

Introduction à l'étude par modélisation numérique de l'adsorption de l'hydrogène par les nanostructures de carbone

Patrice Guay, ing. stag.
étudiant à la maîtrise
INRS Énergie et Matériaux

Juin 2001

1 Introduction

Le domaine des simulations moléculaires est relativement vaste. Malheureusement, la littérature française sur le sujet est loin d'être suffisante. Dans le cadre de ma maîtrise, j'ai décidé de réunir dans un même article les éléments théoriques se rapportant directement au domaine des simulations moléculaires qui m'est utile. En agissant ainsi, j'espère me doter d'un aide-mémoire pratique et fournir aux non-initiés les clefs pour la lecture de mes futurs travaux.

Mon travail de maîtrise porte sur les propriétés des nanotubes de carbone en ce qui a trait à l'adsorption d'hydrogène. Dans la deuxième section de ce texte, j'explique les raisons qui m'ont poussé à traiter ce problème à l'aide de simulations moléculaires. La troisième partie traite de la détermination du cadre théorique optimal pour la résolution de ce problème. Un bref aperçu des propriétés physiques de l'hydrogène gazeux et des nanotubes de carbone est présenté à la quatrième section. Dans la cinquième et la sixième partie, les éléments essentiels de physique statistique sont démontrés. Puis, à la section suivante, les méthodes Monte-Carlo sont introduites. La huitième partie se consacre à la représentation des interactions entre les espèces alors que les quantités thermodynamique du système étudié sont présentées à la neuvième section. Enfin, la dixième section traite des unités réduites.

2 Pourquoi utiliser des simulations moléculaires ?

À l'heure actuelle, deux avenues principales existent pour l'étude du phénomène d'adsorption d'hydrogène dans les nanotubes de carbone. La première méthode, conventionnelle, est expérimentale. La seconde consiste à simuler numériquement le système en question. La méthode conventionnelle est autosuffisante car si ses résultats sont reproductibles et en nombre suffisant, les résultats des

simulations numériques devront s’y conformer.

Actuellement, le coût prohibitif des nanotubes limite les expérimentateurs à des échantillons de l’ordre du gramme. Il n’est donc pas aisé d’obtenir des résultats en nombre suffisant. De plus, la prise de mesure est une tâche relativement difficile. Bien que la mise au point d’une simulation moléculaire soit elle aussi complexe, les résultats qu’elle fournit proviennent de la force de travail des ordinateurs. La vitesse à laquelle est effectuée la prise de mesures sur le système simulé est donc potentiellement plus élevée. Ceci constitue l’un des principaux avantages des simulations moléculaires sur l’expérimentation directe.

Autre avantage, les méthodes numériques nous permettent de visualiser la physique à l’oeuvre. Le phénomène d’adsorption dans les nanotubes de carbone se déroulant à l’échelle nanométrique, il est impossible pour l’expérimentateur d’observer la physique du phénomène. Les simulations offrent donc une meilleure compréhension du phénomène d’adsorption.

Finalement, pour des raisons personnelles, l’utilisation de l’ordinateur comme outil scientifique est en soi un facteur de motivation. Que ce soit au niveau de la force de calcul, des constantes améliorations des performances ou de la portabilité des données, les possibilités offertes par l’informatique sont impressionnantes.

À mon sens, l’ensemble des raisons évoquées précédemment justifie l’utilisation de simulations moléculaires pour l’atteinte des objectifs de mon travail de maîtrise.

3 Cadre théorique optimal du problème

Au cours de notre simulation, nous étudierons un système composé de nanotubes de carbone en contact avec un gaz d’hydrogène. Les propriétés physiques de ces deux espèces sont décrites à la section suivante. L’adsorption de l’hydrogène se produira à l’intérieur et à l’extérieur des nanotubes. Le système à l’équilibre que nous étudions est schématisé à la **FIG. 1**.

Les nanotubes sont confinés dans l’enceinte nommée adsorbant. Le volume de l’adsorbant est V et le nombre de molécules d’hydrogène à l’intérieur est N . L’adsorbant est lui-même inclus dans un réservoir isolé. Ce réservoir a un volume V_0 et le nombre de molécules d’hydrogène à l’intérieur est M . Nous nous intéressons à la valeur moyenne de N , dénotée $\langle N \rangle$, en fonction des conditions imposées par le réservoir. Nous supposons que le réservoir est suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec l’adsorbant ne modifient ni sa température, ni son potentiel chimique.

Au regard des considérations que nous venons d’énumérer, l’ensemble statistique qui nous permettra de modéliser adéquatement notre système est l’ensemble grand canonique¹. Le gaz adsorbé est en équilibre avec le gaz du réservoir.

¹Le livre de Ngô[1] constitue une bonne introduction aux notions de physique statistique.

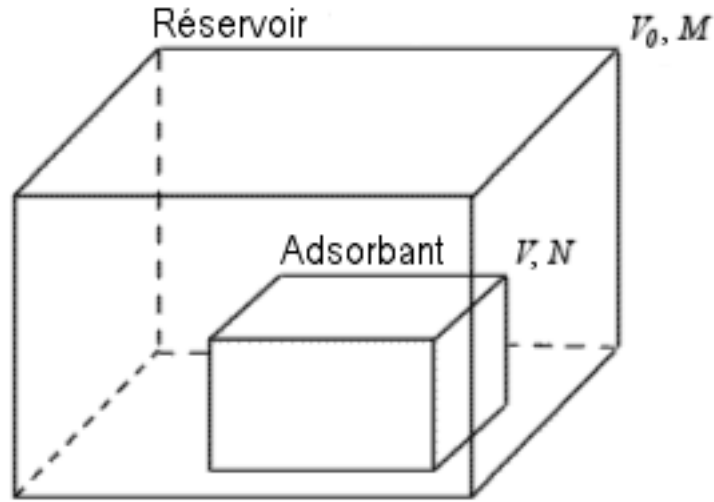


FIG. 1 – Schéma du système étudié.

La température et le potentiel chimique du gaz dans l'adsorbant et à l'extérieur de celui-ci sont respectivement égaux. Nous allons donc déterminer $\langle N \rangle$ en fonction de la température, du potentiel chimique et du volume de l'adsorbant.

4 Propriétés physiques de l'hydrogène et des nanotubes

L'hydrogène gazeux est la plus simple des molécules (voir [FIG. 2](#)). Elle est composée de deux atomes d'hydrogène atomique. Le lien entre ces deux atomes est covalent. Il provient de la superposition des fonctions d'onde de chacun des deux électrons. L'interaction d'échange, un effet purement quantique, lie fortement les deux atomes d'hydrogène. L'énergie de dissociation est maximale pour une séparation de 0,074 nm [\[2\]](#).

