

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
DAVID DURETTE

**ADSORPTION DE L'HYDROGÈNE DANS LES NANOTUBES DE CARBONE
ET LES COMPOSÉS MÉTALLO-ORGANIQUES :
ÉTUDE PAR LA MÉTHODE DE MONTE CARLO
GRAND CANONIQUE QUANTIQUE**

FÉVRIER 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

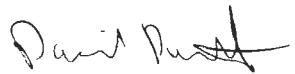
L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

SOMMAIRE

Les objectifs de cette recherche sont de simuler les propriétés de l'adsorption de l'hydrogène sur différentes structures microporeuses en tenant compte des effets quantiques à basse température, de calculer les propriétés poreuses de l'adsorbant afin de guider la sélection d'adsorbants en fonction de critères prédéfinis (stockage, purification, etc.) et d'obtenir les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur des nanotubes de carbone et sur différents types de composés métallo-organiques (MOFs). Pour ce faire, le potentiel UFF (Universal Force Field) est choisi pour représenter les interactions chimiques des différents adsorbants utilisés tandis que les interactions physiques sont modélisées par les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb. Le tout est programmé en *C++* fonctionnant sous Windows.

Pour valider les calculs que le programme nous fournit, nous allons calculer l'adsorption d'hydrogène sur les nanotubes de carbone, car cette structure est simple et bien documentée. Nous allons également étudier l'effet de la température, de la pression et de la différence entre des simulations classiques et quantiques, sur l'adsorption d'hydrogène sur les différentes structures étudiées.



Étudiant



Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mon directeur de recherche le Dr. Pierre Bénard, pour son support constant au cours de mes années de recherche ainsi que l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH). J'aimerais aussi remercier le Dr. Bénard, H2Can et le CRSNG pour leur support financier. Je tiens aussi à remercier le Dr. Richard Chahine, co-directeur de cette recherche, pour son temps et ses idées dans ce travail de recherche. Je tiens spécifiquement à remercier le Dr. Pierre Bénard, le Dr. Ahmed Hourri et le Dr. Sylvain Robert pour le temps et le sérieux qu'ils ont consacré à la correction de ce travail.

J'aimerais remercier tout particulièrement l'étudiant Mathieu César pour sa patience et ses explications du code en *C++* lors du commencement de ce projet. Je tiens également à remercier Philippe Lachance pour le temps consacré à mes questions alors qu'il n'était plus étudiant. Je voudrais aussi remercier Nancy L'écuyer pour avoir répondu à mes questions de chimie au cours de mes années de recherche et la joie et la bonne humeur qu'elle apportait à notre équipe de recherche.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille, mes amis et mes collègues de travail pour l'ambiance de travail, leurs encouragements, leur support moral et les questions auxquelles ils ont été en mesure de m'aider dans ma recherche.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	I
REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	X
1. INTRODUCTION	1
2. ADSORPTIONS ET PROPRIÉTÉS	4
2.1. Adsorption	4
2.2. Densité	6
2.3. Volume libre	7
2.4. Surface spécifique	8
2.5. Iso-contour de densité	9
2.6. Revue bibliographique	10
3. LES INTÉGRALES DE PARCOURS MONTE CARLO	12
4. APPROCHES MONTE CARLO POUR LES CALCUL DES INTÉGRALES DE PARCOURS	17
4.1. Déplacement	18
4.2. Insertion	19
4.3. Suppression	20
4.4. Perle par Perle	22
5. POTENTIELS D'INTÉRACTION	23
5.1. Types d'interactions	23
5.2. Conditions aux frontières périodiques	24
5.3. Potentiel d'interaction non liée	26
5.3.1. <i>Interaction Lennard-Jones</i>	26
5.3.2. <i>Interaction de Coulomb</i>	27
5.3.3. <i>Études des contributions des différents potentiels à l'interaction nette</i>	32
5.4. Force	33

5.5.	Troncature et correction longue portée	34
6.	LES ENSEMBLES STATISTIQUES	38
6.1.	Le potentiel chimique μ	38
7.	LES SYSTÈMES ÉTUDIÉS	41
7.1.	Les nanotubes	41
7.2.	MOF-5 (IRMOF-1)	42
7.3.	CuBTC (HKUST-1)	43
7.4.	Méthodologie et paramètres de simulation	44
8.	RÉSULTATS	46
8.1.	Sans adsorbant	46
8.2.	Nanotube de carbone	50
8.3.	Propriétés des adsorbants	58
8.3.1.	<i>Volume libre</i>	58
8.3.2.	<i>Surface spécifique</i>	60
8.4.	MOF-5	62
8.5.	CuBTC	72
9.	CONCLUSIONS	84
10.	ANNEXES	85
<i>A.</i>	<i>Démonstration de l'équation (3.20)</i>	85
<i>B.</i>	<i>Calcul des interactions de Coulomb</i>	88
11.	RÉFÉRENCES	91

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Exemple de chemins emprunté par une particule quantique pour aller du point A au point B.....	12
Figure 2.	Représentation d'une particule quantique comme étant un polymère possédant M perles.....	16
Figure 3.	Illustration d'un réseau périodique à 3 dimensions.....	25
Figure 4.	Énergie potentielle de Lennard-Jones dans le cas d'une paire de molécule d'hydrogène	26
Figure 5.	Représentation des charges d'une molécule d'hydrogène.....	27
Figure 6.	Représentation du quadrupôle lors du calcul du potentiel électrique	28
Figure 7.	Énergie potentielle électrostatique (eV) entre 2 molécules d'hydrogène pour différents angles en utilisant l'équation du quadrupôle	30
Figure 8.	Comparaison du potentiel de Coulomb à l'approximation du quadrupôle...31	31
Figure 9.	Écart relatif entre le potentiel de Coulomb et l'approximation et zoom sur la différence entre les écarts relatifs	31
Figure 10.	Comparaison entre le potentiel de LJ et l'approximation du potentiel de Coulomb pour un angle $\theta = 0^\circ$ (gauche) et 90° (droite)	32
Figure 11.	Comparaison entre l'apport relatif du potentiel LJ et l'approximation du potentiel de Coulomb pour un angle $\theta = 0^\circ$ (gauche) et 90° (droite)	33
Figure 12.	Force entre une paire de molécules d'hydrogène pour un angle $\theta = 0^\circ$ en utilisant l'équation (5.11).....	34
Figure 13.	Troncature du potentiel de Lennard Jones ajouté au potentiel de Coulomb pour $r_c = 4.7 \text{ \AA}$ (1.6σ) dans le cas de l'hydrogène	35
Figure 14.	Faisceau de nanotubes	41
Figure 15.	MOF-5	42
Figure 16.	CuBTC	43
Figure 17.	Comparaison entre la densité d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 77 K	48
Figure 18.	Comparaison entre la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 20 K pour les cas où $M=15$ et $M=30$	49
Figure 19.	Écart relatif entre les cas étudiés et la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'état du NIST à 20 K	49
Figure 20.	Comparaison entre les résultats de P. Lachance [13] et nos résultats classiques (CGCMC) pour un nanotube (11, 4) de diamètre 10.54 \AA à 77 K et 1 atm	51
Figure 21.	Énergie potentielle pour une molécule d'hydrogène en fonction de sa position entre 2 nanotubes dont la distance est donnée par d	52

Figure 22.	Comparaison des résultats de Darkrim et al. [33] pour un nanotube (17, 0) de diamètre 13.3 Å pour une distance de 6 Å entre les nanotubes à 77 K ...	53
Figure 23.	Adsorption absolue d'hydrogène selon la distance entre les nanotubes pour un nanotube (10,10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm.....	54
Figure 24.	Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 3.2 Å	55
Figure 25.	Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 6.2 Å	55
Figure 26.	Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 9.0 Å	56
Figure 27.	Adsorption absolue d'hydrogène selon la distance entre les nanotubes pour un nanotube (10,0) de diamètre 7.83 Å à 77 K et 1 atm.....	57
Figure 28.	Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 0) de diamètre 7.83 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 6.2 Å	57
Figure 29.	Adsorption d'atomes d'hélium dans du MOF-5 en fonction de la pression pour le calcul du volume libre	58
Figure 30.	Adsorption d'atome d'hélium dans du CuBTC en fonction de la pression pour le calcul du volume libre	59
Figure 31.	Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 298 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Yang et al. [40]	63
Figure 32.	Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [Renju Zacharia (UQTR), Juillet 2009, Non publié], de Hirscher et al. [21] et de Wong-Foy et al. [41].....	64
Figure 33.	Isotherme d'adsorption expérimentale corrigée de Hirscher et al. [21] selon la valeur de la surface spécifique théorique obtenue en simulation (3627 m ² /g) comparée à l'isotherme originale.....	65
Figure 34.	Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [Renju Zacharia (UQTR), Juillet 2009, Non publié], de Hirscher et al. [21] et de Wong-Foy et al. [41] corrigées en utilisant l'équation (2.4) concernant la surface spécifique.....	65
Figure 35.	Adsorption absolue d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le MOF-5 à différentes pressions	67
Figure 36.	Adsorption par stockage d'hydrogène pour les cas classique et quantique dans le MOF-5 à différentes pressions et températures.....	67
Figure 37.	Densité d'hydrogène dans le volume libre du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique.....	68
Figure 38.	Densité relative d'hydrogène dans le volume libre du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique.....	69
Figure 39.	Densité d'hydrogène dans le volume totale du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique.....	69

Figure 40.	Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 50 K et 1 atm dans le cas quantique	70
Figure 41.	Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 50 K et 100 atm dans le cas quantique	70
Figure 42.	Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 77 K et 1 atm dans le cas quantique	71
Figure 43.	Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 77 K et 100 atm dans le cas quantique	71
Figure 44.	Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 298 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Yang et al. [40], Liu et al. [23] et Frost et al. [42]	73
Figure 45.	Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur la CuBTC à 77 K comparé aux résultats expérimentaux obtenus de l'IRH [22], Hirscher et al. [21] et Wong-Foy et al. [41]	74
Figure 46.	Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC pour une température de 77 K, 113 K, 196 K et 296 K comparés aux résultats expérimentaux obtenus de l'IRH [22]	75
Figure 47.	Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 77 K comparés aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [22], Hirscher et al. [21] et Wong et al. [41] corrigées en utilisant l'équation (2.4) concernant la surface spécifique	75
Figure 48.	Microscopie électronique à balayage du CuBTC [21]	76
Figure 49.	Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Liu et al. [23]	77
Figure 50.	Adsorption absolue d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le CuBTC à différentes pressions	78
Figure 51.	Adsorption en excès d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le CuBTC à différentes pressions	79
Figure 52.	Densité d'hydrogène dans le volume libre du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique	80
Figure 53.	Densité relative d'hydrogène dans le volume libre du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique	80
Figure 54.	Densité d'hydrogène dans le volume total du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique	81
Figure 55.	Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 50 K et 1 atm dans le cas quantique	81
Figure 56.	Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 50 K et 100 atm dans le cas quantique	82
Figure 57.	Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 77 K et 1 atm dans le cas quantique	82

Figure 58. Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 77 K et 100 atm dans le cas quantique 83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant seulement le potentiel de Lennard-Jones et en utilisant le potentiel de Lennard-Jones combiné au potentiel de Coulomb	47
Tableau 2.	Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant seulement le potentiel de Lennard-Jones aux valeurs fournit par les équations d'états du NIST	47
Tableau 3.	Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant le potentiel de Lennard-Jones et de Coulomb aux valeurs fournit par les équations d'états du NIST	47
Tableau 4.	Comparaison entre la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 77 K ainsi que l'écart relatif...48	48
Tableau 5.	Paramètres de Lennard-Jones utilisés pour les simulations de la section 8.2...51	51
Tableau 6.	Volume libre du MOF-5 et du CuBTC calculé par la méthode d'insertion et de simulation GCMC et obtenu expérimentalement en utilisant l'hélium comme sonde	59
Tableau 7.	Paramètre de LJ σ pour les sondes utilisées	60
Tableau 8.	Paramètre de LJ σ pour les différents atomes des structures étudiés selon le champ de force.....60	60
Tableau 9.	ASA en m^2/g selon les champs de force Dreiding, UFF et OPLS-AA pour une sonde d'azote	61
Tableau 10.	ASA en m^2/g selon les champs de force Dreiding, UFF et OPLS-AA pour une sonde de dihydrogène	61
Tableau 11.	Paramètres de LJ utilisé par le groupe de Yang et al. [40] et dans nos résultats de simulations.....62	62
Tableau 12.	Paramètres de LJ utilisé par les différents groupes	72

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ASA	Accessible surface area ou surface spécifique
CGCMC	Classical Grand Canonical Monte
CFP	Conditions frontière périodiques
CI	Coulomb Interaction
DoE	U.S. Department of Energy
IRH	Institut de Recherche sur l'Hydrogène
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MCGC	Monte Carlo Grand Canonique
MOF	Composé métallo-organique (Metal-Organic Framework)
NVT	Ensemble statistique canonique
PBC	Periodic boundary condition
PIGCMC	Path Integral Grand Canonical Monte Carlo
SWNT	Single Walled Nanotube
UFF	Universal Force Field
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
vdW	van der Waal
μ VT	Ensemble statistique grand canonique

1. INTRODUCTION

Les progrès technologiques spectaculaires des 19^{ième} et 20^{ième} siècles ont été portés en grande partie par l'introduction de nouveaux carburants primaires (tels que le charbon, le gaz naturel et le pétrole) et de nouveaux vecteurs énergétiques versatiles tels que l'électricité. Ces nouvelles façons d'utiliser l'énergie se sont accompagnées de l'introduction de nouveaux engins de conversion énergie-travail beaucoup plus efficaces, tels que les différents types de moteurs à combustion et les turbines. Ces carburants primaires ne sont pas renouvelables et, leur degré d'utilisation est rendu tel que la demande et l'offre commencent à se déséquilibrer. Leur utilisation s'est également accompagnée d'une pollution croissante, particulièrement en milieu urbain, et d'émissions de gaz à effets de serre, au point où l'activité humaine peut maintenant influencer le climat à une échelle globale.

Une nouvelle orientation de la consommation énergétique basée sur des énergies propres et renouvelables a vu le jour à partir de la seconde moitié du 20^e siècle. Cette approche permettrait d'une part de réduire les émissions de gaz à effet de serre issues de la combustion des carburants carbonés et d'autre part, de pallier à la faiblesse de l'offre par rapport à la demande due aux quantités limitées des ressources naturelles commercialement accessibles. Dans cette optique, le développement de nouveaux carburants plus propres et renouvelables est devenu un objectif sociétal prioritaire. Parmi ceux-ci, l'hydrogène suscite beaucoup d'intérêt à cause de son caractère non polluant lorsqu'utilisé comme carburant et de son abondance dans la nature en tant qu'élément.

L'hydrogène est un gaz non toxique à forte densité énergétique gravimétrique qui n'émet que l'eau comme produit de combustion. L'hydrogène est un des carburants les plus versatiles. Il peut en effet être utilisé comme carburant dans des moteurs à combustion interne et des turbines pour produire du travail et de la chaleur, ainsi que dans des piles à combustibles pour produire de l'électricité et de la chaleur. Cependant, l'hydrogène est un carburant secondaire, qui se retrouve généralement sur Terre en tant que composé chimique lié à d'autres éléments. Il faut donc le produire à partir de la

biomasse ou de l'eau par différents procédés chimiques ou électrochimiques, ce qui requiert de l'énergie, fournie par des sources primaires qui peuvent être renouvelables ou non. L'hydrogène, s'il possède une densité énergétique très élevée (120 MJ/kg contre 43.8 MJ/kg pour l'essence), possède une densité volumétrique très faible (0,0000898 MJ/L contre 0.702 MJ/L pour l'essence) à température et pression normale. L'hydrogène doit donc être stocké sous forme gazeuse à pression élevée (allant jusqu'à 700 bars), ou sous forme liquide à 20 K. Ces méthodes de stockage peuvent être coûteuses comme dans le cas du stockage sous forme liquide, limitent ainsi l'efficacité énergétique.

Une autre stratégie de stockage de l'hydrogène est de le lier à des solides par des processus d'adsorption ou sous forme d'hydrure métallique. La première approche consiste à profiter des interactions de van der Waal (vdW), entre un solide à haute surface spécifique et les molécules d'hydrogène afin d'augmenter la densité de l'hydrogène près de la surface du solide (l'adsorbant). La seconde méthode repose sur le stockage d'atomes d'hydrogène dans une matrice métallique. Les approches de stockage d'hydrogène dans des matériaux peuvent être catégorisées par une énergie de liaison. Cette énergie quantifie approximativement la chaleur requise pour libérer l'hydrogène du solide. Les matériaux dont l'énergie de liaison avec l'hydrogène est supérieure à 50 kJ/mol (par exemple les hydrures métalliques) requièrent, pour libérer 5 kg d'hydrogène, plus d'énergie que celle requise pour faire bouillir une masse équivalente d'eau. Par contre les matériaux qui se lient à l'hydrogène avec une énergie caractéristique inférieure à 10 kJ/mol (c.-à-d. les adsorbants d'hydrogène) libèrent facilement leur hydrogène, mais nécessitent d'opérer à des températures cryogéniques pour stocker des quantités acceptables d'hydrogène [1].

L'adsorption, comparativement aux hydrures, possède l'avantage d'être facilement réversible, d'avoir une cinétique rapide et d'être plus stable sous l'action des cycles de remplissage-vidange répétés. À ce jour, l'adsorption n'est efficace qu'à basse température (moins de 100 K) et à pressions modérément élevées (20-100 bars). Ces restrictions sont imposées par la nature des interactions solides-gaz. Actuellement, le

développement d'adsorbants permettant un stockage plus important à plus haute température est l'objet d'activités de recherches intenses.

À température ambiante, l'adsorption peut permettre le stockage à 35 bars d'une quantité de méthane équivalente à celle obtenue par compression à une pression presque quatre fois supérieure. Pour l'hydrogène par contre, des densités acceptables ne sont possibles, avec les adsorbants classiques comme le charbon actif, qu'à des températures de moins de 100 K. Par exemple, les isothermes d'adsorption en excès de l'hydrogène sur le charbon actif AX-21 affichent un maximum de densité adsorbée correspondant à 85 g d'hydrogène par kg d'adsorbant à 35 bars et 77 K. Cette performance disparaît rapidement en fonction de la température (à moins de 1 g par kg à température ambiante).

