



Faculté des Sciences
Département de Physique

Spécialité : Physique Option : Physique et ses applications : Matière molle

MEMOIRE

Présenté par

Mr. BENDRIS Djelloul

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Physique

Thème

**Etude des Propriétés Physico-Chimiques du Para-Hydrogène
par la Dynamique Moléculaire**

Soutenu le 03/07/2012 devant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	M. Mohamed BENYETTOU	Professeur	Université de l'USTO (MB)
Rapporteur	M. Noureddine TCHOUAR	M.conf. A	Université de l'USTO (MB)
Examinateur	M. Mourad LOUNIS	Professeur.	Université de l'USTO (MB)
Examinateur	M. Hocine ALLA	M.conf. A	Université de l'USTO (MB)

Année universitaire : 2011/2012

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Docteur N. TCHOUAR, pour l'effort fourni, les conseils prodigués, sa patience et sa persévérance dans le suivi. J'adresse également mes remerciements, à tous mes enseignants, qui m'ont donné les bases de la science. Je remercie très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien voulu accepter de faire partie de la commission d'examineur, le Professeur Mohamed BENYETTOU, le Professeur Mourad LOUNIS, le Docteur Hocine ALLA. Je tiens à remercier aussi l'ensemble du personnel du Laboratoire de Modélisation et d'Optimisation des Systèmes Industriels LAMOSI de l'Université des Sciences et de la technologie d'Oran. A toute personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mon père (que Dieu ait son âme)

*A ma mère qui m'a éclairé mon chemin et qui m'a
encouragé et soutenue toute au long de mes études.*

A mes frères.

A mes sœurs.

A mon fils Abderrezake.

A mes nièces et neveux.

A tout mes amis.

Résumé

L'hydrogène comme système énergétique représente aujourd'hui un enjeu majeur, tant scientifique, qu'environnemental et économique. A des basses températures l'hydrogène existe sous forme du para-hydrogène. L'objectif de cette recherche est de mettre le point sur la fiabilité de la méthode de dynamique moléculaire, à savoir la concordance des différentes propriétés thermodynamiques calculées (structurales et transports) du para-hydrogène à l'état liquide à différents points d'état de son diagramme de phase. La méthode de dynamique moléculaire fonctionne relativement bien pour les calculs classiques, s'avérant moins efficace pour le calcul des Pressions, viscosités. Pour remédier à cela, nous entreprendrons des simulations de dynamique moléculaire quantiques en utilisant la méthode de *Feynman-Hibbs*. L'intérêt de cette méthode est son très faible surcoût en temps de calcul par rapport à un calcul classique (10%). En outre, elle préserve une très bonne précision des résultats tant que l'intensité du champ de force reste modérée : c'est en général le cas des interactions intermoléculaires dans les liquides.

Les résultats obtenus dans ce travail recouvrent six points du diagramme de phase du para-hydrogène liquide. Nous avons calculé toutes les propriétés essentielles qui sont : la fonction de distribution radiale, l'énergie totale, la pression, l'énergie potentielle, l'enthalpie, le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique. En faisant une étude comparative, nous remarquons le bon accord entre nos valeurs calculées de la viscosité dynamique et celles des travaux existants, les résultats restent erronés pour la pression. Enfin, nous pouvons conclure que l'effet quantique appliqué sur le para-hydrogène à très basse température est nécessaire pour expliquer la non précision de quelques résultats, nécessité d'un calcul purement quantique pour remédier l'erreur sur la pression.

Mots Clés :

Para-hydrogène liquide, Dynamique moléculaire quantique, Méthode de Feynman-Hibbs, Viscosité dynamique, Pression, Coefficient de diffusion.

Sommaire

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	1
DEDICACE	2
Résumé.....	3
Sommaire	5
Liste des figures	8
Liste des tableaux.....	9
Liste des symboles	10
Introduction Générale	12
I-1 Histoire et caractéristiques	15
I-2 Définition	16
I-3 Production mondiale de l'hydrogène	16
I-4 Les modes de production de l'hydrogène	17
I-5 Modes de stockage	18
I-5-1 Le stockage sous forme liquide.....	19
I-5-2 Le stockage sous forme comprimée.....	19
I-5-3 Le stockage indirect	19
I-6 Transport de l'hydrogène	20
I-7 Utilisations de l'hydrogène	20
I-7-1 Pile à combustible H ₂	20
I-7- 2 Moteurs thermiques à hydrogène	20
I-7-3 Les appareils portables	21
I-8 Propriétés de l'hydrogène	22
I-9 Isotopes.....	23
I-10 Danger, risque et précautions	23
I-11 L'atome d'hydrogène	24
I-12 Ratio para-ortho.....	25
I-13 Conclusion.....	26

II-1 Historique.....	28
II-2 Principe de la dynamique moléculaire.....	28
II-3 Généralités sur les simulations numériques.....	29
II-4 Méthodologie d'une simulation par dynamique moléculaire.....	31
II-5 Les fondements de la dynamique moléculaire classique.....	32
II-5-1 Algorithme de Verlet.....	32
II-5-2 Les ensembles thermodynamiques.....	33
II-5-3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites.....	34
II-5-4 Mise en œuvre.....	35
II-6 La fonction d'énergie potentielle ou champs de force.....	36
II-7 Les grandeurs calculées.....	39
II-7 -1 Calculs des grandeurs structurales.....	39
• Calcul de la fonction de distribution radiale.....	39
II-7-2 Calculs des propriétés thermodynamiques.....	40
• Calcul de l'énergie totale.....	40
• Calcul de la température.....	40
• Calcul de la pression.....	40
II-7-3 Calculs des propriétés de transport.....	41
• Calcul de la fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF).....	41
• Calcul du déplacement quadratique-moyen (MSD).....	42
• Calcul du coefficient de diffusion (D).....	42
• Calcul de la fonction d'autocorrélation du stress.....	43
• Calcul de la viscosité dynamique.....	44
II-8 Les applications de la dynamique moléculaire.....	45
III-A-1- Introduction.....	48
III-A-2- Modèle numérique.....	49
III-A-3- Résultats et discussions.....	51
III-A-3-1- Propriétés structurales du para-hydrogène liquide.....	51

III-A-3-2- Propriétés de transport calculées du para-hydrogène liquide.....	53
III-A-3-2-1- Fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF).....	53
III-A-3-2-2- Déplacement quadratique moyen (MSD)	54
III-A-3-2-3- Fonction d'autocorrélation du stress	55
III-A-3-3- Propriétés thermodynamiques et de transport calculées du para- hydrogène liquide.....	57
III-A-4- Conclusion	58
III-B-1- Introduction	61
III-B-2- Modèle numérique.....	62
III-B-3- Résultats et discussions	64
III-B-3-1- Propriétés structurales du para-hydrogène liquide	64
III-B-3-2- Propriétés de transport calculées du para-hydrogène liquide.....	65
III-B-3-2-1- Déplacement quadratique moyen (MSD).....	65
III-B-3-2-2- Fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF).....	66
III-B-3-2-3- Fonction d'autocorrélation du stress	67
III-B-3-3 Propriétés thermodynamiques et de transport calculées du para-hydrogène liquide.....	68
III-B-4- Conclusion.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	74
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	76
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	76
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.....	78
Code de calcul de Dynamique Moléculaire.....	81

Liste des figures

Figure: I-1 : Ortho et para-hydrogène.	24
Figure I-2 : Pourcentage du para-hydrogène en fonction de température.	25
Figure II-1 : Méthodologie d'une simulation par dynamique moléculaire	32
Figure II-2 : Les conditions périodiques aux limites. La boîte rouge est la boîte initiale répliquée à l'infini.....	35
Figure II-3 : Energie potentielle d'une liaison en fonction de la distance pour un modèle harmonique.....	37
Figure II-4 : Interactions (a) et potentiels (b) de van der Waals décrits par un potentiel de Buckingham	38
Figure II-5 : Principe du calcul de la fonction de distribution radiale.....	39
Figure III-A-1 : Les fonctions de distributions radiales du para-hydrogène liquide aux différents points (<i>Sp1</i> , <i>Sp4</i> , <i>Sp6</i>).	52
Figure III-A-2 : Les fonctions d'autocorrélations de vitesse du para-hydrogène liquide aux différents points (<i>Sp1</i> , <i>Sp4</i> , <i>Sp6</i>).	54
Figure III-A-3 : Les déplacements quadratiques moyens du para-hydrogène liquide aux différents points (<i>Sp1</i> , <i>Sp4</i> , <i>Sp6</i>).	55
Figure III-A-4 : Les fonctions d'autocorrélations du stress du para-hydrogène liquide pour le point <i>Sp1</i> . (4a. Le temps d'exécution global de 5000 étapes, 4b. Le temps d'exécution global de 1000000 étapes.)	56
Figure III-B-1 : L'allure des deux potentiels classique (<i>LJ</i>) et quantique (<i>FH</i>).	63
Figure III-B-2 : Les fonctions de distributions radiales de <i>LJ</i> et de <i>FH</i> du para-hydrogène liquide pour le point <i>Sp1</i> . L'état thermodynamique correspond à la température de 14.7 °K.	64
Figure III-B-3 : Les déplacements quadratiques moyens de <i>LJ</i> et de <i>FH</i> du para-hydrogène liquide pour le point <i>Sp4</i> . L'état thermodynamique correspond à la température de 17.0 K°.	65
Figure III-B-4 : Les fonctions d'autocorrélations de vitesse de <i>LJ</i> et de <i>FH</i> du para-hydrogène liquide pour le point <i>Sp4</i> . L'état thermodynamique correspond à la température de 17.0 °K.	66
Figure III-B-5 : Les fonctions d'autocorrélation du stress de <i>LJ</i> et de <i>FH</i> du para-hydrogène liquide pour le point <i>Sp6</i> . L'état thermodynamique correspond à la température de 25.0 °K.	67

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Production mondiale d'hydrogène (2000).	17
Tableau I-2 : Valeurs numériques pour une majorité des propriétés de l'hydrogène.	22
Tableau I-3 : Pourcentage du para-hydrogène en fonction de température.....	25
Tableau II-1 : Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire.	34
Tableau III-A-1 : Points S_{px} du diagramme de phase considérés dans les expériences de dynamique moléculaire classique.	49
Tableau III-A-2 : Positions des pics dans les fonctions de distributions radiales pour les six points du para-hydrogène liquide.	53
Tableau III-A-3 : Les propriétés thermodynamiques calculées en unités réduites du para-hydrogène liquide.	57
Tableau III-B-1 : Les différents points thermodynamiques d'état du para-hydrogène liquide étudiés dans ce travail. Les valeurs de facteur de corrections quantiques sont aussi reportées. Les densités et les températures sont en unités réelles et réduites. ...	63
Tableau III-B-2 : Positions des pics dans les fonctions de distributions radiales de LJ et de FH pour le point S_{p1}	65
Tableau III-B-3 : Les propriétés thermodynamiques calculées en unités réduites du para-hydrogène liquide.	68
Tableau III-B-4 : Une étude comparative des données obtenues avec différentes investigations pour le para-hydrogène liquide.	70

Liste des symboles

Description	Symbole
Masse de la particule i	m_i
Somme des forces totales appliquées à la particule i	F_i
Somme des forces intérieures appliquées à la particule i	f_i
Position de la particule i	r_i
Vitesse de la particule i	v_i
Accélération de la particule i	γ_i
Moment de la particule i	p_i
Densité de la particule i	ρ
Volume du système	V
Incertitude de temps de l'intégration	Δt
Potentiel intermoléculaire de paires	$U(r_{ij})$
Diamètre de collision	σ
Profondeur du puits de potentiel	ε
Constante de Boltzmann	K_b
Température désirée	T
Pression désirée	P
Enthalpie	H
Energie interne	E
Energie cinétique	E_c
Fonction de distribution radiale	$g(r)$
Fonction d'autocorrélation de vitesse	$VAf(t)$
Déplacement quadratique moyen	$MSD(t)$
Coefficient de diffusion	D
Tenseur de contrainte (Stress) microscopique	J
Fonction d'autocorrélation du stress	$\Omega(t)$
Viscosité dynamique	η

Introduction Générale

Introduction Générale

Le comportement d'un système de particules composé de noyaux, d'atomes, d'électrons et de photons est en principe décrit par les lois de la mécanique quantique relativiste. Toute autre description à un niveau supérieur, comme les atomes et molécules au lieu des noyaux et électrons ou la dynamique classique au lieu de la dynamique quantique, représente une approximation. Ces approximations peuvent être classées selon le niveau de détail en allant du détail atomique au comportement à l'échelle macroscopique. Chaque niveau d'approximation fait perdre en détail, mais permet d'accéder à des propriétés nouvelles du système par un gain d'efficacité (en temps de calcul) et de faisabilité (en traitement de données).

Le travail que nous avons effectué dans le laboratoire de Modélisation et d'Optimisation des Systèmes Industriels est consacré plus particulièrement à l'étude des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport du para-hydrogène liquide, pour différents points de son diagramme de phase en utilisant une méthode classique de simulation par dynamique moléculaire (DM).

Dans une simulation par dynamique moléculaire, les équations du mouvement pour un système de N particules sont résolues numériquement. Cette méthode est déterministe et offre la possibilité de faire une description macroscopique d'un système physique en tenant compte de toutes les interactions impliquées. L'avantage principal de cette méthode est sa disponibilité à donner des informations sur l'évolution du système dans le temps et de calculer les propriétés structurales caractérisant la structure spatiale, qui sont des processus locaux dans le temps dans les conditions de température et de pression parfois inaccessibles expérimentalement. Les propriétés structurales ne dépendent que de l'état présent du système. Cette méthode offre aussi la possibilité de calculer les propriétés dynamiques qui sont des processus non locaux et qui dépendent des états antérieurs du système. Ces propriétés dynamiques sont calculées à partir des fonctions de corrélations temporelles qui décrivent la mobilité moléculaire translationnelle des fluides moléculaires, tel que le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique.

Nous avons traité six points du diagramme de phase du para-hydrogène liquide en calculant toutes leurs propriétés essentielles qui sont la fonction de distribution radiale, l'énergie interne, la pression, le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique. Aussi, l'objectif est d'accéder aux détails microscopiques de la phase liquide du para-hydrogène à travers des expériences informatiques. La méthode de dynamique moléculaire fonctionne relativement bien pour les calculs classiques,

s'avérant moins efficace lorsque la température devient plus basse. Pour remédier à cela, nous entreprendrons des simulations de dynamique moléculaire quantiques en utilisant la méthode de Feynman-Hibbs qui jusqu'à présent a été très peu utilisée en simulation. L'intérêt de cette méthode est son très faible surcoût en temps de calcul par rapport à un calcul classique (10%). En outre, elle préserve une très bonne précision des résultats tant que l'intensité du champ de force reste modérée : c'est en général le cas des interactions intermoléculaires dans les liquides.

Nous décrivons dans le chapitre (I) les principales caractéristiques de l'hydrogène et du para-hydrogène. Nous exposons dans le chapitre (II) la description de la méthode de la dynamique moléculaire avec toutes les hypothèses simplificatrices admises et considérées dans ce travail. Nous décrivons aussi tous les algorithmes adéquats pour la résolution numérique des équations du mouvement. L'originalité de notre méthode qui est itérative réside dans le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques, structurales et de transport. Le chapitre (III) sera consacré à la présentation des résultats et leurs interprétations. Les résultats obtenus dans ce travail recouvrent six points du diagramme de phase du para-hydrogène liquide. Nous avons calculé toutes les propriétés essentielles qui sont : la fonction de distribution radiale, l'énergie totale, la pression, l'énergie potentielle, l'enthalpie, le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique. En faisant une étude comparative, nous remarquons le bon accord entre nos valeurs calculées de la viscosité dynamique et celles tirées d'autres travaux théoriques. Nous sommes plus proche à des valeurs expérimentales à des grandes densités plutôt à des petites densités. Enfin, nous pouvons conclure que l'effet quantique appliqué au para-hydrogène à très basse température de liquéfaction est nécessaire pour expliquer la non précision de quelques résultats.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives suivie par des références bibliographiques et des annexes utilisés dans ce travail.

Chapitre I : Hydrogène et Para-Hydrogène

I-1 Histoire et caractéristiques

Les quelques dates importantes de l'histoire de l'hydrogène sont les suivantes :

- **16^{ième} siècle**

Paracelse, Alchimiste produit de l'hydrogène en versant du Vitriol sur du fer en poudre et découvre ainsi, un air différent de celui que l'on respire.

- **18^{ième} siècle**

Henry Cavendish, 1731-1810, reprend les travaux de Paracelse avec différents métaux et démontre que l'air produit est inflammable. Cavendish démontre aussi la faible densité de cet air. Il s'aperçoit que en faisant brûler l'hydrogène, on produit de l'eau. Il propose des théories comme, que l'eau est composée d'air inflammable et d'air vital.

"Hydro pour eau et gène pour produit, qui produit de l'eau..."

Plus tard, c'est Antoine Laurent de Lavoisier, qui reprend les recherches de Cavendish. Il fait surtout reprendre ce que Cavendish a fait pour prouver ses hypothèses sur l'eau. C'est ainsi que en 1783, Lavoisier, assisté de Laplace et Meunier, présente ses expériences à Sir Charles Bogden, secrétaire de la Royal Society[1]. Ce qui permit d'écrire à l'Académie des Sciences Française la description de l'expérience suivante: "nous ne balançâmes pas à en conclure que l'eau n'est pas une substance simple et qu'elle est composée, poids pour poids, d'air inflammable et d'air vital". Ainsi, l'air inflammable est nommé hydrogène, hydro pour eau et gène pour produit, qui produit de l'eau. L'année suivante, Lavoisier et Meunier présentent un procédé presque industriel pour produire de l'hydrogène, l'eau sur un "fer rouge".

Un chimiste français, Jacques Charles expérimente la faible densité de l'hydrogène sur des bulles de savons. Les frères Montgolfier font aussi des essais avec l'hydrogène dans des ballons en papier. Mais le gaz se perd à travers les parois, ce qui fait que la montée est momentanée. Puis leurs travaux s'en vont vers l'air chaud. Mais Charles continue de trouver un moyen d'utiliser l'hydrogène dans les aérostats des frères Montgolfier. Le 27 août 1783, Jacques Charles fait voler un ballon d'hydrogène devant 300 000 personnes. En continuant, en 1794, le ballon "L'Entrepreneur" permet de voler à 300 mètres et de déjouer les mouvements de l'armée Autrichienne et ainsi gagner la bataille de Fleurus.

- **19-20^{èmes} siècles**

"L'oxygène et l'hydrogène s'unissent..."

Plusieurs découvertes se font, l'hydrogène devient de plus en plus connu. En 1804, Louis Joseph Gay Lussac et l'Allemand Alexander Von Humboldt présentent à l'Académie des Sciences leurs travaux sur les gaz, montrant que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former l'eau "dans la proportion de un d'oxygène pour deux d'hydrogène".

- **1839**

William Grove montre le procédé de la Pile à Combustible.

- **1877-78**

Cailletet liquéfie l'oxygène.

- **1883**

Le professeur Wroblewski utilise la même technique que Cailletet et liquéfie l'hydrogène.

- **1898**

James Dewar récupère l'hydrogène en un bain statique stable.

- **1900**

Deux Allemands, Fritz Haber et Carl Bosch inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac [1].

I-2 Définition

L'hydrogène est un élément chimique de symbole H et de numéro atomique 1. Dans l'univers, il ne se rencontre presque jamais seul. L'hydrogène est l'atome le plus simple et le plus léger des éléments du tableau périodique, il est constitué d'un proton qui forme le noyau et d'un électron dont la molécule comporte deux atomes d'hydrogène. Dans le tableau périodique des éléments, il est d'ailleurs dans la colonne des métaux alcalins.

I-3 Production mondiale de l'hydrogène

L'hydrogène possède plusieurs atouts. En effet cette molécule a l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence (soit 120MJ (Méga joule)/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence). C'est un élément abondant mais qui n'existe pratiquement pas à l'état

pur sur terre. C'est un constituant de l'eau ou de composés organiques (biomasse...).

L'hydrogène est incolore, inodore, non toxique et n'a pas d'impact environnemental (sa combustion produit de l'eau et de la chaleur) et il est plus léger que l'air (il se dissipe 4 fois plus vite que le gaz naturel).

Cependant, l'hydrogène est depuis très longtemps utilisé comme matière de base de l'industrie chimique et pétrochimique comme le montre le tableau I-1.

Secteur industriel	Europe		Monde	
	Consommation (milliards de Nm ³)	%	Consommation (milliards de Nm ³)	%
Production d'ammoniac	30	46	250	50
Autres produits chimiques	15	23	65	13
Raffinage	20	31	185	37
Total	65	100	500	100

Tableau I-1 : Production mondiale d'hydrogène (2000).

Le secteur où la consommation d'hydrogène est la plus importante est la fabrication d'ammoniac puisqu'il nécessite 250 milliards de Nm³ (Nm³=nano m³=10⁻⁹m³) par an (50 %). Dans l'industrie pétrochimique, la consommation d'hydrogène est de 185 milliards de Nm³ par an (37 %) mais la plupart du temps l'hydrogène est issu du reformage catalytique, et il est réutilisé dans les unités d'hydrotraitement telle que l'hydrodésulfuration. L'hydrogène sert également à la fabrication d'autres produits chimiques (13 %) tels que les amines, le méthanol, l'eau oxygénée. Aujourd'hui, l'hydrogène est peu utilisé dans le domaine de l'énergie, à l'exception de la propulsion spatiale. Il est à noter que de la fin 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, l'hydrogène était utilisé (en mélange) pour les lampes d'éclairage et comme gaz de ville pour le chauffage.

I-4 Les modes de production de l'hydrogène

La production d'hydrogène représente aujourd'hui 500 milliards de Nm³, soit 6,5 EJ (EJ=exa-joule = 10¹⁸J) or la demande mondiale en énergie est de 400 EJ. La production actuelle ne couvre donc que 1,5 % de la demande. Il devient donc

indispensable de développer des moyens de production de l'hydrogène. Pour produire de l'hydrogène, plusieurs possibilités sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade du développement :

a) à partir de carburants fossiles :

- la décomposition thermique
- le reformage catalytique
- le vapocraquage
- l'oxydation partielle

b) à partir de l'électrolyse de l'eau ou par décomposition thermodynamique

c) à partir de la biomasse (gazéification, transformation biologique)

d) à partir d'algues vertes ou de bactéries

e) à partir du nucléaire

Les techniques de vaporeformage et d'oxydation partielle correspondent à peu près de 95% de la production totale, seulement 2% d'hydrogène étant produits par électrolyse. L'utilisation de carburants fossiles conduit à la formation d'un gaz riche en H₂ et CO. Or une pile à combustible tel que la PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) est très sensible au CO. Il est donc nécessaire ultérieurement d'éliminer le maximum de CO (< 10 ppm) afin d'obtenir un H₂ assez pur.

Pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible, les technologies existantes pour purifier l'hydrogène sont :

- l'oxydation de CO par l'eau (Water Gas Shift)
- la purification sur tamis moléculaire avec PSA (Pressure Swing Absorber)
- la purification par méthanisation
- la purification par membranes métalliques (Pd, Pd-Ag).
- l'oxydation préférentielle de CO

I-5 Modes de stockage

Le frein majeur de l'implantation de la technologie pile à combustible dans les différents domaines est l'approvisionnement en hydrogène et son stockage. De nombreuses recherches se sont alors penchées sur le problème afin d'y remédier et de développer des systèmes de stockage fiables. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques (de

l'hydrogène et de l'ensemble avec le moyen de stockage) et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse...). A ceci s'ajoutent les critères déterminants de la sécurité et du coût. À ce jour, trois types de stockage sont envisageables.

I-5-1 Le stockage sous forme liquide

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253°C à des pressions situées entre 1 et 10 bar (réservoir cryogénique). Ses avantages sont ses basses pressions, son potentiel de réduction de poids et de plus ce procédé a été démontré sur un véhicule (BMW). Mais ce procédé nécessite une énergie de liquéfaction élevée (30-40 % d'énergie perdue), de plus il faut une isolation thermique constante et il se produit des pertes d'hydrogène par évaporation (1 à 2% par jour).

I-5-2 Le stockage sous forme comprimée

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme gazeuse (dans des réservoirs en composites) à des hautes pressions (jusqu'à 700 bar). Ce procédé possède différents avantages comme la légèreté des réservoirs, la rapidité de remplissage et il n'a pas besoin de gestion thermique. Par contre, ses inconvénients sont le volume des réservoirs, l'énergie de compression (10 % énergie perdue) et le coût (fibre de carbone) de ce procédé.

I-5-3 Le stockage indirect

Plusieurs procédés consistent à embarquer de l'hydrogène sous la forme de molécules ou d'atomes liés à d'autres matériaux ou des molécules plus facilement transportables. Dans ce domaine, plusieurs voies sont explorées : les hydrures métalliques (principaux inconvénients : capacité massique, coût, autonomie...), les hydrures organiques, et la production embarquée à partir d'un carburant. Nous pouvons également noter les nanotubes de carbone (principe d'adsorption de gaz à la surface d'un solide).

La production embarquée d'hydrogène par un carburant semble être une voie prometteuse. Par contre il va falloir trouver un mode de production et une matière première adéquate [2].

I-6 Transport de l'hydrogène

Les besoins de transport de l'hydrogène varient avec son mode de production. Une production décentralisée, sur le lieu d'utilisation, ne demande que peu de transport. Il pourra prendre la forme d'un transfert sous forme gazeuse par gazoduc. Au contraire, une production centralisée en grande quantité nécessite un acheminement vers le lieu d'utilisation. Ainsi, l'hydrogène est acheminé vers les stations services comme les produits pétroliers provenant des raffineries. Dans ce dernier cas, l'état liquide est mieux adapté au transport par la route, ou le chemin de fer ou voie d'eau. Dans tous les cas, le transport de l'hydrogène entraîne une dépense d'énergie significative [3].

I-7 Utilisations de l'hydrogène

La viabilité d'un système d'énergie à hydrogène solaire repose pour une certaine part sur les perspectives d'utilisation de l'hydrogène solaire, une fois produit et stocké, i.e. la faisabilité d'une conversion rentable et non polluante de son énergie chimique en énergie utilisable. Les machines concernées par cette conversion sont les piles à combustibles ainsi que les moteurs thermiques à hydrogène. Nous présentons ci-après un aperçu sur ces machines.

I-7-1 Pile à combustible H₂

Les piles à combustibles font actuellement l'objet de programmes importants de Recherche & Développement dans le cadre de l'utilisation de combustibles écologiques comme l'hydrogène solaire. En effet, les piles à combustibles permettent une production d'énergie électrique et thermique à partir de l'énergie chimique emmagasinée dans l'hydrogène. Leur utilisation est alors envisagée dans des applications comme le stationnaire (centrale de production d'énergie), le transport (automobile) ou le spatial et cela, conjointement ou non, aux moteurs thermiques.

I-7- 2 Moteurs thermiques à hydrogène

Du seul point de vue de la thermodynamique, tous les moteurs alternatifs (cycles Diesel, Otto ou à allumage commandé) ainsi que les turbines à vapeur et à gaz peuvent être convertis à l'hydrogène. Au niveau des véhicules automobiles, des moteurs thermiques bi-carburants ont été développés, utilisant aussi bien l'hydrogène que l'essence comme combustible. L'hydrogène utilisé est stocké sous forme liquide

à bord du véhicule et alimente le moteur. Des prototypes de moteur à hydrogène de type V8 et V12 ont récemment été développés et présentés ; ceux-ci peuvent fournir une puissance utile supérieure à 135 kW pour une vitesse de pointe du véhicule de 215 km/h. L'autonomie est de 300 km pour 120 l d'hydrogène liquide embarqué, ce qui correspond à 8 kg de ce carburant.

Dans le domaine aéronautique, l'utilisation de l'hydrogène dans les turbines à gaz date déjà de près d'un demi-siècle. Plusieurs modèles de turboréacteurs ont été modifiés, puis essayés au sol pour valider ces modifications, et ce, afin d'en mesurer les performances. Les travaux américains (Lewis Flight Propulsion Laboratory) menés depuis 1955 montrent qu'il est possible de trouver rapidement des solutions d'adaptation satisfaisantes [4].

I-7-3 Les appareils portables

En mars 2003, des piles à combustible pour portables ont été présentées à un salon pour l'informatique à Hannovre : une des premières occasions pour les piles de se montrer hors des salons spécialisés. Toshiba, Masterflex et Smart Fuel Cell ont présenté leurs prototypes au public. Si 2003 sera une année de présentation des prototypes, 2004 semble celle annoncée du lancement des piles pour les applications portables, si l'on en juge par les annonces faites par les constructeurs. Les piles à combustible peuvent être de toutes les tailles grâce à leur modularité, de moins d'1 Watt à plusieurs MW, ce qui permet la création de piles de très petite taille ne comportant que quelques cellules et ayant une petite surface. Les piles de petites tailles ont en effet de réelles chances dans un marché d'appareils électroniques en constante croissance : téléphones portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques. D'où l'intérêt des industriels pour les piles d'une puissance entre 0.1 et 10 Watts. Tous ces appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie : il est nécessaire de les recharger régulièrement. Au contraire, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol) : il est ainsi possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité. Le marché des appareils électroniques portables est en continuelle expansion : il ne concerne pas seulement les ordinateurs portables, les téléphones ou les assistants de poche, mais aussi tous les jeux de poche, les systèmes d'alarme, des appareils de camping, voire des appareils individuels de santé. Un téléphone portable consomme en moyenne 1 W en conversation, et 50 mW en veille.

Un ordinateur portable a besoin d'environ 10 W. Aux attentes en termes de puissance et de prix, s'ajoutent la nécessité de pouvoir recharger ces appareils de façon simple et rapide et surtout de leur assurer une autonomie plus importante que celle qu'ils ont actuellement. D'autant que la consommation de ces appareils risque d'augmenter dans les années à venir avec la multiplication des fonctionnalités : internet sur les portables... La réponse à ce besoin pourrait donc se faire rapidement avec l'apparition des micro-piles [3].

I-8 Propriétés de l'hydrogène

Le tableau I-2 regroupe des valeurs numériques pour une majorité des propriétés de l'hydrogène :

Général	
Nom, Symbole, Numéro	Hydrogène, H, 1
Série chimique	Non-métal
Groupe, Période, Bloc	1, 1, s
Masse volumique	0,089 9 kg/m ³
Couleur	<i>Aucune</i>
Propriétés atomiques	
Masse atomique	1,00794 uma
Rayon atomique (calc)	25 (53) pm
Rayon de covalence	37 pm
Rayon de van der Waals	120 pm
Configuration électronique	1s ¹
Électrons par niveau d'énergie	1
État(s) d'oxydation	1
Oxyde	Amphotère
Structure cristalline	Hexagonale
Propriétés physiques	
État ordinaire	Gaz
Température de fusion	14,025 K
Température de vaporisation	20,268 K
Énergie de fusion	0,058 68 kJ/mol
Énergie de vaporisation	0,449 36 kJ/mol
Volume molaire	11,42x10 ⁻³ m ³ /mol
Vélocité du son	1 270 m/s à 20 °C
Divers	
Électronégativité (Pauling)	2,2
Chaleur massique	14 304 J/(kg·K)
Conductivité thermique	0,181 5 W/(m·K)
1 ^{er} potentiel d'ionisation	1 312 kJ/mol

Tableau I-2 : Valeurs numériques pour une majorité des propriétés de l'hydrogène.

I-9 Isotopes

L'isotope le plus commun de l'hydrogène (H_2), le protium ($1H$), est simplement constitué d'un proton et ne possède donc pas de neutron. Comme son nom l'indique, le neutron est neutre et n'a donc pas de charge électrique (ni positive, ni négative). Les neutrons, avec les protons, sont les constituants du noyau de l'atome. Pour un atome, on note Z le nombre de protons. C'est un isotope stable. Le deutérium ($2H$ ou D) possède un proton et un neutron. C'est aussi un isotope stable qui compose entre 0,0184 et 0,0082 % de l'hydrogène naturel. Le tritium ($3H$ ou T) est un isotope de l'hydrogène. Il possède 1 proton et 2 neutrons ; c'est un isotope radioactif (instable), qui se transforme en $3He$ par émission d'un électron (radioactivité β^-). $2H$ et $3H$ peuvent participer à des réactions de fusion nucléaire.

L'hydrogène est le seul élément dont les isotopes ont reçu un nom spécifique. En effet, la différence de masse entre les isotopes est significative (du simple au double ou au triple).

I-10 Danger, risque et précautions

Le dihydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable » (l'histoire de son utilisation dans les ballons dirigeables est parsemée d'accidents graves qui ont justifié son remplacement par l'hélium beaucoup plus coûteux et moins léger). Il est caractérisé par un domaine d'inflammabilité très large (de 4 à 75 % du volume dans l'air), provoquant une déflagration à partir d'un apport d'énergie d'inflammation très faible (une étincelle suffit si elle apporte une énergie de 0,02 mJ (millijoule) alors qu'il faut 0,29 mJ pour déclencher une explosion Il réagit aussi violemment avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique (HCl) et avec le fluor pour former de l'acide fluorhydrique (HF).

L'eau lourde (D_2O) est toxique pour de nombreuses espèces. En effet en raison de la grande différence de masse entre les isotopes, la cinétique des réactions en solution aqueuse « lourde » est considérablement ralentie (effet isotopique) ; mais la quantité nécessaire pour tuer un être humain est substantielle. L'hydrogène mélangé à de l'oxygène dans les proportions stœchiométriques est un explosif puissant. Le dihydrogène dans l'air est un mélange détonnant lorsque le rapport volumique H_2 / air est compris entre 13 et 65 %.

L'industrie stocke le dihydrogène à l'extérieur des bâtiments, ce qui ne sera pas possible pour une utilisation embarquée (véhicules, navires). Les normes de sécurité sont renforcées pour répondre aux risques posés par le passage dans les tunnels et le stationnement dans les garages ou parkings souterrains.

La réglementation mondiale sur les véhicules s'élabore sous l'égide de l'ONU à partir des propositions des industriels, mais concernant le dihydrogène, les constructeurs japonais, américains et européens ne s'accordent pas. La commission européenne pourrait décider d'une réglementation communautaire provisoire [5].

I-11 L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène H, constitué d'un proton et d'un électron, est le plus simple des éléments. La rotation du proton induit un moment magnétique ou spin nucléaire.

La molécule d'hydrogène, constituée de deux atomes, existe sous deux formes:

L'ortho-hydrogène (caractérisé par le parallélisme des spins nucléaires des deux atomes) et le para-hydrogène (caractérisé par leur opposition).

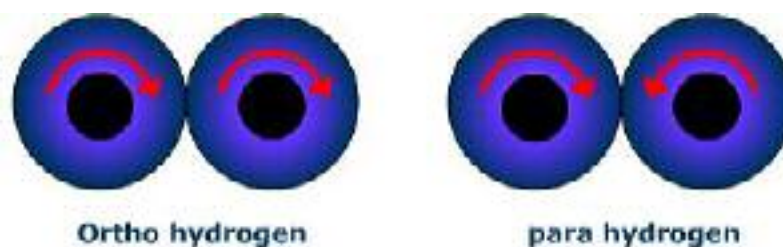


Figure: I-1 : Ortho et para-hydrogène.

L'équilibre entre les formes ortho et para ne dépend que de la température. A la température ambiante, la teneur à l'équilibre en para-hydrogène est de 25 % et l'hydrogène est appelé normal hydrogène (25 % para, 75 % ortho). A la température de l'hydrogène liquide (20 K) la teneur à l'équilibre en para-hydrogène est voisine de 100 %.

La conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène est exothermique. A 20 K, la chaleur de conversion est supérieure à la chaleur latente de vaporisation. Il est donc nécessaire d'effectuer cette conversion dans le liquéfacteur pour éviter une vaporisation et donc une perte d'hydrogène liquide dans le stockage. La conversion est réalisée en présence de catalyseur à installer dans le liquéfacteur, l'hydrogène liquide produit par un liquéfacteur à une teneur en p-H₂ (para-hydrogène) supérieure à 95 %. Le reste de la conversion s'effectue dans le stockage [6].

I-12 Ratio para-ortho

Hibler et Al ont montré l'évaluation du pourcentage para-hydrogène dans un mélange de para-ortho en fonction de la température, les résultats sont présentés dans le tableau I-3 et la figure I-2, montrant que dans la température (77 K), le mélange est un équilibre entre le para et l'ortho-hydrogène et à des températures égales ou dessous de 20 K, on obtient essentiellement pur para-hydrogène [7].

Température T (K)	Pourcentage du para-hydrogène (%)
300	25,06
200	25,25
150	28,56
100	38,55
80	46,45
77 (liquide N ₂)	50,47
60	65,46
40	88,66
20	99,81
18	99,93

Tableau I-3: Pourcentage du para-hydrogène en fonction de température.

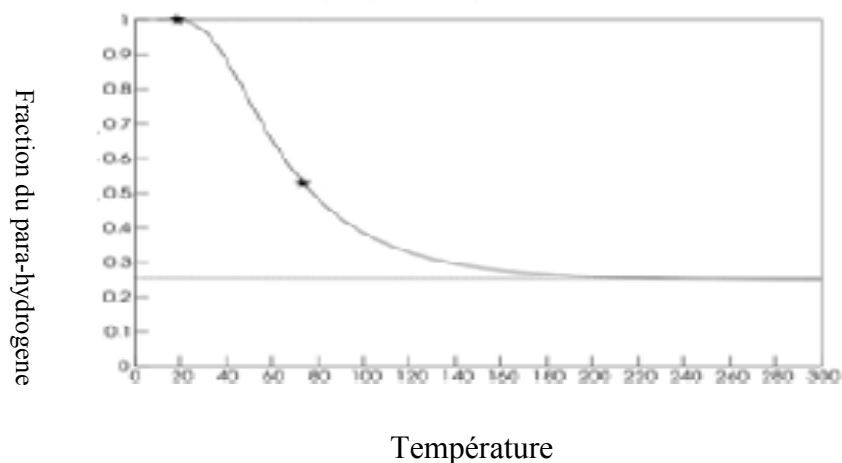


Figure I-2: Pourcentage du para-hydrogène en fonction de température.

I-13 Conclusion

Le champ de l'hydrogène est arborescent : il existe de nombreuses technologies de production et de nombreuses applications possibles. L'hydrogène a sa place dans les systèmes énergétiques. En effet, il présente des avantages indéniables, en termes de rendements comme en termes d'émissions de gaz à effet de serre, avantages qui pourraient participer à sa généralisation dans un contexte de souci croissant concernant le réchauffement climatique.

Néanmoins, cette place dans les systèmes énergétiques n'est pas à surestimer. D'une part, l'analyse cycle de vie atteste de la très grande dépendance des rendements et des émissions de gaz à effet de serre vis-à-vis de la technologie utilisée pour la production, la distribution et l'application finale. D'autre part, il ne faut pas perdre de vue que de tels avantages ou inconvénients sont relatifs à une période donnée, c'est-à-dire datés. Il est vraisemblable que l'hydrogène sera plutôt un des vecteurs énergétiques disponibles, tant dans les domaines des applications miniatures mobiles, que dans celui des transports. Dans ce dernier champ, la dynamique d'émergence sera certainement plus lente ; et elle ne sera très probablement pas exclusive, c'est-à-dire que l'hydrogène cohabitera avec d'autres vecteurs énergétiques.

L'évaluation de la filière hydrogène est relativement concentrée sur les problématiques de transport. Une telle démarche pourrait être répétée pour d'autres applications, comme la fourniture d'énergie domestique et le chauffage particulier [8].

Chapitre II : Dynamique Moléculaire

II-1 Historique

Depuis les premières années de simulations des liquides simples effectuées par Metropolis et ses collaborateurs [1,2] les techniques de « physique et de chimie computationnelle » ont connu un essor considérable et se révèlent des outils de choix.

Depuis une quinzaine d'années, avec l'augmentation des moyens informatiques et l'existence d'algorithmes de simulation de plus en plus performants, de nombreuses techniques de physique computationnelle, méthodes stochastiques (Monte Carlo [3], Brownienne [4]) ou déterministes (telle que la dynamique moléculaire (DM) [5] se révèlent de plus en plus présentes et accessibles dans les laboratoires pour interpréter les expériences et peuvent être confrontées avec les résultats expérimentaux.

Nous parlerons dans ce chapitre de la dynamique moléculaire (DM). Nous verrons comment, à partir d'une structure atomique initiale et d'une fonction d'énergie potentielle, il est possible de modéliser l'évolution temporelle d'un système moléculaire en solution et de reproduire des propriétés structurales de systèmes de plus en plus complexes contenant plusieurs dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes (avec une limite, à l'heure actuelle, de l'ordre de $\sim 2.7 \times 10^6$ atomes) [6]. La dynamique moléculaire simule, à partir des lois de la mécanique classique, les trajectoires des atomes en phase cristalline, en solution ou en phase gazeuse. Elle donne l'évolution d'un système dans l'espace conformationnel au cours du temps. Une résolution numérique des équations classiques du mouvement est utilisée pour calculer l'énergie du système le long de son parcours sur la surface de potentiel du système [7].

II-2 Principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation moléculaire de type déterministe. Les trajectoires de toutes les molécules dans un système peuvent être prédites avec précision en utilisant les potentiels d'interactions inter et intra moléculaires [8]. Il s'agit de retrouver les paramètres de mouvements des atomes en simulant ceux-ci par une intégration des équations du mouvement de Newton,

$$F = m\gamma \dots\dots\dots II.1$$

F est la force totale appliquée à la particule de masse m et γ son accélération, ou plus explicitement, pour chaque atome,

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = m_i^{-1} \mathbf{F}_i \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Les forces appliquées F_i aux atomes sont évidemment les dérivées du potentiel moléculaire par rapport aux coordonnées cartésiennes [9] éventuellement avec des contraintes en coordonnées internes [10].

On donne à tous les atomes de la molécule une vitesse initiale calculée par une répartition de Boltzmann (selon la température simulée). Puis à des intervalles de temps réguliers (typiquement 1 à 10 fs (fs=femtosecondes 10^{-15} seconde)), on calcule l'accélération de chaque atome due aux forces, sa nouvelle vitesse et sa nouvelle position, et on poursuit ces calculs jusqu'à des temps de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes voire de la nanoseconde [11]. Vu la puissance de calcul et la quantité de données stockées nécessaires, les premiers calculs ont été réalisés sur de petites molécules organiques [9], avec des contraintes qui réduisent le nombre de variables inintéressantes en "gelant" ces dernières [12]. Les mouvements de grande amplitude se déroulent sur de grandes échelles de temps (nanoseconde ou milliseconde) et sont donc les plus difficiles à obtenir par la dynamique moléculaire à cause de temps de calcul d'une longueur prohibitive. On cherche donc à limiter les mouvements rapides et à avantager les mouvements lents. Ainsi, l'analyse des calculs par filtrage permet d'éliminer les mouvements rapides [13,14] et on essaie de trouver le moyen de faire de la dynamique à une échelle de temps supérieure en fixant ces mouvements rapides [15] ou en fixant certaines coordonnées [16,17]. Pour accélérer les calculs, le parallélisme a été appliqué aux algorithmes de dynamique moléculaire en vue de leur implémentation sur des machines multiprocesseurs [18].

II-3 Généralités sur les simulations numériques

La démarche des méthodes de simulation numérique pourrait être décrite par un propos formulé par Isaac Newton dès 1686 : "Toute la tâche de la philosophie semble consister en ceci : à partir de l'observation des mouvements, comprendre les forces en jeu dans la nature, et ensuite à partir de ces forces, décrire les autres phénomènes". En effet, le potentiel intermoléculaire étant connu, la dynamique d'un système classique est entièrement définie. Partant d'une configuration initiale, le modèle, il suffit de mettre en action les forces définies par les équations de Newton pour suivre pas à pas

l'évolution du système. Toute méthode de simulation débute par la constitution d'un modèle qui représente une configuration possible d'un système de N particules. On se donne ensuite une loi d'évolution de cette configuration de départ qui va permettre d'échantillonner un grand nombre de configurations du système, le tout formant un ensemble statistique. Pour chaque configuration, l'énergie du système est déterminée à partir du calcul des interactions entre particules. Les propriétés du système sont alors définies comme des moyennes sur l'ensemble des configurations. Ainsi, les méthodes de simulation numérique permettent de déterminer les propriétés d'ensemble d'un système à partir du comportement des molécules individuelles. L'étape finale consiste à comparer ces propriétés à celles des systèmes réels. A l'heure actuelle, grâce notamment au développement de la puissance des ordinateurs de calcul, les simulations numériques sont devenues une troisième voie dans la méthodologie scientifique, complémentaire de la théorie et de l'expérience. Il est en effet nécessaire d'avoir recours simultanément à la théorie, pour définir les expressions des forces intermoléculaires intervenant dans les calculs et à l'expérience, pour construire les configurations initiales des systèmes modèles.