De par sa forme, la molécule d'hydrogène ne possède aucun moment dipolaire. L'hydrogène gazeux stable ayant une fonction d'onde de type liant, nous pouvons associer un dipôle à chacun des deux atomes d'hydrogène. Chaque dipôle est orienté du noyau de l'atome vers le centre de la molécule. Les deux dipôles étant de même grandeur mais de sens opposé, le moment dipolaire net est nul. Cependant, nous pouvons associer à la molécule d'hydrogène un moment quadripolaire.

Le nanotube de carbone ([FIG. 3](#)) est une macromolécule de carbone pouvant

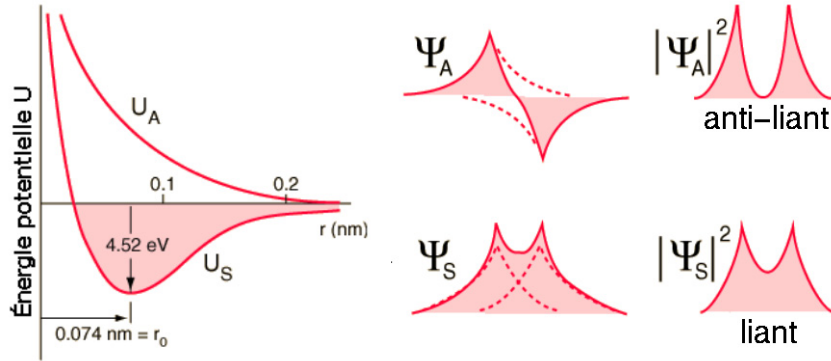


FIG. 2 – *Gauche* : Énergie potentielle de l’hydrogène gazeux en fonction de la distance entre les protons. *Droite* : Représentation des fonctions d’onde possibles de l’hydrogène gazeux.

être représentée par un plan graphitique enroulé sur lui-même. Les nanotubes ont d’intéressantes propriétés dont celle de posséder une structure électronique qui dépend essentiellement de leur géométrie. Pour une discussion plus détaillée sur les propriétés de ce matériau, consulter le livre de Saito[3].

Tout comme l’hydrogène, les nanotubes de carbone ne possèdent pas de moment dipolaire net mais seulement un moment quadripolaire. L’adsorption de l’hydrogène se fait par physisorption. L’énergie de liaison de l’hydrogène au nanotube est faible.

5 Éléments de physique statistique

Les résultats présentés dans cette section proviennent de Ngô[1]. Nous commençons par définir la fonction de partition grand canonique. Pour ce faire, nous utilisons le principe d’information minimum ce qui est équivalent à rechercher la distribution de probabilité des micro-états qui maximise l’entropie d’information S .

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i, \quad (1)$$

avec P_i la probabilité d’obtenir le micro-état i et k_B la constante de Boltzmann.

Les contraintes sont les suivantes :

$$\sum_i P_i = 1 \quad (2)$$

$$\sum_i P_i E_i = \langle E \rangle \quad (3)$$

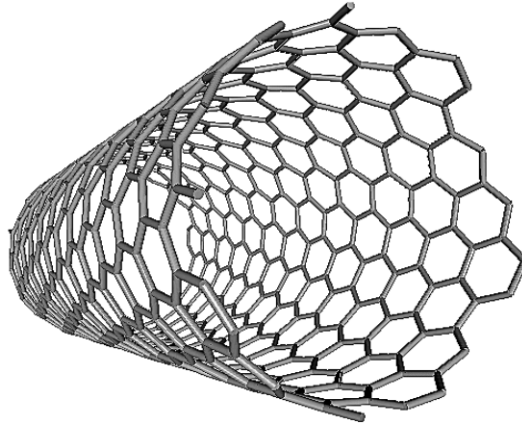


FIG. 3 – Schéma d'un nanotube de carbone. Les atomes de carbone sont situés aux intersections des segments.

$$\sum_i P_i N_i = \langle N \rangle \quad (4)$$

avec E_i l'énergie du micro-état i qui correspond à N_i particules.

À partir de maintenant et afin d'alléger les notations, nous considérerons que $\langle E \rangle = E$ et $\langle N \rangle = N$. En effet, le système traité étant macroscopique, les fluctuations de ces observables sont négligeables.

Pour trouver le maximum de S , compte tenu des contraintes que nous venons d'énumérer, nous utilisons la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$F = S - \lambda_1 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i P_i E_i - E \right) - \lambda_3 \left(\sum_i P_i N_i - N \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad \forall i \quad (6)$$

Nous obtenons alors :

$$-k_B \ln P_i - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i = 0 \quad \forall i$$

$$\Leftrightarrow P_i = \exp \left(-1 - \frac{\lambda_1}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\lambda_2 E_i}{k_B} - \frac{\lambda_3 N_i}{k_B} \right) \quad (7)$$

L'équation (2) nous permet d'exprimer (7) autrement :

$$\begin{aligned} \sum_i P_i &= \exp\left(-1 - \frac{\lambda_1}{k_B}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\lambda_2 E_i}{k_B} - \frac{\lambda_3 N_i}{k_B}\right) = 1 \\ \Leftrightarrow \exp\left(-1 - \frac{\lambda_1}{k_B}\right) &= \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{\lambda_2 E_i}{k_B} - \frac{\lambda_3 N_i}{k_B}\right)} \equiv \frac{1}{\Xi} \end{aligned} \quad (8)$$

La quantité Ξ est la fonction de partition grand canonique. Nous allons montrer que pour V , T et μ fixés, Ξ est une constante. Il faut donc donner une signification aux multiplicateurs λ_2 et λ_3 . Pour ce faire nous allons exprimer (1) à l'aide des relations (2), (3), (4), (7) et (8) :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln \left[\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\exp\left(\frac{\lambda_2 E_i}{k_B} + \frac{\lambda_3 N_i}{k_B}\right)} \right] \\ &= k_B \sum_i P_i \left[\ln \Xi + \frac{\lambda_2 E_i}{k_B} + \frac{\lambda_3 N_i}{k_B} \right] \\ &= k_B \ln \Xi \sum_i P_i + \lambda_2 \sum_i P_i E_i + \lambda_3 \sum_i P_i N_i \\ &= k_B \ln \Xi + \lambda_2 E + \lambda_3 N \end{aligned} \quad (9)$$

Or, par définition, nous avons :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \lambda_2 \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} = \lambda_3 \quad (11)$$

Ce qui implique (avec $\beta = 1/k_B T$) :

$$\Xi = \sum_i \exp(\beta[\mu N_i - E_i]) \quad (12)$$

$$P_i = \frac{1}{\Xi} \exp(\beta[\mu N_i - E_i]) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Xi + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \\ \Leftrightarrow E - TS - \mu N &= -k_B T \ln \Xi \equiv \Psi \end{aligned} \quad (14)$$

En thermodynamique, le terme de gauche de l'équation (14) est défini comme le grand potentiel $\Psi(T, V, \mu)$. Il est fonction du volume puisque l'énergie emmagasinée dans un gaz (dans notre cas l'hydrogène) est donnée par :

$$E = -PV \quad (15)$$

Nous nous intéressons maintenant à la différentielle totale du grand potentiel :

$$\begin{aligned} d\Psi = d(E - TS - \mu N) &= -PdV - VdP - TdS - SdT - \\ &\quad \mu dN - Nd\mu \\ &= -PdV - SdT - Nd\mu \end{aligned} \quad (16)$$

avec $dP = dS = dN = 0$ car P , S et N correspondent à des extremums lorsque le système est à l'équilibre.