L'objectif de ce travail est d'étudier par des méthodes de simulations en physique statistique, le processus d'adsorption de l'hydrogène dans diverses nanostructures de carbone, afin d'établir une méthodologie, permettant de prédire la densité adsorbée, la surface spécifique et le volume poreux. Nous utiliserons une approche Monte Carlo Grand Canonique, puisque l'équilibre avec la phase gazeuse se construit via le potentiel chimique. L'approche Monte Carlo permet l'étude détaillée des isothermes d'adsorption de façon efficace (d'un point de vue numérique) et permet de prédire la distribution de particules dans les cellules unites. Puisque les températures d'intérêt couvrent la plage 100 K et moins, nous devrons tenir compte des corrections quantiques associées à la discrétisation des niveaux d'énergie des molécules adsorbées.

La définition de l'adsorption et des propriétés étudiées vont d'abord être présentées dans le chapitre 2. La méthode Monte Carlo par intégrale de chemin, comme implémentée dans ce travail, sera présentée dans les chapitres 3 et 4. Les potentiels d'interaction adsorbat-adsorbant utilisés (« champs moléculaires effectifs ») seront présentés dans le chapitre 5. Les différents ensembles statistiques seront présentés dans le chapitre 6. Les systèmes étudiés dans ce travail (nanotubes de carbone, composés métallo-organiques) seront présentés dans le chapitre 7. Les résultats de simulation seront finalement présentés au chapitre 8. Les conclusions seront livrées au chapitre 9.

2. ADSORPTIONS ET PROPRIÉTÉS

2.1. Adsorption

L'adsorption est un processus physique ou chimique qui permet d'augmenter la densité d'un gaz, nommé adsorbat, près de la surface spécifique d'un solide, nommé adsorbant, par le biais d'interaction entre les molécules du gaz et les atomes de la surface de l'adsorbant. L'adsorption est divisée en 2 catégories selon les forces d'interactions en jeu : la physisorption et la chimisorption. Tel qu'expliquée dans l'introduction, la physisorption met en jeu des interactions faibles comme les forces de van der Waals et possède l'avantage d'être facilement réversible, d'avoir une cinétique rapide et d'être stable sous l'action des cycles remplissage-vidange répétés. Cependant, elle est seulement efficace à basse température (moins de 100 K) et à des pressions modérément élevées (20-100 bars). Pour l'adsorption chimique, les molécules du gaz sont tenues à une surface solide par des forces chimiques qui sont spécifiques pour chaque adsorbant et adsorbat. L'adsorption chimique se produit généralement à des températures beaucoup plus élevées (300 K et plus selon le matériel utilisé) que l'adsorption physique et, comme beaucoup de réactions chimiques, a besoin d'une énergie d'activation ce qui crée des écarts de température importants lors du remplissage et de la vidange.

Pour les gaz, l'adsorption peut se produire dans l'un des deux régimes suivants : supercritique ou sous-critique. L'adsorption supercritique se produit au-dessus de la température critique de l'adsorbat. Dans ce cas, aucune phase liquide n'est possible en fonction de la pression. L'adsorption sous-critique se produit à des températures inférieures à la température critique de l'adsorbat. La densité de l'adsorbat près de la surface de l'adsorbant pour une température sous-critique donnée est caractérisée par une forte augmentation des pressions proches de la pression de liquéfaction, associée à la formation d'une couche liquide. En raison de la faible température critique de l'hydrogène (33.18 K), seul le régime supercritique d'adsorption est considéré comme pertinent pour les applications de stockage.

L'adsorption absolue se calcule comme :

$$wt\% = 100 \frac{m_{H_2} N_{ads}}{m_{adsorbant}} \quad (2.1)$$

où m_{H_2} est la masse d'une molécule d'hydrogène, N_{ads} est le nombre de particules adsorbées à la fin de la simulation et $m_{adsorbant}$ est la masse de l'adsorbant.

Cependant, la quantité qui est expérimentalement mesurée est l'adsorption en excès qui est la quantité d'adsorbat en excès de la densité gazeuse dans le volume libre de l'adsorbant à une température et pression données. Il faut aussi faire attention lorsque l'on compare nos résultats de simulation aux résultats expérimentaux, car ils peuvent être calculés de deux façons : en adsorption en excès et en adsorption par stockage donnée par le U.S. DoE (Department of Energy) comme définit par Johnson et al [2]. La différence entre ces deux méthodes vient de la masse utilisée au dénominateur : seulement la masse de l'adsorbant pour l'adsorption en excès et la masse de l'adsorbant ainsi que la masse d'hydrogène en excès pour l'adsorption par stockage. L'adsorption en excès est donc donnée par :

$$wt_{Excès}\% = 100 \frac{m_{H_2} (N_{ads} - \rho_a V_L)}{m_{adsorbant}} \quad (2.2)$$

et l'adsorption par stockage par :

$$wt_{Stockage}\% = 100 \frac{m_{H_2} (N_{ads} - \rho_a V_L)}{m_{adsorbant} + m_{H_2} (N_{ads} - \rho_a V_L)} \quad (2.3)$$

où ρ_a est la densité apparente du gaz à une pression et une température donnée fournie par les équations d'états du National Institute of Standards and Technology (NIST) (*Version 4(Beta 1)*) et V_L est le volume libre.

Par contre, les résultats d'adsorption expérimentaux pour un adsorbant donné dépendent de la pureté des échantillons étudiés, rendant ainsi la comparaison entre les résultats des simulations et les résultats expérimentaux plus difficile. Bénard et al. [3] ont montré que pour comparer ces résultats, il fallait faire le rapport entre les surfaces spécifiques (section 2.4) :

$$\frac{wt\%_{Excès}^S}{ASA_S} = \frac{wt\%_{Excès}^E}{ASA_E} \quad (2.4)$$

La correction apportée aux isothermes d'adsorption est basée sur l'hypothèse que la masse de l'échantillon d'adsorbant contient des matériaux inertes et/ou que cette partie du matériel a été rendue inerte par les pores où la surface spécifique devient inaccessible due à la présence d'impuretés ou à la modification de la distribution de la taille des pores pour l'hydrogène et l'azote (utilisé pour le calcul expérimental de la surface spécifique) dans le même ordre de grandeur. Donc, nous pouvons dire que la quantité d'adsorbant par surface spécifique est une propriété plus fondamentale que l'adsorption en excès dans le sens qu'il est indépendant de la présence d'un matériau inerte.

Notons que le U.S. DoE a fixé les objectifs concernant l'adsorption par stockage à 6% pour 2010 et 9% pour 2015.

2.2. Densité

La densité de l'hydrogène peut être exprimée en termes de volume de la cellule de simulation. Ceci permet de calculer la densité relativement aux propriétés de l'adsorbant, ou en termes de volume poreux accessible, qui permet une comparaison directe avec la densité en phase gazeuse. La 1^{ère} méthode va nous permettre de comparer nos résultats à ceux fixés comme objectifs technologiques par le DoE alors que la 2^e méthode permet de comparer les résultats aux valeurs théoriques de la densité d'hydrogène liquide et solide. La densité d'hydrogène se calcule comme suit :

$$Densité_{H_2} = \frac{N_{ads} m_{H_2}}{N_A V} \quad (2.5)$$

où N_{ads} est le nombre de particules adsorbées, m_{H_2} est la masse de dihydrogène, N_A est le nombre d'Avogadro et V est le volume total ou libre de notre adsorbant. Nous pouvons aussi calculer la densité d'hydrogène relative pour comparer notre densité d'hydrogène gazeux à la densité d'hydrogène liquide comme référent que nous conservons constante selon la température et la pression à laquelle nous la comparons. La densité relative d'hydrogène est définie comme :

$$Densité relative = \frac{Densité_{H_2 \text{ gazeux}}}{Densité_{H_2 \text{ liquide}}} \quad (2.6)$$

Le U.S. DoE a aussi fixé les objectifs concernant la densité volumétrique d'hydrogène à 0.045 g/cm³ pour 2010 et de 0.081 g/cm³ en 2015.

2.3. Volume libre

Le volume libre V_L (Free Volume) d'une structure moléculaire est défini comme le volume de la cellule unité qui n'est pas occupé par des atomes de la structure. Dû aux forces de van der Walls des atomes de l'adsorbant, l'adsorbat n'a accès qu'à une fraction du volume de l'adsorbant. Nous pouvons calculer le volume libre de deux façons [4] : par une méthode Monte Carlo ou par des simulations Grand Canonique Monte Carlo (GCMC). La première méthode consiste à insérer aléatoirement une sonde de diamètre nul et de vérifier s'il y a chevauchement avec les atomes de la structure. Chaque atome de la structure possède un diamètre σ qui correspond à la distance où le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est nul. Nous vérifions donc le chevauchement entre la sonde et chacun des atomes de la structure étudiée : dans le cas où la distance est plus grande que le paramètre $\sigma/2$ de l'atome, l'insertion est réussie et dans le cas contraire, l'insertion est un échec. Le volume libre V_L est défini comme étant le rapport du nombre de succès sur le nombre total des essais. Nous obtenons alors le pourcentage du volume de la structure libre de répulsion interatomique entre la sonde et les atomes de l'adsorbent. La deuxième méthode consiste à calculer le nombre N de particules contenues dans la structure à haute température (entre 273K et 300K) en fonction de la pression P par simulations GCMC. L'hélium est traditionnellement utilisé comme référence, car il interagit faiblement avec d'autres atomes. Nous supposons que les interactions entre les molécules adsorbées (dans ce cas l'hélium) et l'adsorbant sont négligeables, et que la loi des gaz parfaits décrit la relation entre le nombre de molécules dans la cellule d'adsorbant, la pression et le volume occupé par les atomes d'hélium. La pente du graphique du nombre d'atomes d'hélium en fonction de la pression permet alors de déterminer le volume libre :

$$V_L = \frac{N}{P} k_B T = C k_B T \quad (2.7)$$

où C est la pente, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

2.4. Surface spécifique

La surface spécifique (ASA pour Accessible Surface Area) est la surface d'une structure composée d'atomes qui est accessible à une particule test de diamètre finie $\sigma \neq 0$. Elle peut se calculer en utilisant une méthode Monte Carlo similaire à celle décrite ci-dessus pour le volume libre. L'approche procède comme suit :

- 1) Nous déterminons la distance d'insertion de la particule test, qui correspond au paramètre de Lennard-Jones σ_{sonde} qui est calculée pour un atome d'espèce i de la surface par la méthode de Lorentz-Berthelot :

$$distance_i = \frac{\sigma_i + \sigma_{sonde}}{2} \quad (2.8)$$

où σ_i est la distance nécessaire pour que le potentiel de Lennard-Jones soit nul pour l'atome i .

- 2) Nous tentons d'effectuer une insertion de la particule test à la distance $distance_i$ d'un atome de la structure poreuse.
- 3) Pour chaque tentative d'insertion de la particule test, nous vérifions s'il n'y a pas de chevauchement entre la sonde et tous les atomes de la structure poreuse étudiée. S'il y a chevauchement, la tentative compte comme un échec.
- 4) La contribution de l'atome d'espèce i de la structure poreuse se calcule à partir du nombre d'insertions réussies via l'expression :

$$AS_i = 4\pi distance_i^2 \frac{succès}{essais} \quad (2.9)$$

- 5) La surface spécifique totale (AST) s'obtient en sommant les contributions de chacun des atomes de l'adsorbant :

$$AST = \sum_{i=1}^N AS_i \quad (2.10)$$

- 6) La surface spécifique (ASA) est finalement obtenue en divisant la surface totale par la masse de la cellule unité de la structure, qui se calcule du produit du volume occupé par la structure et de sa densité :

$$ASA = \frac{AST}{V\rho} \quad (2.11)$$

Snurr et al. [5] ont démontré que la surface spécifique obtenue par la méthode d'insertion correspond à celle obtenue par la méthode de BET pour un adsorbant de structure parfaite en simulant numériquement l'approche de BET pour estimer la surface spécifique.

2.5. Iso-contour de densité

Il est intéressant de tracer les contours de densité constante (iso-contour) puisqu'ils permettent de déterminer les zones d'adsorption les plus élevées. Les iso-contours sont mesurés par les positions des molécules déplacées et insérées dans la cellule unité d'un adsorbant donné. Pour ce faire, le volume de simulation est séparé en colonnes selon les axes X et Y et constituent alors un tableau de densité bidimensionnel. Lors du déplacement réussi d'une perle (bead) ou d'un polymère, ou de l'insertion réussie d'un polymère (expliqué dans la section 4), nous incrémentons l'élément approprié du tableau de densité selon la position des perles déplacées ou insérées en X et Y peut importe l'axe Z ainsi que le nombre total d'opérations effectuées. À la fin de la simulation, nous divisons chaque valeur du tableau de densité par le nombre total d'opérations réussies et nous traçons l'iso-contour de la densité d'adsorbat pour la pression et la température simulées.

2.6. Revue bibliographique

En 1997, Dillon et al. [6] ont obtenu des résultats expérimentaux d'adsorption d'hydrogène très intéressant à température et pression ambiante sur les nanotubes de carbones à parois uniques. De nombreux groupes de chercheurs ont tenté de reproduire [7][8] leurs résultats tandis que d'autres groupes ont étudié l'adsorption d'hydrogène à l'aide de simulation informatique. Plusieurs groupes ont opté pour les méthodes Monte Carlo classique [9][10][11] ou quantique [12], alors que d'autres ont utilisé la dynamique moléculaire [13][14]. La conclusion du U.S. DoE, basée sur une analyse de toutes ces études, est que l'utilité des nanotubes de carbone à paroi unique en tant qu'adsorbant pour le stockage de l'hydrogène est très limitée étant donné leurs coûts. La communauté scientifique est donc à la recherche d'un nouveau type de matériau avec de meilleures propriétés et qui coûterait moins cher à produire que les nanotubes de carbones.

Les récents développements dans les nouvelles classes de matériaux nanoporeux de type métalliques organiques [15][16] ont permis de faire un grand pas dans la recherche de nouveaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Les structures organo-métalliques (MOF pour « Metal-Organic Framework ») telles que les structures iso réticulaire (IRMOF pour « IsoReticular Metal-Organic Frameworks ») se sont révélées des candidats intéressants pour des applications de stockage, car elles peuvent être synthétisées avec un haut degré de pureté, une cristallinité élevée et, en grande quantité et à faible coût. Les MOFs ont une variété presque infinie de structures différentes, ce qui nous permet de choisir laquelle serait l'adsorbant le plus intéressant en fonction de son utilisation.

De nombreux groupes de recherche ont étudié différents types de MOF de façon numérique [17] et expérimentale [18][19][20] afin de trouver le composé qui pourrait répondre aux objectifs fixés par le DoE. Par exemple, Hirscher et al [21] ont obtenu des résultats expérimentaux d'adsorption en excès maximum de 4.7% pour le MOF-5 et de 3.6% pour le CuBTC à une température de 77 K. Richard et al. [22] de l'UQTR ont aussi obtenu une adsorption en excès maximum de 3.6% pour le CuBTC et des résultats non

publiés obtenus à l'UQTR sont de 5.8% pour la MOF-5. Finalement, des résultats de simulations obtenus par Liu et al. [23] nous indiquent que la CuBTC pourrait adsorber jusqu'à 4% à 77 K.

3. LES INTÉGRALES DE PARCOURS MONTE CARLO

Les calculs des moyennes thermodynamiques par évaluation d'intégrales de parcours par Monte Carlo (PIMC pour Path Integral Monte Carlo) permettent l'étude d'un système à l'équilibre thermodynamique à basse température en tenant en compte des effets quantiques. L'approche PIMC permet aussi de faire des simulations à haute température là où le comportement des particules est considéré comme classique. Cette méthode est asymptotiquement exacte : les approximations convergent vers la limite désirée dans la limite du continu. Cependant, puisque cette méthode est très lourde et exige beaucoup de temps de calcul, certaines approximations peuvent être apportées à l'intérieur des bornes d'approximation acceptables afin d'alléger les contraintes temporelles rencontrées.

Les intégrales de chemin remplacent la notion classique qu'une particule dans un système possède seulement une trajectoire donnée par le concept qu'une particule quantique possède une infinité de trajectoires possibles de pondération probabiliste différente grâce auxquelles nous pouvons exprimer la fonction de partition et les autres propriétés thermodynamiques en tant qu'intégrale fonctionnelle sur celles-ci.

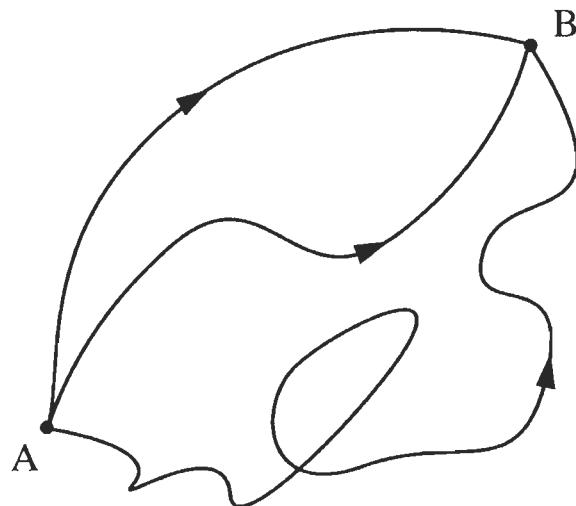


Figure 1. Exemple de chemins emprunté par une particule quantique pour aller du point A au point B

Nous nous intéressons au cas où l'Hamiltonien du système est non relativiste qui est décrit par la relation suivante :

$$H = \frac{p}{2m} + \phi(x) \equiv K + \Phi \quad (3.1)$$

où K est l'opérateur d'énergie cinétique décrit par :

$$K(P) = \frac{P^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (3.2)$$

et Φ est l'opérateur d'énergie potentielle.

