața carbonului (grupări hidroxil, carbonil, carboxil etc.) crește substanțial adsorbția CO₂, datorită atracțiilor electrostatice puternice între și moleculele de CO₂ [15].

Un studiu GCMC a arătat cantitativ că introducerea grupelor oxigenate pe suprafețele carbonice poate fi răspunzătoare pentru ~63% din cantitatea de CO₂ adsorbită, restul de ~37% fiind datorat doar structurii poroase/fizice. Așadar, oxigenul (mult mai electronegativ) poate reține CO₂ preponderent prin interacții electrostatice [11,15].

În contrast, hidrogenul nu oferă astfel de avantaje: un grafen dopat cu hidrogen rămâne practic un grafen pristin din perspectiva siturilor de adsorbție a CO₂ [15].

Rezultatele de mai sus arată clar că prezența unui câmp electric extern (orientat perpendicular pe suprafața grafenului) sporește considerabil adsorbția moleculelor de CO₂. Acest fenomen poate fi atribuit interacțiunilor electrostatice induse de câmp între suprafața/materialul adsorbant, moleculele adsorbite și câmpul în sine. În absența câmpului, grafenul neutru interacționează cu CO₂ aproape exclusiv prin forțe dispersive (Lennard-Jones) relativ slabe.

Un monostrat de MoS₂, CO₂ se adsorbe foarte slab în absența câmpului, dar devine puternic legat de suprafață atunci când se aplică un câmp electric extern suficient [16]. Practic, câmpul acționează asupra momentului cuadripolar al CO₂, crescând energia de legare (adsorbție). Analog, în cazul grafenului din simulările noastre, ne așteptăm ca aplicarea câmpului electric să aibă un impact mult mai mare asupra moleculelor cu moment multipolar pronunțat (CO₂).

IV.3. Selectivitatea CO₂

Separarea gazelor pe bază de selectivitate se bazează pe diferențele în afinitatea de adsorbție a unui adsorbant față de diferite componente ale unui amestec de gaze. Un material adsorbant selectiv va reține preferențial anumite molecule (de exemplu, CO₂) în raport cu altele (precum N₂ sau H₂), permițând astfel separarea eficientă a acestora. Acest principiu este de o importanță practică majoră în tehnologiile de captare și purificare a gazelor.

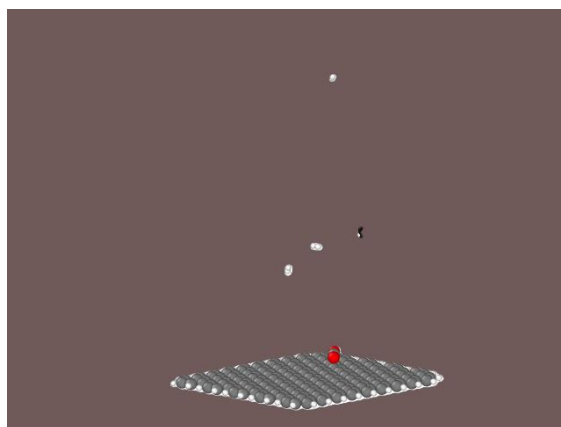


Figura IV.3.1 Structura Grafenului funcționalizat cu hidrogen la începutul simulării simulării la presiunea de 1 atm.

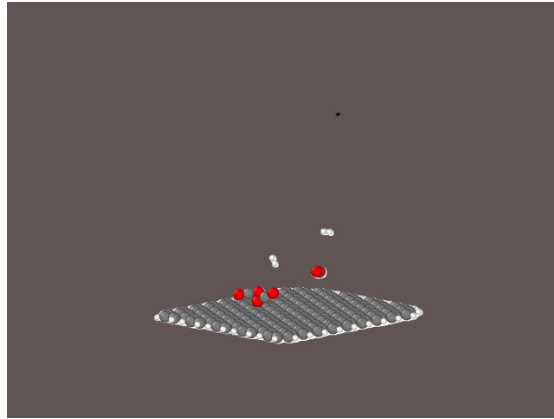


Figura IV.3.2 Structura Grafenului funcționalizat cu hidrogen la sfârșitului simulării la presiunea de 1 atm.