Puisque $\Psi(T, V, \mu)$ est une fonction d'état, nous avons les relations suivantes qui s'appliquent :

$$d\Psi = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu \quad (17)$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (18)$$

$$\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (19)$$

$$\Rightarrow N = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (20)$$

Finalement, il est maintenant possible de calculer explicitement E . Pour ce faire, nous utilisons (14) et les quatre relations ci-dessus :

$$E = -k_B T \ln \Xi + TS + \mu N = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + k_B T \mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (21)$$

6 Transition vers la mécanique statistique classique

Jusqu'à présent, l'approche que nous avons utilisée relève de la mécanique quantique. En effet, les états i sont discrets. Dans ce cas, la valeur moyenne de l'observable A va être donnée par :

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i \langle i|A|i \rangle \quad (22)$$

où $\langle i|A|i\rangle$ est la valeur de A dans l'état quantique i . Si nous développons l'équation précédente en nous servant de (13), nous obtenons :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i \exp(\beta[\mu N_i - E_i]) \langle i|A|i\rangle \quad (23)$$

En mécanique quantique, l'énergie s'obtient de l'opérateur Hamiltonien. Ainsi,

$$\exp(-\beta E_i) = \langle i| \exp(-\beta H) |i\rangle \quad (24)$$

$$\Xi = \sum_i \exp(\beta \mu N_i) \langle i| \exp(-\beta H) |i\rangle \quad (25)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i \exp(\beta \mu N_i) \langle i| \exp(-\beta H) A |i\rangle \quad (26)$$

Nous allons maintenant nous servir de la définition de l'Hamiltonien. Ce dernier est composé d'une partie cinétique et d'une partie potentielle.

$$H = K + U \quad (27)$$

L'opérateur énergie cinétique K est relié aux quantités de mouvement des molécules d'hydrogène alors que U , l'opérateur énergie potentielle, est relié à leurs positions. Afin de simplifier les équations (25) et (26), il serait utile de pouvoir remplacer $\langle i| \exp(-\beta H) |i\rangle$ par $\langle i| \exp(-\beta K) \exp(-\beta U) |i\rangle$.

Or, en général, cela est impossible puisque

$$\langle i| \exp(-\beta K) \exp(-\beta U) |i\rangle = \langle i| \exp(-\beta\{K + U + O([K, U])\}) |i\rangle$$

où $[K, U]$ est le commutateur entre les opérateurs K et U . L'ordre de grandeur de ce commutateur se calcule ainsi :

$$\begin{aligned} [K, U]A &= KUA - UKA \\ &\approx j\hbar \frac{\partial}{\partial r} rA - rj\hbar \frac{\partial}{\partial r} A \\ &= j\hbar A + rj\hbar \frac{\partial}{\partial r} A - rj\hbar \frac{\partial}{\partial r} A \\ &= j\hbar A \\ \Rightarrow [K, U] &\approx j\hbar \end{aligned} \quad (28)$$

Le passage de la mécanique quantique à la mécanique classique s'effectue lorsque $\hbar \rightarrow 0$. Dans ce cas,

$$\Xi = \sum_i \exp(\beta\mu N_i) \langle i | \exp(-\beta K) \exp(-\beta U) | i \rangle \quad (29)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i \exp(\beta\mu N_i) \langle i | \exp(-\beta K) \exp(-\beta U) A | i \rangle \quad (30)$$

Il est maintenant possible d'exprimer les états i dans les bases des fonctions propres de K et de U . La base des fonctions propres de K est celle des moments $|k\rangle$ tandis que pour l'opérateur U c'est celle des positions $|r\rangle$.

$$\langle i | \exp(-\beta K) \exp(-\beta U) | i \rangle =$$

$$\langle r | \exp(-\beta U) | r \rangle \langle r | k \rangle \langle k | \exp(-\beta K) | k \rangle \langle k | r \rangle \quad (31)$$

Les éléments de matrice peuvent être évalués :

$$\langle r | \exp(-\beta U) | r \rangle = \exp(-\beta U(\vec{r}^{N_{r,k}})) \quad (32)$$

$$\langle k | \exp(-\beta K) | k \rangle = \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N_{r,k}} \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \quad (33)$$

$$\langle r | k \rangle \langle k | r \rangle = 1 \quad (34)$$

où $N_{r,k}$ est le nombre total de molécules d'hydrogène, $U(\vec{r}^{N_{r,k}})$ une fonction dépendant des positions des molécules et $p_i = \hbar k_i$.

Cela nous permet d'exprimer sous une nouvelle forme les équations (29) et (30) :

$$\Xi = \sum_{r,k} \exp(\beta\mu N_{r,k}) \exp(-\beta U(\vec{r}^{N_{r,k}})) \times \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N_{r,k}} \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \quad (35)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{r,k} \exp(\beta\mu N_{r,k}) \exp(-\beta U(\vec{r}^{N_{r,k}})) \times \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N_{r,k}} \frac{p_i^2}{2m_i}\right) A(\vec{r}^{N_{r,k}}, \vec{p}^{N_{r,k}}) \quad (36)$$

En mécanique classique, les états forment un continuum. Il faut donc remplacer la sommation sur $\vec{r}^{N_{r,k}}$ et $\vec{p}^{N_{r,k}}$ par une intégration.

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \times \iint \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (37)$$

Le facteur V^N/h^{3N} provient du fait que chacun des états quantiques des N particules occupe un volume h^3 dans l'espace des phases classique, V /'etant le volume de l'adsorbant. Le facteur $1/N!$ provient de l'indiscernabilité des particules. Comme les N molécules d'hydrogène ont des masses identiques, il est possible d'intégrer sur les quantités de mouvement :

$$\int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}\right) d\vec{p}^N = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \right]^{3N} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (38)$$

Ce qui nous donne comme fonction de partition :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N \quad (39)$$

avec Λ , la longueur d'onde de Broglie définie par :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} \quad (40)$$

Si $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = A(\vec{r}^N)$ alors :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) A(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (41)$$

Nous devons maintenant trouver un moyen d'évaluer l'expression (41). À la section suivante, nous présentons l'approche que nous avons retenue.