Par ailleurs, il est essentiel que le principe du calcul à partir des systèmes modèles définissent des conditions d'application (par exemple, sur le nombre de particules constituant le système et les paramètres définissant l'échantillonnage des configurations) tels que les calculs soient possibles et aient un sens physique. Le nombre de particules N est notamment important parce qu'il détermine la taille du système et la durée du calcul, approximativement proportionnel à N^2 pour un système classique. Par exemple, dans le cadre d'un calcul de dynamique moléculaire, pour une durée de calcul donnée, le choix d'un grand nombre de particules limite le nombre de configurations explorées et par conséquent la durée d'évolution du système. Inversement, le choix d'un petit nombre de particules permet l'observation du système sur une longue période d'évolution mais la taille du système risque d'être trop petite pour représenter de façon pertinente la réalité. Finalement, dans la mesure où les résultats d'un calcul de simulation numérique corroborent les résultats théoriques et expérimentaux, la simulation numérique peut permettre une meilleure compréhension d'un système au niveau microscopique. En effet, la connaissance de la dynamique d'un système modèle peut aider à interpréter les phénomènes observés au niveau atomique ou moléculaire. De plus, la modélisation apporte une aide visuelle

qui permet de conceptualiser des mécanismes, une démarche qui n'est pas toujours facile à effectuer pour notre cerveau à partir de méthodes d'analyse qui ne rendent compte que de résultats à l'échelle macroscopique [19].

II-4 Méthodologie d'une simulation par dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est basée sur l'application des équations de mouvement de Newton sur tous les atomes qui interagissent dans le système moléculaire. La force agissant sur chaque atome est déterminée comme le gradient de l'énergie potentielle des interactions avec les atomes voisins. L'accélération peut éventuellement être calculée à partir des équations du mouvement.

La connaissance des trajectoires atomiques au cours du temps nécessite la résolution de l'équation différentielle du mouvement. L'approche standard consiste à utiliser des méthodes de différences finies. Etant donné que les positions et la dynamique (vitesses, accélérations, etc.) de tous les atomes sont connues à un instant donné, ces propriétés après un court pas de temps peuvent être déduites avec précision. Les équations différentielles du mouvement de tous les atomes sont donc résolues à chaque pas de temps. Le choix du pas de temps a ainsi une influence directe sur l'exactitude de l'intégration [8].

Les méthodes de simulation explorent l'espace des configurations du système modèle à partir d'une configuration de départ dont l'évolution est suivie par échantillonnage. Dans les méthodes de dynamique moléculaire, les particules se déplacent spontanément dans un champ de forces (fonction d'énergie potentielle) et on suit leur trajectoire pas à pas au cours du temps. Il est essentiel que les états explorés soient bien représentatifs du système c'est-à-dire que les états de plus basse énergie soient représentés avec leur probabilité de présence réelle.

Cette condition est remplie en dynamique moléculaire si la configuration de départ est une configuration d'équilibre. C'est pourquoi avant de lancer le calcul de simulation, on réalise une minimisation du système que l'on a construit au préalable [19].

La figure II.1 donne un aperçu général de la méthodologie de la méthode de simulation par dynamique moléculaire.

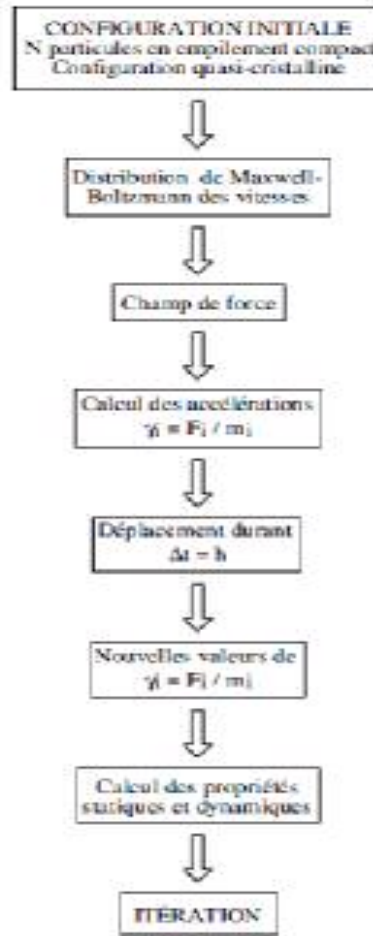


Figure II-1 : Méthodologie d’une simulation par dynamique moléculaire

II-5 Les fondements de la dynamique moléculaire classique

II-5-1 Algorithme de Verlet

La dynamique moléculaire repose sur les équations de mouvement de Newton

$$F(r(t)) = m \frac{d^2 r}{dt^2} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

où F(r(t)) est la force totale appliquée à la particule de masse m et de position r. Il existe différents algorithmes pour intégrer les équations de mouvement. L’énergie est d’autant mieux conservée que l’intégration est convenablement réalisée. Il faut, pour cela, considérer la conservation de l’énergie aussi bien à temps courts (quelques fs) qu’à temps longs (quelques ps(ps=picoseconde=10⁻¹² secondes)). Verlet a ainsi proposé un algorithme simple offrant une dérive très petite de l’énergie et permettant de calculer les positions et vitesses des particules à chaque pas de temps.

Nous effectuons alors deux développements de Taylor au troisième ordre sur les positions $r(t)$ (Eq.II.3), un en avance et un autre en retard sur le temps. Ces développements de Taylor sont valables pour δt petit et permettent d'écrire :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{F(t)}{2m}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3r}{dt^3}(\delta t)^3 + o((\delta t)^4) \dots\dots\dots \text{II.4}$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{F(t)}{2m}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3r}{dt^3}(\delta t)^3 + o((\delta t)^4) \dots\dots\dots \text{II.5}$$

En sommant ces deux expressions, nous obtenons :

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{F(t)}{m}(\delta t)^2 + o((\delta t)^4) \dots\dots\dots \text{II.6}$$

La nouvelle position est donc calculée avec une précision de $(\sigma t)^4$. Cependant, cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions. Toutefois, les vitesses peuvent s'obtenir par l'expression

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + o((\delta t)^2) \dots\dots\dots \text{II.7}$$

Pour obtenir les vitesses et les positions au même temps t , il est possible d'utiliser l'algorithme Velocity-Verlet ou « Verlet-vitesse ».

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{F(t)}{2m}(\delta t)^2 + o((\delta t)^3) \dots\dots\dots \text{II.8}$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}(F(t) + f(t + \delta t))\delta t + o((\delta t)^3) \dots\dots\dots \text{II.9}$$

L'avantage de cet algorithme réside dans le fait que le calcul des positions, forces et vitesses requiert moins de mémoire que l'algorithme de Verlet [20].

II-5-2 Les ensembles thermodynamiques

Lors de l'intégration des équations de Newton, l'énergie totale du système est conservée. Si le volume est maintenu constant, la simulation générera un ensemble microcanonique, aussi appelé ensemble NVE. Une telle situation n'est cependant pas toujours adéquate. Il peut souhaitable, par exemple, de réaliser des simulations dans lesquelles la température ou la pression sont des grandeurs indépendantes et non des propriétés dérivées.

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un nombre restreint de grandeurs thermodynamiques appelées variables, comme par exemple, le nombre de particules N , la température T , et la pression P , le volume V , ou l'énergie totale E . Ainsi, les

ensembles thermodynamiques fondamentaux sont l'ensemble microcanonique NVE, l'ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme isobare NPT.

Considérons un système isolé, i.e. en absence de forces extérieures, l'énergie totale E est alors conservée pour ce système ayant un nombre fixe N de particules dans un volume V constant. Cet ensemble est alors appelé l'ensemble microcanonique NVE. Quelques exemples d'ensembles utilisés en dynamique moléculaire sont résumés dans le tableau II.1 [21].

Ensemble	Abréviation	Définition
Microcanonique	NVE	N = nombre d'atomes constant V = volume constant E = énergie constante
Canonique	NVT	N = nombre d'atomes constant V = volume constant T = température constante
Grand canonique	μ VT	μ = potentiel chimique constant V = volume constant T = température constante
Isobare-isotherme	NPT	N = nombre d'atomes constant P = pression constante T = température constante

Tableau II-1 : Les ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire.

II-5-3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites

Généralement, Pour effectuer les simulations de dynamique moléculaire, la boîte de simulation correspond à un volume, V , fixe contenant un nombre fini, N , de particules de quelques centaines à quelques milliers. Or, la simulation des systèmes liquides nécessite d'avoir un nombre beaucoup plus élevé de particules pour représenter un échantillon réel.

Dans le cas de petits systèmes, un certain nombre de particules peuvent se situer à la surface de la boîte. Ceci peut alors entraîner des effets de bords pouvant devenir importants. Pour remédier à ce problème, il est possible d'utiliser des conditions

périodiques aux limites. Ainsi, la boîte cubique centrale de longueur L est répliquée à l'infini (Figure. II. 2).

Durant la simulation de dynamique moléculaire, si une particule bouge dans cette boîte centrale, elle bouge alors de la même façon dans les boîtes répliquées. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale, une de ses images entrera dans la boîte centrale par le coté opposé. Ainsi, la boîte de simulation n'a plus de bords, i.e. il n'y a plus de particules à la surface.

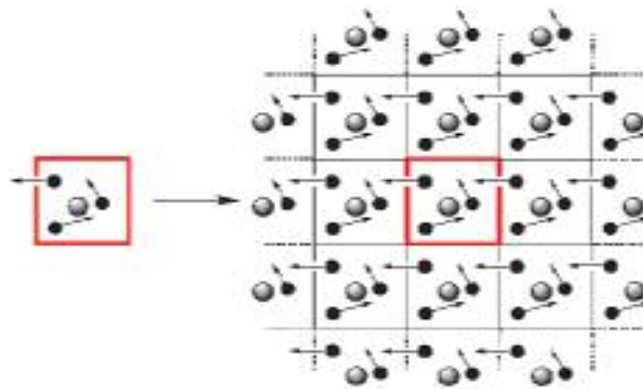


Figure II-2 : Les conditions périodiques aux limites. La boîte rouge est la boîte initiale répliquée à l'infini.

L'énergie potentielle du système peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n}^* u(|r_{ij} + nL|) \dots\dots\dots \text{II.10}$$

ou l'étoile * indique que la somme est faite sur toutes les images périodiques n et sur toutes les particules i, sauf i = j pour n = 0[20].

II-5-4 Mise en œuvre

Les étapes à suivre pour mettre en œuvre une simulation de dynamique moléculaire sont :

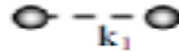
- **Etape 1** : il faut commencer par définir les règles du jeu de la simulation, c'est-à-dire choisir le champ de forces, l'ensemble thermodynamique et les différentes approximations à utiliser. Cela inclut la définition d'une sphère de troncature, la prise en compte des interactions, etc.

- **Etape 2** : il faut ensuite construire le système, c'est-à-dire assigner à chaque particule une coordonnée cartésienne et surtout définir leur topologie ; avec quelles autres particules sont-elles liées ? Quelle sera la longueur optimale de la liaison ? etc. Généralement, la construction du système passe par une phase de minimisation de l'énergie, car il est préférable de débiter une simulation avec un état initial proche de la stabilité.
- **Etape 3** : La simulation peut maintenant commencer. Elle comprend généralement 2 phases. La phase 1 correspond à l'équilibration du système, comprenant par exemple la montée en température (ou thermalisation) dans le cas d'un ensemble à température constante. En effet, à l'état initial est généralement à 0 K. Or, une simulation se déroule normalement à température proche (exemple 300 K). La thermalisation permettra de passer de 0 à 300 K sans à-coup. La seconde phase correspond à la production où le système évolue dans l'ensemble choisi pendant autant de temps qu'il est nécessaire.
- **Etape 4** : Une fois la production terminée, il faut passer à l'analyse de la trajectoire. C'est à l'utilisateur de choisir ce qu'il souhaite mesurer. Le plus souvent, il s'agit d'un phénomène corrélé au temps ou à l'espace. L'utilisation de la dynamique moléculaire ne doit donc pas être considérée comme une boîte noire dans laquelle on entre un état initial et qui donne en retour un état final. La dynamique moléculaire est avant tout un travail de simulation qui nécessite une connaissance approfondie du système étudié, mais surtout une bonne compréhension des modèles de représentations utilisés. C'est cette connaissance qui permettra à l'utilisateur de savoir si la simulation qu'il a réalisée est proche de la réalité ou pas [21].

II-6 La fonction d'énergie potentielle ou champs de force

Le champ de force dépend de la nature du matériau simulé, car il contient toutes les données physiques caractérisant les atomes et éventuellement leur chimie. Les atomes constituant les molécules organiques sont soumis à des liaisons moléculaires covalentes et des interactions intermoléculaires. Chaque atome, dont la masse est fixée (carbone : 12 g/mol, hydrogène : 1g/mol), est soumis à trois types de potentiels intramoléculaires pour décrire les liaisons covalentes, nous prendrons ici une forme harmonique des potentiels :

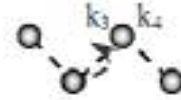
Elongation $U_e = k_1(r - r_0)$



Angle de valence $U_v = k_2(\theta - \theta_0)^2$



Angle dièdre $U_d = k_3\{1 - \cos [k_4(\phi - \phi_0)]\}$



où r_0 , θ_0 et ϕ_0 sont respectivement les distance, angles de valence et dièdre d'équilibre. Ces valeurs sont connues et dépendent de la nature des atomes et du type de liaison. Les forces dérivant de potentiels harmoniques sont indépendantes de la déformation, dont la raideur des ressorts est définie par les paramètres k_1 , k_2 , k_3 et k_4 , lorsque les atomes s'écartent de leur position d'équilibre en particulier sous l'effet de l'énergie cinétique. Ces constantes dépendent également de la nature et de la valence des atomes.

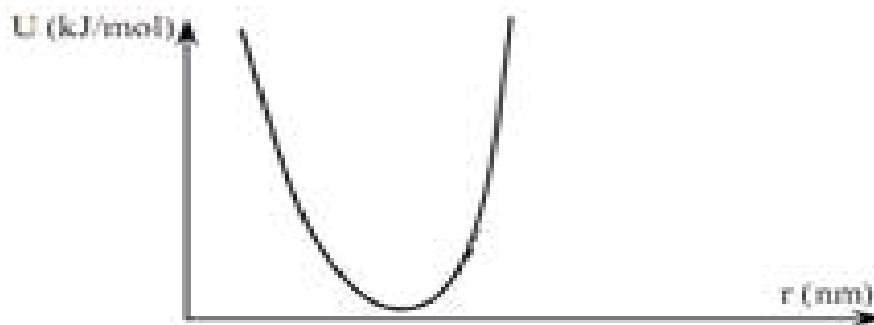


Figure II-3: Energie potentielle d'une liaison en fonction de la distance pour un modèle harmonique.

Les potentiels de Van der Waals sont les potentiels intermoléculaires qui agissent entre atomes non directement liés car n'appartenant pas à la même molécule ou parce qu'ils sont trop éloignés sur la même molécule pour être impliqués dans une liaison covalente. Le modèle le plus classique est le modèle de Lennard-Jones II.11 avec une variante plus réaliste proposée par Buckingham (Figure II.4).

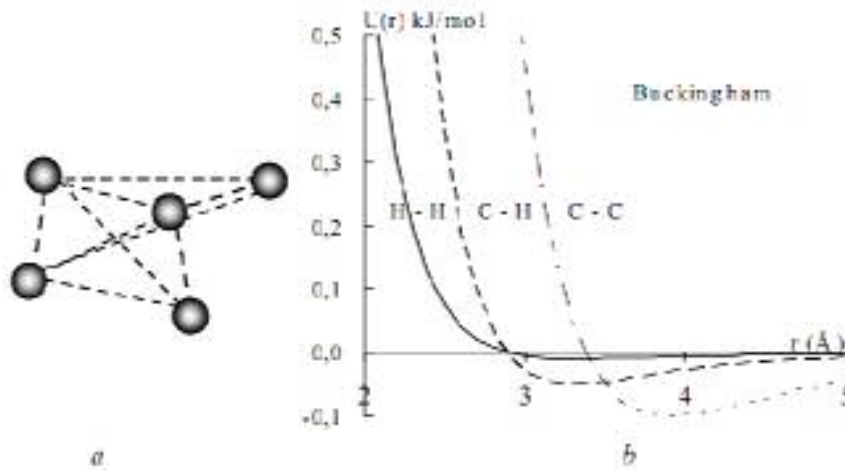


Figure II-4 : Interactions (a) et potentiels (b) de van der Waals décrits par un potentiel de Buckingham

Modèle de Lennard-Jones II.11:

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \dots\dots\dots \text{II.11}$$

Modèle de Buckingham II.12:

$$U(r) = A \cdot \exp\left(\frac{r}{r_0}\right) - \frac{B}{r^6} \dots\dots\dots \text{II.12}$$

Ce sont des potentiels très dissymétriques faiblement attractifs et dont la répulsion est plus forte avec le modèle de Lennard-Jones qu’avec le modèle de Buckingham. La valeur des paramètres dépend de la nature des atomes qui interagissent et fait apparaître un minimum très faiblement marqué mais qui joue un rôle essentiel pour l’organisation des molécules (Figure II.4).

Les potentiels dans les métaux peuvent également être décrits par des potentiels de paires, tels que ceux proposés dans II.13 par [22,23]

$$U(r) = \varepsilon \left\{ \sum_{i < j} \left(\frac{a}{r} \right)^n - C \sum_i \left[\sum_j \left(\frac{a}{r} \right)^m \right]^{1/2} \right\} \dots\dots\dots \text{II.13}$$

où les paramètres ε et a dépendent de la nature des atomes, et m et n doivent être les mêmes pour tous les atomes d’un alliage. Le premier terme, d’attraction, est complété par un terme de répulsion imposant une densité maximale locale limite [24].

II-7 Les grandeurs calculées

II-7 -1 Calculs des grandeurs structurales

- **Calcul de la fonction de distribution radiale**

Un liquide peut être caractérisé par sa fonction de distribution radiale, $g(r_i, r_j)$. Celle-ci représente la probabilité de trouver un atome i à la position r_i d'un atome j à la position r_j . Dans le cas de liquides simples, $g(r_i, r_j)$ devient $g(r_{ij})$ ou r_{ij} représente la distance entre les atomes i et j . Elle est définie de la façon suivante :

$$g(r_{ij}) = \frac{V}{N^2} (\delta(r - r_{ij})) \dots\dots\dots \text{II.14}$$

ou $\delta(r)$ est la fonction de Dirac et V/N^2 représente le facteur de normalisation. Lorsque la distance r_{ij} devient très grande, la fonction de distribution radiale tend vers $(1-1/N)$. Ainsi, à la limite thermodynamique, la fonction de distribution radiale tend vers 1. A chaque pic de la fonction de distribution radiale correspond une sphère de coordination, i.e. un volume dans lequel un certain nombre de molécules se trouvent.

Pour des simulations avec conditions périodiques aux limites, la structure n'est pas connue au delà de $L/2$, ou L est la longueur de la boîte cubique. La fonction de distribution radiale est alors calculée par l'intégration de l'équation II.14 sur une couronne sphérique d'épaisseur Δr (Figure II.5).

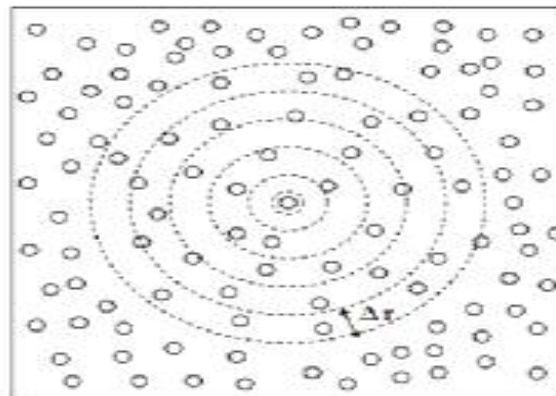


Figure II- 5 : Principe du calcul de la fonction de distribution radiale.

Cette opération ne peut être effectuée que si la fonction de distribution radiale ne varie que très peu dans l'intervalle compris entre r et Δr [20].

II-7-2 Calculs des propriétés thermodynamiques

• **Calcul de l'énergie totale**

L'énergie totale est calculée comme la somme des énergies potentielles et cinétiques. Elle s'exprime de la façon suivante:

$$E = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2 \right\rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \bar{U}(r_{ij}) \dots \dots \dots \text{II.15}$$

où $U(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction, m_i est la masse de la particule i , sa vitesse v_i et $\langle \dots \rangle$ désigne une moyenne temporelle.

• **Calcul de la température**

La température est calculée à partir des trajectoires en appliquant la théorie d'équilibre de l'énergie au système comportant $g = n N$ degré de liberté (où n est le nombre de degré de liberté de chaque atome et N est le nombre d'atomes). On a donc la formule suivante:

$$T = \left(\frac{1}{g \cdot k_b} \right) \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2 \right\rangle = \left(\frac{1}{3 \cdot N \cdot k_b} \right) \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^2 \right\rangle \dots \dots \dots \text{II.16}$$

• **Calcul de la pression**

La détermination de la pression dans le système de particules composé d'atomes du para-hydrogene se fait à partir de l'équation suivante (II.17) :

$$P = \left(\frac{2V}{3} \right) E_c + \left(\frac{V}{3} \right) \sum_{i=1}^N \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i \dots \dots \dots \text{II.17}$$

où E_c est l'énergie cinétique et f_i désigne la somme des forces intérieures appliquées sur la particule i . Les fluctuations sur toutes les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées après atteindre l'équilibre de la simulation.

II-7-3 Calculs des propriétés de transport

La mobilité moléculaire est l'une des caractéristiques fondamentales de l'état liquide. Certains effets de cette mobilité sont responsables des phénomènes de transport : La conductivité thermique, la viscosité et la diffusion des espèces dans le fluide qui gère la cinétique des réactions chimiques et biologiques. Pour représenter quantitativement la dynamique, on la caractérise par les valeurs de ses temps de corrélation, ou de manière beaucoup plus détaillée par les fonctions de corrélations temporelles représentant l'évolution d'une variable dynamique telle que la vitesse, en comparant à chaque instant t la valeur de cette variable à sa valeur initiale à l'instant $t=0$. Par exemple dans le cas de la vitesse de translation on forme le produit $v(0).v(t)$, pour des valeurs de t successives et nous faisons une moyenne d'ensemble $\langle v(0).v(t) \rangle$. Dans le temps, ces produits peuvent garder une valeur constante, ou décroître, ou osciller, de sorte que leur valeur est une fonction du temps que l'on désigne par une fonction de corrélation temporelle, dont l'évolution représente la corrélation entre les valeurs successives d'une propriété. Ces fonctions apportent une information directe sur l'évolution temporelle d'une propriété et constituent un carrefour entre l'expérience, la théorie et la modélisation. Les fonctions de corrélations, calculées directement par des données de la dynamique moléculaire, sont utilisées pour calculer les coefficients de transport tel que la viscosité dynamique et les coefficients de diffusion. Les fonctions d'autocorrélations sont divisées en deux classes. Les fonctions d'une seule particule dans lesquelles la quantité dynamique est une propriété des atomes individuels et les fonctions collectives dans lesquelles cette quantité dynamique dépend des contributions accumulées pour tous les atomes dans le système.