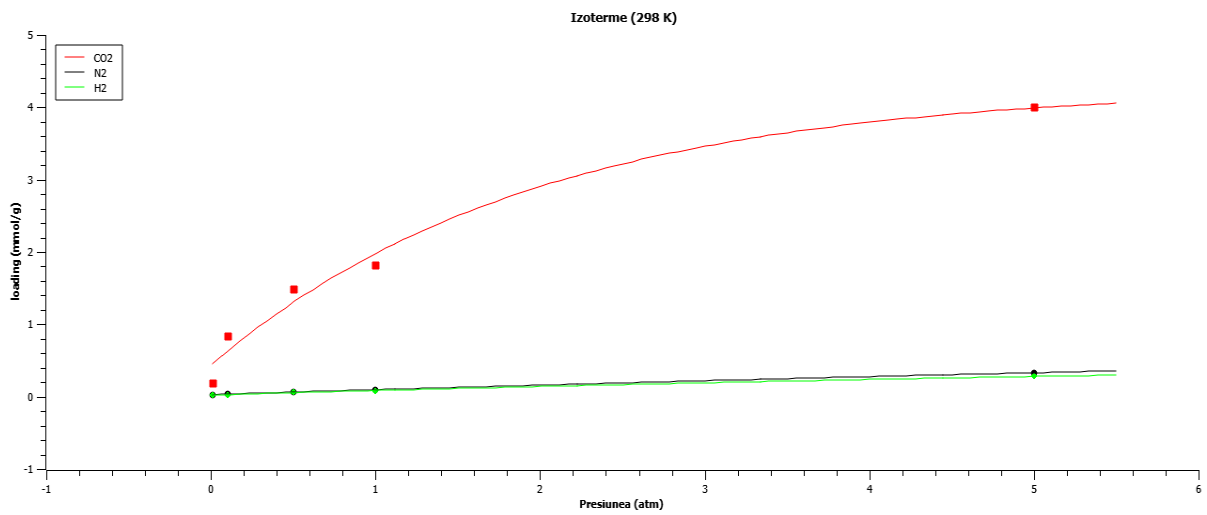


Figura IV.3.3 Adsorbția CO₂, N₂, H₂ pe suprafața de grafen funcționalizat fără câmp electric