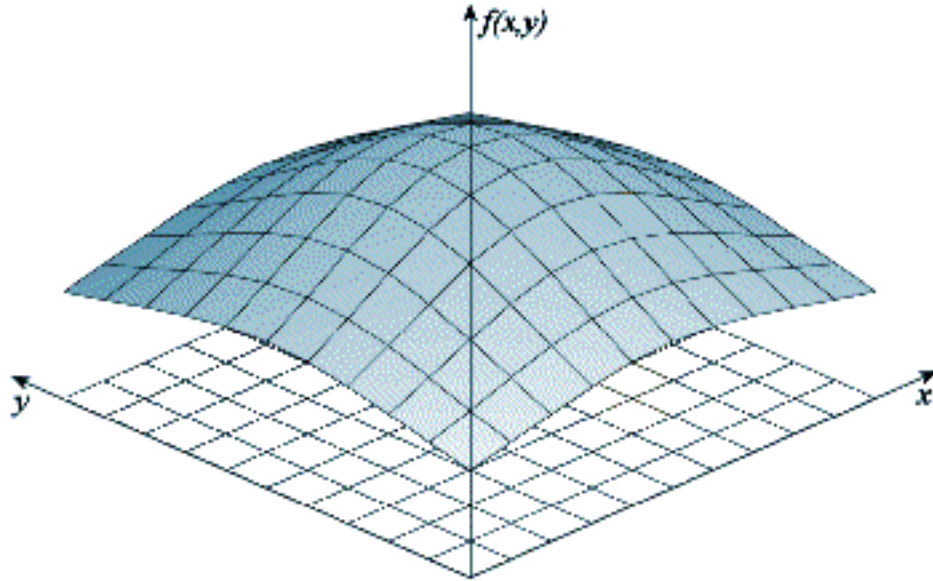


FIG. 4 – Exemple d’intégration par quadrature en 2 dimensions. La fonction a été évaluée à 100 points différents du domaine. Pour intégrer il suffit de sommer la totalité des éléments du volume compris entre le plan xy et la surface de $f(x, y)$.

7 Les méthodes Monte-Carlo

Les méthodes numériques appelées méthodes Monte-Carlo font appel à des séquences de nombres aléatoires afin de simuler un système. Ces méthodes ne requièrent que la connaissance des fonctions de densité de probabilité du système alors que les méthodes numériques conventionnelles utilisent les équations différentielles décrivant le problème. Voyons comment cela s’applique à notre problème.

L’intégrale de l’expression (41) s’effectue sur un domaine de dimension $3N$. Une méthode simple pour l’évaluer consiste à utiliser une intégration numérique par quadrature. Or, même si chaque dimension est discrétisée par un nombre restreint de points, il nous faut procéder à un grand nombre d’évaluations. Par exemple, si nous prenons 10 points par dimension, 10^{3N} évaluations seront nécessaires (voir FIG. 4). Ce nombre dépasse rapidement la capacité de traitement des ordinateurs actuels. Il faut donc réduire le nombre de points. Pour ce faire, l’ordre de grandeur de l’erreur sur l’intégrale devra être indépendante de N . L’intégration par méthode Monte-Carlo réalise cette condition en sélectionnant aléatoirement des points dans le domaine d’intégration.

Nous allons comparer l'intégration par quadrature à l'intégration Monte-Carlo. Les méthodes par quadrature se basent généralement sur des développements en série de Taylor. Considérons que nous pouvons effectuer Z opérations. En plaçant uniformément nos points d'évaluation dans le domaine, nous aurons $\sqrt[3N]{Z}$ points par dimension. L'espacement entre les points sera de $Z^{-\frac{1}{3N}}$. En une dimension, la méthode de Simpson, qui est une méthode facilement applicable d'intégration par quadrature, a une erreur de l'ordre de $O(Z^{-2})$. En $3N$ dimensions, cette ordre devient $O(Z^{-2/3N})$. Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'erreur par méthode Monte-Carlo, nous devons considérer que nous allons mesurer une quantité A avec une variance σ_A^2 . Puisque nous effectuons Z mesures, la variance devient $\sigma_{MC}^2 = \sigma_A^2/Z$. L'ordre de grandeur de notre erreur est donc $O(Z^{-1/2})$ indépendamment de la dimensionnalité du problème. Clairement, si le nombre de molécules N à simuler est supérieur à 1, les méthodes Monte-Carlo seront plus avantageuses que l'intégration par quadrature de Simpson.

Nous devons maintenant choisir une méthode optimale pour le choix des points dans le domaine d'intégration. En analysant les intégrales des expressions (39) et (41), nous remarquons la présence de l'exponentielle qui agit comme fonction de poids :

$$g(\vec{r}^N) = \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) \quad (42)$$

Cette exponentielle va rendre la contribution de plusieurs points négligeables dans l'évaluation de l'intégrale. Il faudra donc concentrer les points aux endroits où ils contribuent significativement à l'intégrale tout en conservant la nature aléatoire du choix de ces points.

Un algorithme relativement simple est le suivant. Tout d'abord, nous préparons notre système dans une configuration \vec{r}^N telle que le poids $g(\vec{r}^N)$ ne tende pas vers zéro. À ce moment, trois types de modifications peuvent être apportées à cette configuration : la translation de l'une des molécules du système, l'insertion d'une nouvelle molécule ou la suppression de l'une des molécules. Tous ces types de déplacements dans l'espace configurationnel sont illustrés à la [FIG. 5](#).