- **Calcul de la fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF)**

La fonction d'autocorrélation de vitesse VAF(t) fait partie de la première classe, parce que cette fonction est une fonction d'une seule particule, elle est définie par l'équation II.18 :

$$\text{VAF}(t) = \frac{\langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle}{\langle v_i(0)^2 \rangle} \dots\dots\dots \text{II.18}$$

$v_i(t)$ est la vitesse du centre de la masse de chaque particule à l'instant t et $v_i(0)$ est sa vitesse initiale. Le terme $\langle v_i(0)^2 \rangle$ sert à normaliser la fonction. Tous les atomes sont

indiscernables pour une substance pure, la précision statistique du calcul pour VAF(t) peut être améliorée par la moyenne à travers tous les atomes dans le système.

• **Calcul du déplacement quadratique-moyen (MSD)**

En dynamique moléculaire [25], le déplacement quadratique moyen des particules de leurs positions initiales, après plusieurs pas de temps est donnée par :

$$MSD = \langle \delta r^2(t) \rangle = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \dots\dots\dots II.19$$

$r_i(t)$ est la position de chaque particule à l'instant t et $r_i(0)$ est sa position initiale. Tous les atomes sont indiscernables pour une substance pure, la précision statistique du calcul pour MSD(t) peut être améliorée par la moyenne à travers tous les atomes dans le système.

• **Calcul du coefficient de diffusion (D)**

Puisqu'ils sont proportionnels aux corrélations d'une seule particule, le coefficient d'autodiffusion dans les fluides purs est le coefficient de transport qui est extrait d'une façon faible à partir de la dynamique moléculaire : Les systèmes de taille modeste et les calculs d'une longueur modeste sont suffisants. Par exemple, l'expérience du coefficient d'autodiffusion, habituellement donnée par les lois de Fick, peut être obtenue à partir du déplacement quadratique moyen des particules suivant la relation d'Einstein [26] :

$$D = (1/6) \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{t} \right) \cdot \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \dots\dots\dots II.20$$

Cette équation montre que D est proportionnel à la pente du déplacement quadratique moyen à des temps longs. Dans la simulation, le déplacement quadratique moyen doit être évalué en utilisant les vraies positions dans lesquelles les conditions périodiques limites doivent se dérouler. Alternativement, on peut déterminer le coefficient de diffusion à partir de la fonction d'autocorrélation de vitesse des particules, suivant la relation de Green-Kubo [27] :

$$D = (1/3) \cdot \int_0^{\infty} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle dt \dots\dots\dots II.21$$

Les formules de Green-Kubo et d'Einstein produisent des résultats identiques et consistants pour les coefficients de diffusion.

• **Calcul de la fonction d'autocorrélation du stress**

La fonction d'autocorrélation de vitesse est simple à évaluer parce que la quantité dynamique utile (la vitesse) est purement cinétique et elle ne dépend pas explicitement des forces intermoléculaires. De plus, parce qu'elle est une fonction d'une seule particule et sa précision statistique peut être améliorée par la moyenne sur tous les atomes. Par conséquent, les corrélations collectives sont calculées avec moins de précision que les corrélations d'une seule particule car la précision statistique ne se fait pas sur la moyenne sur les N particules mais elle se fait sur le système entier.

Comme source pour représenter la fonction collective, considérons le stress tenseur microscopique J donné par :

$$J = \begin{bmatrix} j_{xx} & j_{xy} & j_{xz} \\ j_{yx} & j_{yy} & j_{yz} \\ j_{zx} & j_{zy} & j_{zz} \end{bmatrix} \dots\dots\dots \text{II.22}$$

$$J_{\alpha\beta} = m \cdot \sum_1^N \vec{v}_{i\alpha} \cdot \vec{v}_{i\beta} + (1/2) \cdot \sum_{i \neq j} \vec{r}_{ij\beta} \cdot \vec{f}_{ij\alpha} \dots\dots\dots \text{II.23}$$

Dans chaque élément $j_{\alpha\beta}$ mesure le taux pour lequel le moment de la direction β est transporté dans la direction α . Pour le moment de transport, Cowling [28] a donné l'analogie suivante. Chaque élément du stress tenseur est composé d'une partie cinétique et d'une partie potentielle (Equation II.22), où m est la masse moléculaire, $v_{i\alpha}$ est la composante α de la vitesse d'un atome i, $r_{ij\beta}$ est la composante β du vecteur r_{ij} pour les atomes séparés i et j et $f_{ij\alpha}$ est la composante α de la force exercée sur l'atome i par l'atome j et N est le nombre totale de particules du système. Pour une substance isotropique, homogène, le tenseur stress est symétrique, de plus, la moyenne sur le temps de la trace du stress tenseur donne, en accord avec le théorème de Viriel, la pression [29] :

$$(1/3) \langle \sum j_{\alpha\alpha} \rangle = PV \quad \alpha = x, y, z \dots\dots\dots \text{II.24}$$

Dont la moyenne sur le temps pour chaque élément de la non-diagonale disparaît :

$$\langle J_{\alpha\beta} \rangle = 0 \quad \text{pour tout } \alpha \neq \beta \dots\dots\dots \text{II.25}$$

La fonction d'autocorrélation du stress est formée à partir des éléments de la non-digonale :

$$\Omega(t) = \left(\frac{\rho}{3K_b \cdot T \cdot N} \right) \cdot \sum_{\alpha\beta} \langle J_{\alpha\beta}(0) \cdot J_{\alpha\beta}(t) \rangle \dots\dots\dots \text{II.26}$$

où ρ est la densité du fluide, T est la température, N est le nombre de particules et K_b est la constante de Boltzmann, la somme cumule trois termes donnés par les permutations cycliques des indices $\alpha\beta (= xy, yy, zx)$. $J_{\alpha\beta}$ est la somme de deux termes, la fonction de corrélation $\Omega(t)$ a trois contributions : (i) un terme cinétique qui mesure la corrélation du mouvement de transport causé par les mouvements atomiques, (ii) un terme potentiel qui mesure la corrélation du moment de transport causé par les forces atomiques et (iii) un terme de croisement qui mesure le couplage entre les mouvements atomiques et les forces. Le terme cinétique domine $\Omega(t)$ pour les densités de gaz par contre le terme potentiel domine à des densités liquides.

• **Calcul de la viscosité dynamique**

Pour illustrer les propriétés de transport reliées aux corrélations collectives, nous considérons η la viscosité dynamique. La viscosité peut être évaluée à partir de deux formules Green-Kubo et Einstein généralisées. Pour les potentiels de corps mou, la plupart des simulations ont utilisé l'équation de Green-Kubo qui est l'intégrale sur la fonction d'autocorrélation du stress :

$$\eta_{xy} = \left(\frac{1}{V \cdot K_b \cdot T} \right) \cdot \int_0^{+\infty} \langle j_{xy}(t) \cdot j_{xy}(0) \rangle dt \dots\dots\dots \text{II.27}$$

V est le volume. A la différence du coefficient de l'autodiffusion, qui est un phénomène d'une seule particule, le stress dynamique nécessite un système entier. Cependant, pour les fluides stationnaires, homogènes, uniformes, la précision statistique peut être améliorée de peu par la moyenne sur tous les trois termes résultant à partir du stress tenseur :

$$\eta = \left(\frac{1}{3} \right) \cdot (\eta_{xy} + \eta_{xz} + \eta_{yz}) \dots\dots\dots \text{II.28}$$

La déviation standard pour ces composés à partir de leur moyenne fournit une indication sur la précision du calcul. Mais cette déviation est seulement une indication qui a tendance à sous-estimer les erreurs statistiques.

II-8 Les applications de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est utilisée dans de nombreux domaines : mécanique des fluides, chimie moléculaire, polymères, métallurgie et autres [30,31,32,33]. Elle a d'abord été utilisée pour faire de la physique statistique pour l'étude du comportement du gaz parfait[34]. De nombreux exemples pratiques viendront étayer et illustrer les différents aspects de cette technique [32, 35,36]. Parmi ceux-ci, citons :

- L'ingénierie moléculaire (synthétiser sur ordinateur une molécule complexe).
- Les effets inter faciaux pour les liquides.
- La propagation de la chaleur dans les solides.
- Les transitions de phase.
- Le phénomène d'adsorption et les isothermes d'adsorption.
- Dans les métaux, la dynamique moléculaire est utile là où l'élasticité n'est plus applicable, à titre d'illustration prenons comme exemples :
 - Cœur de dislocation,
 - Fond de fissure,
 - Joint de grains,
 - Processus atomique.

Aujourd'hui, la dynamique moléculaire permet de répondre à un grand nombre de questions clés problèmes d'intérêt plus industriel en croissance grâce à des simulations dans la matière condensée.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Partie A
Etude Classique du Para-Hydrogène
Liquide
Par Simulation de Dynamique Moléculaire

III-A-1- Introduction

La prévision des propriétés thermodynamiques des liquides et des mélanges est toujours une issue d'intérêt pour la simulation. La littérature prouve que ces systèmes sont largement étudiés d'une manière expérimentale ou théorique [1-5]. Les propriétés d'équilibre et de non-équilibre de ces liquides ont été étudiées avec les simulations de Monte-Carlo (MC) [2-3,6] et de dynamique moléculaire (MD) [7-8]. D'ailleurs, divers modèles de potentiels ont été proposé pour reproduire des données des liquides d'une forme sphérique [3,9-15]. Ces travaux concentrés principalement sur la fonction de distribution radiale pour une recherche structurale complète et des calculs récents [3, 14-15], tenant en compte des effets quantiques, couvrent seulement quelques points d'état du diagramme de phase et n'offrent aucune manière d'approcher les propriétés de transport exactement.

Plusieurs propriétés physico-chimiques du para-hydrogène liquide (p-H₂) ont été numériquement évaluées au moyen de la simulation de la dynamique quantique appelée dynamique moléculaire à l'intégrale de chemin (CMD)[16-19]. Le facteur de structure dynamique du para-hydrogène a été calculé par la dynamique moléculaire à l'intégrale de chemin (CMD) à une température de 14,7 K [18]. Aussi, plusieurs propriétés de transport du para-hydrogène liquide tel que les coefficients de diffusion, les conductivités thermiques, les viscosités dynamiques ont été déterminés par des calculs CMD suivant une rangée de température, 14-32 K [16-17]. Une comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire classiques a été réalisée dans les mêmes conditions [16]. Une application quantique de Feynman-Kleinert sur la diffusion du para-hydrogène liquide a été étudiée afin de déterminer les coefficients de diffusion à deux températures différentes ($T = 17$ K et $T = 25$ K) à partir de la fonction d'autocorrélation de vitesse [20].

Dans ce travail, nous proposons une étude de dynamique classique complète de 06 points d'état du para-hydrogène à l'état liquide. Par la suite, nous déterminons les propriétés structurales, thermodynamiques et de transport de ce liquide.

III-A-2- Modèle numérique

Des calculs de dynamique moléculaire ont été exécutés sur un échantillon de taille $N = 864$ molécules de masse m . Ces molécules interagissent par un potentiel de paire de *Lennard-Jones* spécifié par les paramètres ε et σ .

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \dots\dots\dots \text{(III-A-1)}$$

Les unités de l'énergie, de la longueur, et de la masse ont été choisies pour être, respectivement ε , σ , et m . L'échelle de temps microscopique correspondante est

$$\tau = \left(m \sigma^2 / \varepsilon \right)^{1/2}$$

. L'état de notre système est indiqué par la densité réduite $\rho^* = \rho \sigma^3$ et la température réduite $T^* = K_b T / \varepsilon$. A cet effet, nous avons choisi de prendre la profondeur du puits $\varepsilon / K_b = 34,2$ °K et le diamètre de collision $\sigma = 2,96$ Å [21]. La masse moléculaire du para-hydrogène étant $M = 2,000$ u.m.a.

Les expériences de simulation du para-hydrogène liquide sont conduites pour six points du diagramme de phase de coordonnées (T, ρ) donnée par le *tableau (III-A-1)*.

Point d'état	Système	T (K°)	T*	ρ (g/cm ³)	ρ^*	$\sigma/\text{Å}^\circ$	ε/K_b	m/uma
<i>Sp1[18]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	14.70	0.4298	0.0760	0.5940	2,96	34,2	2,000
<i>Sp2[16]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	14.70	0.4298	0.0803	0.6272			
<i>Sp3[16]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	16.90	0.4941	0.0760	0.5983			
<i>Sp4[16]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	17.00	0.4970	0.0743	0.5807			
<i>Sp5[16]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	17.10	0.5000	0.1047	0.8178			
<i>Sp6[16]</i>	$p\text{-H}_2(l)^2$	25.00	0.7309	0.0633	0.4947			

Tableau III-A-1 : Points Spx du diagramme de phase considérés dans les expériences de dynamique moléculaire classique.

Les six points du para-hydrogène liquide, et leurs données (T, ρ) sont pris de la référence [16,18]. Les équations du mouvement ont été résolues en utilisant un algorithme de *Leap-Frog* avec un pas de temps ($\Delta t = 0,5 \times 10^{-14}$ s) où la température T a été maintenue constante par la méthode de contrainte [22-23].

Les conditions périodiques autour de la boîte cubique centrale et de la troncation minimum d'image ont été incluses dans les calculs, des corrections de longues portées ont été également appliquées. La configuration du départ est le réseau cubique à faces centrées (*FCC*) pour les positions des molécules. Des vitesses moléculaires initiales ont été obtenues à partir de la distribution de *Maxwell-Boltzmann*. La période d'équilibration est étendue jusqu'à 10000 pas de temps. La phase de production des données, qui commence après l'équilibration, qui peut aller de 10000 pas de temps jusqu'à 1000000 pas de temps afin d'augmenter la précision de la fonction d'autocorrélation du stress.

L'utilisation d'un système d'une telle taille ($N = 864$) a été motivée dans le but de réduire au minimum les effets finis de taille qui peuvent affecter des quantités thermodynamiques et les fonctions de corrélations du temps [24], en particulier aux temps larges, utilisée pour le calcul de D et au η . Ces effets doivent être estimés pour une comparaison avec des données expérimentales. La fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF) est une fonction d'une seule particule et toutes les particules sont indiscernables dans une substance pure, la précision statistique d'un calcul pour le $\Psi(t)$ peut être améliorée en faisant la moyenne sur toutes les N particules dans le système [21]. L'équation est :

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N v_i(t) v_i(0) \right\rangle \dots\dots\dots (III-A-2)$$

où $v_i(t)$ sont les vitesses des atomes au temps t .

Le coefficient d'autodiffusion D d'une particule est évalué par les formules *d'Einstein et de Green-Kubo* [21]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6tN} \sum_{i=1, N} \left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle \dots\dots\dots (III-A-3)$$

où $r_i(t)$ sont les positions des particules au temps t . D est proportionnel à la pente du déplacement quadratique moyen (MSD) à de temps longs. Le coefficient de viscosité dynamique peut être évalué à partir des deux formules généralisées de *Green-Kubo* [25]. Pour des potentiels de corps doux, la plupart des simulateurs ont employé

l'équation de *Green-Kubo* [21], qui est une intégrale de la fonction d'autocorrélation du stress,

$$\eta = \int_0^{\infty} \eta(t) dt = \frac{\rho}{3K_b T} \sum \int_0^{\infty} \frac{\langle J^{xy}(0) J^{xy}(t) \rangle}{N} dt \dots \dots \dots \text{(III-A-4)}$$

Les composants du tenseur de stress microscopique est donné par :

$$J^{xy}(t) = \sum_{i=1}^N \left(m v_i^x v_i^y - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{r_{ij}^x r_{ij}^y}{r_{ij}} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \dots \dots \dots \text{(III-A-5)}$$

La fonction d'autocorrélation du stress implique nécessairement un système entier; par conséquent, nous ne pouvons pas améliorer la précision statistique des résultats pour la viscosité en faisant la moyenne sur toutes les N particules dans le système. Cependant, pour les fluides stationnaires, homogènes, uniformes, la précision statistique peut être améliorée légèrement en faisant la moyenne de chacune des trois termes qui résultent du tenseur du stress :

$$\eta = \frac{1}{3} (\eta_{xy} + \eta_{yz} + \eta_{zx}) \dots \dots \dots \text{(III-A-6)}$$

III-A-3- Résultats et discussions

III-A-3-1- Propriétés structurales du para-hydrogène liquide

Les figures présentées dans cette partie sont seulement une illustration des données qui peuvent être obtenues par nos calculs ($r^* = r/\sigma$ et $t^* = t/\tau$ dénotent les distances et le temps en unités réduites). La figure III-A-1 montre l'information structurale appropriée pour trois points représentatifs *Sp1*, *Sp4* et *Sp6* du para-hydrogène liquide.

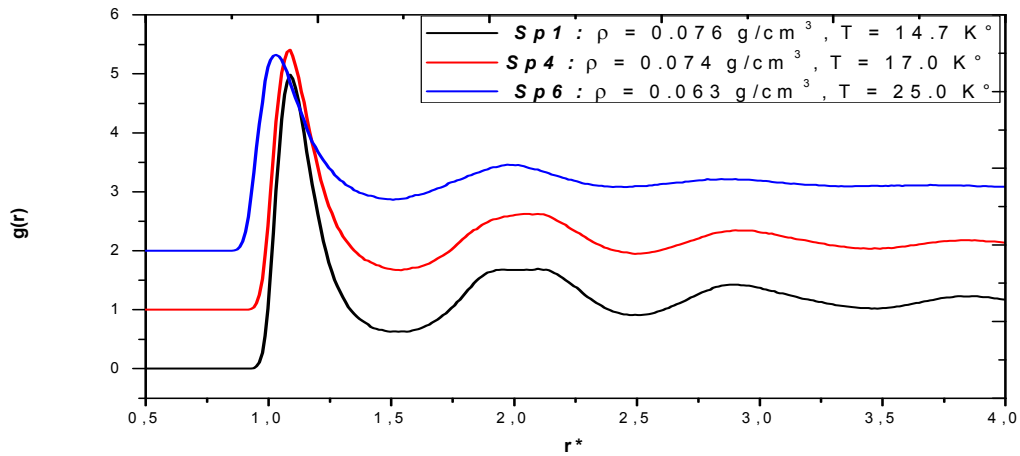


Figure III-A-1: Les fonctions de distributions radiales du para-hydrogène liquide aux différents points (*Sp1*, *Sp4*, *Sp6*).

La fonction de $g(r)$ devient premièrement zéro aux distances courtes, où les forces répulsives empêchent le recouvrement des molécules. Quand r est proche du diamètre σ , le $g(r)$ croit rapidement jusqu'à un maximum $r = r_m$ correspondant au premier pic. Au fur à mesure que r augmente graduellement, le $g(r)$ diminue prouvant que l'influence de la molécule centrale disparaît et il n'y a aucun ordre à de longues distances. En comparant le $g(r)$ pour les trois points, nous remarquons que le premier pic du point *Sp6* est moins intense et plus large, le deuxième pic commence à disparaître et l'allure de la courbe est plus fluide par rapport aux autres points *Sp1* et *Sp4*. La seule justification possible est que l'augmentation de la température et la diminution de la densité font que le changement d'un état liquide à un état gazeux est plus probable. Le nombre de proches voisins moyen pour une molécule du para - hydrogène est obtenu à partir

$$n(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr, \dots\dots\dots (III-A-7)$$

où R est la limite d'intégration est prise comme une position des minimums successifs dans le $g(r)$.

L'analyse de ces courbes nous permet de calculer la position de différents maximums R_{max} , et minimums R_{min} et leurs nombres proches voisins n_1 et n_2 , présentés dans le tableau III-A-2.

	$R^*_{\max 1}$	$R_{\max 1} (A^0)$	$R^*_{\max 2}$	$R_{\max 2} (A^0)$	R^*_{\min}	$R_{\min} (A^0)$	n_1	n_2
<i>Sp1</i>	1,07	3,18	2,02	6,00	1,51	4,47	8,50	9,04
<i>Sp2</i>	1,09	3,22	2,04	6,04	1,51	4,47	8,48	9,10
<i>Sp3</i>	1,08	3,21	2,05	6,08	1,52	4,50	8,17	8,71
<i>Sp4</i>	1,09	3,23	2,07	6,13	1,52	4,52	8,02	8,95
<i>Sp5</i>	1,08	3,22	2,07	6,13	1,54	4,56	8,72	9,90
<i>Sp6</i>	1,09	3,23	2,11	6,26	1,59	4,71	6,81	7,16

Tableau III-A-2 : Positions des pics dans les fonctions de distributions radiales pour les six points du para-hydrogène liquide.

D'après ce tableau, nous distinguons que les différentes valeurs des différents maximums, minimums et les nombres proches voisins pour les quatre premiers points tournent autour d'une valeur constante. Le sixième point fait légèrement défaut à cette règle, ce qui peut être expliqué par la sensibilité de ce dernier (un changement d'état).

III-A-3-2- Propriétés de transport calculées du para-hydrogène liquide

III-A-3-2-1- Fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF)

Cette fonction d'autocorrélation de vitesse permet de comprendre la mobilité des particules du para-hydrogène liquide. La figure (III-A-2) représente la fonction d'autocorrélation de vitesse VAF pour les trois points du diagramme de phase.

