

# Validation du modèle utilisé pour l'étude par simulations moléculaires de l'adsorption d'hydrogène par les nanotubes de carbone

Patrice Guay, étudiant à la maîtrise  
INRS Énergie et Matériaux

Août 2001

## 1 Introduction

Dans un article précédent[8], nous avons présenté un modèle permettant de simuler l'adsorption d'hydrogène par les nanotubes de carbone. Nous allons maintenant tester la validité de ce modèle en confrontant ses prédictions avec des résultats connus.

À la seconde section, nous présentons rapidement le programme informatique utilisé pour réaliser les simulations moléculaires. Puis, à la section suivante, nous simulons le comportement d'un gaz parfait. Ensuite, à la quatrième section, nous étudions le comportement réel d'un gaz d'hydrogène. Finalement, nous reproduisons les résultats de deux articles de la littérature concernant l'adsorption d'hydrogène par les nanotubes dans la cinquième partie de cet article.

## 2 Programme informatique utilisé

Afin de réaliser nos simulations moléculaires à l'aide de l'algorithme de Métropolis dans l'ensemble grand canonique, nous avons utilisé une version modifiée du programme *BigMac*<sup>1</sup> mis au point par l'équipe du professeur Berend Smit. À l'origine, *BigMac* a été conçu pour simuler l'adsorption d'alkanes dans une zéolite. Notre programme, *synopsis*<sup>2</sup>, nous permet de simuler l'adsorption d'hydrogène par un adsorbant tel que les nanotubes de carbone.

Tout comme son ancêtre, *synopsis* a été programmé en *Fortran77* et son code source est disponible sur Internet.

---

<sup>1</sup><http://molsim.chem.uva.nl/bigmac>

<sup>2</sup><http://www.nanotechnologies.qc.ca/projets/simulations>

### 3 Gaz parfait

Nous avons étudié le comportement d'un gaz parfait à l'aide de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Pour un tel gaz, les molécules constitutives sont complètement indépendantes les unes des autres. L'équation d'état d'un gaz parfait est donnée par :

$$P^{réservoir}V = Nk_B T \quad (1)$$

avec  $P^{réservoir}$  la pression externe,  $V$  le volume,  $N$  le nombre de molécules,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$P^{réservoir} = \rho k_B T \quad (2)$$

$$\rho = N/V \quad (3)$$

où  $\rho$  est la densité du gaz étudié.

Aux [FIG. 1](#) et [FIG. 2](#) nous présentons la comparaison entre les résultats de nos simulations et l'équation d'état d'un gaz parfait. Les paramètres utilisés pour les simulations sont regroupés au [TABLEAU 1](#).

TABLEAU 1 : Paramètres des simulations pour le gaz parfait

Paramètres	Valeur
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)$	1/3
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N+1})$	1/3
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N-1})$	1/3
$\epsilon^H$	0
$\sigma^H$	0
$\epsilon^C$	0
$\sigma^C$	0
$r_c$	—
$N_{dépl}$	1 500 000
$N_{éq}$	500 000

Les trois déplacements possibles dans l'espace configurationnel sont équiprobables. Le choix de ces paramètres ne doit pas influencer nos résultats finaux. Il peut cependant modifier le temps requis pour qu'une configuration d'équilibre soit atteinte dans notre système.

Puisque les molécules de gaz ne peuvent interagir entre elles, le potentiel Lennard-Jones décrivant ce type d'interaction doit être ramené à zéro. De plus, aucun adsorbant n'étant présent, le potentiel d'interaction du gaz avec l'adsorbant est nul lui aussi.