Toutes les propriétés d'un système quantique à l'équilibre thermique sont obtenues à partir de la matrice densité [24] [25] :

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H} \quad (3.3)$$

Dans la discussion qui suit, nous utilisons une représentation basée sur la position pour décrire les particules. Dans cette base, les éléments dans la matrice de densité thermique sont non-négatifs et ils peuvent être interprétés comme étant des probabilités. La fonction de partition $Q(\beta)$ est définie comme la trace de la matrice densité $\rho(\beta)$. En termes d'une représentation basée sur les positions, la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q(\beta) = \text{Trace}(\rho(\beta)) = \int dR \rho(R, R; \beta) \quad (3.4)$$

où $R = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, \vec{r}_i est la position de la $i^{\text{ème}}$ particule. Les éléments de la matrice de densité sont définis comme :

$$\rho(R, R'; \beta) \equiv \langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle \quad (3.5)$$

Utilisant $\beta = \beta_1 + \beta_2$, nous pouvons écrire :

$$\rho(\beta_1 + \beta_2) = e^{-(\beta_1 + \beta_2)H} = e^{-\beta_1 H} e^{-\beta_2 H} \quad (3.6)$$

Insérant la relation de fermeture suivante dans la représentation des positions :

$$I = \int dR' |R'\rangle \langle R'| \quad (3.7)$$

nous trouvons

$$\langle R | \rho(\beta_1 + \beta_2) | R' \rangle = \int dR'' \langle R | e^{-\beta_1 H} | R'' \rangle \langle R'' | e^{-\beta_2 H} | R' \rangle \quad (3.8)$$

d'où nous tisons que :

$$\rho(R, R'; \beta_1 + \beta_2) = \int dR'' \rho(R, R''; \beta_1) \rho(R'', R'; \beta_2) \quad (3.9)$$

En répétant cette procédure M fois, nous obtenons :

$$e^{-\beta H} = (e^{-\tau H})^M \quad (3.10)$$

$$\rho(R_0, R_M; \beta) = \int \dots \int dR_1 dR_2 \dots dR_{M-1} \rho(R_0, R_1; \tau) \rho(R_1, R_2; \tau) \dots \rho(R_{M-1}, R_M; \tau) \quad (3.11)$$

où $\tau = \beta/M$ est appelé le pas de temps. La série de points (R_0, R_1, \dots, R_M) est nommée constitue un parcours. L'équation (3.11) est exacte pour tout $M > 0$. Dans la limite où $M \rightarrow \infty$, le parcours devient continu, mais sa dérivée est discontinue à presque tous les points du parcours.

En général, les opérateurs d'énergie cinétique K et potentiel Φ ne commutent pas. En utilisant l'approximation de Trotter, nous pouvons négliger la commutation entre K et Φ , pour obtenir :

$$e^{-\tau H} \approx e^{-\tau K} e^{-\tau \Phi} \quad (3.12)$$

où l'erreur est proportionnelle à τ^2 . Cette approximation devient exacte dans la limite où $\tau = \beta/M \rightarrow 0$, donc si $M \rightarrow \infty$:

$$e^{-\beta H} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left[e^{-(\beta/M)K} e^{-(\beta/M)\Phi} \right]^M \quad (3.13)$$

En utilisant l'équation (3.13) dans l'équation (3.9) et (3.5), nous obtenons :

$$\rho(R, R'; \tau) \approx \int dR'' \langle R | e^{-\tau K} | R'' \rangle \langle R'' | e^{-\tau \Phi} | R' \rangle \quad (3.14)$$

Soit l'opérateur $\Phi = \Phi(R)$ une fonction de l'opérateur R . Puisqu'il agit directement sur les vecteurs propres, nous obtenons :

$$\langle R'' | e^{-\tau\Phi} | R' \rangle = \exp[-\tau\phi(R')] \delta(R'' - R') \quad (3.15)$$

Afin d'évaluer l'élément de matrice sur la partie cinétique, nous introduisons la relation de fermeture en représentation axée sur la quantité de mouvement :

$$I = \int dP |P\rangle \langle P| \quad (3.16)$$

où $P = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ avec \vec{p}_i est la quantité de mouvement de la $i^{\text{ème}}$ particule. En combinant la partie cinétique de l'équation (3.14) avec (3.5) :

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \int dP \langle R | P \rangle \langle P | e^{-\tau K} | R' \rangle = \int dP e^{-\frac{\tau P^2}{2m}} \langle R | P \rangle \langle P | R' \rangle \quad (3.17)$$

Nous savons que :

$$\langle R | P \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N/2} e^{\frac{i\vec{P}\cdot\vec{R}}{\hbar}} \quad (3.18)$$

Donc, l'équation (3.17) devient :

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \int dP e^{-\frac{\tau P^2}{2m}} e^{\frac{i(\vec{P}\cdot\vec{R} - \vec{P}\cdot\vec{R}')}{\hbar}} \quad (3.19)$$

En développant l'équation (3.19), nous remarquons que l'équation est une gaussienne et qu'elle donne (Annexe A):

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\tau\hbar^2} \right)^{3N} \exp \left[-\frac{m}{2\tau\hbar^2} (R - R')^2 \right] \quad (3.20)$$

En utilisant les équations (3.15), (3.20), (3.14) et (3.11) dans l'équation (3.4), la fonction de partition du système peut s'écrire :

$$Q_M(\beta) = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int dR_1 \dots dR_M \exp \left[-\beta U(R^M) \right] \quad (3.21)$$

où

$$U(R^M) = \sum_{m=1}^M \left[\frac{mM}{2\beta^2 \hbar^2} (R_{m+1} - R_m)^2 + \frac{1}{M} \phi(R_m) \right] \quad (3.22)$$

L'équation (3.21) ressemble beaucoup à la fonction de partition d'un système classique. Pour commencer, analysons le cas où le système est constitué d'une seule particule et où ϕ est un potentiel externe. Le parcours de la particule est constitué d'une liste de point r_0, \dots, r_M que nous appellerons perles ou « beads » en anglais. Nous pouvons donc interpréter le 1^{er} terme de la somme de l'équation (3.22) comme étant l'énergie d'un ressort où chaque perle est reliée avec ses 2 voisins. Ainsi, une particule quantique peut être représentée comme l'évolution d'un polymère constitué de perles qui interagissent avec ses deux voisins. Les parcours étant des boucles, lorsque $m=M+1$, $m=1$. Dans le cas où nous avons plusieurs particules libres, l'équation (3.22) s'écrit comme :

$$U_N(R^M) = \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N \left[\frac{mM}{2\beta^2 \hbar^2} (R_{m+1}^i - R_m^i)^2 + \frac{1}{M} \phi(R_m^i) \right] \quad (3.23)$$

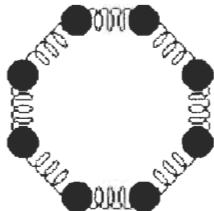


Figure 2. Représentation d'une particule quantique comme étant un polymère possédant M perles

4. APPROCHES MONTE CARLO POUR LES CALCUL DES INTÉGRALES DE PARCOURS

Les simulations Monte Carlo nous permettent de calculer les propriétés du système en tentant de déplacer des particules ou des perles, de supprimer et d'ajouter des particules suivant une distribution de probabilité établie par l'algorithme de Métropolis. Nous allons maintenant nous concentrer sur le calcul de la probabilité de ces pas Monte Carlo. Pour ce faire, nous avons besoin de la densité de probabilité $P(N)$. Nous savons que la fonction de partition grand canonique est donnée par [26] :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \exp(\beta\mu N) Q(N, V, T) \quad (4.1)$$

où $Q(N, V, T)$ est la fonction de partition classique donnée par l'équation (3.21), V est le volume, T est la température et μ est le potentiel chimique du système discuté à la section 6.1. Nous pouvons donc écrire l'équation (4.1) comme :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \exp(\beta\mu N) \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int dR_1 \dots dR_M \exp(-\beta U_N(R^M)) \quad (4.2)$$

La densité de probabilité est donc donnée par :

$$P(N) = \frac{1}{\Xi} \frac{V^N \exp(\beta\mu N)}{N!} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \exp(-\beta U_N(R^M)) \quad (4.3)$$

et la probabilité d'avoir une conformation interne pour un polymère Γ est donnée par :

$$P(\Gamma) = \exp(-\beta u_{\text{int}}) / C \quad (4.4)$$

où u_{int} représente l'énergie interne de la conformation Γ donnée par la partie cinétique de l'équation (3.23) et C est une constante de normalisation donnée par :

$$C = \int d\Gamma \exp(-\beta u_{\text{int}}) \quad (4.5)$$

Nous pouvons calculer la constante C indirectement en égalant la fonction de partition d'une particule libre dont le spectre d'énergie est connu $\hbar^2 k^2 / 2m$ calculé sans intégrale de parcours à celle du système calculé avec les intégrales de parcours par le biais de l'isomorphisme sur les polymères. En l'absence d'un potentiel d'interaction, les deux fonctions de partition doivent correspondre. La fonction de partition d'une particule

quantique dans un système classique est simplement la fonction de partition d'une particule libre donnée par :

$$Q_C(1, V, T) = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (4.6)$$

et la fonction de partition d'une particule quantique dans un système quantique est donnée par :

$$\begin{aligned} Q_Q(1, V, T) &= \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} V \int d\Gamma \exp(-\beta u_{\text{int}}) \\ &= \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} VC \end{aligned} \quad (4.7)$$

L'isomorphisme des intégrales de parcours est exact pour une particule libre même pour des valeurs finies de M . Nous pouvons donc écrire :

$$Q_C(1, V, T) = Q_Q(1, V, T) \quad (4.8)$$

ce qui nous donne :

$$\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} VC \quad (4.9)$$

$$C = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Big/ \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} \quad (4.10)$$

4.1. Déplacement

La probabilité de déplacement est calculée en utilisant l'algorithme de Métropolis et les chaînes de Markov. Selon la référence [25] :

$$P_{\text{displacement}} = \min[1, \exp(-\beta\Delta U)] \quad (4.11)$$

où ΔU représente la différence entre le potentiel de la particule après et avant qu'elle soit déplacée. Le déplacement est automatiquement accepté pour $\Delta U < 0$, accepté avec une probabilité $\exp(-\beta\Delta U)$ pour $\Delta U > 0$, et rejeté lorsque $\exp(-\beta\Delta U) < 0$. Si le

déplacement est accepté, nous conservons la nouvelle configuration, sinon nous retournons à la configuration initiale.

4.2. Insertion

Considérons un système dans l'état S_N qui contient N particules. Une nouvelle configuration $S_{N+1|\Gamma}$ est générée en insérant une particule avec conformation Γ pour les positions des perles du polymère dans la configuration S_N . La probabilité d'observer cette nouvelle configuration est [26]

$$G(N \rightarrow N+1|\Gamma) = N! P(N) p(N \rightarrow N+1|\Gamma) P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma) \quad (4.12)$$

où $P(N)$ est la probabilité que le système soit dans l'état S_N , $p(N \rightarrow N+1|\Gamma)$ est la possibilité d'obtenir la conformation Γ de toutes les conformations de polymère possibles et $P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)$ est la probabilité d'acceptation. Le mouvement inverse est donné par la probabilité :

$$G(N+1 \rightarrow N|\Gamma) = (N+1)! P(N+1) p(N+1|\Gamma \rightarrow N) P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N) \quad (4.13)$$

La règle d'acceptation pour une particule réversible est donnée par :

$$P_{création} = \min \left(1, \frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} \right) \quad (4.14)$$

La réversibilité microscopique est satisfaite en faisant égaler la probabilité du mouvement suivant au mouvement inverse, c'est-à-dire :

$$G(N \rightarrow N+1|\Gamma) = G(N+1 \rightarrow N|\Gamma) \quad (4.15)$$

Donc, nous avons :

$$\frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} = \frac{(N+1)! P(N+1) p(N+1|\Gamma \rightarrow N)}{N! P(N) p(N \rightarrow N+1|\Gamma)} \quad (4.16)$$

En utilisant l'équation (4.3), nous obtenons :

$$\frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} = V \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} e^{\beta\mu} \exp[-\beta(u_{ext}^\Gamma + u_{int}^\Gamma)] \frac{P(N+1|\Gamma \rightarrow N)}{P(N \rightarrow N+1|\Gamma)} \quad (4.17)$$

où u_{ext}^Γ est l'énergie d'interaction de la particule ajoutée avec les N particules dans l'état S_N et u_{int}^Γ est l'énergie interne de la particule ajoutée de conformation Γ . La probabilité de choisir une particule de conformation Γ , $P(N \rightarrow N+1|\Gamma) = P(\Gamma)$ est donnée par l'équation (4.4) et la probabilité de choisir une molécule de conformation Γ du système dans l'état « $N+1|\Gamma$ » est $P(N+1|\Gamma \rightarrow N) = 1/(N+1)$. En utilisant l'équation (4.4) dans l'équation (4.17), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} &= V \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} e^{\beta\mu} \exp[-\beta(u_{ext}^\Gamma + u_{int}^\Gamma)] \frac{1/(N+1)}{P(\Gamma)} \\ &= V \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} e^{\beta\mu} \exp[-\beta(u_{ext}^\Gamma + u_{int}^\Gamma)] \frac{1/(N+1)}{\exp(-\beta u_{int}^\Gamma)/C} \\ \frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} &= \frac{V}{(N+1)} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3M}{2}} C e^{\beta\mu} \exp[-\beta(u_{ext}^\Gamma)] \end{aligned} \quad (4.18)$$

et en utilisant l'équation (4.10), l'équation (4.18) devient :

$$\frac{P_{acc}(N \rightarrow N+1|\Gamma)}{P_{acc}(N+1|\Gamma \rightarrow N)} = \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} \exp[\beta(\mu - u_{ext}^\Gamma)] \quad (4.19)$$

où $\Lambda = (m/2\pi\beta\hbar^2)^{-\frac{1}{2}}$ est la longueur d'onde thermique. En combinant l'équation (4.19) avec l'équation (4.14), nous obtenons finalement :

$$P_{création} = \min \left(1, \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} \exp[\beta(\mu - u_{ext}^\Gamma)] \right) \quad (4.20)$$

4.3. Suppression

Nous allons utiliser la même méthode que dans la section précédente pour calculer la probabilité de suppression d'une molécule. La probabilité de supprimer une

particule dans l'état $S_{N|\Gamma}$ et de tomber dans la nouvelle configuration S_{N-1} est donc définie comme :

$$P_{sup} = \min \left(1, \frac{P_{acc}(N|\Gamma \rightarrow N-1)}{P_{acc}(N-1 \rightarrow N|\Gamma)} \right) \quad (4.21)$$

L'équation de la probabilité est donnée par :

$$\frac{P_{acc}(N|\Gamma \rightarrow N-1)}{P_{acc}(N-1 \rightarrow N|\Gamma)} = \frac{(N-1)! P(N-1) P(N-1 \rightarrow N|\Gamma)}{N! P(N|\Gamma) P(N|\Gamma \rightarrow N-1)} \quad (4.22)$$

En utilisant l'équation (4.3), nous obtenons :

$$\frac{P_{acc}(N|\Gamma \rightarrow N-1)}{P_{acc}(N-1 \rightarrow N|\Gamma)} = \frac{1}{V e^{\beta \mu}} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{-3M/2} \exp \left[\beta(u_{ext}^{\Gamma} + u_{int}^{\Gamma}) \right] \frac{P(N-1 \rightarrow N|\Gamma)}{P(N|\Gamma \rightarrow N-1)} \quad (4.23)$$

La probabilité de choisir une particule de conformation Γ , $P(N-1 \rightarrow N|\Gamma) = P(\Gamma)$ est donnée par l'équation (4.4) et la probabilité de choisir une particule de conformation Γ du système dans l'état « $N-1|\Gamma$ » est $P(N|\Gamma \rightarrow N-1) = 1/N$. En utilisant l'équation (4.4) dans l'équation (4.23), nous obtenons :

$$\frac{P_{acc}(N|\Gamma \rightarrow N-1)}{P_{acc}(N-1 \rightarrow N|\Gamma)} = \frac{1}{V e^{\beta \mu}} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{-3M/2} \exp \left[\beta(u_{ext}^{\Gamma} + u_{int}^{\Gamma}) \right] \frac{N \exp[-\beta u_{int}^{\Gamma}]}{C} \quad (4.24)$$

et en utilisant l'équation (4.4), l'équation (4.24) devient :

$$\frac{P_{acc}(N|\Gamma \rightarrow N-1)}{P_{acc}(N-1 \rightarrow N|\Gamma)} = \frac{N \Lambda^3}{V} \exp \left[-\beta(\mu - u_{ext}^{\Gamma}) \right] \quad (4.25)$$

Finalement, nous obtenons l'équation de probabilité pour la suppression d'une particule en utilisant les équations (4.21) et (4.25) :

$$P_{sup} = \min \left(1, \frac{N \Lambda^3}{V} \exp \left[-\beta(\mu - u_{ext}^{\Gamma}) \right] \right) \quad (4.26)$$

4.4. Perle par Perle

L'échantillonneur statistique *Perle par Perle* est l'échantillonneur le plus simple pour distribuer les perles obtenues à la section 3. En utilisant la méthode décrite à la section 4.1, nous choisissons aléatoirement une *perle* j d'une particule i et nous calculons son potentiel d'interaction avec les *perles* j des autres particules et avec ses 2 perles voisines si nous sommes dans le cas quantique. Par la suite, nous déplaçons la *perle* choisie d'une distance Δ et nous calculons de nouveau son potentiel effectif. Nous utilisons l'équation (4.11) pour calculer la probabilité de déplacement. Nous obtenons donc :

$$\Delta U_i = \frac{1}{M} \Delta u_i + \frac{mM}{2\beta^2 H^2} \Delta K, \quad (4.27)$$

où

$$\Delta u_i = u(r_i') - u(r_i) \quad (4.28)$$

et

$$\Delta K_i = (r_{\alpha+1} - r_{\alpha}')^2 + (r_{\alpha-1} - r_{\alpha}')^2 - (r_{\alpha+1} - r_{\alpha})^2 - (r_{\alpha+1} - r_{\alpha})^2 \quad (4.29)$$

Si le déplacement est accepté, la perle j conserve sa nouvelle position. Sinon, il retourne à sa position initiale. En pratique, la distance de déplacement Δ est ajustée pour obtenir un ratio d'environ 50%. Si le ratio est trop faible, nous diminuons la distance Δ et s'il est trop élevé, nous l'augmentons. Afin de faciliter la convergence du système, nous pouvons déplacer directement le centre de masse d'une particule. Dans ce cas, seule la partie sur l'énergie potentielle est calculée puisque les *perles* conservent la même distance entre eux. En utilisant cet algorithme, un grand nombre de fois, notre système pourra être considéré comme étant à l'équilibre.

5. POTENTIELS D'INTÉRACTION

5.1. Types d'interactions

Il existe plusieurs types de forces qui interagissent pour décrire le système présent. Comme décrit dans les sections précédentes, le calcul des interactions entre les différentes particules et molécules est très important et ces calculs vont nous permettre d'obtenir des résultats de simulation de qualité. Nous avons deux types d'interactions à décrire pour notre système : les interactions des molécules adsorbées entre elles ainsi qu'avec notre adsorbant et l'interaction de notre adsorbant avec lui-même. Pour le premier type d'interaction, nous utilisons le potentiel empirique de type Lennard-Jones 12-6 (LJ) et le potentiel de Coulomb, pour ne pas négliger les charges partielles des molécules d'hydrogène. Le potentiel de LJ est le plus couramment utilisé à cause de sa simplicité. Pour le deuxième type d'interaction, nous avons le choix entre différents potentiels empiriques comme le UFF [27], le OPLS-AA [28] ou le Dreiding [29].