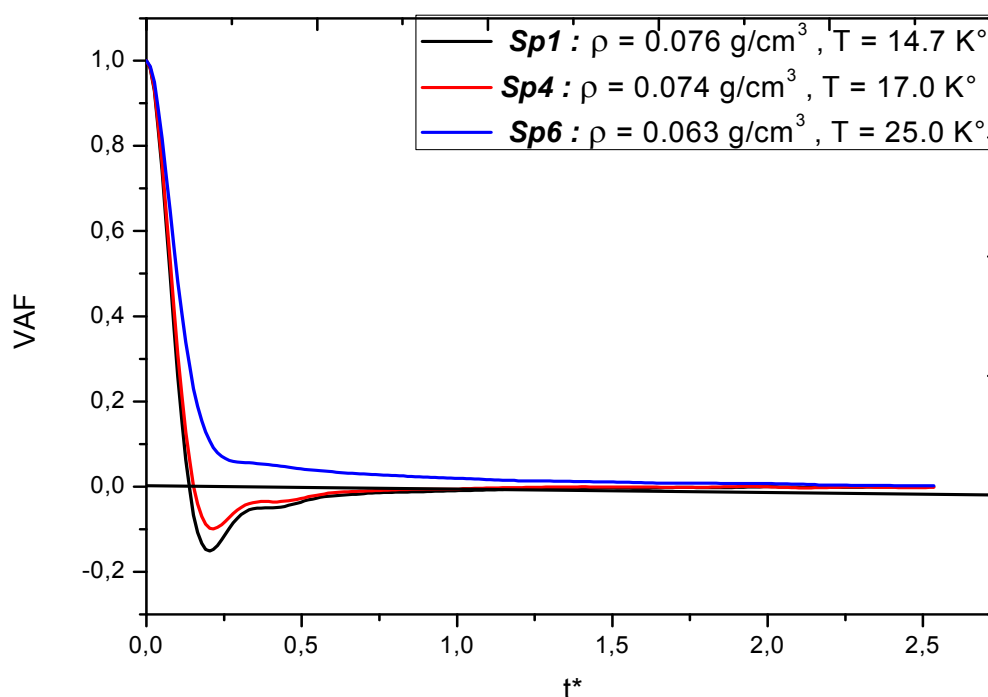


Figure III-A-2: Les fonctions d'autocorrélations de vitesse du para-hydrogène liquide aux différents points (*Sp1*, *Sp4*, *Sp6*).

Nous pouvons voir l'effet de la densité et de la température sur ces fonctions. Les résultats montrent que pour la densité liquide du premier point (*Sp1*), la fonction VAF devient négative en parcourant un minimum avant de converger vers le zéro. L'allure de la courbe manifeste un caractère instable entre les temps $t^* = 0.2$ et $t^* = 0.75$ et reste essentiellement négative proche de l'axe du temps. L'augmentation de la température influe sur l'allure de la fonction d'autocorrélation de vitesse. A une basse densité (*Sp6*), les collisions rendent simplement à disperser les particules sans renverser leurs trajectoires. Cependant, à des hautes densités (*Sp1*, *Sp4*), les particules sont fermement empaquetées, de sorte que les collisions rebondissantes sont plus nombreuses que les collisions dispersantes et plusieurs rebonds causent une instabilité de la courbe de VAF.

III-A-3-2-2- Déplacement quadratique moyen (MSD)

Le déplacement quadratique moyen des positions des particules du para-hydrogène liquide pour ses différents états est reporté sur la figure III-A-3

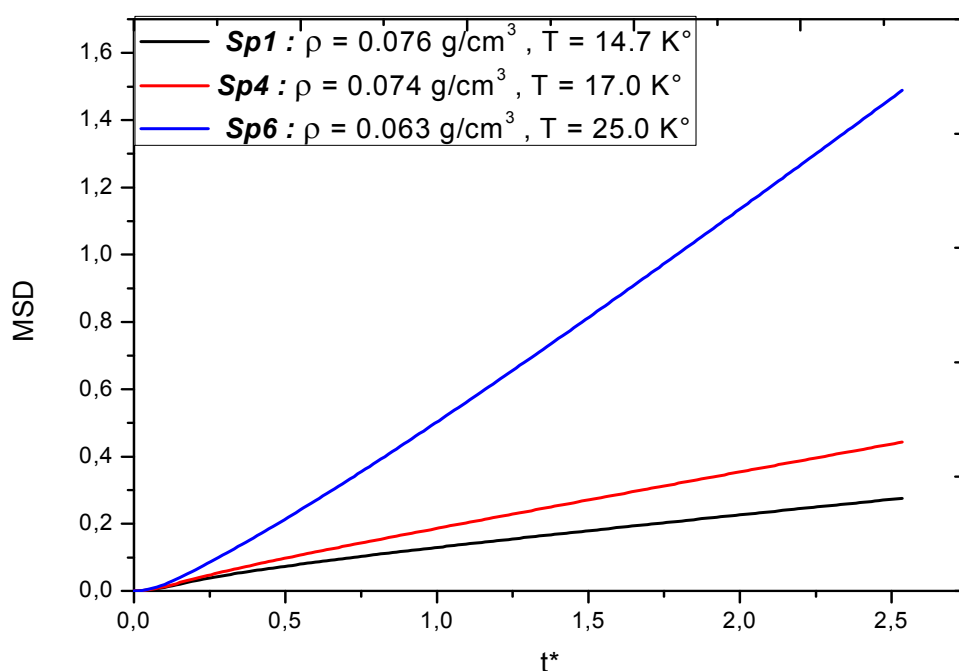


Figure III-A-3: Les déplacements quadratiques moyens du para-hydrogène liquide aux différents points (Sp1, Sp4, Sp6).

De cette figure, pour les trois points, les courbes passent par deux processus. Dans la première partie de la droite, le déplacement quadratique moyen au voisinage de $t^* = 0$ est bien prononcé et reste pratiquement stable jusqu'à un temps $t^* = 0.2 \text{ u.r.}$ Cette première étape fait penser à un état cristallin plutôt liquide, l'arrangement des particules à courtes distances montre un certain degré de dépendance qui fait penser aux corrélations permanentes existant dans un solide. Dans la seconde partie, les courbes passent par une deuxième étape où elles changent de pente. Elles tendent à devenir linéaires et restent dans cette allure jusqu'à $t^* = 2.5 \text{ u.r.}$ Nous remarquons que plus la température augmente plus la diffusion des molécules du para-hydrogène à l'état liquide est rapide (Sp6). Par contre, la diffusion est lente pour le point (Sp1) car ce point est caractérisé par une basse température.

III-A-3-2-3- Fonction d'autocorrélation du stress

Les fonctions d'autocorrélation du stress calculées pour chaque point du diagramme de phase et pour chaque fluide nous permettent d'établir la viscosité dynamique η .

Pour le premier point du para-hydrogène liquide (*Sp1*), la fonction d'autocorrélation du stress est illustrée dans la figure III-A-4a selon les trois orientations. Une augmentation du nombre d'itération de 5000 à 1000000 diminue les incertitudes sur cette fonction comme est montré dans la figure III-A-4b.

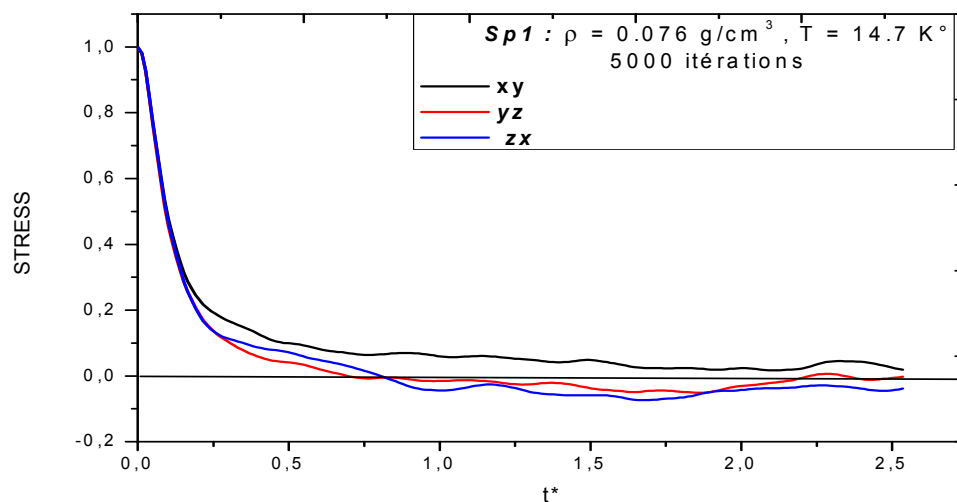


Figure III-A-4a

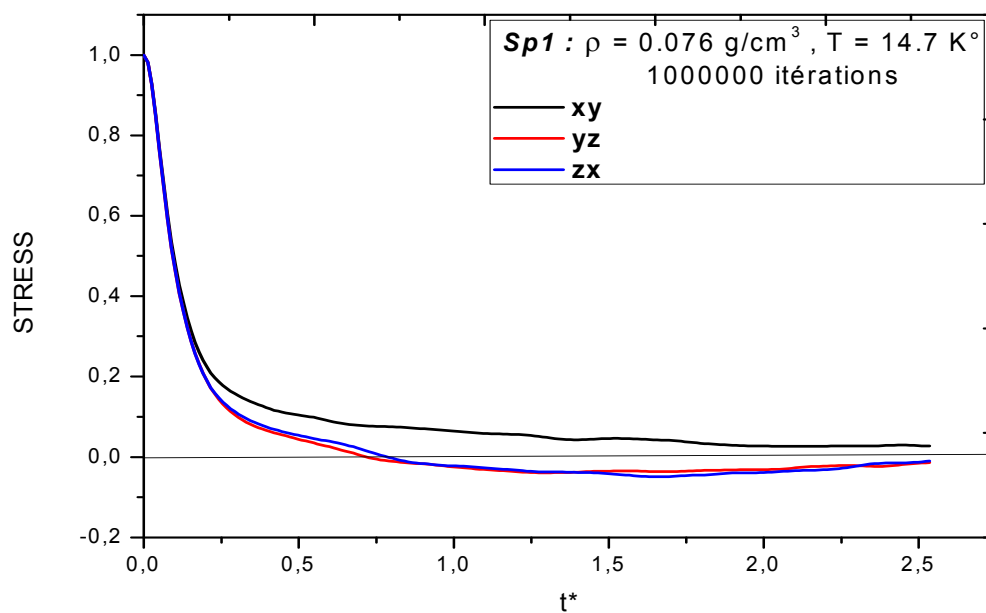


Figure III-A-4b

Figure III-A-4: Les fonctions d'autocorrélations du stress du para-hydrogène liquide pour le point *Sp1*. (**4a.** Le temps d'exécution global de 5000 étapes, **4b.** Le temps d'exécution global de 1000000 étapes.)

L'incertitude varie entre 0,1 et - 0,1 à travers le temps. A des hautes densités et à des basses températures, nous observons une augmentation des incertitudes calculées. D'autre part, en augmentant le temps de calcul, une bonne précision statistique de la fonction d'autocorrélation du stress est réalisée.

III-A-3-3- Propriétés thermodynamiques et de transport calculées du para-hydrogène liquide

Le tableau III-A-3 montre les différentes propriétés thermodynamiques moyennes et de transport calculés pour le para-hydrogène liquide pour différents points d'état de son diagramme de phase.

Différentes observations peuvent être discutées. L'augmentation de la température de *Sp1* à *Sp6* provoque une nette augmentation de l'énergie totale E , de l'enthalpie H , et de la pression P . Ce phénomène peut être expliqué par les lois de la thermodynamique qui montre qu'il y a une relation proportionnelle entre ces variables et la température.

Point d'état	T^*	ρ^*	P^*	E^*	H^*	U^*	D^*	η^*
<i>Sp1</i>	0.4298	0.5940	-0.67 ± 0.08	-5.33 ± 0.03	-6.47 ± 0.14	-5.67 ± 0.03	0,015	1,51
<i>Sp2</i>	0.4298	0.6272	$-0.44 \pm 0,05$	$-5.39 \pm 0,03$	$-6.10 \pm 0,08$	-6.04 ± 0.02	0,014	1,93
<i>Sp3</i>	0.4941	0.5983	-1.34 ± 0.30	-5.46 ± 0.06	-7.11 ± 0.43	-6.18 ± 0.01	0,024	1,39
<i>Sp4</i>	0.4970	0.5807	$-0.38 \pm 0,04$	$-4.93 \pm 0,03$	$-5.59 \pm 0,08$	-6.21 ± 0.06	0,027	1,25
<i>Sp5</i>	0.5000	0.8178	-1.19 ± 0.08	-5.42 ± 0.01	-6.88 ± 0.11	-4.49 ± 0.06	0,028	1,98
<i>Sp6</i>	0.7309	0.4947	-0.43 ± 0.07	-3.39 ± 0.06	-4.27 ± 0.15	-5.97 ± 0.03	0,110	0,92

Tableau III-A-3: Les propriétés thermodynamiques calculées en unités réduites du para-hydrogène liquide. (Pression $P^* = P\varepsilon\sigma^3$, Energie totale $E^* = E/N\varepsilon$, Enthalpie $H^* = H/N$, Coefficient de diffusion $D^* = D \sqrt{m/\varepsilon} / \sigma$, Viscosité dynamique $\eta^* = \eta \sigma^3 / \varepsilon\tau$).

Pour les six points, les pressions sont négatives. Nous pouvons confirmer l'hypothèse que le modèle classique n'est pas valable pour expliquer les pressions pour ce fluide à

basses températures [26]. La seule possibilité pour remédier à cette anomalie est de développer un modèle quantique pour corriger la pression.

D'après ce tableau, nous constatons aussi que les fluctuations sur l'énergie totale, l'enthalpie, l'énergie interne et la pression sont minimales et tournent autour de valeurs constantes de l'ordre 10^{-1} à 10^{-2} . L'erreur commise sur ces propriétés est petite ceci confirme la précision de nos calculs.

Les valeurs de coefficients de diffusion rapportées dans le tableau III-A-3 augmentent clairement avec l'augmentation de la température. À des températures élevées, les molécules possèdent une énergie cinétique importante pour augmenter la diffusion des molécules dans le liquide. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs rapportées par les calculs d'Erpenbeck [24], de Levesque et de Verlet [27] et de Schoen et de Hoheisel [28] des systèmes liquides de Lennard-Jones. Généralement, la viscosité dynamique diminue avec l'augmentation de la température. Dans notre cas, la viscosité fait défaut à cette règle. Il est évident que les viscosités dynamiques calculées exigent une corrélation collective à de temps de simulation plus long ou bien apporter des corrections quantiques pour ces valeurs classiques.

III-A-4- Conclusion

La simulation de dynamique moléculaire classique du para-hydrogène liquide est possible dans les différents points d'état du diagramme de phase. Des énergies liquides de Lennard-Jones ne sont pas affectées par la quantification de translation parce que les erreurs statiques dans les modèles quantiques expliquent les données expérimentales [29]. Notre travail offre la possibilité pour étudier les propriétés de transport pour le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique. Le para-hydrogène liquide montre un caractère instable en raison de la négligence des effets quantiques dans ce modèle simplifié de Lennard-Jones. Les effets quantiques sont nécessaires pour expliquer le différent comportement des différents points d'états étudiés.

Partie B
Corrections Quantiques des Différentes
Propriétés du Para-Hydrogène Liquide à
Basse Température par Simulation de
Dynamique Moléculaire

Résumé

Les propriétés du para-hydrogène liquide sont calculées en utilisant des simulations de dynamique moléculaire sur une gamme étendue de densité à des basses températures. Les interactions moléculaires sont représentées par des potentiels de paire de *Lennard-Jones* complétés par une approche de corrections quantiques de *Feynman-Hibbs*. Une comparaison, pour les quantités thermodynamiques, est faite avec les données expérimentales existantes ainsi avec des résultats de simulation. La variation théorique du coefficient de viscosité avec la température est en bon accord avec des données théoriques et expérimentales quand les corrections quantiques sont prises en considération, de ce fait réduisant considérablement les incertitudes sur les fonctions d'autocorrélations du stress.

III-B-1- Introduction

Des systèmes des molécules sphériques, telles que les gaz rares, ont été intensivement étudiées pour différentes températures et différentes densités en utilisant des interactions paires de type de *Lennard-Jones (LJ)*. Les calculs de l'équation d'état du fluide de *LJ* ont été exécutés en utilisant des simulations numériques de *Monte-Carlo (MC)* et de dynamique moléculaire (*MD*) [25]. Les systèmes de *LJ* ont été également étudiés par des simulations sur ordinateur basées sur l'expression à l'intégrale de chemins de *Feynman* de la fonction de partition canonique quantique. De tels arrangements de simulation incluent la *Monte-Carlo* à l'intégral de chemins (*PIMC*) et la dynamique moléculaire à l'intégrale de chemins (*PIMD*) [30]. Les propriétés d'équilibre du néon liquide ou solide [31] et d'hélium liquide ou solide (^4He , ^3He), pour lesquels les effets quantiques sont importants, ont été aussi étudiés. Pour les hautes températures, les effets quantiques peuvent être ignorés car le coût de calcul de ces méthodes de simulation reste toujours très important. Néanmoins, la négligence des effets quantiques peut être une source d'anomalie irréductible quand les données expérimentales et les résultats classiques de simulation sont comparés. Puisque les calculs de *PIMC* sont chers, les méthodes de *MD* classiques, dans lesquelles un potentiel de paire effectif (*PE*) est utilisé comme moyen de tenir compte des effets quantiques à un ordre donné de \hbar , sont préférables [29].

D'après la littérature, deux potentiels effectifs ont été proposés : le potentiel de *Wigner-Kirkwood (WK)* et le potentiel de *Feynman-Hibbs (FH)*. Le potentiel de *WK* résulte d'une expansion en puissance de \hbar de la fonction de partition en supposant que l'énergie cinétique est plus petite que l'énergie potentielle comme a été rapportée dans la référence [32]. Une forme explicite de ce potentiel a été donnée dans les références [33,34].

Le potentiel de *FH*, utilisé dans ce travail actuel, est obtenu à partir de l'évaluation variationnelle de *Feynman-Hibbs* [35] de la fonction de partition quantique. Ce potentiel de paire effectif classique dépend de la température et facilement à implémenter dans les programmes standards de simulation *MD* ou *MC*. Le potentiel de *FH* a été appliqué par *Sesé* [36] pour étudier les propriétés thermodynamiques et structurales des systèmes de *LJ* tels que le néon, le méthane et l'azote.

Une étude comparative des résultats obtenus par des simulations classiques, des simulations classiques avec le potentiel effectif (*PE*) et des simulations quantiques (*PIMC*) pour le méthane liquide a été également réalisée pour trois états

thermodynamiques [34]. Ces études ont indiqué que les corrections quantiques sont importantes et devraient affecter les facteurs de structure statique du méthane liquide. Aussi, le potentiel de FH a été appliqué à l'étude de l'eau légère et lourde par *Guillot et Guissani* [37]. La thermodynamique, la structure, la diffusion et le spectre infrarouge de ces deux isotopes de l'eau ont été comparés aux données expérimentales et aux résultats classiques de simulation sans corrections quantiques. Le but de cette partie de travail est de démontrer que le désaccord des propriétés thermodynamiques et de transport mesurées et calculées du para-hydrogène liquide à différentes températures peut être considérablement réduit en calculant ces propriétés en utilisant un potentiel de FH dans un programme classique de dynamique moléculaire.

III-B-2- Modèle numérique

Des simulations de MD ont été effectuées pour un système de 864 molécules identiques de masse m , interagissant par un potentiel de FH donnée par la formule suivante :

$$\frac{U_{FH}(r)}{\varepsilon} = \frac{U_{LJ}(r)}{\varepsilon} + \frac{2\beta\hbar^2}{m\sigma^2} \left[22\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} - 5\left(\frac{\sigma}{r}\right)^8 \right] \dots\dots\dots (III-B-1)$$

Cette équation est spécifié par les paramètres ε , σ et le facteur de corrections quantiques $2\beta\hbar^2 / (m\sigma^2)$. Dans le tableau III-B-1, les valeurs de ce facteur sont indiquées pour le para-hydrogène liquide pour des valeurs considérées de Température (T). Les modifications induites par la correction au potentiel classique sont de deux types. Premièrement, la distance à laquelle le potentiel est égal à zéro est déplacée à de plus grandes valeurs de r , comparées au potentiel de LJ , induisant une augmentation des effets de volume entre les atomes. Deuxièmement, le comportement attractif à longues portées est légèrement augmenté dû à un terme additionnel en $1/r^8$. La figure III-B-1 donne l'allure du potentiel classique de LJ ainsi que le potentiel quantique de FH .

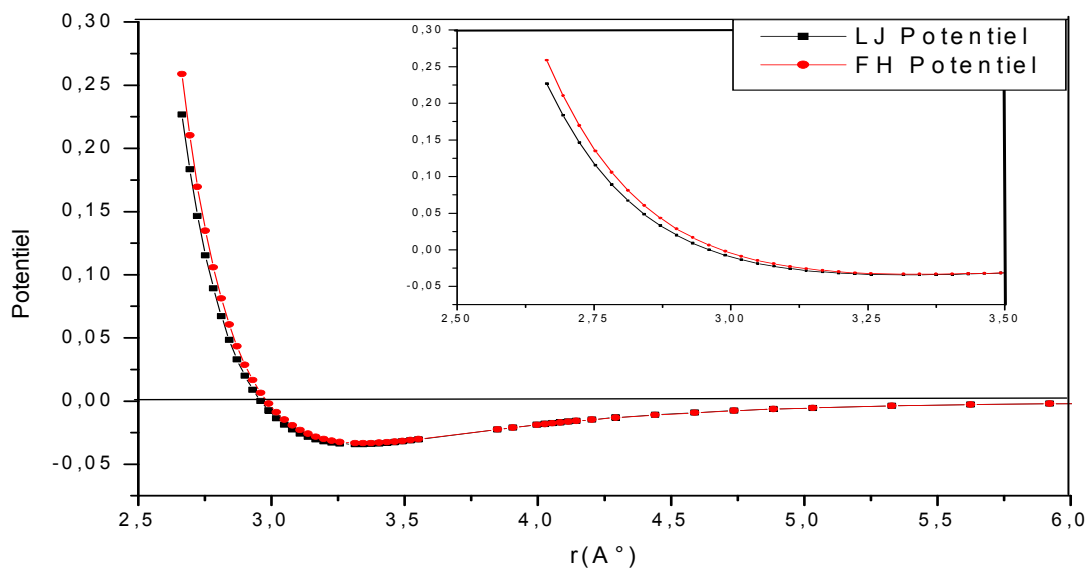


Figure III-B-1 : L'allure des deux potentiels classique (*LJ*) et quantique (*FH*).

Des unités de l'énergie, la longueur, et la masse sont choisies, respectivement, ε , σ , et m . $\tau = (m \sigma^2 / \varepsilon)^{1/2}$ est l'unité de temps correspondante. L'état thermodynamique du système est indiqué par la température réduite $T^* = K_b T / \varepsilon$ et la densité réduite $\rho^* = \rho \sigma^3$. Les points d'état thermodynamiques $Sp(\rho, T)$ du para-hydrogène liquide sont récapitulés dans le tableau III-B-1.