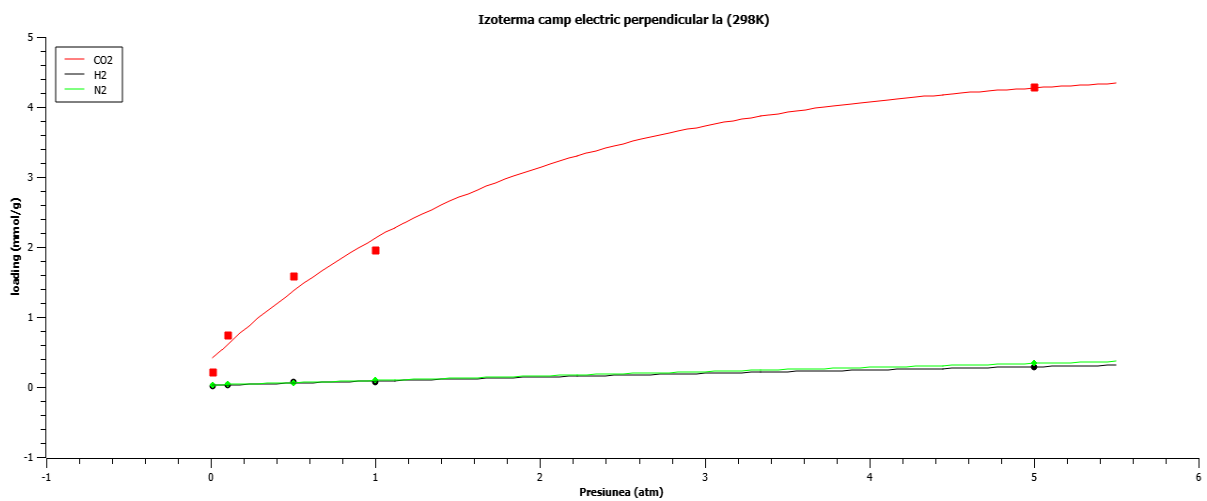


Figura IV.3.4 Adsorbția CO_2 , N_2 , H_2 pe suprafața de grafen funcționalizat cu câmp electric $E = 1$ (V/Å).

- Pentru configurația 3 am obținut adsorbția pentru CO_2 la presiunea de 1 atm valoarea de 1.822 mmol/g și pentru configurația 4 cu câmpul electric $E = 1$ (V/Å) perpendicular pe suprafața de grafen valoarea de 1.962 mmol/g
- Pentru N_2 la presiunea de 1 atm am obținut adsorbția de 0.096 mmol/g fără câmp și 0.094 mmol/g cu câmp electric
- Pentru H_2 la presiunea de 1 atm am obținut adsorbția de 0.079 mmol/g fără câmp și 0.08 mmol/g cu câmp electric

Suprafața relativ nepolară interacționează cu moleculele de gaz prin forțe van der Waals. Chiar și așa, datorită dimensiunii și proprietăților lor electrostatice diferite, moleculele de CO_2 , H_2 și N_2 sunt adsorbite în grade foarte diferite pe grafenă. Fără aplicarea unui câmp electric extern, simulările și experimentele arată că grafena adsorbe mult mai preferențial CO_2 comparativ cu H_2 sau N_2 [15].

Interacțiunile cu H_2 și N_2 rămân în esență neschimbate – chiar și sub influența câmpului electric acestea rămân în regiunea fizisorției slabe, nefiind capabile să formeze legături electrostatice la fel de puternice ca CO_2 [17,18].

Observăm că adsorbția pentru CO_2 este semnificativ mai mare comparativ cu H_2 și N_2 , ordinea de adsorbție fiind CO_2 , N_2 , H_2 și este și ordinea cunoscută (CO_2 fiind adsorbit cel mai puternic, iar H_2 cel mai slab) [17-19].

Observăm că adsorbția în afara câmpului pentru CO_2 este de 1.822 mmol/g puțin mai mică decât valoarea obținută fără amestecul de gaze de mai sus de 1.96 mmol/g acest fapt se datorează faptului ca locurile unele locuri de adsorbție sunt blocate de alte gaze (H_2 , N_2).

Selectivitatea S_{CO_2} se definește prin raportul:

$$S_{CO_2} = \frac{q_{CO_2}}{q_{gaz}}$$

unde q_{gaz} este adsorbția la 1 atm pentru fiecare gaz. Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Selectivitatea	Fără câmp electric	Cu câmp electric
Selectivitatea CO ₂ / H ₂	23.05	24.53
Selectivitatea CO ₂ / N ₂	18.98	20.89

Rezultatele privind preferența pronunțată a grafenei pentru adsorbția CO₂ – în special sub acțiunea unui câmp electric – pot fi corelate cu o serie de aplicații practice în domeniul separării gazelor și al tehnologiilor de mediu.

- Gazele de ardere conțin de obicei ~8–10% CO₂, N₂ ~67–72 %, iar un material precum grafena selectivă pentru CO₂ ar putea extrage eficient dioxidul de carbon din acest amestec. Selectivitatea ridicată CO₂/N₂ observată indică faptul că grafena ar reține CO₂-ul, permițând azotului să treacă, realizând astfel o separare eficientă [19].
- De asemenea, în procesele de obținere a hidrogenului, amestecul final conține H₂ împreună cu CO₂ rezidual, iar separarea acestora este crucială. În acest context, un adsorbant pe bază de grafenă cu afinitate mult mai mare pentru CO₂ ar putea fi folosit pentru purificarea hidrogenului, reținând CO₂ (impuritatea) și permițând H₂ pur să fie colectat – scenariu în care selectivitatea CO₂/H₂ foarte mare a grafenei este benefică [19].