La force \vec{F}_i sur la particule i se définit de façon générale comme :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \quad (5.1)$$

où U représente l'énergie potentielle du système. Nous observons que le calcul de la force totale sur une particule ne prend pas vraiment plus de temps de calcul que le calcul du potentiel lui-même.

Pour l'hydrogène, les forces en jeu sont de nature physique alors que pour l'adsorbant, elles sont de type physique et chimique, beaucoup plus fortes et complexes. Comme décrits plus haut, plusieurs champs de forces empiriques peuvent être utilisés pour décrire les interactions. Nous avons commencé à implémenter le champ de force UFF (Universal Force Field), mais il n'est toujours pas fonctionnel vu la complexité de l'algorithme et du manque de constantes pour différents atomes. Le potentiel EDIP a été testé par un ancien étudiant pour les nanotubes de carbone [25]. Il a été constaté que l'interaction hydrogène-nanotube ne modifiait pas la structure du nanotube de carbone et ne modifiait pas assez les résultats d'adsorption pour être considéré. Il a été conclu que l'ajout d'un potentiel interne pour les nanotubes de carbone parfait ne modifiait pas

significativement les résultats en plus d'augmenter considérablement le temps de calcul nécessaire aux simulations en ajoutant ce potentiel. De plus, avoir un adsorbant statique nous permet de diminuer le temps de simulation pour comparer plus rapidement nos résultats. Finalement, le potentiel de LJ avec le potentiel de Coulomb sera utilisé pour calculer les interactions entre les molécules d'hydrogène et les particules de nos adsorbants, sauf pour les nanotubes de carbone. Seul le potentiel de LJ va être utilisé, pour calculer les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant pour le calcul de l'adsorption sur les nanotubes de carbone.

5.2. Conditions aux frontières périodiques

Puisque nous voulons obtenir des informations sur différents types d'adsorbants en faisant des simulations numériques, le nombre de particules (atomes ou molécules) dans nos simulations est un point important, car le nombre de particules est directement proportionnel au temps de simulations. Avec les ordinateurs d'aujourd'hui, nous devons limiter le nombre de particules à une dizaine de milliers dans notre système, ce qui est évidemment loin de la limite thermodynamique ($\approx 10^{23}$ particules). En utilisant simplement des conditions aux frontières pour limiter notre nombre de particules, la simulation se ferait sur un volume fini de quelques nanomètres cubes. Cependant, ce volume de simulation est beaucoup trop petit comparé au volume lors de la prise de données expérimentales, réduisant ainsi le nombre d'interactions entre les différentes particules et ne donnant pas une bonne représentation de ce qui se passe réellement lors de l'expérimentation. Pour régler ce problème, nous allons utiliser des conditions aux frontières périodiques (CFP ou PBC pour « Periodic Boundary Condition »). L'avantage de cette méthode est qu'elle utilise un volume de simulation fini pour imiter un volume de simulation infini. Le volume de simulation est donc considéré comme une cellule primitive d'un réseau périodique infini, de cellules identiques. En d'autres termes, si une de nos particules est située à la position \vec{r} dans notre simulation, nous supposons que cette particule représente vraiment un ensemble infini de particules aux positions

$$\vec{r}_{abc} = \vec{r} + a\vec{A} + b\vec{B} + c\vec{C} \quad (5.2)$$

où \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} représentent respectivement les longueurs des arêtes x, y et z de notre boîte de simulation et a, b et c sont des nombres entiers allant de $]-\infty, +\infty[$. Une représentation de cet ensemble en trois dimensions est donnée à la Figure 3. Avec cette représentation, il est important de noter que chaque particule interagit maintenant avec toutes les particules, de toutes les cellules du réseau périodique.

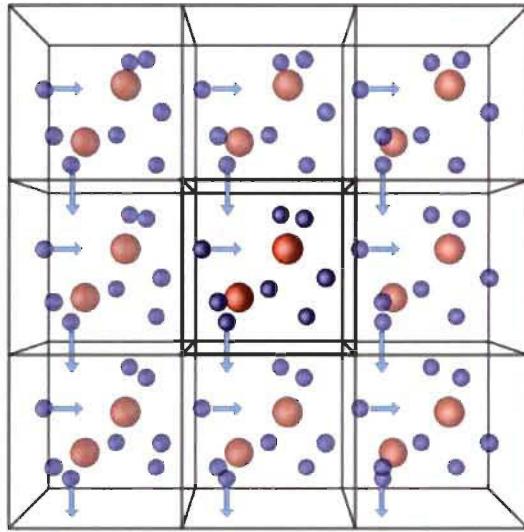


Figure 3. Illustration d'un réseau périodique à 3 dimensions

Il est important de déterminer si la simulation d'un petit système infiniment périodique va donner les mêmes résultats concernant les propriétés étudiées qu'un système macroscopique (nombre de particules $> 10^{23}$). L'exactitude de ces propriétés va dépendre des potentiels d'interaction empiriques utilisés. Il existe plusieurs potentiels d'interaction en jeu, mais les plus importants dans notre situation sont les interactions à courtes portées. Dans le cas où le potentiel d'interaction est seulement le potentiel de Lennard-Jones (section suivante), une cellule période cubique de longueur d'environ 6 fois la distance d'interaction σ est nécessaire pour que les particules ne détectent pas la symétrie du système [30]. Le travail de P. Lachance [25] nous a permis de déterminer quelles étaient les dimensions nécessaires pour que la dimension de notre volume de simulation n'influence pas les résultats de simulations. Cependant, puisque nous voulons ajouter les effets électrostatiques, qui seront simulés par le potentiel de Coulomb, il va nous falloir tester différentes tailles pour vérifier ces effets.

5.3. Potentiel d'interaction non liée

5.3.1. Interaction Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones 12-6 (LJ) est un potentiel d'interaction empirique capable de calculer l'énergie d'interaction entre une paire de particules. La forme générale de ce modèle mathématique est donnée par :

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (5.3)$$

où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont respectivement des paramètres caractérisant la profondeur du puits de potentiel et la distance nécessaire pour que le potentiel soit nul alors que r_{ij} représente la distance qui sépare nos deux particules. Le terme en r^{-12} est le terme répulsif décrit par les répulsions de Pauli à des distances très faibles dues au chevauchement des orbitales électroniques et le terme en r^{-6} est le terme attractif dû à l'interaction longue portée décrite par les forces de van der Waals. La Figure 4 nous montre la courbe d'interaction entre deux molécules d'hydrogène, en utilisant le potentiel de Lennard-Jones. L'énergie potentielle totale d'un système de N particules est donnée par :

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij} \quad (5.4)$$

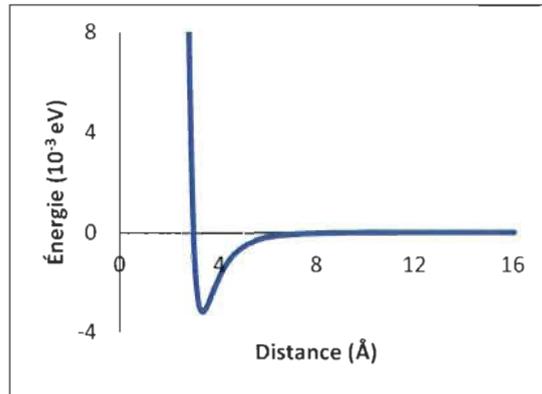


Figure 4. Énergie potentielle de Lennard-Jones dans le cas d'une paire de molécule d'hydrogène

Pour les simulations d'adsorption sur les nanotubes de carbone, nous allons utiliser la règle de combinaison des paramètres de LJ de Lorentz-Berthelot comme le fait le groupe de Johnson et al. [31] :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (5.5)$$

alors que pour la simulation d'adsorption sur les MOFs, nous utiliserons la règle de combinaison standard décrite par le champ de force OPLS-AA puisque nous avons utiliser les paramètres de ce champs de force lors de nos simulations

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}} \quad (5.6)$$

5.3.2. Interaction de Coulomb

L'énergie potentielle électrostatique est utilisée lorsqu'il y a une charge partielle sur les différentes particules de notre système. L'énergie potentielle électrostatique est définie comme :

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5.7)$$

où q représente la charge partielle de la particule, ϵ_0 est la permittivité du vide et r_{ij} est la distance entre les charges i et j .

Les molécules d'hydrogène possèdent deux charges $+Q$ aux positions des atomes d'hydrogène et une charge $-2Q$ au centre, entre les deux atomes d'hydrogène. La distance L entre les deux atomes est de 0.74 \AA et la charge partielle Q est de $0.468e$ où e est la charge d'un électron qui est de $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. La figure suivante donne une représentation d'une molécule d'hydrogène.

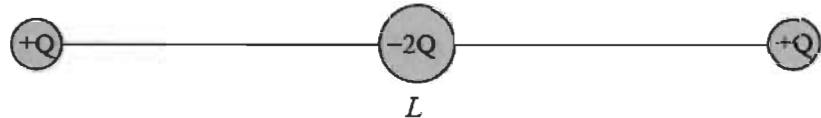


Figure 5. Représentation des charges d'une molécule d'hydrogène

Comme expliquée dans la section 5.2, la taille de notre volume de simulation en plus du calcul de l'énergie potentielle est importante pour le temps de simulation. L'énergie potentielle électrostatique est une énergie de courte et de longue portée : c'est-à-dire qu'il faut en tenir compte pour des distances plus élevées que dans le cas du potentiel de Lennard-Jones. Pour tenir compte de ce potentiel, il faudrait donc augmenter notre volume de simulation pour augmenter notre nombre de particules à l'intérieur afin

d'avoir une bonne représentation des effets à l'intérieur de nos simulations. Il existe cependant des artifices mathématiques qui nous permettent de ne pas modifier le volume de simulation pour tenir compte de ce potentiel. Un de ces artifices est l'utilisation de la sommation d'Ewald pour tenir compte des effets électrostatiques de notre système de simulation. L'avantage principal de cette méthode est une convergence rapide de la sommation dans l'espace de Fourier comparé à l'espace réel lorsque la distance entre les particules est plus élevée [32]. Cependant, cette méthode utilise des notions de mathématiques difficiles à implémenter dans un programme. Nous avons donc opté pour une autre méthode qui est l'approximation de la molécule d'hydrogène par un quadrupôle. Les interactions électrostatiques par approximation quadripolaire est donnée par :

$$v_{ij}(r_{ij}) = \frac{QL^2(3\cos^2\theta_{ijk} - 1)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \quad (5.8)$$

où Q est la charge partielle du quadrupôle, L est la distance entre le sommet du quadrupôle à son centre, θ_{ijk} est l'angle formé entre le vecteur \vec{L} et \vec{r}_{ij} et r_{ij} est la distance entre la position j et le centre du quadrupôle. La figure suivante illustre physiquement ces variables :

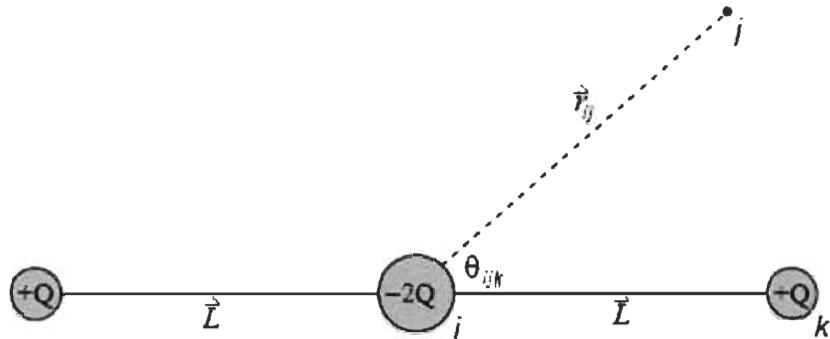


Figure 6. Représentation du quadrupôle lors du calcul du potentiel électrique

Nous pouvons faire cette approximation seulement lorsque r est beaucoup plus grand que L . Dans notre cas, L mesure 0.37 Å et en utilisant le potentiel de LJ dans le cas de l'hydrogène, le paramètre σ est de 2.958 Å [33]. Tel qu'expliqué à la section précédente, ce paramètre nous indique à quelle distance le potentiel d'interaction de LJ

est nul et pour une valeur plus petite, la Figure 4 nous indique que l'énergie de répulsion est extrêmement élevée.

Lorsqu'il y a une charge électrique q_i à la distance r_{ij} , l'énergie potentielle électrostatique est donnée par $u_{ij}(r_{ij}) = v_i(r_{ij}) * q_i$. Nous avons donc :

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{Qq_i L^2 (3 \cos^2 \theta_{ijk} - 1)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \quad (5.9)$$

Dans le cas d'une interaction entre 2 molécules d'hydrogène, nous devons calculer l'énergie potentielle pour chaque charge partielle sur les atomes d'hydrogène, ce qui fait 3 équations. Afin de tenir compte de toutes les positions des charges partielles dans les interactions quadripolaires, nous avons utilisé les coordonnées sphériques. Nous avons donc imposé une paire d'angle ψ et φ aléatoires entre $[0..2\pi]$ et $[0..\pi]$ respectivement pour ces angles afin de mieux pouvoir observer les effets des charges partielles sur le potentiel de Coulomb. L'angle ψ est l'angle formé dans l'axe xy et φ est l'angle formé par le plan xy avec z. L'angle θ de la Figure 6 se calcule donc à partir des positions des charges partielles définies par les angles ψ et φ . Puisqu'une molécule d'hydrogène est symétrique, nous avons défini $\varphi = 0^\circ$ pour tous les cas présentés. L'axe des y de tous les graphiques de cette section représente l'énergie potentielle en eV. La Figure 7 nous montre à quoi ressemble la courbe d'interaction quadripolaire pour différents angles θ calculée avec le programme Maple pour tenir compte des positions des charges partielles pour 2 molécules d'hydrogène.

Les deux premiers cas présentés à la Figure 7 sont les cas où le potentiel de Coulomb est le plus important. Le premier cas se produit lorsque les deux molécules d'hydrogène forment comme une ligne continue en « 1 » alors que le deuxième cas s'obtient lorsque les deux molécules sont perpendiculaires l'une à l'autre en formant un « T ». Entre ces deux cas, il existe de nombreux angles où le potentiel de Coulomb est presque nul même si les atomes sont rapprochés les uns des autres comme montré par les troisième et quatrième courbes de la Figure 7. Le code source en Maple est donné en Annexe B.

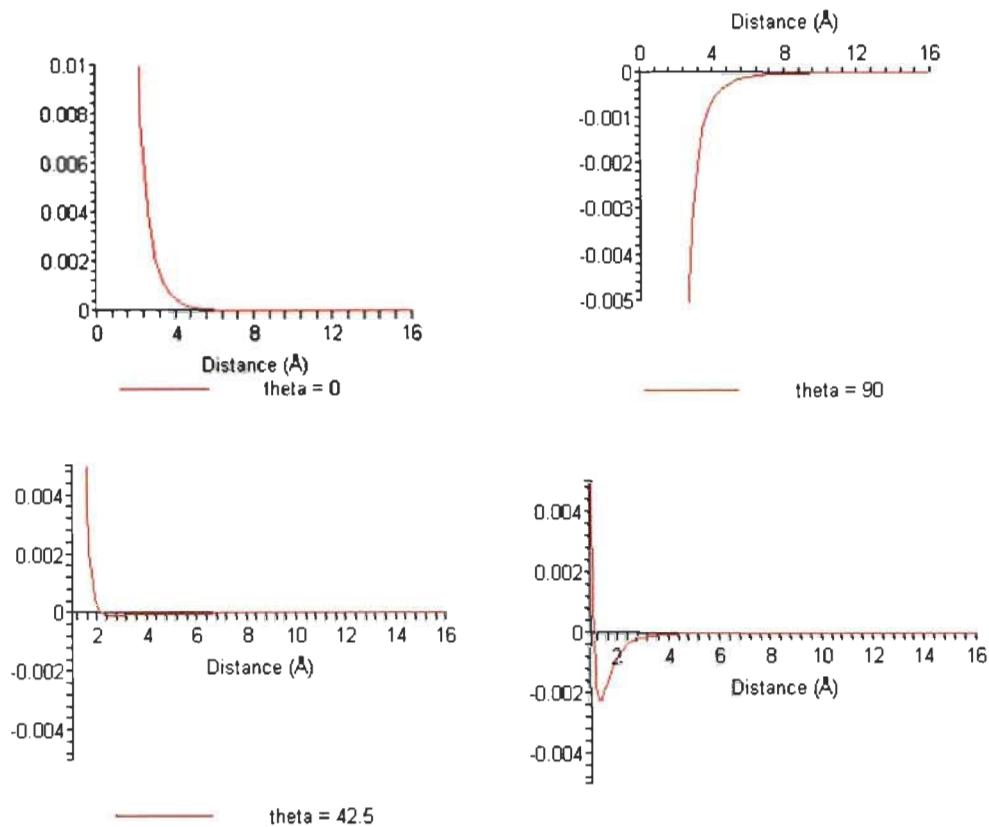


Figure 7. Énergie potentielle électrostatique (eV) entre 2 molécules d'hydrogène pour différents angles en utilisant l'équation du quadrupôle

Nous allons maintenant vérifier si l'approximation des molécules d'hydrogène en quadrupôle est une bonne approximation, en calculant l'interaction de Coulomb, en utilisant l'équation (5.7). Comme nous avons 3 charges partielles dans chacune de nos molécules, nous allons devoir faire la somme sur 9 équations. Nous avons aussi implémenté un algorithme en Maple, disponible en Annexe B, pour voir l'effet des angles ψ et φ , définis dans la partie sur l'approximation.