Points d'état	T (K°)	T*	ρ (g/cm ³)	ρ^*	$\sigma/\text{Å}$	ε/K_b	m/amu	$2\beta\hbar^2/m\sigma^2$
<i>Sp1[18]</i>	14.70	0.4298	0.0760	0.5940	2,96	34,2	2,000	0.0110
<i>Sp2[16]</i>	14.70	0.4298	0.0803	0.6272				0.0110
<i>Sp3[16]</i>	16.90	0.4941	0.0766	0.5983				0.0096
<i>Sp4[16]</i>	17.00	0.4970	0.0743	0.5807				0.0095
<i>Sp5[16]</i>	17.10	0.5000	0.1047	0.8178				0.0095
<i>Sp6[16]</i>	25.00	0.7309	0.0633	0.4947				0.0065

Tableau III-B-1 : Les différents points thermodynamiques d'état du para-hydrogène liquide étudiés dans ce travail. Les valeurs de facteur de corrections quantiques sont aussi reportées. Les densités et les températures sont en unités réelles et réduites.

Nous avons pris les mêmes points d'état thermodynamiques sp (ρ , T) du para-hydrogène liquide étudiés dans la partie classique de notre travail. Les simulations ont été effectuées à volume et température constants en utilisant l'algorithme de *Leap-Frog* et la méthode de contrainte, avec un pas de temps $\Delta t = 0,5 \times 10^{-14} s$. Les expériences de simulation d'équilibre typiques correspondent à 1000000 pas de temps pendant lesquelles les propriétés d'équilibre et les fonctions de corrélation dépendantes de temps sont calculées.

III-B-3- Résultats et discussions

III-B-3-1- Propriétés structurales du para-hydrogène liquide

La figure III-B-2 montre l'information structurale appropriée pour le point représentatif $Sp1$ du para-hydrogène liquide pour le potentiel de *LJ* et le potentiel effectif de *FH*.

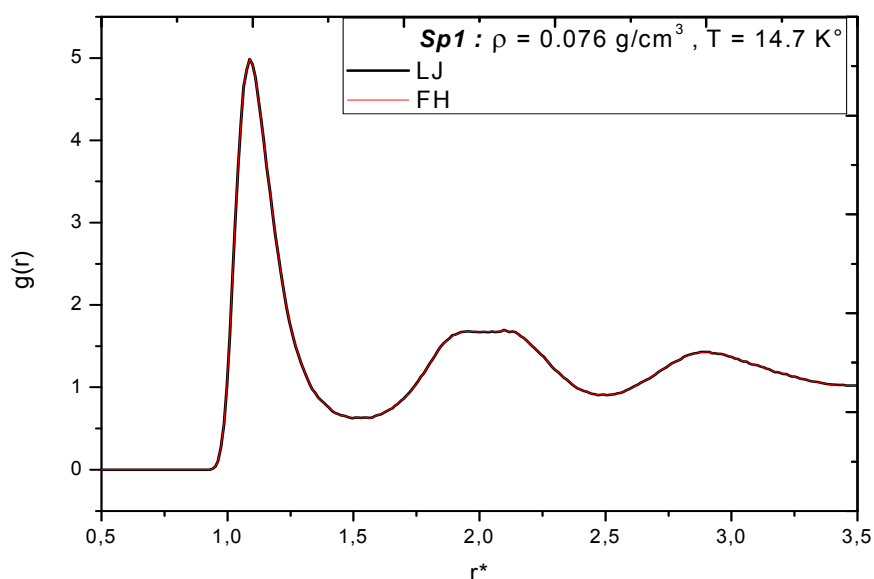


Figure III-B-2: Les fonctions de distributions radiales de LJ et de FH du para-hydrogène liquide pour le point $Sp1$. L'état thermodynamique correspond à la température de 14.7 °K.

En comparant les deux $g(r)$, nous remarquons que le premier pic de *FH* est intense et le deuxième pic est large et sont identiques aux pics de *LJ*. Les deux fonctions sont superposables ce qui indique que la fonction de distribution radiale n'est pas affectée

par les effets quantiques. L'analyse de ces courbes nous permet de calculer la position de différents maximums R_{max} , et minimums R_{min} et leurs nombres proches voisins n_1 et n_2 , présentés dans le tableau III-B-2.

Sp1	R_{max1}^*	R_{max2}^*	R_{min}^*	n_1	n_2
LJ	1,09	2,04	1,51	8,48	9,10
FH	1,10	2,10	1,58	8,24	9,11

Tableau III-B-2 : Positions des pics dans les fonctions de distributions radiales de LJ et de FH pour le point $Sp1$.

D'après ce tableau, nous distinguons que les différentes valeurs des différents maximums, minimums et les nombres proches voisins pour ce point d'état tournent autour d'une valeur constante pour les deux approches classique et quantique.

III-B-3-2- Propriétés de transport calculées du para-hydrogène liquide

III-B-3-2-1- Déplacement quadratique moyen (MSD)

Le déplacement quadratique moyen pour le para-hydrogène liquide en fonction du $t^* = t/\tau$ est donnée dans la figure III-B-3 à l'état thermodynamique $T = 17,0 \text{ K}$, $\rho^* = 0,074 \text{ g/cm}^3$.

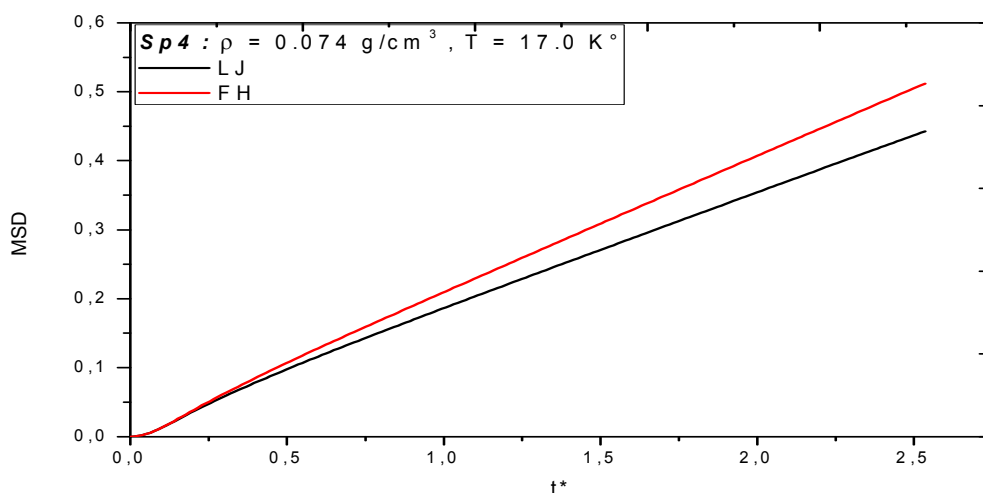


Figure III-B-3: Les déplacements quadratiques moyens de LJ et de FH du para-hydrogène liquide pour le point $Sp4$. L'état thermodynamique correspond à la température de $17,0 \text{ K}$.

Entre $t^* = 0$ et 2,5, les déplacements quadratiques moyens de *LJ* et de *FH* sont bien prononcés et restent pratiquement stable jusqu'à un temps $t^* = 0.25$ u.r. A partir du temps $t^* = 0.5$ u.r, les deux courbes se séparent l'une de l'autre et changent de pente. Elles tendent à devenir linéaires et restent dans cette allure jusqu'à $t^* = 2.5$ u.r. Nous remarquons que la diffusion avec l'approche de *FH* des molécules du para-hydrogène à l'état liquide est rapide par rapport à la diffusion classique de *LJ* pour le point d'état *Sp4*.

III-B-3-2-2- Fonction d'autocorrélation de vitesse (VAF)

La fonction d'autocorrélation de vitesse pour le para-hydrogène liquide en fonction du $t^* = t/\tau$ est donnée dans la figure III-B-4 à l'état thermodynamique $T = 17,0$ °K, $\rho^* = 0,074$ g/cm³.

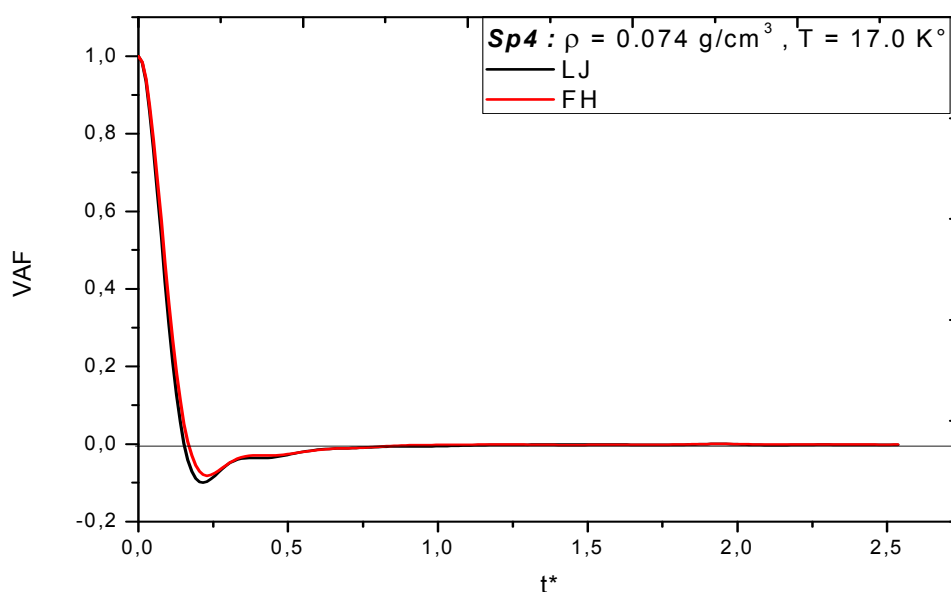


Figure III-B-4: Les fonctions d'autocorrélations de vitesse de *LJ* et de *FH* du para-hydrogène liquide pour le point *Sp4*. L'état thermodynamique correspond à la température de 17.0 °K.

Nous pouvons voir l'effet de la densité et de la température sur ces deux fonctions de *LJ* et de *FH*. Les résultats montrent que pour la densité liquide du point d'état *Sp4*, les deux fonctions VAF deviennent négatives en parcourant un minimum avant de converger vers le zéro. Les deux courbes présentent la même allure et manifestent un

caractère instable entre les temps $t^* = 0.2$ et $t^* = 1.0$ et restent essentiellement négatives proche de l'axe du temps.

III-B-3-2-3- Fonction d'autocorrélation du stress

La fonction d'autocorrélation du stress pour le para-hydrogène liquide en fonction du $t^* = t/\tau$ entre $t^* = 0$ et 2,5, est donnée dans la figure III-B-5 à l'état thermodynamique $T = 25,0 \text{ °K}$, $\rho^* = 0,063 \text{ g/cm}^3$.

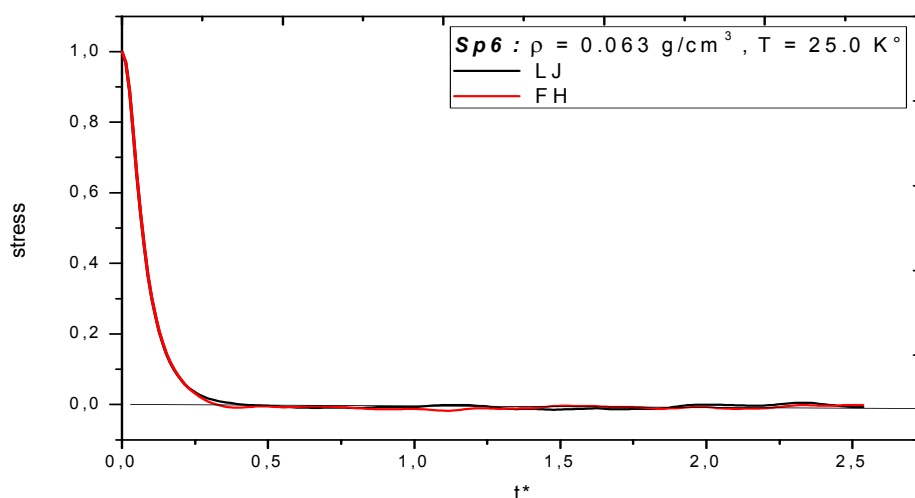


Figure III-B-5: Les fonctions d'autocorrélation du stress de *LJ* et de *FH* du para-hydrogène liquide pour le point *Sp6*. L'état thermodynamique correspond à la température de 25.0 °K.

La valeur limite du temps de corrélation est égale à 2,5, est aussi sensiblement plus longue que celle rapportée dans les simulations similaires [38,39]. Il est bien connu que les fonctions de corrélation de temps pour le coefficient de transport pour un liquide se délabrent algébriquement à de temps longs. Le comportement à de temps longs pour la fonction d'autocorrélation du stress d'un fluide dense a été discuté en grands détails dans la littérature [40-42], a été bien estimé dans un travail récent pour un liquide dense de *LJ* proche du point triple [41]. Les deux fonctions du stress de *LJ* et de *FH* présentent la même allure. Notre évaluation de l'incertitude relative sur les deux fonctions actuelles, due aux erreurs statistiques et due à l'incertitude systématique résultante de la contribution à de temps longs, est la même. C'est cette incertitude totale qui est rapportée dans la figure suivante.

III-B-3-3 Propriétés thermodynamiques et de transport calculées du para-hydrogène liquide

Le tableau III-B-3 montre les différentes propriétés thermodynamiques moyennes et de transport calculés pour le para-hydrogène liquide en utilisant le potentiel effectif de Feynmann-Hibbs (FH) pour différents points d'état de son diagramme de phase. Nous avons aussi rapporté des données obtenues par notre travail de la simulation de dynamique moléculaire impliquant le potentiel de Lennard-Jones (LJ).

Points d'état	Méthodes	T*	ρ^*	P*	U*	E*	H*	D*	η^*	$2\beta\hbar^2/m\sigma^2$
Sp1	LJ	0.4298	0.5940	-0.67 ± 0.08	-5.33 ± 0.03	-6.47 ± 0.14	-5.67 ± 0.03	0,015	1,51	0.0110
	FH			-0.78 ± 0.25	-5.30 ± 0.02	-5.16 ± 0.32	-6.48 ± 0.23	0,022	1,51	
Sp2	LJ	0.4298	0.6272	$-0.44 \pm 0,05$	$-5.39 \pm 0,03$	$-6.10 \pm 0,08$	-6.04 ± 0.02	0,014	1,93	0.0110
	FH			-0.81 ± 0.07	-5.61 ± 0.02	-4.96 ± 0.03	-6.26 ± 0.12	0,019	1,70	
Sp3	LJ	0.4941	0.5983	-1.34 ± 0.30	-5.46 ± 0.06	-7.11 ± 0.43	-6.18 ± 0.01	0,024	1,39	0.0096
	FH			-0.70 ± 0.08	-6.30 ± 0.01	-4.60 ± 0.02	-5.79 ± 0.13	0,031	1,36	
Sp4	LJ	0.4970	0.5807	$-0.38 \pm 0,04$	$-4.93 \pm 0,03$	$-5.59 \pm 0,08$	-6.21 ± 0.06	0,027	1,25	0.0095
	FH			-0.66 ± 0.07	-5.35 ± 0.02	4.56 ± 0.02	-5.70 ± 0.13	0,022	1,27	
Sp5	LJ	0.5000	0.8178	-1.19 ± 0.08	-5.42 ± 0.01	-6.88 ± 0.11	-4.49 ± 0.06	0,028	1,98	0.0095
	FH			-2.46 ± 0.09	-4.55 ± 0.04	-5.55 ± 0.01	-8.56 ± 0.13	0,026	1,97	
Sp6	LJ	0.7309	0.4947	-0.43 ± 0.07	-3.39 ± 0.06	-4.27 ± 0.15	-5.97 ± 0.03	0,110	0,92	0.0065
	FH			-0.40 ± 0.07	-5.81 ± 0.32	-3.45 ± 0.04	-4.28 ± 0.16	0,108	0,88	

Tableau III-B-3: Les propriétés thermodynamiques calculées en unités réduites du para-hydrogène liquide. (Pression $P^* = P\varepsilon\sigma^3$, Energie totale $E^* = E/N\varepsilon$, Enthalpie $H^* = H/N$, Coefficient de diffusion $D^* = D \sqrt{m} / \varepsilon / \sigma$, Viscosité dynamique $\eta^* = \eta \sigma^3 / \varepsilon \tau$).

En parcourant les colonnes de ce tableau, en augmentant la température et en diminuant la densité, nous constatons une nette augmentation de l'énergie totale E , de l'enthalpie H , et de la pression P à l'exception du point Sp5 (une densité assez élevée de l'ordre de 0.8178) pour les deux modèles classique et quantique.

De tous ces résultats, nous pouvons tirer les observations suivantes: (a) Les effets quantiques de FH augmentent les énergies totales, les enthalpies et les coefficients de diffusion par rapport aux valeurs classiques de LJ. (b) les coefficients de diffusion quantiques augmentent aussi avec l'augmentation de la température (c) les viscosités

quantiques diminuent aussi avec l'augmentation de la température (d) les erreurs statistiques sur l'énergie totale, l'enthalpie et la pression sont minimales et tournent autour des valeurs constantes de l'ordre 10^{-1} à 10^{-2} . (e) L'erreur commise sur ces propriétés est petite ceci confirme la précision de nos calculs quantiques.

D'après ce tableau, nous pouvons confirmer l'hypothèse que le modèle classique n'est pas valable pour expliquer les propriétés thermodynamiques pour le para-hydrogène liquide à basses températures. Le modèle quantique de FH est primordial pour remédier à ces anomalies et surtout pour corriger le modèle classique de Lennard-Jones.

Néanmoins, l'accord échoue pour les densités de ce fluide, qui peut par la suite mener à des valeurs erronées de la pression. A notre étonnement, nous trouvons des pressions négatives pour les six premiers points. Nous pouvons dire que le potentiel de Feynman-Hibbs ne corrige pas les pressions du para-hydrogène liquide. D'autre part, les deux méthodes donnent des pressions complètement différentes. Les fluctuations de pression rendent des comparaisons difficiles à suivre, néanmoins, les pressions semblent être très grandes pour des modèles classiques une fois comparées au modèle quantique en accord avec Hansen et Weis [43], Thirumalai et Hall [44] et Singer et Smith [45].

Afin d'obtenir une analyse complète de nos résultats et afin de démontrer la fiabilité du modèle quantique, une étude comparative de nos données avec des simulations de dynamique moléculaire à l'intégrale de chemin (CMD)[16,18] est réalisée et donnée par le tableau III-B-4. Toutes les données sont rapportées en unités réelles. Des données expérimentales sont aussi bien rapportées pour le point d'état *Sp4* [16].

Plusieurs propriétés de transport du para-hydrogène liquide (*p*-H₂) ont été numériquement évaluées au moyen de la simulation de la dynamique quantique appelée dynamique moléculaire à l'intégrale de chemin (CMD). Par comparaison, les simulations de dynamique moléculaire classique (LJ) et quantique (FH) ont été également effectuées sous la même condition. Aussi, pour tous les états thermodynamiques considérés, il s'avère que l'augmentation des effets de volume est dominante avec la conséquence qu'à une densité indiquée les valeurs des énergies internes et totales du potentiel de FH sont plus basses que ceux du potentiel de *LJ*. De cette constatation, nous pouvons signaler l'importance de la température à 17 °K à s'aligner avec l'expérience pour un modèle quantique pour le point *Sp4*. Conformément aux simulations à Feynman-Hibbs (FH), les propriétés statiques

calculées du liquide sont en bon accord avec les résultats à l'intégrale de chemin (CMD).

Points d'état	Méthodes	T (K°)	ρ (g/cm ³)	U (kJ/mole)	E (kJ/mole)	$D \cdot 10^9$ (m ² /s)	$\eta \cdot 10^{-5}$ (pas.s)	$2\beta \hbar^2 / m\sigma^2$
<i>Sp1</i>	LJ FH CMD ^[18]	14,7	0,0760	-1,61 -1,50 -1,12	- 1,51 - 1,46 -----	1,70 2,46 3,5	2,16 2,17 -----	0,011
<i>Sp2</i>	LJ FH CMD ^[16]	14,7	0,0803	-1,71 -1,59 -1,12	-1,53 - 1,40 -----	1,58 2,12 3,5	2,77 2,43 -----	0,010
<i>Sp3</i>	LJ FH CMD ^[16]	16,9	0,0766	-1,75 -1,79 -1,06	- 1, 55 -1, 40 -0,5	2,69 3,46 4,70	2,00 1,95 1,95	0,0067
<i>Sp4</i>	LJ FH Exp ^[16]	17	0,0743	-1,76 -1,52 -0,92	- 1,40 -1, 29 -0,57	3,05 2,46 6,15	1,79 1,82 1,78	0,0065
<i>Sp5</i>	LJ FH CMD ^[16]	17,1	0,1047	-1,27 -1,29 -1,68	-1,54 -1, 30 -1,46	3,21 3,49 1,67	2,84 2,81 6,1	0,0046
<i>Sp6</i>	LJ FH CMD ^[16]	25	0.0633	-1,69 -1,65 -----	- 0,96 - 0,98 -----	12,33 12,05 13,8	1,33 1,27 -----	0,0045

Tableau III-B-4 : Une étude comparative des données obtenues avec différentes investigations pour le para-hydrogène liquide.

Pour le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique, la FH prédit des valeurs plus proches aux valeurs expérimentales. Par contre, les valeurs de MD classique de ces propriétés sont aussi proches des résultats expérimentaux.

Il est clair que les valeurs calculées de la viscosité dynamique avec l'approche de FH sont en bon accord avec l'approche CMD. Les évaluations de la viscosité dynamique η dans les simulations de MD employant le potentiel de LJ sans les corrections quantiques sont en désaccord avec la CMD à basses températures (*Sp1 et Sp2*) présentent des anomalies importantes en pression (*P*). Il est important de noter qu'une évaluation précise de la viscosité dynamique η classique a besoin des simulations étendues, dû à de grandes fluctuations statistiques.

En conclusion, il est important de rappeler que la formule de *Kubo* permettant des calculs complètement quantiques des coefficients de transport sont disponibles [42] mais jusqu'ici, ne peuvent pas être employés dans des calculs pratiques. Ce fait montre l'intérêt actuel de l'évaluation des contributions quantiques aux coefficients de transport, mais il y'a des contraintes pour apprécier l'amélioration des valeurs de viscosité induites par l'utilisation du potentiel de FH, en effectuant une comparaison avec des données expérimentales. Cette comparaison est vraiment significative puisque, l'équation d'état du potentiel de FH étant en accord avec l'équation d'état expérimentale, les viscosités expérimentales et théoriques correspondent aux états thermodynamiques identiques.

Les coefficients de diffusion de FH calculés sont en bon accord avec les données classiques de *LJ*, et présentent une augmentation rapide avec la température de 25 °K. La diffusion de CMD des molécules du para-hydrogène à l'état liquide est légèrement plus rapide que celle de FH et LJ.