Grafena dopată cu azot poate atinge selectivități CO₂/N₂ foarte mari (peste 100:1) la 1 atm, ceea ce subliniază că materiale derivate din grafenă optimizate pot depăși performanța carbonilor convenționali sau chiar a unor sită moleculară, în separarea CO₂ [19,20].

IV.4. Adsorbția hexanului

În continuare, sunt comparate izotermele de adsorbție ale hexanului la 298 K (cantitatea adsorbită în funcție de presiune) pentru configurațiile 3 și 4, evidențiindu-se influența câmpului electric.

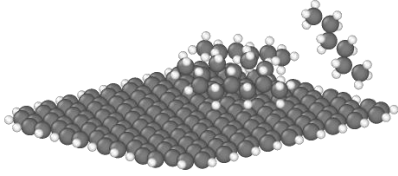


Figura IV.4.1 Structura Grafenului funcționalizat cu hidrogen la începutul simulării simulării la presiunea de 1 atm.

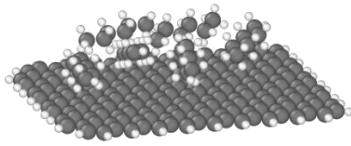


Figura IV.4.2 Structura Grafenului funcționalizat cu hidrogen la sfârșitul simulării la presiunea de 1 atm.

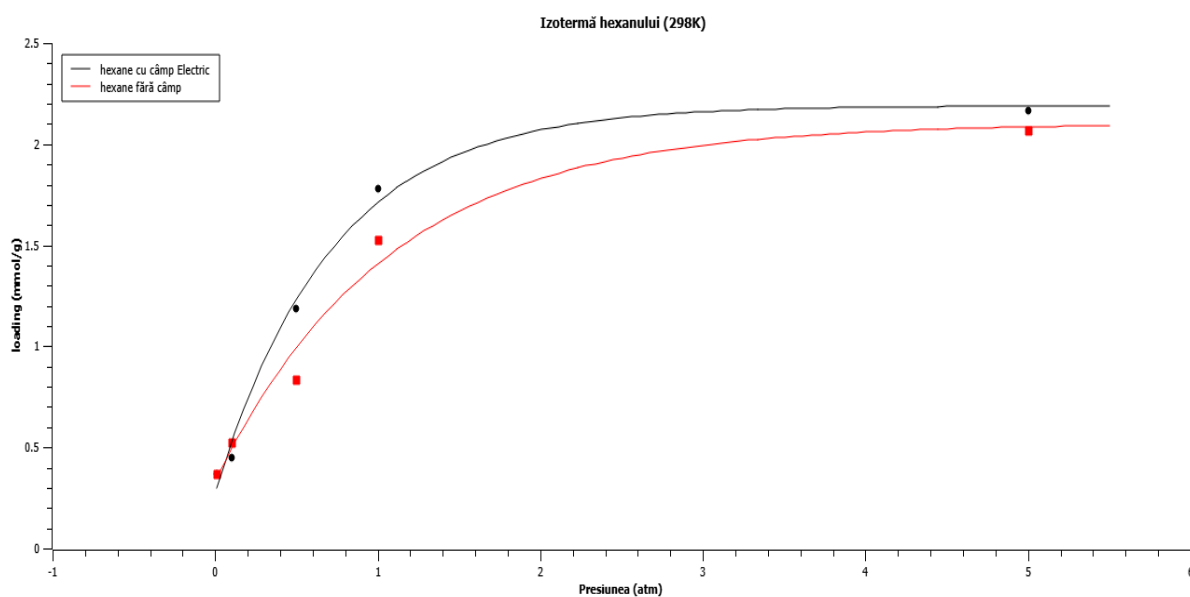


Figura IV.4.3 Adsorbția hexanului pe suprafața de grafen funcționalizat cu și fără câmp electric.