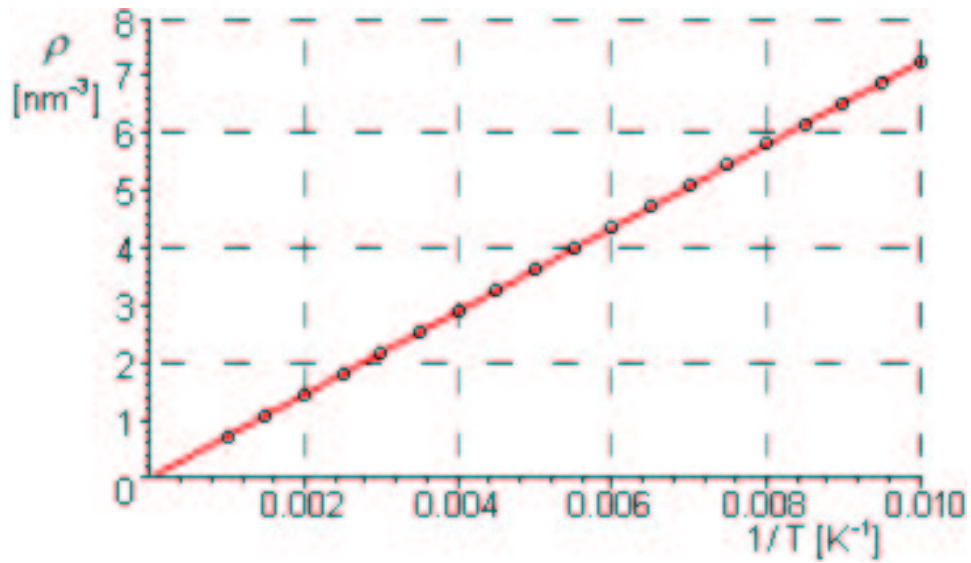


FIG. 1 – Relation entre la densité et l'inverse de la température pour un gaz parfait ( $P_{réservoir} = 10,0$  MPa). La droite représente l'équation d'état alors que les points proviennent des simulations.

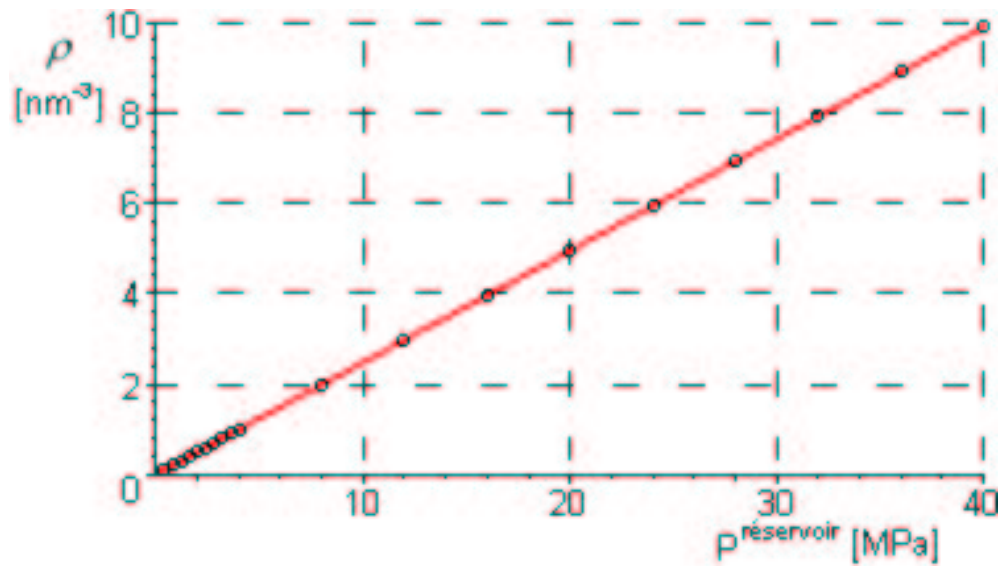


FIG. 2 – Relation entre la densité et la pression externe appliquée pour un gaz parfait ( $T = 293,0$  K).

Chaque point des graphiques des [FIG. 1](#) et [FIG. 2](#) représente  $N_{dépl}$  déplacements dans l'espace configurationnel. Les  $N_{éq}$  premiers déplacements permettent au système de s'équilibrer. Par la suite, les valeurs moyennes du système telles que le nombre de molécules et la densité sont calculées.

Comme nous pouvons le constater, notre modèle permet de reproduire fidèlement le comportement d'un gaz parfait et ce, pour une large gamme de températures et de pressions.