Considérons premièrement un léger déplacement Δ de l'une des N molécules de notre système. La configuration résultante est nommée \vec{s}^N . Nous devons maintenant décider selon quel critère la nouvelle configuration sera acceptée ou refusée. Voici notre critère : en moyenne, la probabilité de trouver le système dans la configuration \vec{s}^N doit être donnée par

$$P_{T,V,\mu}(N, \vec{s}^N) = \exp(\beta\mu N) \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} g(\vec{s}^N) \quad (43)$$

Cette quantité représente la densité de probabilité de retrouver le système dans une configuration proche de \vec{s}^N . En effet, les équations (39) et (41) peuvent

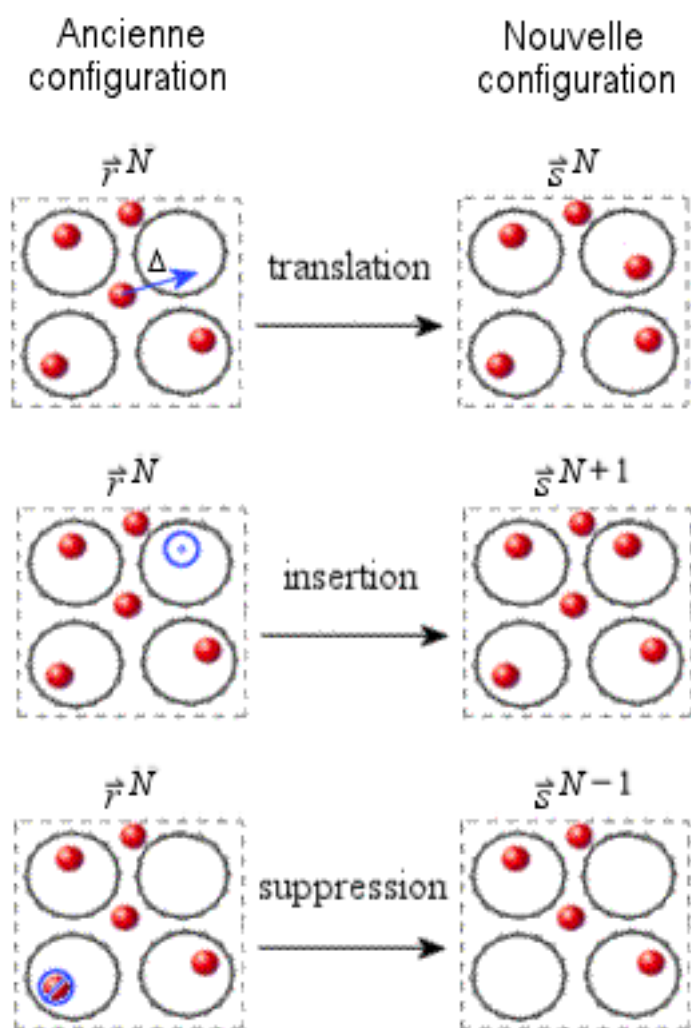


FIG. 5 – Types de déplacements possibles dans l'espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique.

être écrites ainsi :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (44)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N) A(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (45)$$

Soit π , la matrice de probabilité de transition entre les différentes configurations du système. Les éléments $\pi(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)$ doivent être tels que lorsque l'équilibre du système est atteint, cet équilibre ne soit pas détruit. Pour parvenir à cette condition, il est pratique d'imposer une condition encore plus restrictive :

$$P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N) \pi(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) = P_{T,V,\mu}(N, \vec{s}^N) \pi(\vec{s}^N \rightarrow \vec{r}^N) \quad (46)$$

Nous devons à présent construire π . Or, chaque déplacement de la simulation Monte-Carlo doit être choisi puis validé. Nous avons donc :

$$\pi(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) = \alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) \quad (47)$$

$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)$ est la probabilité de générer le déplacement vers la nouvelle configuration et $acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)$, celle de l'accepter. Par souci de simplicité nous imposons à la matrice α cette symétrie :

$$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) = \alpha(\vec{s}^N \rightarrow \vec{r}^N) \quad (48)$$

À part cette contrainte, le choix de α est laissé à la discrétion de l'expérimentateur. Dans le cas du déplacement d'une molécule, cela signifie concrètement que le choix de Δ est arbitraire. L'équation (46) peut donc être reformulée ainsi :

$$\begin{aligned} P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N) acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) &= P_{T,V,\mu}(N, \vec{s}^N) acc(\vec{s}^N \rightarrow \vec{r}^N) \\ \Rightarrow \frac{acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)}{acc(\vec{s}^N \rightarrow \vec{r}^N)} &= \frac{P_{T,V,\mu}(N, \vec{s}^N)}{P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N)} \\ &= \exp(-\beta [U(\vec{s}^N) - U(\vec{r}^N)]) \end{aligned} \quad (49)$$

Afin de respecter la dernière équation, nous utilisons la probabilité d'acceptation suivante pour le déplacement d'une molécule dans l'ensemble grand canonique :

$$acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N) = \min \{1, \exp(-\beta [U(\vec{s}^N) - U(\vec{r}^N)])\} \quad (50)$$

Considérons maintenant l'insertion d'une nouvelle molécule. Il faut réécrire les équations (49) et (50) à partir de l'équation (43) dans le cas où nous passons d'une configuration à N particules vers une configuration à $N + 1$ particules.

$$\begin{aligned} \frac{acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N+1})}{acc(\vec{s}^{N+1} \rightarrow \vec{r}^N)} &= \frac{P_{T,V,\mu}(N+1, \vec{s}^{N+1})}{P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N)} \\ &= \frac{V \exp(\beta\mu)}{\Lambda^3(N+1)} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N+1}) - U(\vec{r}^N)]) \end{aligned} \quad (51)$$

Nous utilisons la probabilité d'acceptation suivante pour l'insertion d'une molécule dans l'ensemble grand canonique :

$$\begin{aligned} acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N+1}) \\ = \min \left\{ 1, \frac{V \exp(\beta\mu)}{\Lambda^3(N+1)} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N+1}) - U(\vec{r}^N)]) \right\} \end{aligned} \quad (52)$$

Finalement, dans le cas de la suppression d'une molécule nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N-1})}{acc(\vec{s}^{N-1} \rightarrow \vec{r}^N)} &= \frac{P_{T,V,\mu}(N-1, \vec{s}^{N-1})}{P_{T,V,\mu}(N, \vec{r}^N)} \\ &= \frac{\Lambda^3 N}{V \exp(\beta\mu)} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N-1}) - U(\vec{r}^N)]) \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N-1}) \\ = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V \exp(\beta\mu)} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N-1}) - U(\vec{r}^N)]) \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

Les équations (50), (52) et (54) sont la base de la méthode de Métropolis. Cette méthode permet de nous déplacer dans l'espace des configurations possibles de notre système. Pour évaluer (41), il faut calculer la moyenne d'une fonction des coordonnées de l'espace configurationnel $A(\vec{r}^N)$. Or, de par la construction de π , cette valeur est simplement égale à la moyenne de $A(\vec{r}^N)$ au fil de nos déplacements.

Par exemple, l'énergie potentielle totale du système, $U(\vec{r}^N)$ est une fonction des coordonnées de l'espace configurationnel. Sa valeur moyenne telle que donnée par l'équation (41) avec $A(\vec{r}^N) = U(\vec{r}^N)$ nous sera donnée par la moyenne des valeurs de $U(\vec{r}^N)$ au fil de nos déplacements dans l'espace configurationnel si nous respectons l'algorithme de Métropolis.