Simulările GCMC arată izoterme de adsorbție foarte similare pentru ciclohexan (hexan) pe suprafața de grafenă funcționalizată cu hidrogen, indiferent de prezența unui câmp electric extern aplicat pe direcția z. Cantitatea adsorbită crește odată cu presiunea în ambele cazuri, însă aplicarea câmpului electric nu produce modificări majore ale capacității de adsorbție.

La presiuni joase ($\leq 0,1$ bar) influența câmpului este practic inexistentă sau chiar ușor negativă, pe când la presiuni mai ridicate ($\geq 0,5$ bar) se observă o creștere modestă a încărcăturii în prezența câmpului electric de 1 (V/Å). De exemplu:

- **0,01 atm:** $\sim 0,369$ mmol·g⁻¹ fără câmp vs. $\sim 0,368$ mmol·g⁻¹ cu câmp (diferență neglijabilă).
- **0,1 atm:** $\sim 0,527$ mmol·g⁻¹ fără câmp vs. $\sim 0,452$ mmol·g⁻¹ cu câmp (ușoară scădere sub câmp).
- **0,5 atm:** $\sim 0,833$ mmol·g⁻¹ fără câmp vs. $\sim 1,185$ mmol·g⁻¹ cu camp.
- **1,0 atm:** $\sim 1,528$ mmol·g⁻¹ fără câmp vs. $\sim 1,779$ mmol·g⁻¹ cu camp.

- **5,0 atm:** $\sim 2,068 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ fără câmp vs. $\sim 2,168 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ cu câmp (creștere minoră, $\sim 5\%$).

Se observă așadar că efectul câmpului electric este modest: la presiuni mici acesta nu influențează semnificativ cantitatea adsorbită, iar la presiuni moderate și mari produce doar creșteri moderate ale încărcăturii de adsorbție.

Acest comportament era de așteptat, deoarece hexanul este o moleculă nepolară fără moment dipolar permanent; prin urmare, un câmp static extern nu interacționează puternic cu moleculele adsorbate [21,23].

În concluzie, aplicarea câmpului electric nu are un efect notabil asupra adsorbției hexanului pe grafena hidrogenată în condițiile investigate, izotermele cu și fără câmp rămânând foarte apropiate ca formă și capacitate de adsorbție.

IV.5. Adsorbția H₂O

În simulările moleculare, moleculele de apă prezintă o tendință pronunțată de a forma clustere (aglomerări) datorită capacității lor de legare prin punți de hidrogen. Pe suprafețe hidrofobe precum grafena, apa nu umezește uniform substratul, ci formează picături sau clustere discrete.

Simulări MD arată că pe o foaie de grafenă la temperatura camerei, un mic droplet de apă se răspândește inițial într-un strat subțire pe suprafață, formând două straturi moleculare, dar apoi apa suplimentară nu aderă ca strat continuu în schimb, se adună în clusteri tridimensionali de lichid [21].