## 4 Gaz d'hydrogène

Nous avons étudié le comportement d'un gaz réel à l'aide de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Pour un tel gaz, les molécules constitutives ne peuvent se superposer. De plus, les molécules sont attirées les unes vers les autres ; cette attraction se manifestant principalement à courte distance. L'équation de van der Waals permet de modéliser l'équation d'état d'un gaz réel :

$$\frac{P_{réservoir}}{\rho k_B T} = 1 + \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho + b^2 \rho^2 \quad (4)$$

avec  $a$  et  $b$  des paramètres empiriques.

Pour l'hydrogène, nous avons :

$$\begin{aligned} a &= 6,8342 \times 10^{-50} \text{ J m}^3 \\ b &= 4,4177 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Les [FIG. 3](#) et [FIG. 4](#) présentent la comparaison entre les résultats de nos simulations et l'équation de van der Waals pour l'hydrogène. Les paramètres utilisés pour les simulations sont regroupés au [TABLEAU 2](#).

TABLEAU 2 : Paramètres des simulations pour le gaz d'hydrogène

Paramètres	Valeur
$\alpha(\vec{r}^{2N} \rightarrow \vec{s}^{2N})$	1/3
$\alpha(\vec{r}^{2N} \rightarrow \vec{s}^{2N+1})$	1/3
$\alpha(\vec{r}^{2N} \rightarrow \vec{s}^{2N-1})$	1/3
$\epsilon^H$	36,7 K
$\sigma^H$	0,2958 nm
$\epsilon^C$	0
$\sigma^C$	0
$r_c$	1,5380 nm
$N_{dépl}$	1 500 000
$N_{éq}$	500 000

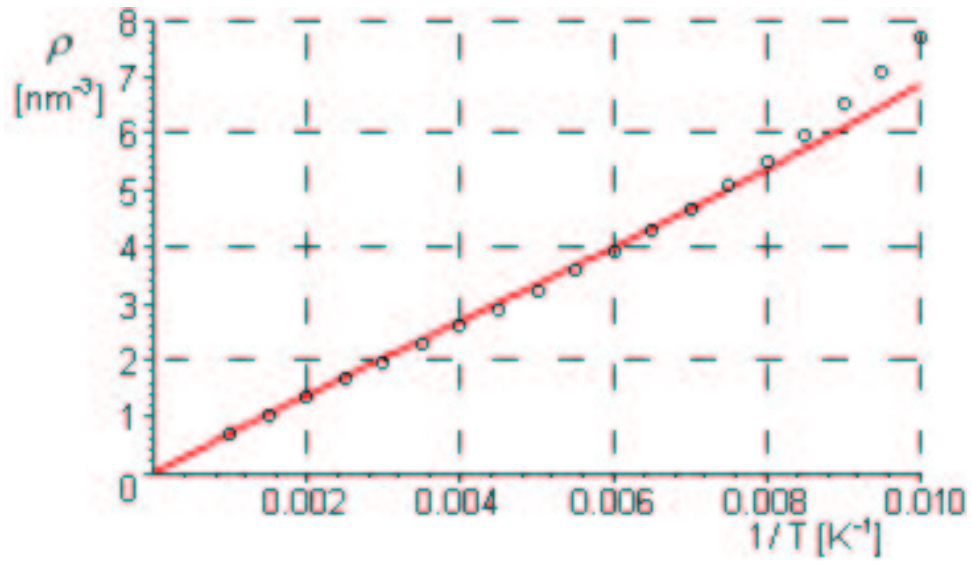


FIG. 3 – Relation entre la densité et l'inverse de la température pour l'hydrogène ( $P^{\text{réservoir}} = 10,0$  MPa).