Comme nous pouvons le constater en analysant la Figure 8, la différence entre le potentiel de Coulomb et son approximation en quadrupôle dans le cas étudié est très faible. L'asymptote du deuxième graphique est expliquée par la superposition des charges partielles lorsque la distance est très courte. Nous pouvons étudier l'apport relatif entre ces deux méthodes afin de vérifier si l'approximation est fiable à toute distance r . En analysant les courbes de la Figure 9, nous remarquons que l'apport relatif entre le

potentiel de Coulomb et l'approximation du quadrupôle est important lorsque la distance est très faible. Cependant, dans les valeurs recherchées dues au potentiel de LJ qui empêchent les molécules d'être trop près l'une des autres, l'approximation cause un écart relatif de moins de 3% au-delà de 3 Å. Nous utilisons cette distance minimale due au corps répulsif expliqué par le potentiel de Lennard-Jones. Comme l'écart est faible, nous pensons implémenter ces deux méthodes afin de comparer les résultats sur la densité d'hydrogène présente lors de nos simulations et le temps requis pour effectuer ces simulations.

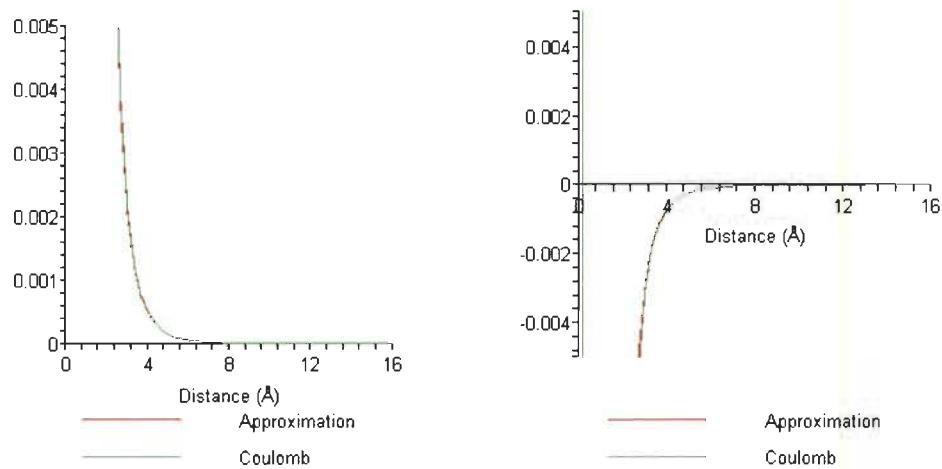


Figure 8. Comparaison du potentiel de Coulomb à l'approximation du quadrupôle

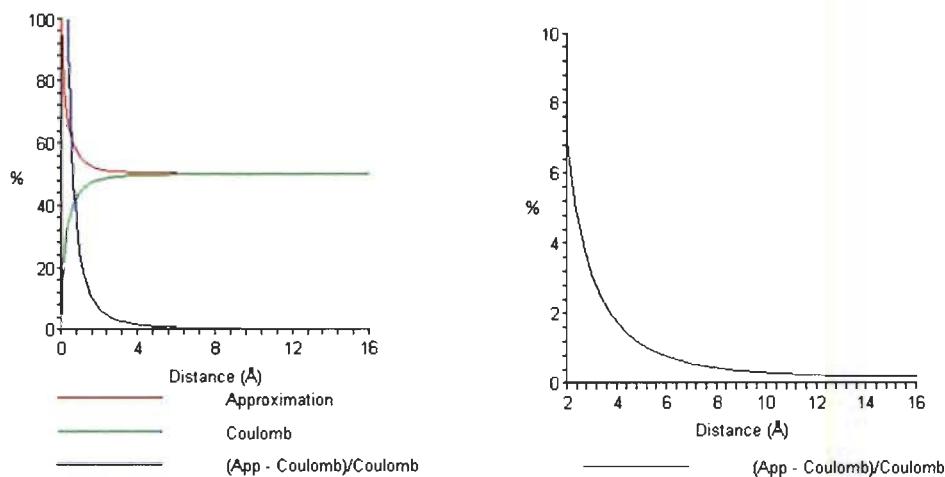


Figure 9. Écart relatif entre le potentiel de Coulomb et l'approximation et zoom sur la différence entre les écarts relatifs

5.3.3. Études des contributions des différents potentiels à l'interaction nette

Dans cette section, nous allons comparer les potentiels de LJ et l'approximation du potentiel de Coulomb pour observer l'apport énergétique entre ces potentiels. Comme les angles ψ et φ de nos molécules changent énormément les résultats pour l'approximation du potentiel de Coulomb, nous allons montrer quelques cas particuliers des potentiels et nous allons analyser ces courbes en analysant l'apport relatif de chacune d'elles.

Comme nous pouvons le voir sur les courbes suivantes de la Figure 10, l'approximation du potentiel de Coulomb n'est pas négligeable, lorsque l'angle θ fait en sorte de maximiser les effets des interactions entre les molécules d'hydrogène. Cependant, comme montrés à la Figure 7, certains choix d'angles font en sorte d'annuler complètement l'approximation du potentiel de Coulomb et d'autres le réduisent.

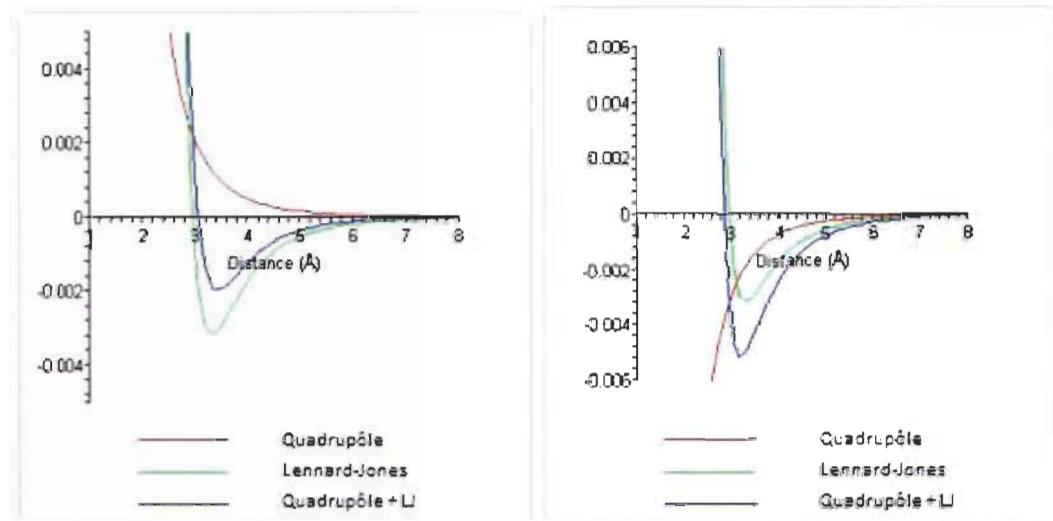


Figure 10. Comparaison entre le potentiel de LJ et l'approximation du potentiel de Coulomb pour un angle $\theta = 0^\circ$ (gauche) et 90° (droite)

Les courbes sur l'apport relatif des potentiels nous permettent finalement de dire que le potentiel de Coulomb devient aussi important que le potentiel de LJ à certaines

distances et surtout lorsque la distance entre les molécules devient importante. Le pic obtenu par l'approximation du potentiel de Coulomb dans la Figure 11 s'explique par la valeur nulle du potentiel de LJ lorsque la distance $r = \sigma$.

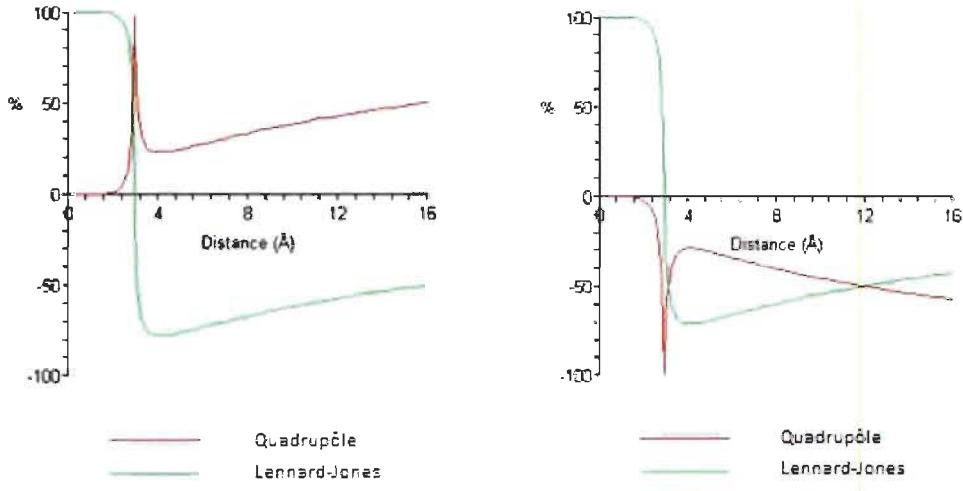


Figure 11. Comparaison entre l'apport relatif du potentiel LJ et l'approximation du potentiel de Coulomb pour un angle $\theta = 0^\circ$ (gauche) et 90° (droite)

Finalement, les courbes sur la Figure 4 et la Figure 7 nous indiquent que les potentiels d'interactions deviennent très faibles pour des distances dépassant une dizaine d'Angströms, favorisant ainsi un rayon de troncature autour des molécules.

5.4. Force

La force est définie par l'équation (5.1). Nous obtenons donc que la force exercée par l'atome i sur l'atome j \vec{F}_{ij} en combinant les potentiels de LJ et de Coulomb est donnée par :

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \hat{r}_{ij} = \underbrace{\frac{24\epsilon}{r_{ij}} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}}_{\text{LJ}} \hat{r}_{ij} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N_{ik}} \sum_{l=1}^{N_{jl}} \frac{q_{ik} q_{jl}}{4\pi\epsilon_0 r_{ikjl}^2} \hat{r}_{ij}}_{\text{Coulomb}} \quad (5.10)$$

où \hat{r}_{ij} représente le vecteur unitaire dans la direction de r_{ij} , l et k représentent les charges partielles sur laquelle nous calculons la force et N_{ik} et N_{jl} représentent le nombre de

charges partielles de l'atome i et j respectivement (3 pour une molécule d'hydrogène, 1 pour un atome de l'adsorbant). Dans le cas où nous utilisons l'approximation quadripolaire, la force est donnée par :

$$\vec{F}_{ij} = \underbrace{\frac{24\epsilon}{r_{ij}} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \hat{r}_{ij}}_{\text{Approximation de Coulomb}} + \sum_{k=1}^{N_k} 3 \frac{\mathcal{Q}_i \mathcal{Q}_{jk} (3 \cos^2 \theta_{ijk} - 1)}{4\pi\epsilon_0 r^4} \hat{r}_{ij} \quad (5.11)$$

La force \vec{F}_i sur l'atome i est donnée par :

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} \quad (5.12)$$

Il est important de noter que la troisième loi de Newton est définie par $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$.

Lorsque l'on calcule la force ou l'énergie potentielle totale du système, chaque paire de particules ij ne sera calculée qu'une seule fois.

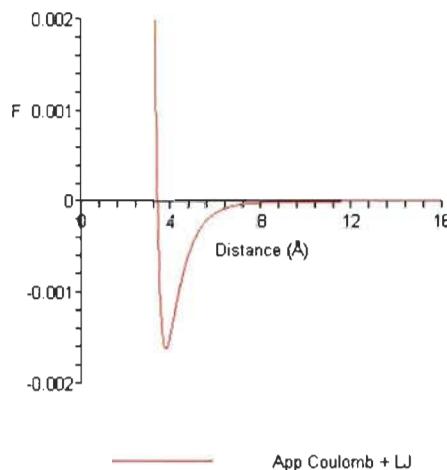


Figure 12. Force entre une paire de molécules d'hydrogène pour un angle $\theta = 0^\circ$ en utilisant l'équation (5.11)

5.5. Troncature et correction longue portée

En utilisant les conditions frontières périodiques, les sommes des équations (5.4) et (5.12) sont infinies dû à l'équation (5.2). Pour éviter cette infinité, il nous faudra

tronquer les sommes des potentiels et des forces. Le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel de courte portée et le potentiel de Coulomb est un potentiel de courte et de longue portée. Cependant, en regardant la Figure 7 et la Figure 10, nous voyons que les pics d'énergie potentielle font en sorte que nous pouvons considérer le potentiel de Coulomb comme un potentiel de courte portée, puisqu'il devient très faible, lorsque la distance entre les atomes est élevée. L'énergie décrite par ces potentiels est importante lorsque les voisins d'une molécule sont à l'intérieur d'une distance r_c , mais dépassée cette distance, l'énergie est très faible. Nous pouvons donc tronquer le potentiel d'interaction à partir d'un certain rayon de coupure r_c où nous posons que $u_{ij} = 0$ lorsque $r_{ij} > r_c$. Lors des simulations, nous allons poser r_c plus petit que la demi-longueur de notre cellule primitive. Dans ce cas, nous allons seulement considérer l'interaction entre la molécule i avec l'image périodique la plus proche de chaque molécule j . Toutefois, l'utilisation d'une troncature va causer des erreurs sur les sommes : il faut donc choisir une valeur de r_c suffisamment grande pour minimiser cette erreur. La Figure 13 montre ce qui se passe lorsque r_c prend une valeur trop petite.

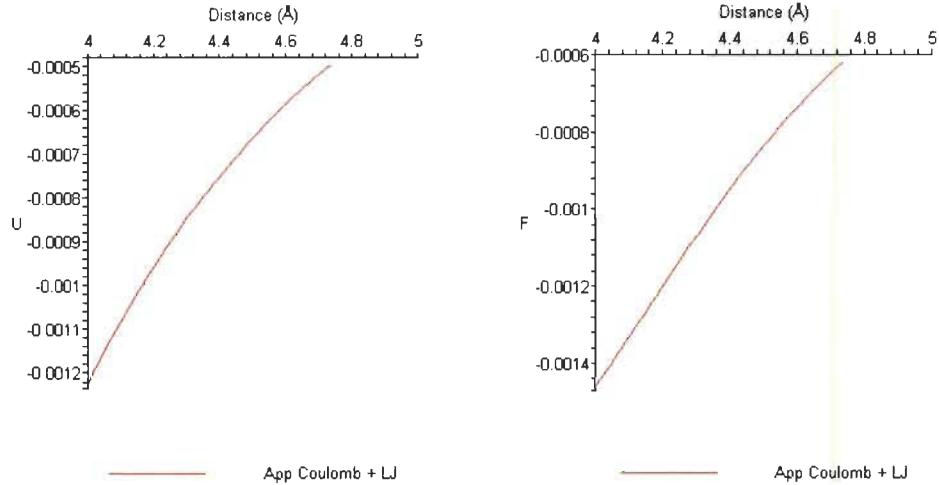


Figure 13. Troncature du potentiel de Lennard Jones ajouté au potentiel de Coulomb pour $r_c = 4.7 \text{ \AA}$ (1.6σ) dans le cas de l'hydrogène

En observant la Figure 13, la troncature des potentiels lorsque $r_c = 1.6\sigma$ dans le cas de l'hydrogène peut entraîner des erreurs importantes si nous prenons un rayon de coupure trop faible. Nous avons choisi $r_c = 1.6\sigma$ pour montrer un exemple où la troncature du rayon est trop courte. En observant les courbes de la Figure 10 et de la

Figure 12, nous remarquons que le potentiel et la force n'ont pas une valeur nulle à partir de r_c ce qui peut entraîner des erreurs systématiques lors du calcul de la force et de l'énergie. Pour contrer ces erreurs, nous pouvons effectuer des corrections de type longue portée.

Dans le cas général pour le calcul du potentiel d'une paire de molécules, l'énergie moyenne d'une particule i est donnée par :

$$u_i = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr \quad (5.13)$$

où $\rho(r)$ représente la densité moyenne de particules pour une distance r de la particule i .

Le terme $\frac{1}{2}$ est ajouté pour ne pas compter en double l'interaction d'une paire de molécules. En tronquant pour le potentiel à partir de la distance r_c , la quantité négligée devient alors :

$$u_{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr \quad (5.14)$$

Afin de simplifier le calcul, nous supposons que pour $r > r_c$, $\rho(r) = \rho$ la densité moyenne dans le système. Pour le potentiel de Lennard-Jones, la correction de longue portée est donnée par :

$$\begin{aligned} u_{tail} &= \frac{4\pi\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr = \frac{4\pi}{2} \rho \epsilon \int_{r_c}^{\infty} \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{10}} - \frac{\sigma^6}{r^4} \right) dr = \frac{8\pi}{3} \rho \epsilon \left[-\frac{1}{3} \frac{\sigma^{12}}{r^9} + \frac{\sigma^6}{r^3} \right]_{r_c}^{\infty} \\ &= \frac{8\pi}{3} \rho \epsilon \sigma^3 \left[\left(-\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{\infty^9} + \frac{\sigma^3}{\infty^3} \right) - \left(-\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{r_c^9} + \frac{\sigma^3}{r_c^3} \right) \right] = \frac{8\pi}{3} \rho \epsilon \sigma^3 \left(\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{r_c^9} - \frac{\sigma^3}{r_c^3} \right) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Pour le potentiel de Coulomb, nous ne pouvons pas utiliser cette technique. Le potentiel de Coulomb est en $1/r$ ce qui donnerait l'intégrale de r dans l'équation (5.13). Puisque nous intégrons jusqu'à l'infini, l'intégrale du potentiel nous donnerait l'infini. Dans le cas de l'approximation du potentiel de Coulomb, nous ne pouvons pas utiliser la méthode de l'équation (5.13). Puisque la variable r dépend des angles aléatoires ψ et ϕ , nous ne pouvons pas faire l'intégrale sur toutes les valeurs d'angles possibles, car ça ne représenterait pas les interactions du système à l'étude.

Lors des simulations, nous allons utiliser un rayon de coupure dont l'erreur absolue va être inférieure à 0.2% de la valeur de ϵ , la profondeur du puits de potentiel dans le potentiel de LJ. Il est important de noter que les paramètres de LJ sont empiriques et que les paramètres σ et ϵ possèdent des incertitudes déjà élevées.

6. LES ENSEMBLES STATISTIQUES

Lors de simulations d'adsorption, nous devons être en mesure d'ajouter ou supprimer des particules comme expliquées dans le chapitre 4. Pour cela, nous devons être dans un ensemble statistique grand canonique μVT . Le volume V dépend de l'adsorbant étudié et la température T sont des paramètres que nous pouvons connaître avant le début d'une simulation, mais le potentiel chimique μ a besoin d'être déterminé. Pour ce faire, nous devons faire une simulation dans un ensemble statistique canonique NVT qui possède 3 paramètres constants qui peuvent être connus pour une simulation donnée. Selon une température T et une pression P données, nous pouvons connaître la densité de dihydrogène ρ_{H_2} , qui est fournie par les équations d'état du *NIST*, ce qui va nous permettre de calculer le nombre de molécules N d'hydrogène selon le volume de notre simulation.