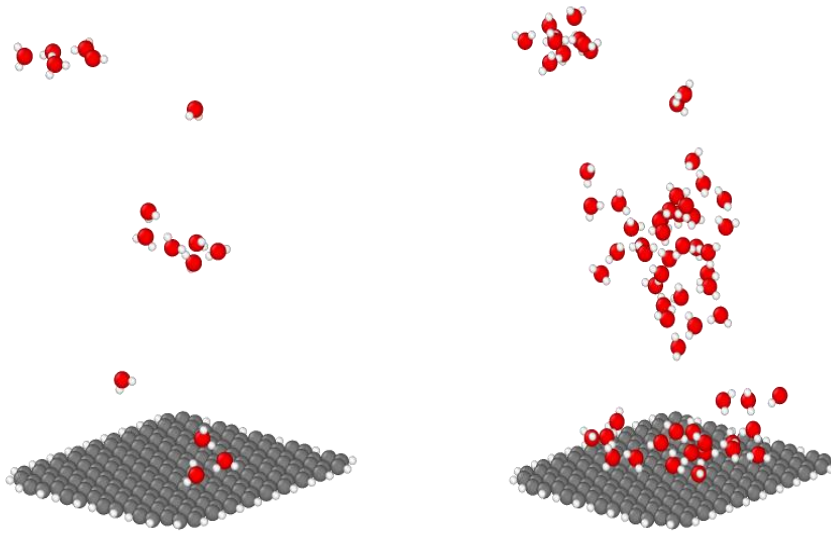


Figura.IV.5.1 Suprafața de grafen funcționalizat cu hidrogen la începutul simulării și la final la presiunea de 1atm.

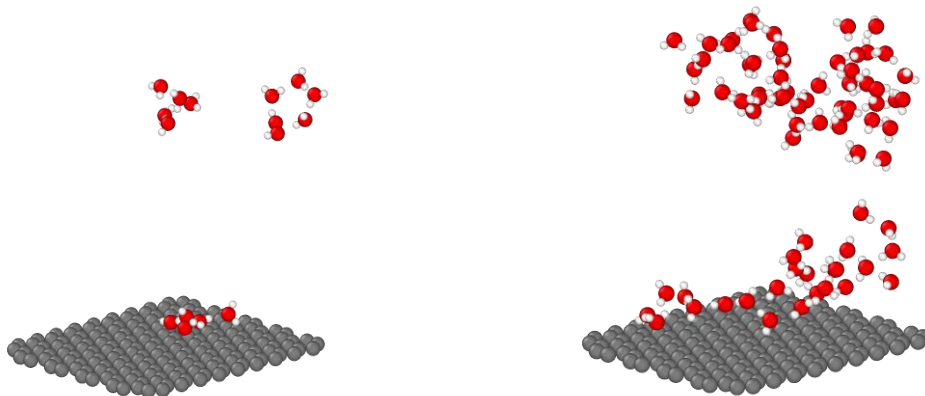


Figura.IV.5.2 Suprafața de grafen simplă cu la începutul simulării și la final la presiunea de 1atm.

Imaginile arată cum, pe măsură ce crește numărul de molecule H_2O , acestea formează inițial un film subțire pe grafenă, iar la cantități mai mari se observă apariția aglomerărilor 3D de apă deasupra suprafeței.

Simulările cu amestecuri multicomponent (ex. $CO_2+H_2+H_2O$ împreună) sunt considerate mult mai realiste decât cele cu un singur gaz, deoarece condițiile reale de operare implică de obicei amestecuri gazoase, nu componente pure.

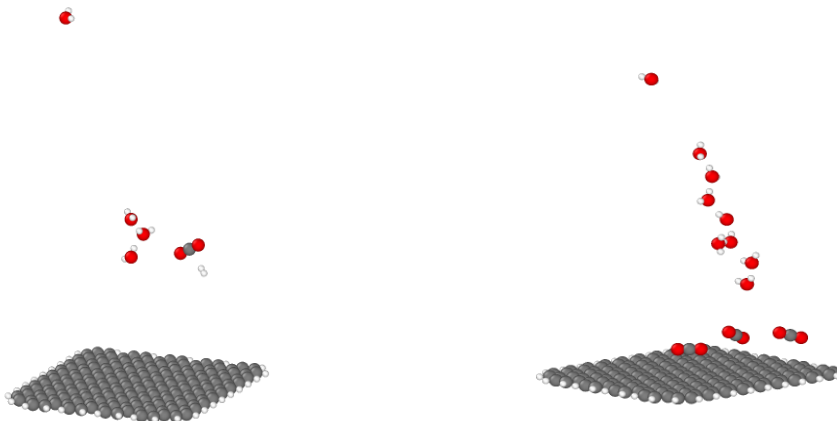


Figura.IV.5.3 Suprafața de grafen funcționalizată cu hidrogen pentru amestecul de gaze la începutul simulării și la final la presiunea de 1atm.