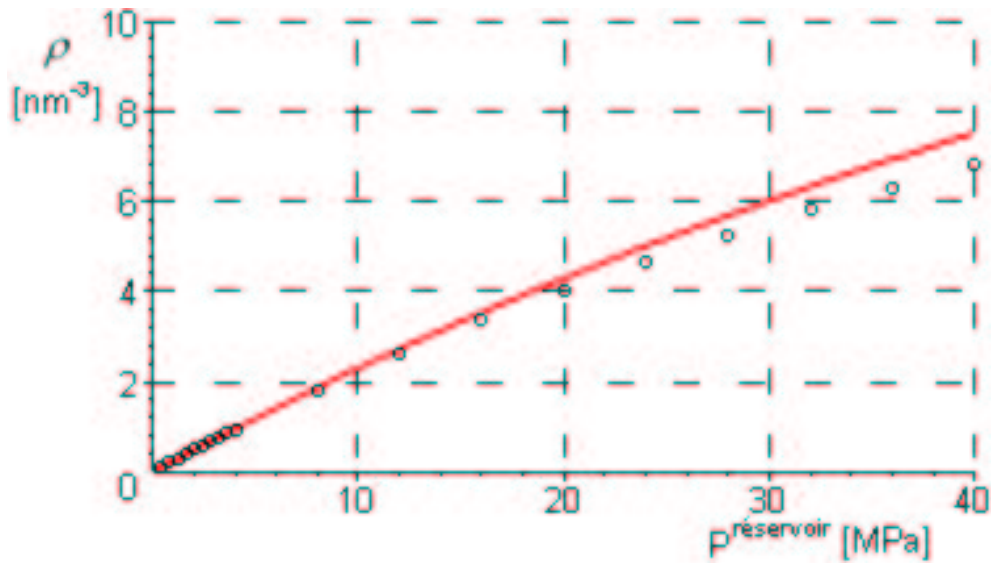


FIG. 4 – Relation entre la densité et la pression externe appliquée pour l'hydrogène ( $T = 293,0$  K).

Le potentiel Lennard-Jones décrivant l'interaction entre les molécules d'hydrogène a été défini. Ce potentiel permet de modéliser les forces attractives à courte distance ( $r < r_c$ ) tout en étant répulsif à très courte distance. L'adsorbant étant encore absent, le potentiel d'interaction correspondant est nul.

Nous observons la concordance des résultats de nos simulations avec l'équation d'état telle que donnée par l'équation de van der Waals pour des températures supérieures à 130 K ainsi que des pressions inférieures à 12 MPa. En dehors de ces limites, la divergence de nos prédictions par rapport au modèle théorique s'accroît. Nous devons apporter des corrections aux paramètres  $\epsilon^H$  et  $\sigma^H$  de notre potentiel d'interaction lorsque nous simulerons le comportement de notre système en dehors des limites de validité que nous venons d'établir.

## 5 Adsorption d'hydrogène par les nanotubes

Dans cette dernière partie, nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude d'un gaz réel mis en contact avec un adsorbant. Nous avons tenté de reproduire les résultats de Darkrim et Levesque[9]. Leur analyse de l'adsorption d'hydrogène par les nanotubes de carbone considère que l'interaction entre les atomes d'hydrogène résulte d'un potentiel Lennard-Jones ainsi que de l'interaction quadripolaire alors que l'interaction entre l'hydrogène et les nanotubes résulte uniquement d'un potentiel Lennard-Jones.

Lors des simulations précédentes l'adsorbant était absent. Nous introduisons maintenant des nanotubes dans le volume  $V$  de l'adsorbant. L'arrangement des nanotubes dans l'adsorbant est montré à la **FIG. 5**.

Pour reproduire les simulations de Darkrim et Levesque, nous avons fait varier le vecteur de chiralité des nanotubes tout en gardant constantes les valeurs de  $T$  et de  $P^{\text{réservoir}}$ .

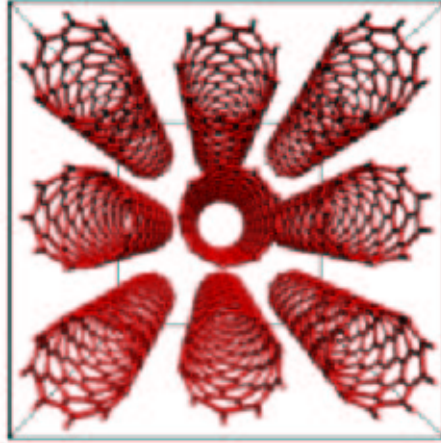


FIG. 5 – Cellule primaire de l’adsorbant. La distance entre les parois des nanotubes est  $d$ .