6.1. Le potentiel chimique μ

La première partie des simulations est donc dédiée au calcul du potentiel chimique. Nous utilisons le test de Widom pour connaître avec précision le potentiel chimique de notre système. Nous allons donc faire un résumé de la méthode de Widom. Nous savons que dans la limite thermodynamique, le potentiel chimique μ s'écrit comme [34] [35]:

$$\mu = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} \quad (6.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température de notre système et Q_N est la fonction de partition de l'ensemble canonique pour un nombre de particules N donné. La fonction de partition de l'ensemble canonique est donnée par :

$$Q_N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_V \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (6.2)$$

où Λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie et U_N représente le potentiel intermoléculaire total des N particules. Dans le cas d'un système à $N+1$ particules, nous pouvons écrire le potentiel U_{N+1} comme :

$$U_{N+1} = U_N + u \quad (6.3)$$

où u est le potentiel d'interaction d'une simple particule avec les N autres particules dans le système. En utilisant l'équation (6.3) et (6.2), nous obtenons :

$$\frac{Q_{N+1}}{Q_N} = \frac{N! \Lambda^{3N}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \frac{\int_V \exp\left(-\frac{U_{N+1}}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_{N+1}}{\int_V \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_N}$$

$$\frac{Q_{N+1}}{Q_N} = \frac{V}{(N+1)! \Lambda^3} \frac{\int_V \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_{N+1}}{\int_V \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_N} = \frac{\left\langle \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) \right\rangle_N}{\rho \Lambda^3} \quad (6.4)$$

où dans la limite thermodynamique, nous pouvons écrire que $(N+1)/V = N/V = \rho$ et le terme entre crochets $\langle \rangle$ représente la moyenne sur l'ensemble des N particules. Nous savons que le potentiel chimique d'un gaz idéal μ^{id} est :

$$\mu^{id} = k_B T \ln(\rho \Lambda^3) \quad (6.5)$$

Nous pouvons donc déterminer le potentiel chimique en excès μ^{ex} et le potentiel chimique total de notre système à partir de l'équation (6.1) et (6.5) :

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta u) \rangle_N \quad (6.6)$$

puisque $\mu^{ex} = \mu - \mu^{id}$. Lors d'une simulation Monte Carlo, nous commençons à calculer des valeurs du potentiel chimique en excès lorsque la partie de la thermalisation est terminée. Nous faisons finalement la moyenne sur ces valeurs et nous obtenons le potentiel chimique en excès que nous pouvons maintenant utiliser dans l'ensemble statistique grand canonique afin de pouvoir modifier le nombre de particules dans notre système en utilisant les méthodes du chapitre 4. Il est important de noter que le potentiel chimique de la phase gazeuse est identique au potentiel chimique de la phase adsorbée dans un système d'adsorption [36].

Dans le cas où le potentiel est tronqué, nous devons appliquer une correction longue portée au potentiel chimique afin de tenir compte de la troncature. Cette correction est :

$$\mu_{tail} = \Delta u_{tail} = u(\bar{r}^{N+1})_{tail} - u(\bar{r}^N)_{tail} \quad (6.7)$$

À l'aide de l'équation (6.7), nous obtenons :

$$\begin{aligned}\mu_{tail} &= \left[(N+1) \frac{(N+1)}{V} - N \left(\frac{N}{V} \right) \right] \left[\frac{8\pi}{3} \varepsilon \sigma^3 \left(\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{r_c^9} - \frac{\sigma^3}{r_c^3} \right) \right] \\ &= \frac{2N+1}{V} \left[\frac{8\pi}{3} \varepsilon \sigma^3 \left(\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{r_c^9} - \frac{\sigma^3}{r_c^3} \right) \right]\end{aligned}\quad (6.8)$$

Dans la limite thermodynamique où $N+1 \approx N$, l'équation (6.8) devient :

$$\mu_{tail} = 2 \left[\frac{8\pi}{3} \frac{N}{V} \varepsilon \sigma^3 \left(\frac{1}{3} \frac{\sigma^9}{r_c^9} - \frac{\sigma^3}{r_c^3} \right) \right] \quad (6.9)$$

Nous pouvons aussi déterminer l'incertitude statistique sur la valeur obtenue du potentiel chimique. Seulement la partie en excès n'est pas constituée de constante, l'incertitude du potentiel chimique est donnée par :

$$d\mu = d\mu^{cv} = -k_B T \frac{1}{\langle \exp(-\beta u) \rangle_N} d\langle \exp(-\beta u) \rangle_N \quad (6.10)$$

Nous utilisons la méthode dans la section 4.7 de la référence [25] pour déterminer l'incertitude statistique sur $d\langle \exp(-\beta u) \rangle_N$.

Dans l'article de D.S Corti et al. [34], il a été démontré que le test de Widom peut être utilisé sur des petits systèmes d'ensemble grand canonique. Cette méthode est utile lorsque la densité dans le système est élevée, car dans ce cas, il est difficile d'insérer une nouvelle particule sans avoir de chevauchement sur une particule déjà présente, faussant ainsi les résultats pour le calcul du potentiel chimique. Pour des simulations avec du dihydrogène gazeux, les systèmes étudiés ne possédaient pas de densité très élevée lors du calcul du potentiel chimique, favorisant ainsi l'utilisation de la méthode standard du test de Widom.

7. LES SYSTÈMES ÉTUDIÉS

7.1. Les nanotubes

Dans cette section, nous allons discuter des nanotubes de carbone à parois simple SWNT (Single-Walled Nanotubes). La structure d'un nanotube SWNT peut être conceptualisée comme une feuille de graphite, appelé graphène, enroulé. La façon dont le feuillett de graphène est enroulé dépend du couple d'indices (n, m) nommé vecteur chiral où m est toujours plus petit que n à des fins de représentation. Les valeurs entières n et m représentent le nombre de vecteurs unitaires, le long de 2 directions perpendiculaires dans le réseau cristallin du graphène. Selon ces 2 valeurs, 3 types d'enroulement peuvent être décrits. Si $m = 0$, le nanotube est de type « zigzag ». Si $m = n$, le nanotube est dit de type « chaise ». Dans tous les autres cas, le nanotube est de type « chiral ». Pour connaître le rayon d'un nanotube, nous utilisons la relation suivante :

$$R = \frac{d}{2\pi} \sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)} \quad (7.1)$$

où d est la distance entre 2 atomes de carbone.

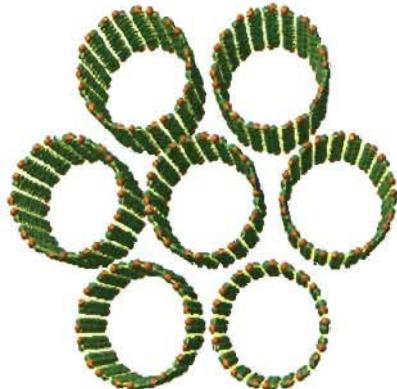


Figure 14. Faisceau de nanotubes

Les nanotubes se regroupent en forme de faisceaux de formes hexagonale, comme montré à la Figure 14. Le nombre de nanotube dans un faisceau hexagonal selon le nombre de couches p s'écrit comme :

$$n(p) = 3p(p+1)+1 \quad (7.2)$$

où la couche centrale est la couche 0.

Dans nos simulations, nous allons utiliser des nanotubes parfaits et homogènes ainsi que des conditions aux limites périodiques pour reproduire l'effet des faisceaux de nanotubes sans avoir besoin de rajouter d'autres faisceaux. Les nanotubes de carbone sont une structure test due à leur simplicité géométrique et à leur système simple formé d'un composé carbone. De plus, il existe une abondance de résultats expérimentaux et de simulations, permettant ainsi de valider notre programme.

7.2. MOF-5 (IRMOF-1)

Nous avons commencé à faire des simulations avec le MOF-5, car c'est une structure bien connue dans le domaine du stockage. Un grand nombre d'articles [4][21][27][29][40] nous a donc permis de réaliser une méthode efficace afin de calculer l'adsorption de l'hydrogène dans le MOF-5. De plus, ce MOF est l'une des moins complexes dans ce groupe d'adsorbant. Le MOF-5 est constitué d'un groupe de Zn_4O connectée par un lien organique 1,4-benzenedicarboxylate qui forme une structure cubique poreuse en 3 dimensions. La Figure 15 donne une représentation en 2 dimensions de la structure.

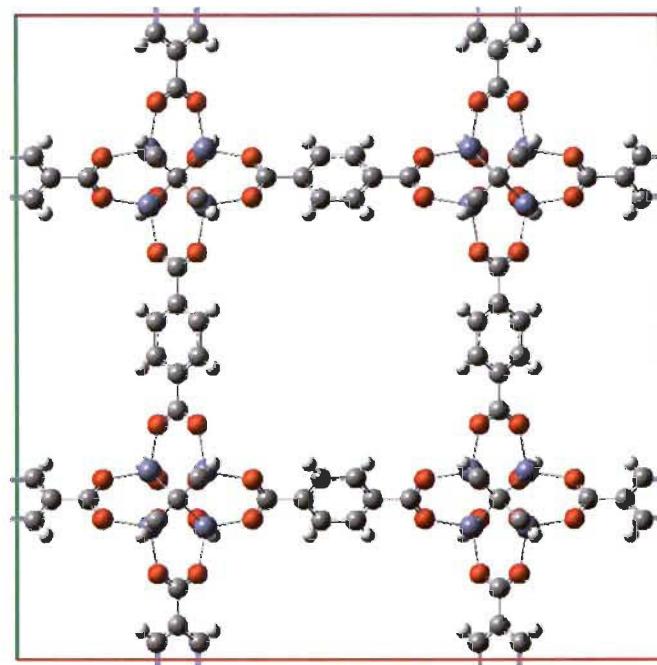


Figure 15. MOF-5

Le MOF-5 est une structure qui contient 4 types d'atomes différents : de l'hydrogène (blanc), de l'oxygène (rouge), du carbone (gris) et du zinc (bleu). Sur la Figure 15, nous avons une cellule unitaire carrée $1\times1\times1$ de 25.894 \AA de longueur. Nous pouvons utiliser cette cellule unitaire pour créer une MOF-5 plus grande comme une $2\times2\times2$ et en utilisant des conditions frontière périodiques pour tenir compte des interactions au bord de la cellule.

7.3. CuBTC (HKUST-1)

Nous avons aussi fait des simulations sur le CuBTC (aussi connue comme HKUST-1 pour « Hong Kong University of Sciences & Technologies »), car c'est une structure plus complexe que la MOF-5. De plus, plusieurs autres groupes de recherches ont fait des simulations théoriques et ont obtenu des résultats expérimentaux. L'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) a obtenu différentes courbes d'adsorption d'hydrogène pour diverses pressions et température. Ces données vont nous permettre de valider nos résultats de simulation. Le CuBTC est constitué de 2 Cu^{+2} reliés par des liens organiques 1,3,5-benzènetricarboxylate formant ainsi une structure en 3 dimensions.

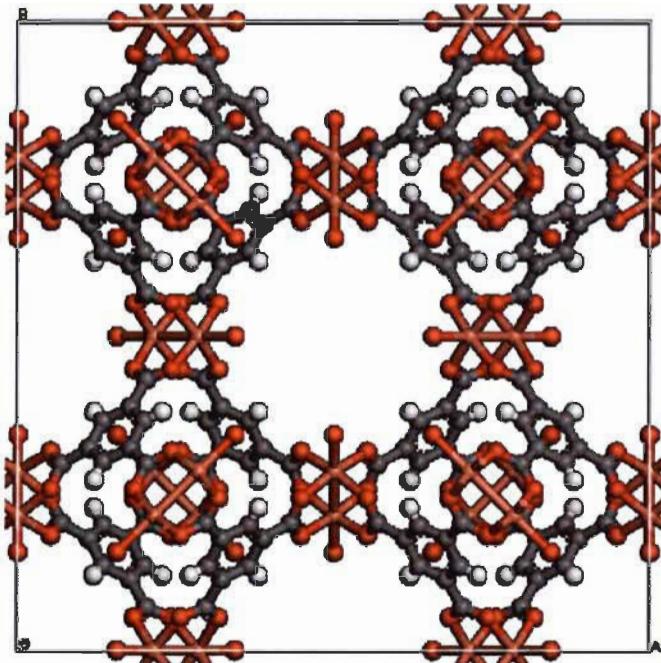


Figure 16. CuBTC

Le CuBTC est une structure qui contient aussi 4 types d'atomes différents : de l'hydrogène (blanc), de l'oxygène (rouge), du carbone (gris) et du cuivre (orange). Sur la Figure 16, nous avons une cellule unitaire carrée $1 \times 1 \times 1$ de 26.343 \AA .

7.4. Méthodologie et paramètres de simulation

Dans cette section, nous allons expliquer quels paramètres nous avons utilisés pour faire nos simulations afin de guider le lecteur lors de sa lecture des résultats de simulations. Pour commencer, une simulation limite classique s'effectue lorsque le nombre de *perles* est égal à 1 et nous avons utilisé un nombre de *perles* de 15 pour tenir compte des effets quantiques. Le nombre de pas Monte Carlo est choisi à 5×10^6 pour la thermalisation et à 25×10^6 pour la prise de mesure. Une valeur est prise à tous les 5 000 pas. Dans les cas d'adsorption où la température est inférieure à 77 K, le nombre de pas Monte Carlo est augmenté à 7.5×10^6 lors de la thermalisation puisque nous avons constaté que 5×10^6 pas était trop faible pour obtenir un équilibre thermodynamique. La probabilité de faire un pas Monte Carlo concernant l'opération du déplacement est choisie à 34% et à 33% pour l'insertion et la suppression. La distance de coupure a été choisie à 16 \AA afin d'avoir une troncature du potentiel minime.

Le code du programme a été parallélisé : nous pouvons donc utiliser plusieurs « threads » pour faire nos simulations. La parallélisation s'effectue à un niveau élevé dans le code et permet à chaque thread de faire sa propre simulation et nous regroupons les résultats à la fin pour faire une moyenne des paramètres étudiés. Le nombre de pas Monte Carlo pour un thread est donné par le nombre total de pas Monte Carlo divisé par le nombre de thread pour la thermalisation et la prise de mesure. Nous avons fait des simulations avec 4 threads au maximum et nous avons remarqué que plus la température était faible, donc plus la densité d'adsorbats est forte, moins notre système était en équilibre thermodynamique lors du début de la prise de mesure. Voilà pourquoi nous avons augmenté le nombre de pas Monte Carlo lors la thermalisation pour des températures de moins de 77 K. De plus, afin de régler ce problème, nous avons diminué le nombre de thread utilisé à 2 pour les simulations de moins de 77 K. Puisque le temps

de simulation se compte pour le moment en jours et non en semaines, nous n'avons pas cherché à modifier l'endroit de la parallélisation, mais il faudrait la modifier et la mettre dans la section des calculs de potentiels puisque c'est cette section qui prend le plus de temps de calcul.

Concernant le calcul pour les iso-contour de densité, nous avons choisi de séparer l'axe X et Y en un tableau en deux dimensions de 170 par 170 puisque qu'Excel est limité à un tableau de 173 par 173 pour les graphiques de surface. Les paramètres concernant le calcul du volume libre et de la surface spécifique vont être décrits dans le chapitre suivant. Finalement, les paramètres concernant les potentiels vont être décrits lors de chaque section afin de les comparer à ceux des groupes de référence.

8. RÉSULTATS

Dans cette section, les résultats de simulations vont être présentés en cinq parties. Premièrement, nous allons considérer un gaz d'hydrogène sans adsorbant. Deuxièmement, nous allons ajouter des nanotubes de carbones de différente chiralité aux simulations d'adsorption afin de valider les méthodes utilisées. Troisièmement, nous allons expliquer en détail les propriétés du volume libre et de la surface spécifique ainsi que les résultats obtenus pour les MOFs étudiés. Quatrièmement, nous allons présenter les résultats d'adsorption obtenus pour le MOF-5 et finalement, les résultats d'adsorption obtenus pour le CuBTC. Il est à signaler que les temps de calcul dépendent de plusieurs facteurs dont principalement le nombre de particules et le nombre de perles. La température, le volume et la pression contribuent à la variation du nombre de particules. À faible température, il est nécessaire d'augmenter le nombre de perles afin de tenir compte des effets quantiques présents ayant le même ordre d'importance que les effets classiques.

8.1. Sans adsorbant

Nous nous intéressons tout d'abord à un gaz d'hydrogène seul, modélisé par le potentiel de LJ et par le potentiel de Coulomb. Nous cherchons tout d'abord à déterminer si le potentiel de Coulomb ajouté au potentiel de LJ peut changer la densité d'hydrogène sans adsorbant pour une température de 77 K. Nous avons utilisé les paramètres de LJ de Darkrim et al. [33] pour les interactions H₂-H₂ : $\sigma_{\text{H}_2\text{H}_2} = 2.958 \text{ \AA}$ et $\varepsilon_{\text{H}_2\text{H}_2} = 36.7 \text{ K}$. À cette température, la densité de l'hydrogène nous permet de simuler des volumes assez petits, mais qui possèdent un nombre de molécules important pour avoir une bonne représentation du système. De plus, les effets quantiques commencent à être importants à cette température. Nous avons fait 2 simulations pour une pression de 1 et 100 atmosphère(s) en utilisant le potentiel de Lennard-Jones seulement dans le premier cas et le potentiel de Lennard-Jones avec le potentiel de Coulomb dans le deuxième cas. Les résultats de densité obtenus ainsi que leur comparaison avec les valeurs fournies par les équations d'état du NIST sont montrés dans les tableaux suivants :

Pression (atm)	Densité PIGCMC LJ (gr.cm ⁻³)	Densité PIGCMC LJ+C (gr.cm ⁻³)	Écart relatif (%)
1	3.17E-04	3.12E-04	1.74
100	3.184E-02	3.160E-02	0.73

Tableau 1. Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant seulement le potentiel de Lennard-Jones et en utilisant le potentiel de Lennard-Jones combiné au potentiel de Coulomb

Pression (atm)	Densité NIST (gr.cm ⁻³)	Densité PIGCMC LJ (gr.cm ⁻³)	Incertitude (gr.cm ⁻³)	Écart relatif (%)
1	3.14E-04	3.17E-04	3E-06	1.02
100	3.165E-02	3.184E-02	3E-05	0.60

Tableau 2. Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant seulement le potentiel de Lennard-Jones aux valeurs fournit par les équations d'états du NIST

Pression (atm)	Densité NIST (gr.cm ⁻³)	Densité PIGCMC LJ+C (gr.cm ⁻³)	Incertitude (gr.cm ⁻³)	Écart relatif (%)
1	3.14E-04	3.12E-04	3E-06	0.73
100	3.165E-02	3.160E-02	4E-05	0.13

Tableau 3. Comparaison des résultats de simulation à 77 K en utilisant le potentiel de Lennard-Jones et de Coulomb aux valeurs fournit par les équations d'états du NIST

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 1, l'écart relatif entre l'utilisation de ces deux méthodes est de moins de 2%. En analysant les Tableau 2 et 3, nous remarquons que la méthode utilisant le potentiel de Lennard-Jones et de Coulomb obtiennent des résultats plus près des valeurs recherchées. Cependant, l'ajout du potentiel de Coulomb augmente d'un facteur de 10 le temps de simulation, ce qui rend les temps de calcul incommensurables. Puisque le programme fonctionne seulement sous Windows pour le moment, nous avons décidé de ne pas tenir compte des interactions électrostatiques en utilisant le potentiel de Coulomb et son approximation dues au manque de puissance informatique.