Pentru amestecuri cu conținut ridicat de CO₂ (>50%), prezența unei cantități mici de apă a crescut capacitatea totală de adsorbție comparativ cu porii uscați, pe anumite intervale [18].

Interpretarea a fost că moleculele de CO₂ interacționează favorabil cu clusterelor de H₂O pre-adsorbite, aderând la suprafața apei din por (apa acționând ca un “burete” care atrage suplimentar CO₂-ul) [21,22].

Acest efect pozitiv apare doar dacă volumul de apă este mic, astfel încât nu anulează prea mult din volumul porilor și dacă suprafața de contact gaz-apă este mare, permițând formarea unor punți de legătură între CO₂ și H₂O [22].

CONCLUZII

În urma seriilor de simulări GCMC pentru adsorbția CO₂ pe suprafața de grafen neutralizat cu hidrogen, la T = 298 K și câmp electric aplicat, s-a obținut încărcare (loading) de 2.102 mmol·g⁻¹ la p = 1.0 atm și fără câmp de 1.9623 mmol·g⁻¹

1. Variația presiune-încărcare

- Se observă o creștere non-liniară a încărcării odată cu presiunea: la 1 atm încărcarea este de peste 5 ori mai mare decât la 0,1 atm.

- Panta curbei este mai accentuată între 0,5 și 1 atm, sugerând că la presiuni ridicate interacțiunile CO₂–grafen devin din ce în ce mai favorabile.

2. Compararea cu literatura

- Valorile obținute (1,9623 mmol·g⁻¹ la 1 atm) sunt cam ca cele raportate pentru grafen oxide functionalizat (2–3 mmol·g⁻¹ la 1 atm) și mult sub MOF-uri de generație nouă (până la 7 mmol·g⁻¹ la 0,15 bar) [23-25].
- Cu toate acestea, pentru un model simplu de grafen cu hidrogen la margină, rezultatul este realist și indică o bună coerență cu așteptările pentru suprafețe carbons presurizate, unde valorile tipice se situează între 0,5 și 2 mmol·g⁻¹ la 1 atm [23-25].

3. Influența hidrogenării marginilor

- Neutralizarea marginilor cu atomi de H oferă locații de adsorbție suplimentare pentru CO₂, dar nu la fel de eficiente ca funcționalizările cu grupări polare (–OH, –COOH).
- Rezultatul de ~1,962 mmol·g⁻¹ sugerează că grafenul hidrogenat nu ofera multe decât grafenul nefuncționalizat.

4. Efectul câmpului electric

- Aplicarea câmpului electric ($E = 0.0,1 \text{ V/Å}$) pare că accentuează orientarea dipolului CO₂ și îmbunătățește ușor adsorbția, prin alinierea moleculelor către suprafață.
- Efectul câmpului ar putea fi studiat mai detaliat în continuare, cu variații de intensitate și direcție, pentru optimizarea capturii.

5. Recomandări pentru viitor

- Compararea adsorbției CO₂ cu cea a altor gaze (H₂, H₂O, n-butan) în același model de grafen pentru a evalua selectivitatea.
- Implementarea unor funcționalizări alternative (grupări polare, heteroelemente) și compararea cantitativă a capacităților de adsorbție.

În ansamblu, simulările efectuate indică o capacitate de adsorbție rezonabilă pentru CO₂ pe grafen hidrogenat, cu un comportament așteptat al izotermei (creștere de loading odată cu presiunea) și oferă un punct de pornire solid pentru optimizarea suprafețelor carbonice în vederea captării de CO₂.