Cependant, il nous est impossible d'évaluer la valeur de la fonction de partition grand canonique (39) comme de toute autre quantité qui ne correspond pas à la moyenne d'une fonction dans l'espace configurationnel. Cette remarque est valide pour toute simulation Monte-Carlo. L'évaluation de Ξ correspond au calcul du volume de l'espace configurationnel. Or, au cours d'une simulation Monte-Carlo, les déplacements dans ce volume s'effectuent aléatoirement. Pour parvenir à mesurer le volume de l'espace, il convient plutôt d'utiliser des déplacements méthodiques. Par conséquent, Ξ ainsi que toutes les quantités liées à sa valeur (Ψ et S par exemple) ne peuvent pas être évaluées directement.

8 Représentation des interactions entre les espèces

Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore présenté la forme du terme $U(\vec{r}^N)$ de l'équation (41). Celui-ci représente l'énergie potentielle de notre système de N molécules d'hydrogène en contact avec des nanotubes de carbone. Dans ce système, trois types d'interaction sont possibles : H₂-H₂, H₂-C et C-C. Nous allons négliger les interactions entre les atomes de carbone constituant les nanotubes. Ils seront placés à des endroits fixes dans notre cellule. Les deux autres types d'interaction seront modélisés à l'aide du potentiel de Lennard-Jones :

$$u^{ij}(r) = 4\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (55)$$

où $u^{ij}(r)$ est le potentiel entre les éléments i et j du système. Les paramètres ϵ^{ij} et σ^{ij} dépendent de la nature de i et j . Ainsi, ils prennent des valeurs distinctes selon que le type d'interaction est H₂-H₂ (ϵ^H, σ^H) ou H₂-C (ϵ^C, σ^C).

Nous devons trouver un moyen pour que les dimensions du système simulé n'influencent pas nos résultats : nous désirons modéliser les propriétés de son volume et non celles de sa surface. Si le système simulé a un faible volume, plusieurs de ses éléments se retrouveront près de la surface. Ces derniers ne "sentiront" pas le même potentiel que les éléments au centre puisqu'ils ont un nombre de voisins inférieur. Pour remédier à cette situation, nous utiliserons des conditions frontières périodiques.

Cependant, puisque les interactions que nous allons traiter ont une faible portée, il n'est pas nécessaire d'effectuer une sommation sur l'infinité d'éléments images du système pour calculer l'énergie potentielle totale. Nous allons volontairement nous placer dans la situation où les interactions sont négligeables pour une distance r_c supérieure à $L/2$, avec $L = \min\{L_x, L_y, L_z\}$. Ce cas est illustré en 2 dimensions à la **FIG. 6**.

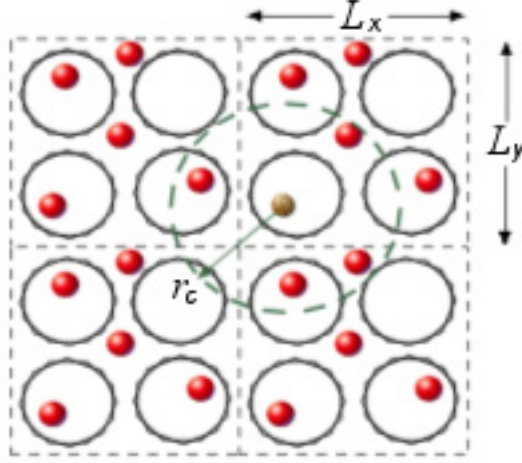


FIG. 6 – Application des conditions périodiques pour un système bidimensionnel. Seuls les éléments contenus dans le cercle de rayon r_c pourront interagir avec la molécule mise en évidence.

Ainsi, les interactions de chaque élément du système sont calculées en positionnant l'élément au centre du système. Le potentiel entre les éléments i et j tel que défini à l'équation (55) doit être calculé pour la distance de séparation minimale entre i et l'image de j . Nous utiliserons donc un potentiel tronqué :

$$u^{\text{tronqué}}(r) = \begin{cases} u^{ij}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (56)$$

L'énergie potentielle totale du système peut être évaluée :

$$\begin{aligned} U(\vec{r}^N) &= \sum_i \sum_{j>i} u^{\text{tronqué}}(r) \\ &= \sum_{\text{H}_2-\text{H}_2} 4\epsilon^H \left[\left(\frac{\sigma^H}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^H}{r} \right)^6 \right] + \\ &\quad \sum_{\text{H}_2-C} 4\epsilon^C \left[\left(\frac{\sigma^C}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^C}{r} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (57)$$

Dans le dernier terme de l'équation (57), les sommations s'effectuent sur l'ensemble des paires en prenant garde de ne pas compter deux fois la même paire. Nous avons négligé la contribution à l'énergie potentielle des paires d'éléments tels que $r > r_c$. À la fin de la section suivante, nous calculerons l'ordre de grandeur de l'erreur systématique occasionnée par cette approximation.

9 Quantités thermodynamiques du système

Dans cette section nous traitons des différentes quantités thermodynamiques qui nous serviront à décrire notre système. Quelques-unes de ces propriétés ont déjà été présentées dans les sections précédentes. Nous montrerons les relations entre les quantités telles que la densité, la pression et le potentiel chimique.

L'ensemble statistique dans lequel nous travaillons, le grand canonique, est tel que la température (T), le volume (V) et le potentiel chimique (μ) du système sont fixés. La densité d'hydrogène (ρ), la pression (P), l'énergie ($E = U$) et le nombre de particules (N) dépendent du choix des valeurs de T , V et μ .

Le réservoir dans lequel est plongé l'adsorbant (voir **FIG. 1**) contient un gaz d'hydrogène. Dans le volume du réservoir, nous considérerons que le gaz se comporte comme un gaz parfait i.e. sans interaction. À l'intérieur de l'adsorbant, les molécules interagissent selon les potentiels décrits à la section précédente. Le principal problème d'une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique est qu'expérimentalement, la valeur du potentiel chimique est impossible à fixer directement. Pour contourner cette difficulté, nous allons prendre comme référence le potentiel chimique du gaz dans le réservoir. Or, puisque le gaz du réservoir a un comportement idéal, la relation suivante entre le potentiel chimique et la densité de molécules d'hydrogène s'applique :

$$\mu^{réservoir} = \mu = \frac{\ln(\Lambda^3 \rho^{réservoir})}{\beta} \quad (58)$$

$$\rho^{réservoir} = \frac{M - N}{V_0 - V} \cong \frac{M}{V_0}, \quad \text{pour } M \gg N \text{ et } V_0 \gg V \quad (59)$$