TABLEAU 3 : Paramètres des simulations pour le gaz d’hydrogène en contact avec des nanotubes de carbone

<i>Paramètres</i>	<i>Darkrim et al.</i>
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^N)$	1/3
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N+1})$	1/3
$\alpha(\vec{r}^N \rightarrow \vec{s}^{N-1})$	1/3
$\epsilon^H$	36,7 K
$\sigma^H$	0,2958 nm
$\epsilon^C$	28,2 K
$\sigma^C$	0,3400 nm
$r_c$	1,538 nm
$N_{dépl}$	3 000 000
$N_{éq}$	100 000
$d$	0,334 nm
$P^{réservoir}$	10,0 MPa
$T$	293,0 K

Le potentiel Lennard-Jones de l’adsorbant a été défini. Les valeurs de  $T$  et de  $P^{réservoir}$  se situent dans le domaine de validité de notre modèle tel que nous l’avons défini à la section précédente.

TABLEAU 4 : Résultats des simulations pour le gaz d'hydrogène en contact avec des nanotubes de carbone (modèle de Darkrim et Levesque)

$C_h$	$\rho_{particle}$ avec quadripôle ( $\text{nm}^{-3}$ )	$\rho_{simulation}$ avec quadripôle ( $\text{nm}^{-3}$ )	$\rho_{simulation}$ sans quadripôle ( $\text{nm}^{-3}$ )
(9,0)	2,70	2,16	2,16
(13,0)	2,70	2,56	2,51
(15,0)	2,77	2,69	2,63
(17,0)	2,75	2,71	2,67
(21,0)	2,74	2,67	2,63
(25,0)	2,71	2,64	2,60

Les résultats obtenus lors de nos simulations sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus par Darkrim et Levesque. De plus, la variation de la densité d'hydrogène en fonction du vecteur de chiralité est plus fortement marquée. Cependant, les densités obtenues sont du même ordre de grandeur. Nous en profitons aussi pour remarquer que l'interaction quadripolaire modifie très légèrement les résultats. Cependant, cette interaction demande un temps de calcul additionnel important.

## 6 Conclusion

Nous avons vérifié la validité notre modèle nous servant à réaliser nos simulations moléculaires. Ce modèle nous permet d'obtenir des résultats satisfaisant concernant le comportement d'un gaz parfait et d'un gaz réel tel que l'hydrogène. Pour ce qui est de l'adsorption d'hydrogène par les nanotubes de carbone, notre modèle donne des résultats inférieurs mais du même ordre de grandeur que ceux de la littérature. Il est important de noter cependant que la littérature présente régulièrement des résultats contradictoires. Finalement, nous avons constaté que l'interaction quadripolaire contribue faiblement à augmenter la densité d'hydrogène adsorbée.

## Références

- [1] C. Ngô, H. Ngô, *Physique Statistique*, Masson, Paris, 1995
- [2] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris, 1989, p.704
- [3] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996
- [4] B. Smit, J.I. Siepmann, *Journal of Physical Chemistry* (1994), 98(34), p.8442-8452
- [5] B. Smit, S. Karaborni, J.I. Siepmann, *Journal of Chemical Physics* (1995), 102(5), p.2126-2140, erratum : *Journal of Chemical Physics* (1998), 109(1), p.352
- [6] T.J.H. Vlugt, R. Krishna, B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B* (1999), 103(7), p.1102-1118
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998
- [8] P. Guay, *Introduction à l'étude par simulations moléculaires de l'adsorption de l'hydrogène par les nanotubes de carbone*, 2001 ([pdf](#))
- [9] F. Darkrim, D. Levesque, *Journal of Chemical Physics* (1998), 109(12), p.4981-4984 ([pdf](#)©)