Il est clair que nos résultats obtenus avec le potentiel de FH reproduisent très bien les données théoriques (CMD) et expérimentales dans les limites de leurs erreurs citées. De cette étude, il s'avère également que la comparaison des deux méthodes de base (dynamique moléculaire classique et dynamique moléculaire avec l'approche de FH); dévie fortement de l'une à l'autre pour le cas du para-hydrogène liquide. L'approche de FH corrige simultanément les valeurs du coefficient de diffusion et la viscosité dynamique, où elle mène aux résultats assez concordants pour les énergies thermodynamiques aux différentes températures. Ceci suggère qu'aucune de ces méthodes ne réussisse à capturer les effets quantiques forts qui caractérisent le para-hydrogène liquide. Toutes ces approches sont des techniques semi-classiques de la température, qui peuvent fournir de bonnes mesures des résultats classiques améliorés par des corrections quantiques [46,47].

III-B-4- Conclusion

Les propriétés thermodynamiques et de transport ont été calculés pour le para-hydrogène liquide à de basses températures, par des simulations quantiques de *MD*. Dans ces simulations l'interaction entre les atomes ou les molécules est un potentiel effectif dépendant de la température et qui prend en compte des effets quantiques dérivés d'après l'arrangement proposé par *Feynman et Hibbs*. La différence entre le

potentiel classique et le potentiel effectif de FH est de l'ordre de \hbar^2 . Les résultats de ces simulations de MD ont été comparés aux simulations classiques de MD, aux simulations dynamique moléculaire à l'intégrale de chemin (CMD) et aux expériences. Une conclusion est que les effets quantiques tendent toujours à augmenter la pression. Cette augmentation laisse à réaliser un excellent accord entre l'équation d'état expérimentale et de MD. Notre résultat principal est cependant que l'approche de FH peut également corriger l'anomalie existant entre l'expérience et la simulation classique pour des quantités thermodynamiques et des coefficients de transport tels que le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique. Ainsi, les calculs de MD avec le potentiel effectif (PE) semblent un chemin facile pour déterminer exactement des propriétés de transport des fluides simples dans le domaine de basse température quand le paramètre sans dimensions $\beta\hbar^2/(\mu\sigma_0^2)$, caractérisant l'amplitude des effets quantiques, est de l'ordre de 10^{-2} .

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a été consacré à l'étude et la modélisation des propriétés thermodynamiques, structurales et de transports du para-hydrogène liquide pour différents points de son diagramme de phase. La méthode utilisée consiste en une simulation par dynamique moléculaire.

Dans ce mémoire, nous avons présenté la méthode de dynamique moléculaire en décrivant sa disponibilité de donner l'information sur l'évolution microscopique d'un système dans le temps, sa possibilité de calculer les propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques, ainsi que sa puissance pour aboutir à des résultats précis. L'essentiel de la simulation en dehors de l'aspect algorithmique reste celui du choix de potentiel d'interaction intermoléculaire ou intramoléculaire. Ce modèle doit être représentatif du système réel et devra permettre de refléter au mieux les paramètres sur lesquelles porte l'étude. Dans ce travail, nous avons utilisé un modèle *de Lennard-Jones* simple pour simuler les propriétés structurales, thermodynamiques et de transports des systèmes étudiés. Nous avons montré que ce modèle peut décrire d'une façon cohérente la structure et la dynamique de ce fluide. Ceci a été possible grâce à la souplesse et à la puissance de la méthode de dynamique moléculaire. Néanmoins, les corrections quantiques appliquées à ce modèle s'avèrent nécessaires à basses températures. A cet égard, il était utile de conduire des simulations de dynamique moléculaire en incluant explicitement les effets quantiques. Notre choix s'est porté sur la méthode de *Feynman-Hibbs*. L'intérêt de cette méthode est son très faible surcoût en temps de calcul par rapport à un calcul purement quantique. En outre, elle préserve une très bonne précision des résultats en comparaison à des calculs classiques. Aussi notre contribution dans ce travail a été le calcul intensif du coefficient de la viscosité dynamique en fonction de la température avec une grande précision.

Enfin, nous suggérons une continuité dans notre travail en utilisant d'autres potentiels intermoléculaires plus réalistes et en ajoutant des corrections quantiques à nos propriétés calculés, et faire une étude complémentaire en utilisant un ensemble différent que l'ensemble NVT, exemple : **NPT, NPH**.

Références Bibliographiques

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] R,Massain., Chimie et chimistes, Paris, Éditions Magnard, 1982, 389 p.
- [2] L,Anthony., production d'hydrogène par vaporeformage du bioéthanol brut, 7 août 2006.
- [3] Mathieu ,D.; Jean-François,M. et François ,V.,2003-2004,Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques.
- [4] Derbal,H. ; Belhamel,M. et M'Raoui,A.,2007,L'hydrogène vecteur énergétique solaire, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen .
- [5] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=858>
- [6] <http://membres.multimania.fr/suprememarty/page2.htm>
- [7] Muhammad Sabieh,A.,2004, NMR Quantum Information Processing with Parahydrogen, University College, OxfordTrinity Term.
- [8] <http://wanclik.free.fr/fabrication-hydrogene.htm>.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1]Metropolis,N. ; Rosenbluth,A. W. ; Teller,M. N. ; et al,1953, Equation of state calculations by fast computing machines, J Chem. Phys., 21, 1087-1093, pp.
- [2]Wood,W.W.et Parker,F. R.,1957, Monte Carlo Equation of state of molecules interacting with the LJ's potential I A supercritical Isotherm at about twice the critical temperature. J. Chem. Phys., 27, 3, pp. 720-33
- [3]Frenkel,D.et Smit,B.,2002,Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications, Academic Press, Boston.
- [4]Ermak,D. L.et McCammon,J.A.,1978, Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. Journal of Chemical Physics, 69, 4, pp. 1352--60
- [5]van Gunsteren,W. F.; Bakowies,D.; Baron,R.; et al.,2006, Biomolecular Modeling: Goals, Problems, Perspectives. Angewandte Chemie International Edition, 45, 25, pp. 4064-92.
- [6] Stéphane,A.,2007, Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire.
- [7] Nicolas,M., 1999,simulation par dynamique moléculaire de l'extraction d'ions par des calixarènes importances des phénomènes inter faciaux.
- [8] Hassan Berro, A., Molecular Dynamics Approach To Nano-Scale Lubrication
- [9]Ryckaert,J.P.; Ciccotti,G. et Berendsen,H. J. C., 1977, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-Alkanes, J. Comp. Phys.,23 , 327-341.
- [10]Tobias,D. J. et Brooks III, C. L.,1988,Molecular dynamics with internal coordinate constraints, J.Chem. Phys., 89 (8), 5115-5127.
- [11]van Gunsteren, W. F. et Berendsen, H. J. C.,1990, Computer simulation of molecular dynamics:Methodology, applications, and perspectives in chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engel., 29 , 992-1023.
- [12] Van Gunsteren, W. F.,1980,Constrained dynamics of flexible molecules, Mol. Phys., 40 (4), 1015 -1019.
- [13]Levitt,M.,1991,Real-time interactive frequency filtering of molecular dynamics trajectories, J. Mol.Biol., 209 , 617-633.
- [14] Sessions, R. B.;Dauber-Osguthorpe,P.et Dauber-Osguthorpe, D.,1988, Filtering molecular dynamics trajectories to reveal low-frequency collective motions:

- Phospholipase A2, *J. Mol. Biol.*, 209, 617-633.
- [15] Durup, J., 1991, Protein molecular dynamics constrained to slow modes. Theoretical approach based on a hierarchy of local modes with a set of holonomic constraints: The method and its tests on citrate synthase., *J. Phys. Chem.*, 95, 1817-1829.
- [16] Noguti, T. et Go, N., 1983a, Dynamics of native globular proteins in terms of dihedral angles, *J. Phys. Soc. Japan*, 52 (9), 3283-3288.
- [17] Noguti, T. et Go, N., 1983b. A method of rapid calculation of a second derivative matrix of conformational energy for large molecules., *J. Phys. Soc. Japan*, 52 (10), 3685-3990.
- [18] Mertz, J. E.; Tobias, D. J.; Brooks, C. L. et Singh, U. C., 1991, Vector and parallel algorithms for the molecular dynamics simulation of macromolecules on shared-memory computers., *J. Comp. Chem.*, 12 (10), 1270-1277.
- [19] Julie, S., 2003, Réalisation De Systèmes Membranaires Modèles Et Etude De Leur Organisation Par Microscopie A L'angle De Brewster, Spectroscopie Pm-Irras Et Dichroïsme Circulaire Vibrational.
- [20] Magali, D., 2007, Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire.
- [21] NICOLAS, S., les peptides d'ancrages a l'interface membranaire analyses structurales par RMN et dynamique moléculaire et développement d'une méthode de prédiction bioinformatique.
- [22] Finnis, M.W. et Sinclair, J.E., 1984, A simple empirical N-body potential for transition metals., *Philosophical Magazine A*, 50, 1 45-55
- [23] Sutton, A.P. et J, Chen., 1990, Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philosophical Magazine Letters*, 61, 3 139-146
- [24] B, MONASSE, modélisation moléculaire des matériaux, chapitre XXVIII (http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polycop/Ch_28_Dyn_Molec.pdf).
- [25] Rahman, A., 1964, *Phys. Rev. A*. 136, 405.
- [26] Chandler, D., 1987, *Introduction to modern statistical mechanics*, OUP, New York.
- [27] Kubo, R., 1966, The Fluctuation-Dissipation Theorem, *Prog. Phys.* 29, 255
- [28] Comling, T. G., 1950, *Molecules in motion*, Hutckinsons University Library, London, P.53.
- [29] Hansen, J. P., Mc Donald, I. R., 1986, *Theory of simple liquids* (2nd ed). Academic press, London, New York.
- [30] Stephen, B., 2006, préface de Thierry Alleau, *La Révolution de l'hydrogène Vers une énergie propre et performante*, Paris, Ed. Felin, p160.
- [31] J, Levene., B, Kroposki. and G, Sverdrup., 2006, Wind energy and production of hydrogen and electricity – opportunities for renewable hydrogen, *Renewable Energy and Fuels Technical Conference*, Las vegas, Nevada.
- [32] McCarthy, R.D.; Hord, J. and Roder, H.M., 1981, *Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data)*, NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO.
- [33] Leung, W.B.; March, N, H.; and Motz, H., 1976, *Physics Letters* 56A (6) pp. 425-426.
- [34] Hansen, J.P.; I,R, Mc Donald., 1986, *Theory of Simple Liquids*, Academic press, London, New York, 2nd ed.
- [35] Leach, A.R., 1996, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Longman.
- [36] Werlen, M. and Perret-Gallix., D., 1996., *New Computing Techniques in Physics Research*, Lausanne, Switzerland.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Seitz, J. C.; and Blencow, J. G. *J. Chem. Thermodynamics*. 1996, 28, 1207-1213.
- [2] McDonald, I. R.; and Singer, K. *Molec. Phys.* 1972, 23, 29.
- [3] Sesé, L. M. *Molec. Phys.* 1992, 76, 1335-1346.
- [4] Sivakumar, R. C.; and Johnson, J. K. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 724.
- [5] Guillot, B.; and Guissani, Y. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 10162.
- [6] Kincaid, R. H.; and Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 838.
- [7] Murad, S.; Evans, D. J.; Gubbins, K. E.; Street, W. B.; and Tildesley, D. J. *Molec. Phys.* 1979, 37, 725.
- [8] Schoen, M.; Hoheisel, C.; and Beyer, O. *Molec. Phys.* 1986, 58, 699.
- [9] Catlow, C. R. A.; Harker, A. H.; and Hayns, M. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1975, 71, 275.
- [10] Kolos, W.; Ranghino, G.; Clementi, E.; and Novaro, O. *Int. J. Quantum Chem.* 1980, 17, 429.
- [11] Bohm, H. J.; Ahlrichs, R.; Scharpe, P.; and Shiffer, H. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 1389.
- [12] Gianturco, F. A. *Molec. Phys.* 1995, 84, 481.
- [13] Schindler, H.; Vogelsang, R.; Staemmler, V.; Siddiqi, M. A.; and Svejda, P. *Molec. Phys.* 1993, 80, 1413.
- [14] Nagy, J.; Weaver, D. F.; and Smith, Jr., V. H. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 8058.
- [15] Nagy, J.; Weaver, D. F.; and Smith, Jr., V. H. *Molec. Phys.* 1995, 85, 1179.
- [16] Yonetani, y.; and Kinugawa, K. *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 9651.
- [17] Yonetani, y.; and Kinugawa, K. *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 10624.
- [18] Kinugawa, K. *Chem. Phys. Letters*. 1998, 292, 454.
- [19] Pavese, M.; and Voth, G. *Chem. Phys. Letters*. 1996, 249, 231.
- [20] Poulsen, J.; Nyman, G.; and Rossky, P. J. *Chem. Phys. B*. 2004, 108, 19799.
- [21] Allen, M.; and Tildesley, D. In *Computer Simulation of liquids* Oxford University Press Oxford, 1987
- [22] Woodcock, L. V. *Chem. Phys. Lett.* 1971, 10, 257.
- [23] Evans, D. J.; Hoover, W. G.; Failor, B.H.; Moran, B.; and Ladd, A.J.C. *Phys. Rev. A*. 1983, 28, 1016.
- [24] Erpenbeck, J. J. *Phys. Rev. A*. 1988, 38, 6255.
- [25] Hansen, J. P.; and McDonald, I.R. In *Theory of simple liquids* Academic Press London, 1986.
- [26] Feynman, R. P., and Hibbs, A., 1965, *Quantum Mechanics and Path-Integrals* (McGraw-Hill) ; Feynman, R. P., 1972, *Statistical Mechanics* (Benjamin).
- [27] Levesque, D.; and Verlet, L. *Mol. Phys.* 1987, 61, 143.
- [28] Schoen, M.; and Hoheisel, C. *Mol. Phys.* 1985, 56, 653.
- [29] Tchouar, N., Ould-Kaddour, F., and Levesque, D., *J. Chem. Phys.* 2004 121, 7326.
- [30] B. J. Berne and D. Thirumalai, *A. Rev. Phys. Chem.* 37, 401 (1986).
- [31] K. Singer and W. Smith, *Mol. Phys.* 64, 1215 (1988).
- [32] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* 40, 749 (1932); J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* 44, 31 (1933).
- [33] R. M. Stratt, *J. Chem. Phys.* 70, 3630 (1979); *ibid* 72, 1685 (1980).
- [34] L. M. Sesé, *Mol. Phys.* 76, 1335 (1992).
- [35] R. P. Feynman and A. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path-Integral* (New-York : McGraw-Hill, 1965).
- [36] L. M. Sesé, *Mol. Phys.* 74, 177 (1991).

- [37] B. Guillot and Y. Guissani *J. Chem. Physics.* 108 10162 (1998).
- [38] D. Levesque and L. Verlet, *Mol. Phys.* 61, 143 (1987).
- [39] J. J. Erpenbeck, *Phys. Rev. A.* 38, 6255 (1988).
- [40] M. H. Ernst, J. M. Hauge and J. M. J. van Leeuwen *J. Stat. Phys.* 15, 23 (1976).
- [41] F. Ould-Kaddour and D. Levesque, *Phys. Rev. E.* 63, 11205 (2001).
- [42] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan.* 12, 570 (1957).
- [43] (a) Hansen, J. P.; and Weis, J. J. *Phys. Rev.* 1969, 188, 314.
(b) Barocchi, F.; Neumann, M.; and Zoppi, M. *Phys. Rev. A.* 1987, 36, 2440.
(c) Neumann, M.; and Zoppi, M. *Phys. Rev. A.* 1989, 40, 4572.
- [44] Berne, B. J.; and Thirumalai, D. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1986, 37, 401.
- [45] (a) Singer, K.; and Smith, W. *Molec. Phys.* 1988, 64, 1215.
(b) Morales, J. J.; and Singer, K. *Molec. Phys.* 1991, 73, 873.
- [46] Pollock, E. L.; and Ceperley, D. M. *Phys. Rev. B.* 1984, 30, 2555.
- [47] Ceperley, D. M.; and Pollock, E. L. *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 351.

Annexes

Code de calcul de Dynamique Moléculaire

```

PROGRAM NVERED
CALL TIMER(ISTART)
C*****
C
C
C      Molecular dynamics program simulating Lenard-Jones POTENTIAL
C
C
C      Last corrections made on 06-03-96
C
C      Define appropriate parameters and constants
C
C          Leapfrog algorithm
C
C          constant timestep dt
C
C          constant temperature TEMP
C
C          adhoc rescaling process
C          (REDUCES UNITS)
C
C      NAT          number of molecules
C
C      UTS          timestep
C
C      CUTOFF       cutoff distance
C
C      BOXLEN       length of the dynamic box
C
C      ATOMAS       atomic masse
C
C      SIGMA        colision diameter
C
C      EPSILON      well depth epsilon L-J potential
C
C      TEMP         working temperature
C
C      IDUM         dummy to generate random numbers
C
C      KSTEPS       number of steps per run
C
C      RX,RY,RZ     atom position at time t+dt
C
C      VX,VY,VZ     velocity of atoms at time t+dt/2
C
C      FX,FY,FZ     total force applied on molecule
C*****
C
C      REAL          BOXLEN , UTS , AVONUM, TEMP , PI , BK, KN
C      INTEGER       IDUM , NAT , KSTEPS, IRECP, NT, ITX, NRECP
C
C      PARAMETER (NAT=864)

```

```

PARAMETER ( AVONUM = 6.022136E23 )
PARAMETER ( BK = 1.380658E-23 )
PARAMETER ( PI = 3.14159265 )
PARAMETER ( IRECP = 2 )
PARAMETER ( NT = 200)
PARAMETER ( ITX = 1000 )

C
INTEGER      I, NRECP
REAL         V0, VBAR
REAL         KINENY, V
REAL         DT, TLENGH
REAL         EPSILON, SIGMA, ATOMAS, CUTOFF
REAL         CNF
DIMENSION    VACF(NT), SMSD(NT)

C
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ, VX, VY, VZ, FX, FY, FZ
C
REAL         RX(NAT), RY(NAT), RZ(NAT)
REAL         VX(NAT), VY(NAT), VZ(NAT)
REAL         FX(NAT), FY(NAT), FZ(NAT)

C
DIMENSION    RPX(NAT, NT), RPY(NAT, NT), RPZ(NAT, NT)
DIMENSION    VPX(NAT, NT), VPY(NAT, NT), VPZ(NAT, NT)

IDUM = -3000
OPEN(1, FILE='para1.DAT', STATUS='OLD')
OPEN(11, FILE='ne11AVE.DAT', FORM='FORMATTED')
OPEN(12, FILE='ne11NVT.DAT', FORM='FORMATTED')
c   OPEN(13, FILE='ne1POS.DAT', FORM='FORMATTED')
c   OPEN(14, FILE='ne1VEL.DAT', FORM='FORMATTED')
OPEN(13, FILE='ne1POS.DAT', STATUS='OLD')
OPEN(14, FILE='ne1VEL.DAT', STATUS='OLD')
OPEN(18, FILE='ne11VAF.DAT', STATUS='UNKNOWN')
OPEN(19, FILE='ne11MSD.DAT', STATUS='UNKNOWN')

C Enter specific data for particular system ' here para-h as exemple

READ(1,*) UTS
READ(1,*) KSTEPS
READ(1,*) ISOSTP
READ(1,*) CUTOFF

READ(1,*) EPSELON
READ(1,*) SIGMA1
READ(1,*) XMASS

EPSILON = EPSELON * BK
SIGMA = SIGMA1 * 1.0E-10
ATOMAS = XMASS * 1.0E-3/AVONUM
READ (1,*) ICHOICE

READ (1,*) RHO

READ(1,*) TEMP

```

C

```

C*****
*
C   generate random distributed velocities chosen from a Gaussian
*
C   distribution. The temperature of the system is TEMP
*
C*****
*
C
      WRITE(*,1001)
1001  FORMAT(////////////////////////////////////)
      WRITE(*,'(25X, 'PLEASE WAIT EXPERIMENT IN PROGRESS')')
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)
      IF (ICHOICE.EQ.1) CALL CONF0( ATOMAS, RHO, BOXLEN )
      IF (ICHOICE.EQ.2) CALL FCC ( ATOMAS, RHO, BOXLEN )

C***** CONVERT IN REDUCES UNITS*****

      CUTOFF = CUTOFF / SIGMA
      VBAR = SQRT ( BK * TEMP / EPSLON )
      TEMP = BK * TEMP / EPSLON
      FF1 = ATOMAS * (SIGMA**2)
      UTS = (SQRT ( EPSLON / FF1)) * UTS

      V0 = 0.0

      DO 1400 I = 1, 11
      DO 1500 J = 1, NAT

      VX(J) = VBAR * GASDEV(IDUM) + V0
      VY(J) = VBAR * GASDEV(IDUM) + V0
      VZ(J) = VBAR * GASDEV(IDUM) + V0

1500  CONTINUE
1400  CONTINUE

      READ(13,*) (RX(I),RY(I),RZ(I), I = 1, NAT), NLABEL, TLENGH
      READ(14,*) (VX(I),VY(I),VZ(I), I = 1, NAT)

C
C*****
*
C***   WORK OUT LONG RANGE CORRECTIONS FOR PRESSURE CALCULATIONS
***
C*****
*
C   ** PREPARE FACTORS FOR LONG-RANGE CORRECTIONS **
CC   ** NB: SPECIFIC TO LENNARD-JONES POTENTIAL   **

      SR3 = ( 1.0 / CUTOFF ) ** 3

      SR9 = SR3 ** 3

      VLRC0 = 8.0 * PI * REAL ( NAT ) * SR9 / 9.0
:          - 8.0 * PI * REAL ( NAT ) * SR3 / 3.0
      WLRC0 = 32.0 * PI * REAL ( NAT ) * SR3 / 9.0
:          - 16.0 * PI * REAL ( NAT ) * SR3 / 3.0