Dans la Figure 17, nous observons que les effets quantiques à basse température sont bien simulés pour la plage de pression 1-100 atmosphère(s) en les comparant aux données du NIST. Nous avons choisi un volume de simulation de 64 000 Å³ dans une boite périodique carrée. Le Tableau 4 résume nos résultats de la Figure 17. L'écart relatif est au maximum 1.08% avec une moyenne de 0.87% pour les densités étudiées.

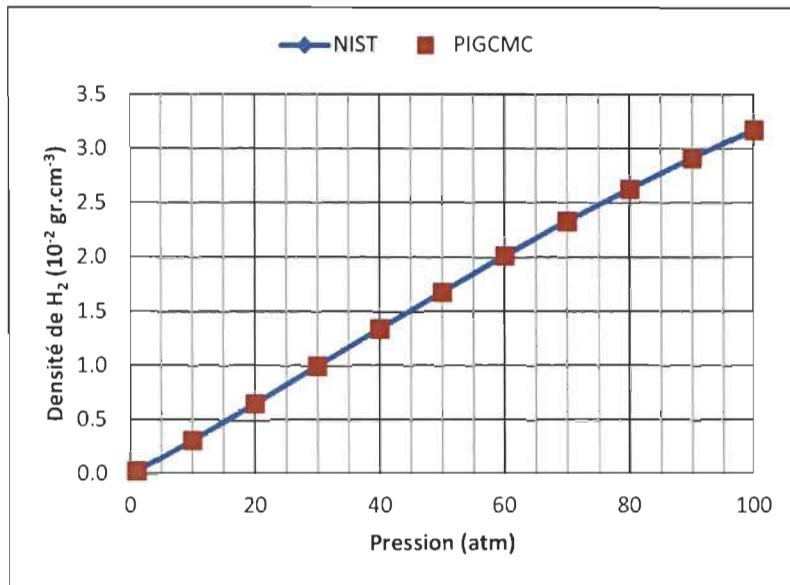


Figure 17. Comparaison entre la densité d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 77 K

Pression (atm)	Densité NIST (gr.cm^{-3})	Densité PIGCMC (gr.cm^{-3})	Incertitude (gr.cm^{-3})	Écart relatif (%)
1	3.138E-04	3.17E-04	3E-06	1.02
10	3.191E-03	3.216E-03	8E-06	0.78
20	6.538E-03	6.602E-03	9E-06	0.98
30	9.938E-03	1.005E-02	1E-05	1.08
40	1.334E-02	1.348E-02	2E-05	1.04
50	1.669E-02	1.684E-02	2E-05	0.94
60	1.998E-02	2.018E-02	2E-05	0.97
70	2.312E-02	2.334E-02	2E-05	0.97
80	2.615E-02	2.631E-02	3E-05	0.58
90	2.898E-02	2.917E-02	3E-05	0.66
100	3.165E-02	3.184E-02	3E-05	0.60

Tableau 4. Comparaison entre la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 77 K ainsi que l'écart relatif

Nous avons aussi fait plusieurs simulations à 20 K pour voir si le programme était en mesure de calculer la densité de l'hydrogène liquide. À une température de 20.28 K pour une pression de 1 atm, l'hydrogène passe de l'état gazeux à l'état liquide [37] augmentant drastiquement sa densité. L'augmentation du nombre de perles a été étudiée afin de vérifier si à une température de 20 K, un nombre de perles plus élevé donnait de

meilleurs résultats. Nous avons donc simulé dans les mêmes conditions les cas où $M = 15$ et $M = 30$.

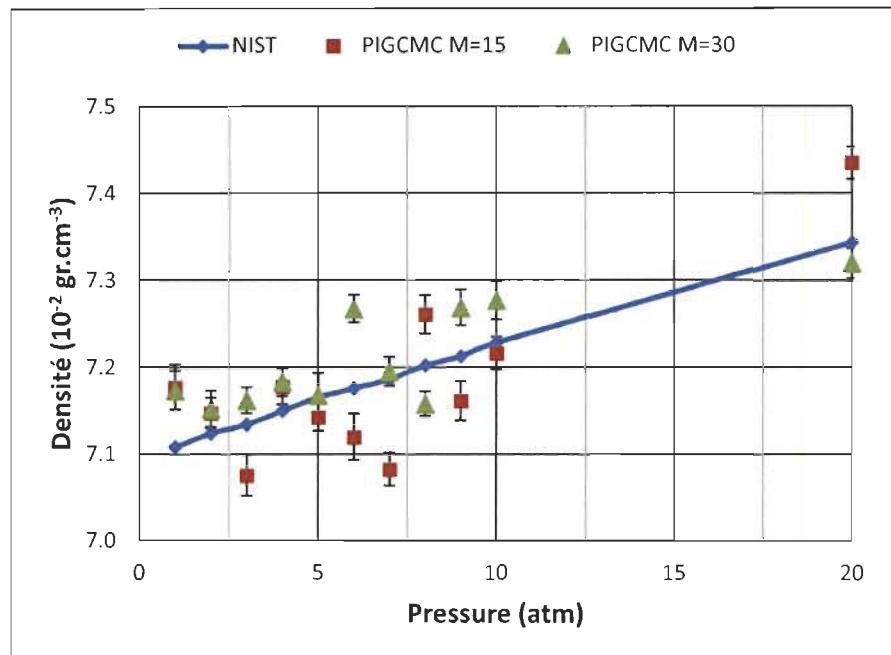


Figure 18. Comparaison entre la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'états du NIST et nos résultats à 20 K pour les cas où $M=15$ et $M=30$

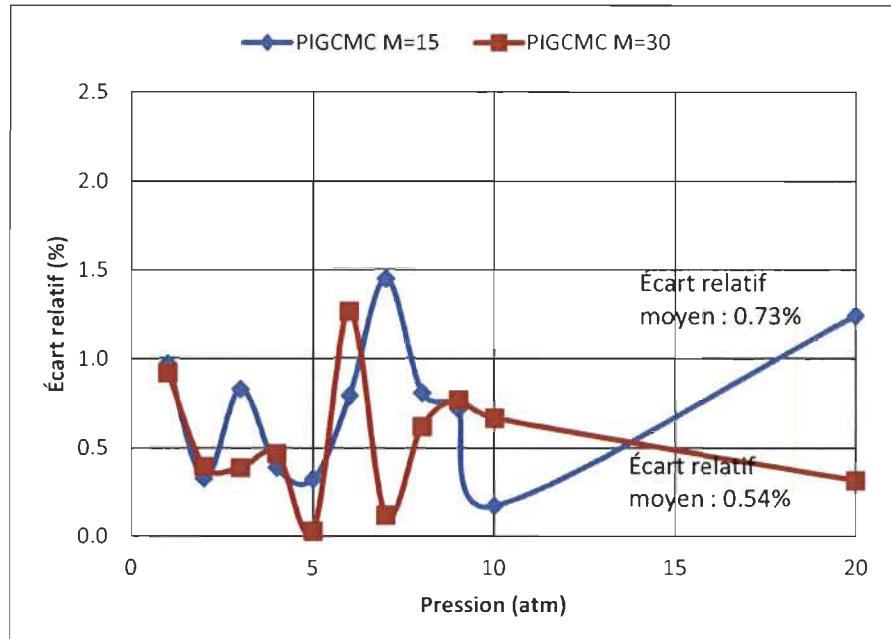


Figure 19. Écart relatif entre les cas étudiés et la densité expérimentale d'hydrogène obtenue par les équations d'état du NIST à 20 K

Comme nous indique la Figure 18, les résultats que nous obtenons sont en accord avec la densité expérimentale donnée par l'équation d'état du NIST. Nous avons tracé la courbe des écarts relatifs à des fins de comparaison entre nos 2 cas sur la Figure 19. L'écart relatif maximal ne dépasse pas les 1.5%. Nous pouvons en conclure qu'en général, les cas où $M = 30$ sont plus précis, mais d'un écart de 0.19% en moyenne ce qui n'est pas assez significatif pour le temps de calcul supplémentaire. Nous allons donc continuer à étudier les cas où les effets quantiques sont à considérer avec un nombre $M = 15$. Finalement, nous pouvons déduire à partir des Figure 17 et 18 que notre programme peut simuler l'hydrogène sous forme gazeuse et liquide.

8.2. Nanotube de carbone

Dans cette section, nous nous intéressons à l'adsorption d'hydrogène par un nanotube de carbones de chiralité (n, m) et de diamètre décrit par l'équation (7.1). Nous avons étudié 4 nanotubes de chiralité différente. Premièrement, nous avons étudié un nanotube de chiralité (11,4) pour comparer nos résultats à ceux de P. Lachance [13]. Deuxièmement, nous allons comparer nos résultats à ceux de Darkrim et al. [33] pour un nanotube de chiralité (17,0). Finalement, nous avons fait plusieurs tests d'adsorption classique et quantique pour des nanotubes de chiralité (10, 10) et (10, 0) afin d'observer la différence de résultats selon la chiralité.

Nous avons commencé par étudier l'adsorption selon la distance entre les nanotubes de carbones afin de comparer nos résultats à ceux obtenus par P. Lachance [13]. Ces simulations d'adsorption sur les nanotubes se faisaient de façon classique, mais avec un faisceau de nanotubes au lieu de conditions aux frontières périodiques dans une représentation hexagonale. Il a étudié 2 cas : pour un nombre de couches $p = 1$ et $p = 2$ selon l'équation (7.2) contenant 7 et 19 nanotubes respectivement. Nous avons utilisé les paramètres de LJ à partir de Darkrim et al. [33] alors que P. Lachance a utilisé d'autres paramètres décrits par le Tableau 5. Il est à noter que les charges électrostatiques sont négligées.

	CGCMC	P. Lachance [13]
$\sigma_{H_2-H_2}$ (Å)	2.958	2.97
$\epsilon_{H_2-H_2}/k_B$ (K)	36.7	33.3
σ_{C-H_2} (Å)	3.18	3.19
ϵ_{C-H_2}/k_B (K)	32.05	30.5

Tableau 5. Paramètres de Lennard-Jones utilisés pour les simulations de la section 8.2

Nous remarquons à partir de la Figure 20 que nous obtenons un maximum d'adsorption pour une distance entre 6 et 7 Å. Lorsque l'on dépasse cette distance, l'adsorption diminue puisque le puits de potentiel décrit par le potentiel de LJ devient plus faible. La Figure 21 montre bien ce phénomène. Il est à noter que la distance $d = 3.2$ Å représente la plus courte distance qu'une molécule d'hydrogène peut être entre 2 nanotubes dus au potentiel trop répulsif du potentiel de Lennard-Jones pour des distances plus courtes.

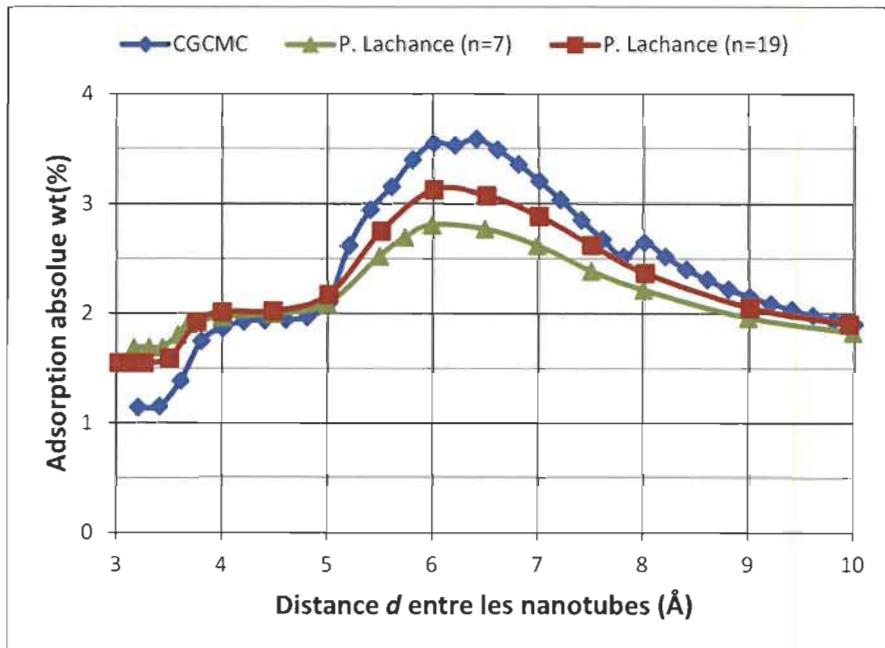


Figure 20. Comparaison entre les résultats de P. Lachance [13] et nos résultats classiques (CGCMC) pour un nanotube (11, 4) de diamètre 10.54 Å à 77 K et 1 atm

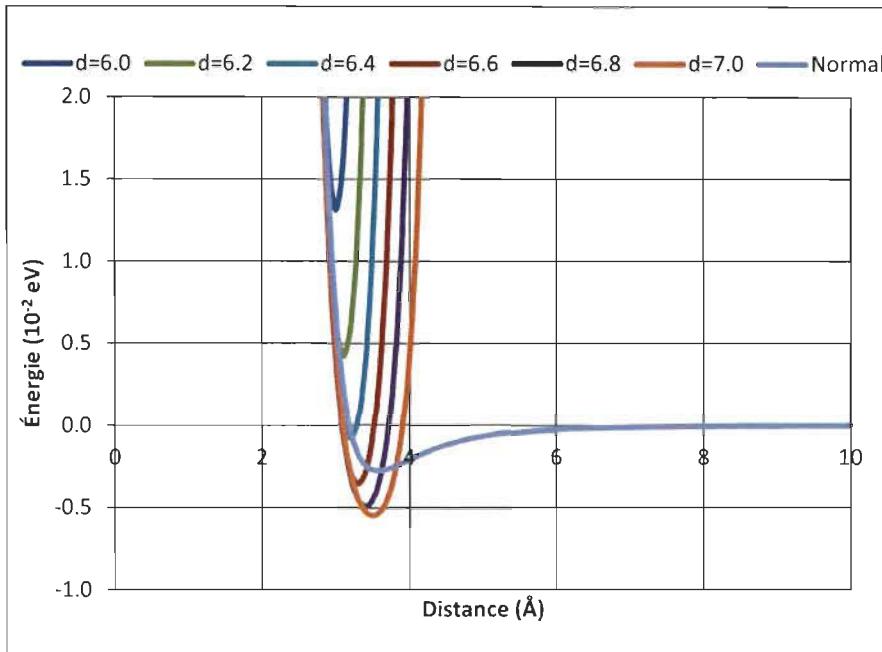


Figure 21. Énergie potentielle pour une molécule d'hydrogène en fonction de sa position entre 2 nanotubes dont la distance est donnée par d

Les résultats obtenus illustrent bien l'utilisation des conditions aux frontières périodiques. À faible distance, les molécules d'hydrogène ne peuvent pas aller dans les coins. Lorsque la distance entre les nanotubes est grande, la simulation revient à faire une étude d'un nanotube libre puisque les interactions entre les nanotubes et les molécules sont des interactions à courte portée. Finalement, pour une distance moyenne entre 5 et 8 Å, les conditions frontières périodiques nous permettent de considérer des particules d'hydrogène partout en périphérie des nanotubes alors que les conditions frontières utilisées par P. Lachance [13] ne considéraient pas les interactions nanotubes-hydrogènes à la limite de ces conditions frontière, diminuant ainsi le nombre de molécules d'hydrogène dans ses simulations. La Figure 20 illustre bien ce phénomène. Nous remarquons que l'adsorption diminue lorsque le nombre de nanotubes augmente pour une distance de 4 Å et moins et que l'adsorption augmente pour les mêmes conditions pour une distance de 4 Å et plus.

Nous allons maintenant comparer nos résultats de simulation avec le groupe de Darkrim et al. [33]. Ce groupe utilise la méthode Monte Carlo Grand Canonique

Classique avec un potentiel effectif de type Feynmann-Hibbs qui tient compte des corrections quantiques. Les conditions frontières sont de type hexagonal et ce groupe utilise l'interaction quadrupôle-quadrupôle pour tenir compte des interactions de Coulomb pour les molécules d'hydrogène. Comme démontré dans la section 8.1, nous allons seulement utiliser le potentiel de LJ pour comparer nos résultats.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 22, nos résultats sont généralement en bon accord avec ceux de Darkrim et al. Nous observons cependant qu'à basse pression, l'écart relatif est de 7% pour une pression de 10 atmosphères. Cette différence peut s'expliquer par la différence des méthodes utilisées, soit l'utilisation d'une approximation sur le potentiel qui tient compte des effets quantiques à basse température et l'utilisation de la méthode des intégrales de parcours.