BIBLIOGRAFIE

- [1] https://www.researchgate.net/publication/281114152_Graphene_based_2D-materials_for_supercapacitors_Graphene_based_2D-materials_for_supercapacitors
- [2] https://www.researchgate.net/publication/6476681_The_Rise_of_Graphene
- [3] Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed.; Academic Press: London, 2011.
- [4] Adamson, A.W.; Gast, A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, 1997.
- [5] J. Rouquerol, F. Rouquerol & K. Sing, Adsorption by Physical Methods
- [6] <https://docs.lammps.org/Manual.html>
- [7] https://www.researchgate.net/publication/370600546_Population_analysis_and_the_effects_of_Gaussian_basis_set_quality_and_quantum_mechanical_approach_main_group_through_heavy_element_species
- [8] https://www.researchgate.net/publication/360382764_PsiRESP_calculating_RESP_charges_with_Psi4
- [9] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.3c08419>
- [10] <https://matsci.org/t/assigning-force-field-parameters-and-partial-charge/29429>
- [11] https://www.researchgate.net/publication/366606388_Mechanical_and_gas_adsorption_properties_of_graphene_and_graphynes_under_biaxial_strain
- [12] https://www.researchgate.net/publication/298807891_Transferable_force-field_for_modelling_of_CO2_N2_O2_and_Ar_in_all_silica_and_Na_exchanged_zeolites
- [13] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433221023655#:~:text=Storage%20www.storage%20on%20the%20molecular%20level>
- [14] <https://web.archive.org/web/20190621000348/https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/#view=table&property=Electronegativity>
- [15] https://www.researchgate.net/publication/360864706_The_role_of_surface_chemistry_on_CO2_adsorption_in_biomass-derived_porous_carbons_by_experimental_results_and_molecular_dynamics_simulations
- [16] https://www.researchgate.net/publication/310833868_Electric_Field_controlled_CO2_Capture_and_CO2_N2_Separation_on_MoS2_Monolayer
- [17] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/d0cp03482g>
- [18] https://www.researchgate.net/publication/318965972_Charge_and_electric_field_controlled_switchable_CO2_capture_and_gas_separation_on_C2N_monolayer

- [19] [Adsorption of CO₂, CO, H₂ and N₂ on Zeolites, Activated Carbons and Metal-Organic Frameworks with Different Surface Nonuniformities](https://www.researchgate.net/publication/372695508)
- [20] [Nitrogen Atom-Doped Layered Graphene for High-Performance CO₂/N₂ Adsorption and Separation](https://www.researchgate.net/publication/360703335)
- [21] [Formation of Water Layers on Graphene Surfaces](https://www.researchgate.net/publication/317072972)
- [22] [Adsorption characteristics of CH₄ and CO₂ in organic-inorganic slit pores](https://www.researchgate.net/publication/340354999)
- [23] <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.1c01747>
- [24] https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_sorbents_for_carbon_capture
- [25] [Click-based porous cationic polymers for enhanced carbon dioxide capture](https://www.researchgate.net/publication/386937637)

DECLARAȚIE PE PROPRIE RĂSPUNDERE

Subsemnatul, Teleșcu Marcel, declar că Lucrarea de licență pe care o voi prezenta în cadrul examenului de finalizare a studiilor la Facultatea de Fizică, din cadrul Universității Babeș-Bolyai, în sesiunea Iulie 2025, sub îndrumarea lui Prof. dr. Vasile Chiș, reprezintă o operă personală. Menționez că nu am plagiat o altă lucrare publicată, prezentată public sau un fișier postat pe Internet. Pentru realizarea lucrării am folosit exclusiv bibliografia prezentată și nu am ascuns nici o altă sursă bibliografică sau fișier electronic pe care să le fi folosit la redactarea lucrării.

Prezenta declarație este parte a lucrării și se anexează la aceasta.

Data,

Nume,

Teleșcu Marcel

Semnătură