Dans la dernière expression, l'approximation est justifiée par le fait que les dimensions du réservoir sont telles que les échanges de chaleur et de particules avec l'adsorbant ne modifient pas ses propriétés. Mesurable expérimentalement, la pression dans le réservoir est une quantité plus pratique que $\rho^{réservoir}$ pour exprimer μ . La relation entre la densité et la pression s'obtient à partir de l'équation d'état du gaz parfait :

$$P^{réservoir} V_0 = M k_B T = M / \beta$$

$$\Rightarrow P^{réservoir} = \rho^{réservoir} / \beta \quad (60)$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{\ln(\Lambda^3 \beta P^{réservoir})}{\beta} \quad (61)$$

À la lumière de l'équation (61) il est maintenant possible de réécrire les équations (52) et (54) :

$$\begin{aligned} & acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N+1}) \\ &= \min \left\{ 1, \frac{\beta P^{réservoir} V}{N+1} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N+1}) - U(\vec{r}^N)]) \right\} \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} & acc(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N-1}) \\ &= \min \left\{ 1, \frac{N}{\beta P^{réservoir} V} \exp(-\beta [U(\vec{s}^{N-1}) - U(\vec{r}^N)]) \right\} \end{aligned} \quad (63)$$

Maintenant que nous avons pris comme référence du potentiel chimique celui d'un gaz parfait, nous ne pouvons plus considérer μ comme une valeur absolue. En effet, l'origine que nous venons de fixer pour μ est arbitraire. Nous nous intéresserons donc plutôt au potentiel chimique en excès, $\mu^{excès}$, défini ainsi :

$$\mu^{excès} = \mu - \mu^{idéal} \quad (64)$$

$$\mu^{idéal} = \frac{\ln(\Lambda^3 \rho)}{\beta} \quad (65)$$

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (66)$$

La valeur de N fluctuant au cours de la simulation, ρ ainsi que $\mu^{idéal}$ et $\mu^{excès}$ seront entachés d'une erreur proportionnelle à la variance de N . La relation décrivant la pression à l'intérieur de l'adsorbant n'est pas aussi simple que l'équation (60). Bien que la pression soit encore proportionnelle à la densité de molécules, un terme supplémentaire tenant compte des interactions entre molécules doit être ajouté.

$$P = P^{idéal} + P^{correction} \quad (67)$$

$$P^{idéal} = \frac{\rho}{\beta} \quad (68)$$

Le développement qui suit provient de [4]. Soit \vec{r}_i et \vec{p}_i , la position et la quantité de mouvement de la molécule d'hydrogène i de notre adsorbant. Les équations du mouvement de cette molécule sont données par :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (69)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{f}_i \quad (70)$$

avec \vec{f}_i la résultante des forces auxquelles la molécule i est soumise.

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{d(\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \cdot \vec{p}_i + \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i = \frac{p_i^2}{m} + \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i \quad (71)$$

Sur l'ensemble de notre système, nous obtenons :

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i \cdot \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m} + \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i \quad (72)$$

Lorsque notre système est à l'équilibre, le membre de gauche de (72) devient nul. De plus, en tenant compte des définitions de l'énergie cinétique moyenne $\langle K \rangle$ et du viriel $\langle Vir \rangle$, nous sommes en mesure de reformuler cette dernière équation :

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \quad (73)$$

$$\langle Vir \rangle = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \quad (74)$$

$$\Rightarrow 2\langle K \rangle = -\langle Vir \rangle \quad (75)$$

Le viriel est une quantité importante en physique statistique. Comme nous venons de le montrer, sa valeur est liée à l'énergie cinétique totale du système. Nous allons maintenant décomposer le viriel en deux composantes.

Le viriel extérieur est lié aux interactions de notre gaz d'hydrogène avec celui du réservoir. Nous notons $\vec{\varphi}_i$ la force exercée par le gaz du réservoir sur les molécules de gaz de l'adsorbant. Le viriel intérieur, quant à lui, est lié aux

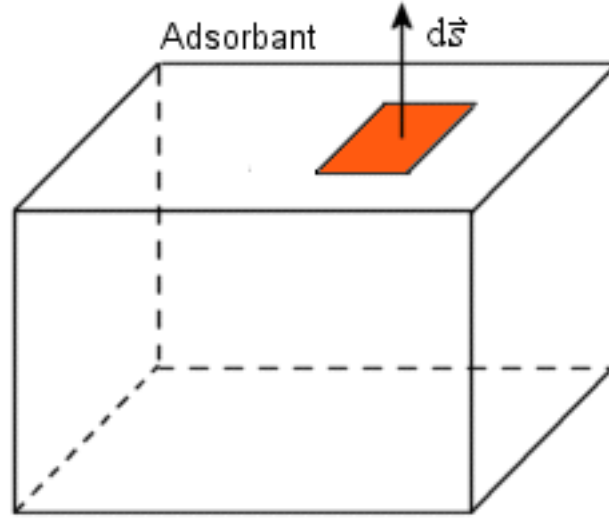


FIG. 7 – Élément de la surface de séparation ente l'adsorbant et le réservoir.

interactions entre les espèces présentes dans l'adsorbant. Nous notons $\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$ la force exercée par l'élément i sur l'élément j . Elle dépend de la distance relative $\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ entre les éléments. Pour le viriel intérieur, nous devons tenir compte des interactions $\text{H}_2\text{-H}_2$ ainsi que $\text{H}_2\text{-C}$. Nous avons donc :

$$\vec{f}_i = \vec{\varphi}_i + \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij} \quad (76)$$

$$\langle Vir \rangle = \langle Vir_{ext} \rangle + \langle Vir_{int} \rangle = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\varphi}_i + \sum_i \sum_{j>i} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_{ij} \quad (77)$$

Plutôt que d'étudier $\vec{\varphi}_i$ dans le détail, nous allons utiliser le principe des actions réciproques. Soit $d\vec{s}$, un élément de la surface de séparation entre l'adsorbant et le réservoir orienté vers l'extérieur du volume de l'adsorbant (voir FIG. 7). La force exercée par les particules de gaz de l'adsorbant sur un élément $d\vec{s}$ est donnée par l'équation suivante :

$$d\vec{f} = Pd\vec{s} \quad (78)$$

Par réaction, le gaz du réservoir exerce une force d'amplitude égale mais opposée sur le gaz de l'adsorbant. Nous avons donc :

$$\langle Vir_{ext} \rangle = \int_{Surface} \vec{r} \cdot (-d\vec{f}) = -P \int_{Surface} \vec{r} \cdot d\vec{s} \quad (79)$$

Cette dernière intégrale peut être transformée en une intégrale de volume par le théorème de la divergence :

$$\langle Vir_{ext} \rangle = -P \int \vec{\nabla} \cdot \vec{r} dV = -P \int 3dV = -3PV \quad (80)$$

Pour un gaz monoatomique :