```

```
C      ** ZERO ACCUMULATORS **

      ACV = 0.0
      ACK = 0.0
      ACE = 0.0
      ACP = 0.0
      ACH = 0.0
      ACD = 0.0

      ACVSQ = 0.0
      ACKSQ = 0.0
      ACESQ = 0.0
      ACPSQ = 0.0
      ACHSQ = 0.0
      ACDSQ = 0.0

      FLV = 0.0
      FLK = 0.0
      FLE = 0.0
      FLP = 0.0
      FLT = 0.0
      FLH = 0.0
      FLD = 0.0

C
C*****
*
C      At this point the initial configuration is set up
*
C      Start the main loop for molecular dynamics simulation
*
C*****
*
C
      WRITE(12,*) RHO, BOXLEN, TEMP
      write(12,*) 'SIGMA(A0)=' ,sigma1

      write(12,*) 'EPSILON/KB=' ,epselon
      write(12,*) 'CUTOFF/SIGMA=' ,cutoff
      write(12,*) 'pas de temps(secondes)=' ,uts
      NLABEL=0
      PRES = 0
      WRITE(12,10001)
      DT = UTS
      TLENGH = 0.0

      DO 271 IT = 1, NT

      VACF(IT) = 0.0
      SMSD(IT) = 0.0

271  CONTINUE

      DO 1700 KSTEP = 1 , KSTEPS

      CALL FORCE ( SIGMA, CUTOFF, BOXLEN, V, VC, W )
      CALL LEAP ( DT, TEMP, KINENY, TEMPO, TEMP1 )
```

```

NSTEP = KSTEPS
BOX = BOXLEN / SIGMA
N = NAT

VOL = BOX ** 3
DENS = REAL ( N ) / VOL

VLRC = VLRC0 * DENS
WLRC = WLRC0 * DENS
V = V + VLRC
W = W + WLRC

E = KINENY + V
VN = V / REAL ( N )
EN = E / REAL ( N )

KN = KINENY / REAL(N)
PRES = DENS * (TEMP1 + W) / VOL

H = E + PRES * VOL
HN = H / REAL ( N )

C      ** INCREMENT ACCUMULATORS **

ACE = ACE + EN
ACK = ACK + KN

ACV = ACV + VN
ACP = ACP + PRES
ACH = ACH + HN
ACD = ACD + DENS

ACESQ = ACESQ + EN ** 2
ACKSQ = ACKSQ + KN ** 2

ACVSQ = ACVSQ + VN ** 2
ACPSQ = ACPSQ + PRES ** 2

ACHSQ = ACHSQ + HN ** 2
ACDSQ = ACDSQ + DENS ** 2

TLENGH = TLENGH + DT
TIME = TLENGH * SQRT(ATOMAS * (SIGMA**2) / EPSLON)
write(*,*) 'STEP Nø:',KSTEP

C      ***** SAVE CONFIGURATIONS EVERY ISOSTP *****
C

IF ( MOD ( KSTEP, ISOSTP ) .EQ. 0 ) THEN

NLABEL = NLABEL + 1

WRITE(12, '(1X,I5,1X,E12.3,7(1X,F10.5))')
:      KSTEP, TIME, EN, HN, KN, VN, PRES, TEMP1, DENS

C      WRITE(13,*) (RX(I),RY(I),RZ(I), I = 1, NAT),NLABEL, TLENGH
C      WRITE(14,*) (VX(I),VY(I),VZ(I), I = 1, NAT)
END IF

```

```

C
C***** CALCUL DES FONCTIONS DE CORRELATIONS
*****
C
*
C*****
*****

      NRECP = (KSTEP/IRECP)
      IF (MOD (KSTEP, IRECP) .EQ. 0) THEN
      DO 36 J = 1, NAT
      VPX (J,NT) = VX (J)
      VPY (J,NT) = VY (J)
      VPZ (J,NT) = VZ (J)
      RPX (J,NT) = RX (J)
      RPY (J,NT) = RY (J)
      RPZ (J,NT) = RZ (J)
36  CONTINUE
      ENDIF
      IF (MOD (KSTEP, IRECP) .EQ. 0 .AND. NRECP .LT. 200) THEN
      DO 40 IT = 1, NT-1
      DO 38 J = 1, NAT
      VPX (J, IT) = VPX (J, IT+1)
      VPY (J, IT) = VPY (J, IT+1)
      VPZ (J, IT) = VPZ (J, IT+1)
      RPX (J, IT) = RPX (J, IT+1)
      RPY (J, IT) = RPY (J, IT+1)
      RPZ (J, IT) = RPZ (J, IT+1)
38  CONTINUE
40  CONTINUE

C
      ***** BOUCLE SUR LE TEMPS*****

      ELSE IF (MOD (KSTEP, IRECP) .EQ. 0) THEN
      DO 42 IT = 1, NT
      DO 43 J = 1, NAT
      VACF (IT) = VACF (IT) + VPX (J,NT) * VPX (J, NT+1-IT)
1      + VPY (J,NT) * VPY (J, NT+1-IT)

      2      + VPZ (J,NT) * VPZ (J, NT+1-IT)
      SMSD (IT) = SMSD (IT) + (RPX (J,NT) - RPX (J, NT+1-IT) )**2
      1      + (RPY (J,NT) - RPY (J, NT+1-IT) )**2
      2      + (RPZ (J,NT) - RPZ (J, NT+1-IT) )**2

43  CONTINUE
42  CONTINUE
      DO 45 IT = 1, NT-1
      DO 46 J = 1, NAT
      VPX (J, IT) = VPX (J, IT+1)
      VPY (J, IT) = VPY (J, IT+1)
      VPZ (J, IT) = VPZ (J, IT+1)
      RPX (J, IT) = RPX (J, IT+1)
      RPY (J, IT) = RPY (J, IT+1)
      RPZ (J, IT) = RPZ (J, IT+1)
46  CONTINUE
45  CONTINUE
      ENDIF

      IF (MOD (KSTEP, ITX) .EQ. 0) THEN
      DO 51 IT = 1, NT

```

```

TPS = (IT-1) * UTS * IRECP
WRITE(18,200) TPS, VACF(IT) / VACF(1)

51  CONTINUE

CNF=1./ ( NAT * FLOAT( NRECP - 199))
DO 52 IT=1, NT
TPS=(IT-1) * UTS * IRECP
WRITE(19,200) TPS, SMSD(IT) * CNF
52  CONTINUE
ENDIF
200  FORMAT(2(E12.5,1X))

1700 CONTINUE

C                                     ** WRITE OUT FINAL AVERAGES **

NORM = REAL ( NSTEP )
AVE  = ACE / NORM
AVK  = ACK / NORM
AVV  = ACV / NORM
AVP  = ACP / NORM
AVH  = ACH / NORM
AVD  = ACD / NORM

ACESQ = ( ACESQ / NORM ) - AVE ** 2
ACKSQ = ( ACKSQ / NORM ) - AVK ** 2
ACVSQ = ( ACVSQ / NORM ) - AVV ** 2
ACPSQ = ( ACPSQ / NORM ) - AVP ** 2
ACHSQ = ( ACHSQ / NORM ) - AVH ** 2
ACDSQ = ( ACDSQ / NORM ) - AVD ** 2

IF ( ACESQ .GT. 0.0 ) FLE = SQRT ( ACESQ )
IF ( ACKSQ .GT. 0.0 ) FLK = SQRT ( ACKSQ )
IF ( ACVSQ .GT. 0.0 ) FLV = SQRT ( ACVSQ )
IF ( ACPSQ .GT. 0.0 ) FLP = SQRT ( ACPSQ )
IF ( ACHSQ .GT. 0.0 ) FLH = SQRT ( ACHSQ )

IF ( ACDSQ .GT. 0.0 ) FLD = SQRT ( ACDSQ )

AVT = AVK / 1.5
FLT = FLK / 1.5

WRITE(11,*)
WRITE(11,*) '***WRITE OUT FINAL AVERAGES**'
WRITE(11,10002)
WRITE(11,*)
:      AVE, AVH, AVK, AVV, AVP, AVT, AVD

WRITE(11,10003)
WRITE(11, '(7(1X,F10.5))')
:      FLE, FLH, FLK, FLV, FLP, FLT, FLD

10001  FORMAT(//1X, '..STEP..TIME..ENERGY...ENTHALPY..KINETIC.',
:          '.POTENT..PRESSURE..TEMPER...DENSITY.')
10002  FORMAT(//1X, '.AVENEGY..AVEHLPY..AVEKINE..AVEPOTE.',
:          '.AVEPRES..AVETEMP..AVEDENS')

10003  FORMAT(//1X, '.FLUCTENY.FLUCTHPY.FLUCTKIN.',

```



```

:          'FLUCTPOT.FLUCTPRE.FLUCTEMP.FLUCTDEN')

C
C*****
C          End the dynamics *
C*****
      CALL TIMER(IEND)
      PRINT *, 'TAKES', (IEND-ISTART)/100., 'SECONDES.'

      STOP
      END

C
C*****
C  Routine to generate velocities from a Gaussian distribution *
C*****
C
      FUNCTION GASDEV(IDUM)

      DATA ISET / 0 /
      IF(ISET.EQ.0) THEN
3000  V1 = 2.0*RAN1(IDUM)-1
      V2 = 2.0*RAN1(IDUM)-1
      R = V1**2 + V2**2
      IF(R.GE.1) GOTO 3000
      FAC = SQRT(-2.0*LOG(R)/R)
      GSET = V1*FAC
      GASDEV = V2*FAC
      ISET = 1
      ELSE
      GASDEV = GSET
      ISET = 0
      END IF
      RETURN
      END

C*****
C  Routine to generate random numbers 0 < x < 1 *
C  the dummy argument IDUM is machine dependent *
C*****

      FUNCTION RAN1(IDUM)
      DIMENSION R(97)

      PARAMETER(M1=259200, IA1=7141, IC1=54773, RM1=3.8580247E-06)
      PARAMETER(M2=134456, IA2=8121, IC2=28411, RM2=7.4373773E-06)
      PARAMETER(M3=243000, IA3=4561, IC3=51349)
      DATA IFF / 0 /
      IF((IDUM.LT.0).OR.(IFF.EQ.0)) THEN
      IFF = 1
      IX1 = MOD(IC1-IDUM, M1)
      IX1 = MOD(IA1*IX1+IC1, M1)
      IX2 = MOD(IX1, M2)
      IX1 = MOD(IA1*IX1+IC1, M1)
      IX3 = MOD(IX1, M3)
      DO 2000 J = 1, 97
      IX1 = MOD(IA1*IX1+IC1, M1)
      IX2 = MOD(IA2*IX2+IC2, M2)
2000  CONTINUE
      IDUM = 1
      ENDIF
      IX1 = MOD(IA1*IX1+IC1, M1)

```

```

IX2 = MOD(IA2*IX2+IC2,M2)
IX3 = MOD(IA3*IX3+IC3,M3)
J = 1 + (97*IX3)/M3
RAN1 = R(J)
RETURN
END
C
SUBROUTINE LEAP ( DT, TEMP, KINENY, TEMPO, TEMP1 )
REAL      BK
INTEGER   NAT
PARAMETER ( NAT = 864 , BK = 1.380658E-23)

COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ, VX, VY, VZ, FX, FY, FZ

C
REAL      DT, KINENY, TEMP
REAL      RX(NAT), RY(NAT), RZ(NAT)
REAL      VX(NAT), VY(NAT), VZ(NAT)
REAL      FX(NAT), FY(NAT), FZ(NAT)
INTEGER   I
REAL      DT2, CHI, FFD

DT2 = DT / 2.0
FFD = 2.0 / ( REAL(NAT*3))

C
KINENY = 0.0
DO 100 I = 1, NAT

C*****
****
C                      Velocity at time t
*
C*****
****
VXT = VX(I) + DT2 * FX(I)
VYT = VY(I) + DT2 * FY(I)
VZT = VZ(I) + DT2 * FZ(I)

KINENY = KINENY + VXT ** 2 + VYT ** 2 + VZT ** 2
100 CONTINUE
KINENY = 0.5 * KINENY

C*****
****
C                      Work out the scaling factor CHI
*
C*****
****
TEMPSY = KINENY * FFD
TEMPO = TEMPSY
CHI = SQRT ( TEMP / TEMPSY )

C*****
****
C                      Velocity at time t+dt/2
*
C*****
****
KINENY = 0.0
DO 110 I = 1, NAT
VX(I) = VX(I) * ( 2.0 * CHI - 1.0 ) + CHI * DT * FX(I)

```

```
VY(I) = VY(I) * ( 2.0 * CHI - 1.0 ) + CHI * DT * FY(I)
VZ(I) = VZ(I) * ( 2.0 * CHI - 1.0 ) + CHI * DT * FZ(I)
KINENY = KINENY + VX(I) ** 2 + VY(I) ** 2 + VZ(I) ** 2
```

```
C*****
****
```

```
C          Position at time t+dt/2
```

```
*
C*****
****
```

```
RX(I) = RX(I) + DT * VX(I)
RY(I) = RY(I) + DT * VY(I)
RZ(I) = RZ(I) + DT * VZ(I)
```

```
110 CONTINUE
```

```
KINENY = 0.5 * KINENY
```

```
TEMPSY = KINENY * FFD
TEMP1 = TEMPSY
```

```
RETURN
END
```

```
C
C
```

```
SUBROUTINE FORCE ( SIGMA, RCUT, BOXLEN, V, VC, W )
```

```
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ, VX, VY, VZ, FX, FY, FZ
```

```
INTEGER      NAT
PARAMETER ( NAT = 864 )
```

```
C
```

```
REAL          SIGMA, RCUT, BOX, V, VC, W
REAL          RX(NAT), RY(NAT), RZ(NAT)
REAL          VX(NAT), VY(NAT), VZ(NAT)
REAL          FX(NAT), FY(NAT), FZ(NAT)
```

```
C
```

```
INTEGER      I, J, NCUT
REAL          BOXINV, RCUTSQ, SIGSQ, EPS4, EPS24
REAL          RXI, RYI, RZI, FXI, FYI, FZI
REAL          RXIJ, RYIJ, RZIJ, RIJSQ, FXIJ, FYIJ, FZIJ
REAL          SR2, SR6, SR12, VIJ, WIJ, FIJ
```

```
C
```

```
BOX = BOXLEN / SIGMA
```

```
BOXINV = 1.0 / BOX
RCUTSQ = RCUT ** 2
SIGSQ = 1
EPS4 = 4.0
```

```
EPS24 = 24.0
DO 100 I = 1, NAT
FX(I) = 0.0
FY(I) = 0.0
FZ(I) = 0.0
```

```
100 CONTINUE
```

```
NCUT = 0
V = 0.0
W = 0.0
```

```

DO 200 I = 1, NAT - 1
RXI = RX(I)
RYI = RY(I)
RZI = RZ(I)
FXI = FX(I)
FYI = FY(I)
FZI = FZ(I)

DO 199 J = I + 1, NAT

    RXIJ = RXI - RX(J)
    RYIJ = RYI - RY(J)
    RZIJ = RZI - RZ(J)
    RXIJ = RXIJ - ANINT ( RXIJ * BOXINV ) * BOX
    RYIJ = RYIJ - ANINT ( RYIJ * BOXINV ) * BOX
    RZIJ = RZIJ - ANINT ( RZIJ * BOXINV ) * BOX
    RIJSQ = RXIJ ** 2 + RYIJ ** 2 + RZIJ ** 2

    IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN
        SR2 = 1.0 / RIJSQ
        SR6 = SR2 * SR2 * SR2
        SR12 = SR6 ** 2
        VIJ = SR12 - SR6
        V = V + VIJ

        WIJ = VIJ + SR12
        W = W + WIJ
        FIJ = WIJ * SR2
        FXIJ = FIJ * RXIJ
        FYIJ = FIJ * RYIJ
        FZIJ = FIJ * RZIJ
        FXI = FXI + FXIJ
        FYI = FYI + FYIJ
        FZI = FZI + FZIJ
        FX(J) = FX(J) - FXIJ
        FY(J) = FY(J) - FYIJ
        FZ(J) = FZ(J) - FZIJ
    ENDIF
199 CONTINUE
FX(I) = FXI
FY(I) = FYI
FZ(I) = FZI
200 CONTINUE
SR2 = SIGSQ / RCUTSQ
SR6 = SR2 * SR2 * SR2
SR12 = SR6 * SR6
VIJ = SR12 - SR6
VC = V - REAL ( NCUT ) * VIJ
DO 300 I = 1, NAT
FX(I) = FX(I) * EPS24

FY(I) = FY(I) * EPS24
FZ(I) = FZ(I) * EPS24
300 CONTINUE

V = V * EPS4

VC = VC * EPS4
W = W * EPS24 / 3.0
RETURN

```

```

END
C
SUBROUTINE CONF0( ATOMAS, RHO, BOXLEN )
INTEGER    NAT
PARAMETER ( NAT = 864 )
C
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ, VX, VY, VZ, FX, FY, FZ
C
REAL       RX(NAT), RY(NAT), RZ(NAT)
REAL       VX(NAT), VY(NAT), VZ(NAT)
REAL       FX(NAT), FY(NAT), FZ(NAT)

C Donner le nombre d'atome ... placer dans la boite NAT = NLX * NLY *
NLZ
C Pour 32 atomes NLX = 2 , NLY = 4 , NLZ = 4
C Pour 108 atomes NLX = 3 , NLY = 6 , NLZ = 6
C Pour 256 atomes NLX = 4 , NLY = 8 , NLZ = 8
C Pour 500 atomes NLX = 5 , NLY = 10 , NLZ = 10
C Pour 864 atomes NLX = 6 , NLY = 12 , NLZ = 12

INTEGER    NLX, NLY, NLZ, I, J, K, IATOM
REAL       AVONUM, XMASS, ATOMAS, RHO, VOLUME
REAL       BOXLEN, AX, AY, AZ, SHIFT
REAL       XMIN, YMIN, ZMIN, FF1, FF2, DX1, DX2, DX3

NLX = 6
NLY = 12
NLZ = 12
AVONUM = 6.02E23
XMASS = ATOMAS * AVONUM * 1.0E3
VOLUME = ( REAL(NAT)/RHO ) * XMASS * 1.66058
BOXLEN = VOLUME ** (1.0/3.0)
BOXLEN = BOXLEN * 1.0E-10
AX = 2.0 * BOXLEN / (REAL(NLY))
AY = BOXLEN / (REAL(NLY))
AZ = BOXLEN / (REAL(NLZ))
SHIFT = BOXLEN / (2.0 * (REAL(NLY)))
XMIN = - BOXLEN / 2.0
YMIN = - BOXLEN / 2.0
ZMIN = - BOXLEN / 2.0

IATOM = 0
DO 100 I = 1, NLZ
FF1 = (INT(I/2) * 2 - I + 1)
DX1 = AY * FF1
DO 200 J = 1, NLY
FF2 = (INT(J/2) * 2 - J + 1)
DX2 = AY * FF2
DX3 = FF1 * FF2 * AX
DO 300 K = 1, NLX

IATOM = IATOM + 1
RX(IATOM) = XMIN + SHIFT + (K-1) * AX + DX1 + DX2 - DX3
RY(IATOM) = YMIN + SHIFT + (J-1) * AY
RZ(IATOM) = ZMIN + SHIFT + (I-1) * AZ
300 CONTINUE
200 CONTINUE
100 CONTINUE
RETURN

```

END

SUBROUTINE FCC (ATOMAS, RHO, BOXLEN)

```

C
*****
C   ** SETS UP THE ALPHA FCC LATTICE FOR N LINEAR MOLECULES.
**
C   **
**
C   ** THE SIMULATION BOX IS A UNIT CUBE CENTRED AT THE ORIGIN.
**
C   ** N SHOULD BE AN INTEGER OF THE FORM ( 4 * ( NC ** 3 ) ),
**
C   ** WHERE NC IS THE NUMBER OF FCC UNIT CELLS IN EACH DIRECTION.
**
C   **
**
C   ** PRINCIPAL VARIABLES:
**
C   **
**
C   ** INTEGER N                NUMBER OF MOLECULES
**
C   ** REAL    RX(N) , RY(N) , RZ(N)    MOLECULAR POSITIONS
**
C   ** REAL    RROOT3              1.0 / SQRT ( 3.0 )
**
C
*****

      INTEGER    N, NC
      REAL      RROOT3
C
*****
C   ** IF NC = 3 =====> N = 108
**
C   ** IF NC = 4 =====> N = 256
**
C   ** IF NC = 5 =====> N = 500
**
C   ** IF NC = 6 =====> N = 864
**
C   ** IF NC = 7 =====> N = 1272
**
C   ** IF NC = 8 =====> N = 2048
**
C   ** IF NC = 9 =====> N = 2916
**
C   ** IF NC = 10 =====> N = 4000
**
C
*****
      PARAMETER ( NC = 6, N = 4 * NC ** 3 )
      PARAMETER ( RROOT3 = 0.5773503 )
      COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ, VX, VY, VZ, FX, FY, FZ
C
      REAL      RX(N) , RY(N) , RZ(N)
      REAL      VX(N) , VY(N) , VZ(N)
      REAL      FX(N) , FY(N) , FZ(N)

```

```
REAL          CELL, CELL2
INTEGER       I, IX, IY, IZ, IREF, M

C    ** CALCULATE BOX LENGTH ACCORDING TO DENSITY

AVONUM = 6.02E23
XMASS = ATOMAS * AVONUM * 1.0E3
VOLUME = ( REAL(N)/RHO ) * XMASS * 1.66058
BOXLEN = VOLUME ** (1.0/3.0)
BOXLEN = BOXLEN * 1.0E-10
SIGMA = 2.789E-10

C    ** CALCULATE THE SIDE OF THE UNIT CELL **

CELL = 1.0 / REAL ( NC )
CELL2 = 0.5 * CELL

C    ** BUILD THE UNIT CELL **

C    ** SUBLATTICE A **

RX(1) = 0.0
RY(1) = 0.0
RZ(1) = 0.0

C    ** SUBLATTICE B **

RX(2) = CELL2
RY(2) = CELL2
RZ(2) = 0.0

C    ** SUBLATTICE C **

RX(3) = 0.0
RY(3) = CELL2
RZ(3) = CELL2

C    ** SUBLATTICE D **

RX(4) = CELL2
RY(4) = 0.0
RZ(4) = CELL2

C    ** CONSTRUCT THE LATTICE FROM THE UNIT CELL **

M = 0

DO 99 IZ = 1, NC
DO 98 IY = 1, NC
DO 97 IX = 1, NC
DO 96 IREF = 1, 4
RX(IREF+M) = RX(IREF) + CELL * REAL ( IX - 1 )
RY(IREF+M) = RY(IREF) + CELL * REAL ( IY - 1 )
RZ(IREF+M) = RZ(IREF) + CELL * REAL ( IZ - 1 )
96 CONTINUE

M = M + 4

97 CONTINUE
98 CONTINUE
```

99 CONTINUE

C ** SHIFT CENTRE OF BOX TO THE ORIGIN **

DO 100 I = 1, N

RX(I) = (RX(I) - 0.5) * BOXLEN

RY(I) = (RY(I) - 0.5) * BOXLEN

RZ(I) = (RZ(I) - 0.5) * BOXLEN

100 CONTINUE

DO 400 I = 1, N

RX(I) = RX(I) / SIGMA

RY(I) = RY(I) / SIGMA

RZ(I) = RZ(I) / SIGMA

400 CONTINUE

RETURN

END