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (81)$$

L'hydrogène gazeux n'est pas monoatomique mais jusqu'à présent nous avons négligé cet aspect. Nous continuerons donc à le faire. À partir de (77), (80) et (81) nous pouvons réécrire (75) :

$$\begin{aligned} 3Nk_B T &= 3PV - \langle Vir_{int} \rangle \\ \Leftrightarrow P &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \langle Vir_{int} \rangle = \frac{\rho}{\beta} + \frac{1}{3V} \langle Vir_{int} \rangle \end{aligned} \quad (82)$$

En comparant cette dernière équation avec (67) et (68), nous en venons à l'expression suivante pour la correction à apporter à la pression.

$$P^{correction} = \frac{1}{3V} \langle Vir_{int} \rangle = \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_{ij} \quad (83)$$

Les éléments i et j interagissent par le potentiel défini à l'équation (56). La

force \vec{f}_{ij} découlant de ce potentiel est :

$$\begin{aligned}
\vec{f}_{ij} &= -\frac{d}{dr} \left(u^{tronqué}(r) \right) \Big|_{r=\|\vec{r}_i-\vec{r}_j\|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \\
&= -\frac{d}{dr} \left(4\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^6 \right] \right) \Big|_{r=\|\vec{r}_i-\vec{r}_j\|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \\
&= \left(\frac{48\epsilon^{ij}}{r} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^6 \right] \right) \Big|_{r=\|\vec{r}_i-\vec{r}_j\|} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \\
&= 48\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^{ij}}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^6 \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|^2} \quad (84)
\end{aligned}$$

Ce qui implique :

$$\begin{aligned}
P^{correction} &= \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} 48\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^{ij}}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^6 \right] \\
&= \frac{1}{3V} \sum_{\text{H}_2-\text{H}_2} 48\epsilon^H \left[\left(\frac{\sigma^H}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^H}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^6 \right] + \\
&\quad \frac{1}{3V} \sum_{\text{H}_2-\text{C}} 48\epsilon^C \left[\left(\frac{\sigma^C}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^C}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^6 \right] \quad (85)
\end{aligned}$$

À la toute fin de la section précédente, nous avons abordé la question de l'erreur systématique sur l'énergie potentielle. Nous sommes maintenant en mesure de l'évaluer. Calculons pour l'élément i la contribution en énergie potentielle de tous les éléments j tels que $r > r_c$:

$$\begin{aligned}
u^{négligée} &= \int_{r_c}^{\infty} u^{ij}(r) 4\pi r^2 \rho dr \\
&= 16\pi\rho\epsilon^{ij} \int_{r_c}^{\infty} r^2 \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^6 \right] dr \\
&= 16\pi\rho\epsilon^{ij} \left[\frac{(\sigma^{ij})^3}{9} \left(\frac{\sigma^{ij}}{r_c} \right)^9 - \frac{(\sigma^{ij})^3}{3} \left(\frac{\sigma^{ij}}{r_c} \right)^3 \right] \quad (86)
\end{aligned}$$

Pour ce calcul, nous posons que la densité est constante. Nous utilisons sa valeur telle que calculée durant notre simulation. À partir de l'équation (86), nous pouvons exprimer la valeur de l'énergie totale de notre système que nous

avons négligée.

$$U^{négligée} = \frac{1}{2} \sum_{\text{H}_2-\text{H}_2} 16\pi\rho\epsilon^H \left[\frac{(\sigma^H)^3}{9} \left(\frac{\sigma^H}{r_c} \right)^9 - \frac{(\sigma^H)^3}{3} \left(\frac{\sigma^H}{r_c} \right)^3 \right] + \frac{1}{2} \sum_{\text{H}_2-\text{C}} 16\pi\rho\epsilon^C \left[\frac{(\sigma^C)^3}{9} \left(\frac{\sigma^C}{r_c} \right)^9 - \frac{(\sigma^C)^3}{3} \left(\frac{\sigma^C}{r_c} \right)^3 \right] \quad (87)$$

Le terme $\frac{1}{2}$ vient du fait que nous ne voulons pas compter deux fois les mêmes paires. La comparaison entre les valeurs obtenues du calcul de (57) et (87) nous informent de la justesse de nos résultats.

Dans cette section plusieurs variables ont été introduites. Le TABLEAU 1 dresse la liste des variables pertinentes à notre problème tout en donnant leur signification.

TABLEAU 1 : Signification des différentes variables utilisées

<i>Variable</i>	<i>Signification</i>
T	Température du système réservoir-adsorbant
V	Volume de l'adsorbant
μ	Potentiel chimique du système réservoir-adsorbant
$E = U$	Énergie potentielle de notre système
N	Nombre moyen de molécules d'hydrogène
ρ	Densité de l'hydrogène dans l'adsorbant
$P^{\text{réservoir}}$	Pression du gaz dans le réservoir
$P^{\text{idéal}}$	Pression d'un gaz parfait de densité ρ
$P^{\text{correction}}$	Pression due aux interactions entre les molécules de gaz
$\mu^{\text{idéal}}$	Potentiel chimique d'un gaz idéal de densité ρ
$\mu^{\text{excès}}$	Potentiel chimique en excès comparativement au gaz idéal
$U^{\text{négligé}}$	Énergie potentielle négligée

10 Unités réduites

Dans la littérature, les propriétés des systèmes gouvernés par des potentiels Lennard-Jones sont régulièrement exprimées à l'aide des unités réduites. Au TABLEAU 2, nous donnons les définitions qui nous seront utiles.

TABLEAU 2 : Table de conversion des unités réduites

Quantité	Équation
Densité réduite	$\rho^* = \rho(\sigma^H)^3$
Température réduite	$T^* = \frac{1}{\beta\epsilon^H}$
Énergie réduite	$E^* = \frac{E}{\epsilon^H}$
Pression réduite	$P^* = P \frac{(\sigma^H)^3}{\epsilon^H}$
Potentiel chimique réduit	$\mu^* = \frac{\mu}{\epsilon^H}$

Comme nous le voyons dans le tableau ci-dessus, les quantités exprimées en unités réduites sont accompagnées d'un astérisque.

11 Conclusion

L'approche que nous avons présentée pour étudier l'adsorption d'hydrogène dans les nanotubes de carbone est simple. Le but de ce texte étant de présenter succinctement l'application des simulations moléculaires à ce problème, nous nous sommes limités à l'essentiel. Cependant, il est possible d'améliorer notre approche en tenant compte de divers facteurs correctifs tels que les effets quantiques ou l'interaction quadripolaire entre les molécules d'hydrogène.

Références

- [1] C. Ngô, H. Ngô, *Physique Statistique*, Masson, Paris, 1995
- [2] R. Nave, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/hmol.html>, page visité le 29 mai 2001
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998
- [4] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989, p.704
- [5] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996