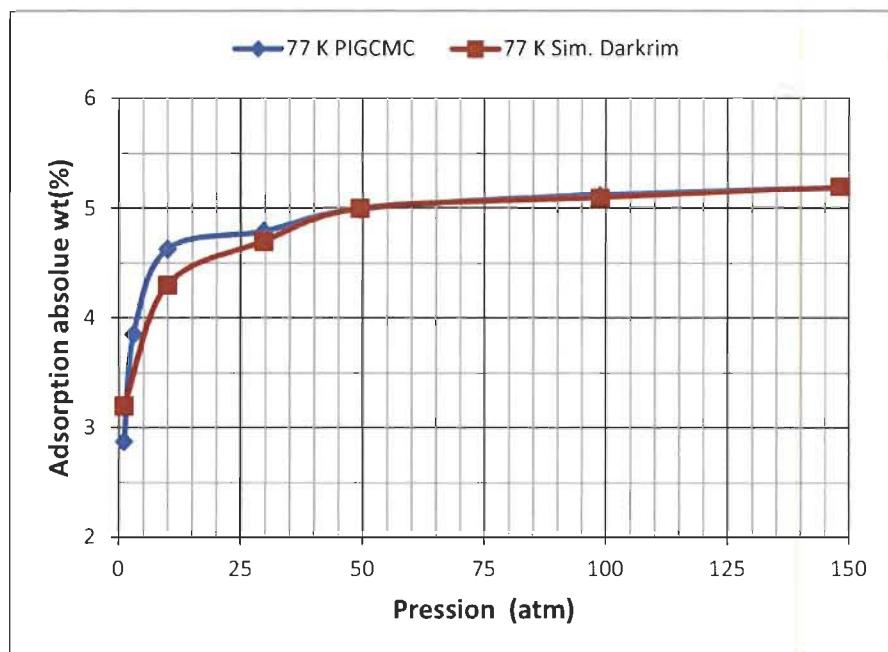


Figure 22. Comparaison des résultats de Darkrim et al. [33] pour un nanotube (17, 0) de diamètre 13.3 Å pour une distance de 6 Å entre les nanotubes à 77 K

Nous avons fait des tests sur le nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å pour montrer les différences entre les résultats classiques et quantiques dans les cas où le nanotube est ouvert à son extrémité, permettant ainsi aux molécules d'hydrogène de pénétrer dans le nanotube, et où il est fermé.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 23, les effets quantiques jouent un rôle important car ils diminuent la valeur de l'adsorption absolue calculé classiquement d'environ 15-30% à 77 K ce qui est non-négligeable. Les résultats des nanotubes fermés nous indiquent que les sites d'adsorption interne sont importants tels qu'illustrés dans la Figure 23. Nous retrouvons la même configuration que la Figure 20 concernant la forme de la courbe.

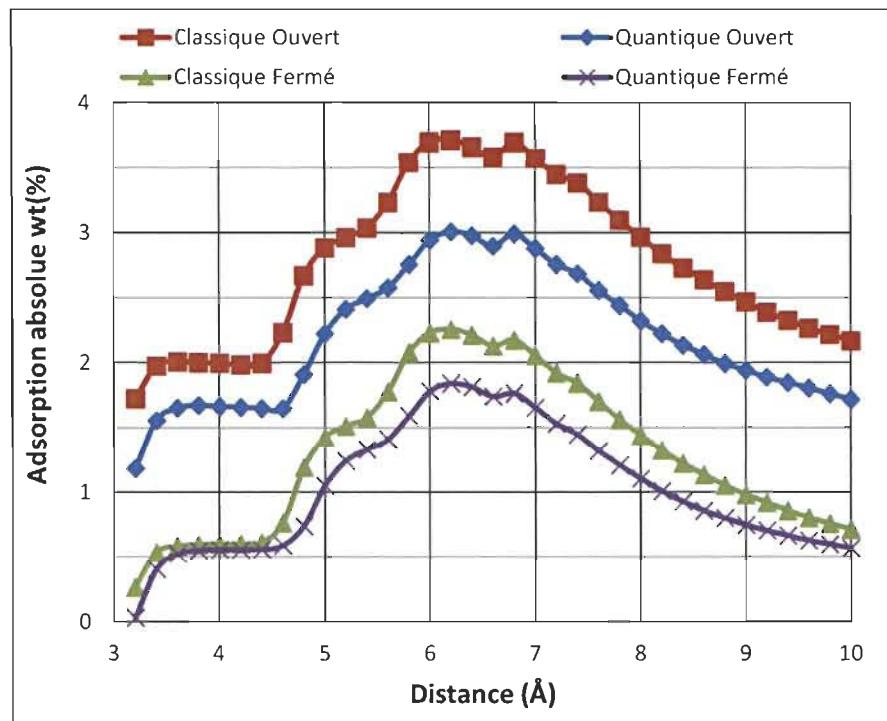


Figure 23. Adsorption absolue d'hydrogène selon la distance entre les nanotubes pour un nanotube (10,10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm

Nous avons tracé l'iso-contour de la densité d'hydrogène pour 3 cas (Figure 24-26) de la Figure 23 pour les cas quantiques où le nanotube est ouvert. Les cercles verts représentent la position des nanotubes de carbone dans le système alors que la concentration de la densité de l'hydrogène est représentée par une échelle orange foncé (faible) vers orange pale (forte) et lorsque le grillage est visible, la concentration est nulle.

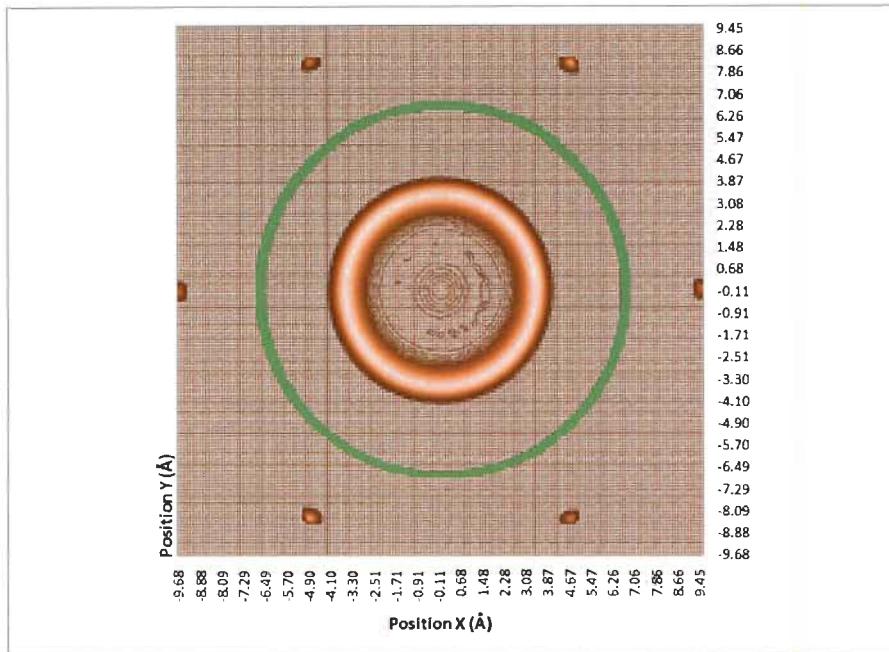


Figure 24. Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 3.2 Å

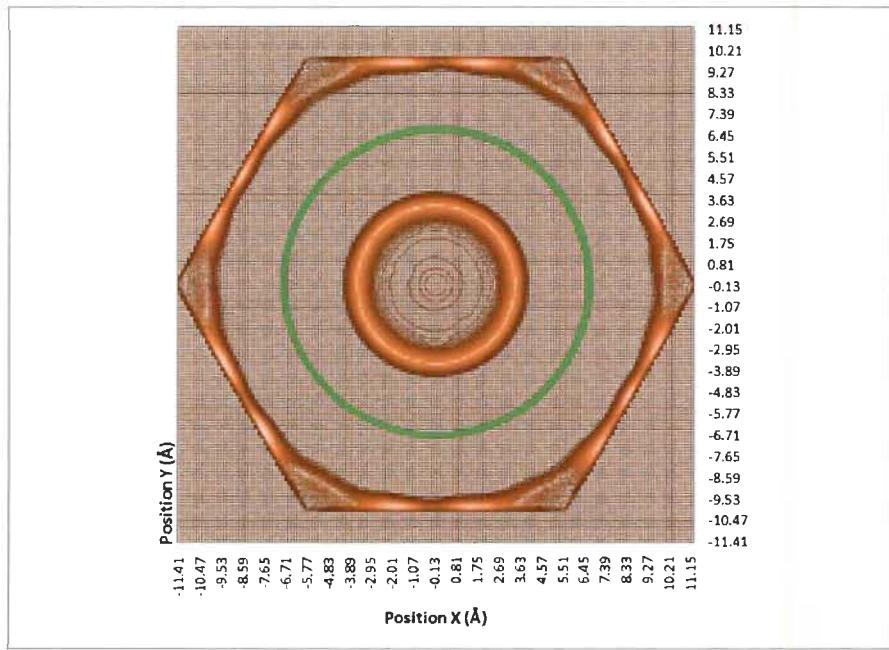


Figure 25. Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 6.2 Å

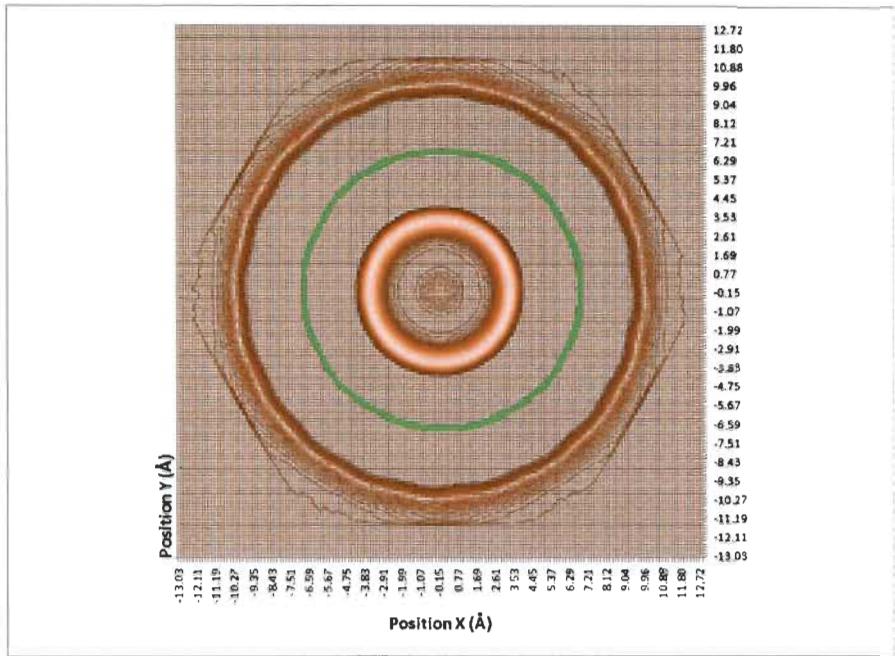


Figure 26. Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 10) de diamètre 13.56 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 9.0 Å

Lorsque la distance entre les nanotubes est faible, le terme répulsif du potentiel de Lennard-Jones (r^{-12}) empêche les molécules d'hydrogènes d'aller sur les arêtes de l'hexagone, laissant seulement les sommets de l'hexagone comme site d'adsorption externe. L'hydrogène se concentre donc à l'intérieur du nanotube comme on peut le voir sur la Figure 24. Pour une distance de 6.2 Å (Figure 25), nous observons que l'hydrogène se concentre plus sur les arêtes de l'hexagone à une distance variant entre 3.1 et 3.4 Å des nanotubes. À ces endroits, le puits de potentiel du potentiel de LJ est important comme montré à la Figure 21. Finalement, pour une distance plus grande (Figure 26), nous retrouvons un cercle de concentration à une distance d'environ 3.3 Å à l'extérieur des nanotubes.

Finalement, nous avons simulé l'adsorption sur un nanotube (10, 0) de diamètre 7.83 Å pour voir l'effet d'un nanotube avec un faible diamètre sur l'adsorption. Comme l'illustre la Figure 27, l'adsorption est faible lorsque la distance entre les nanotubes est courte. Ceci nous indique que l'adsorption à l'intérieur du nanotube est presque inexisteante, comme montré dans la Figure 28. Nous pouvons remarquer également que

les effets quantiques sont plus importants lorsque la distance entre les nanotubes est entre 5 et 8 Å.

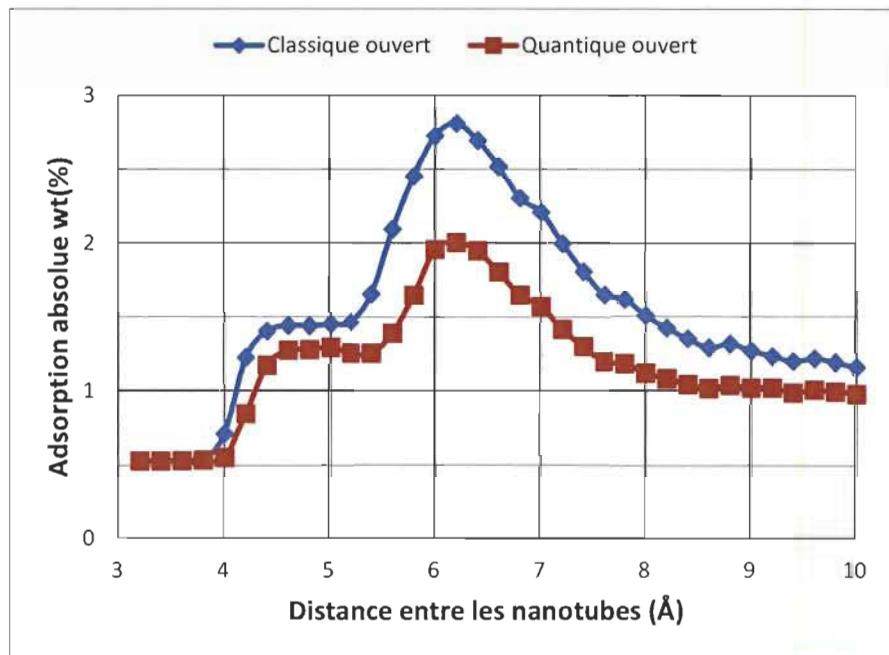


Figure 27. Adsorption absolue d'hydrogène selon la distance entre les nanotubes pour un nanotube (10,0) de diamètre 7.83 Å à 77 K et 1 atm

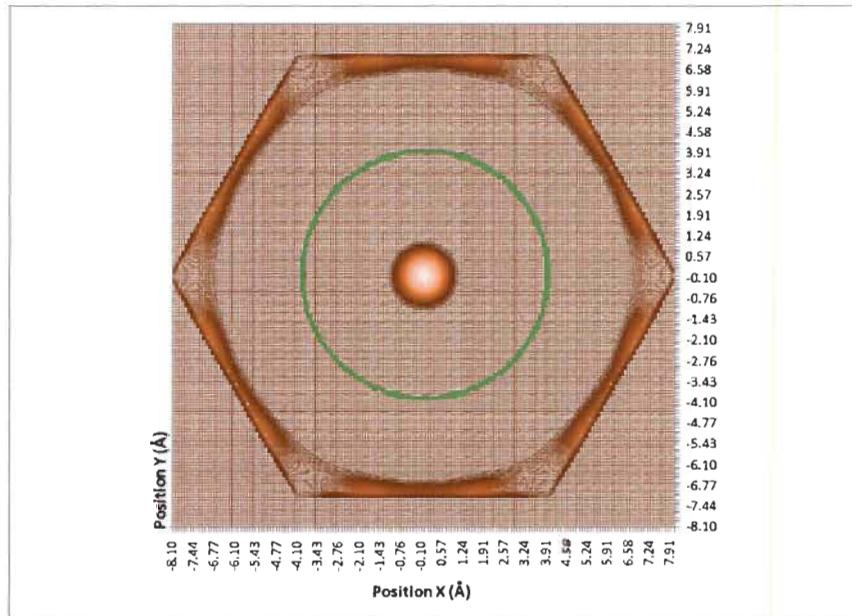


Figure 28. Iso-Contour de la densité pour un nanotube (10, 0) de diamètre 7.83 Å à 77 K et 1 atm pour une distance entre les nanotubes de 6.2 Å

8.3. Propriétés des adsorbants

8.3.1. Volume libre

Nous avons calculé le volume libre de la MOF-5 et de la CuBTC en utilisant les deux méthodes décrites à la section 2.3. Pour la première méthode, nous avons utilisé les paramètres de Lennard-Jones du champ de force OPLS-AA. L'estimation du volume libre a été obtenue en effectuant 10^6 tentatives d'insertions. Concernant la seconde méthode d'estimation du volume libre, nous avons effectué des simulations classiques Monte Carlo grand canonique à 293 K pour des cellules-unités $2\times2\times2$ en utilisant les paramètres de Lennard-Jones du OPLS-AA. Les résultats selon les adsorbants simulés sont donnés dans la Figure 29 et la Figure 30.

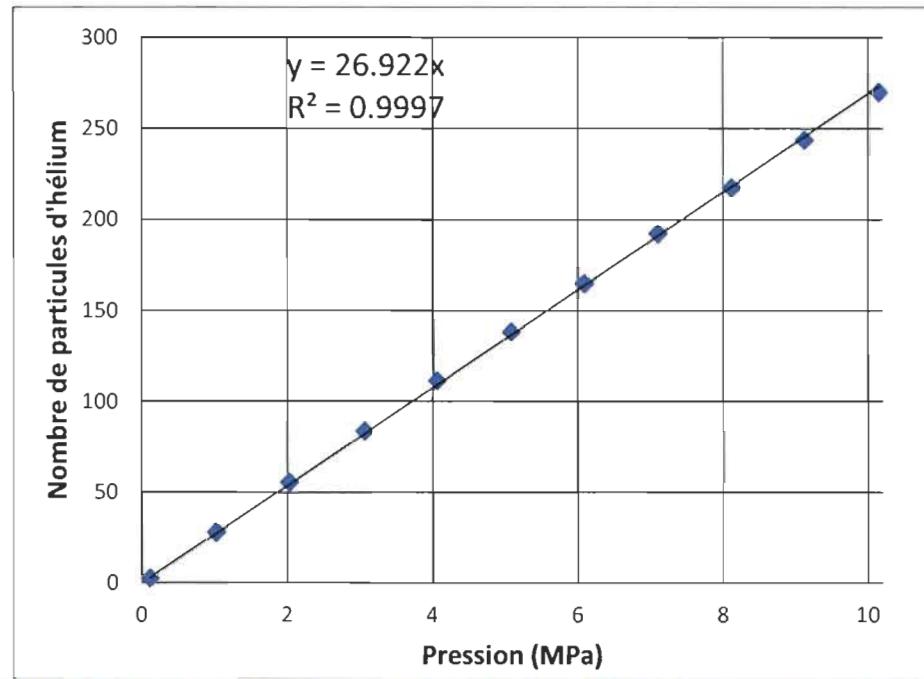


Figure 29. Adsorption d'atomes d'hélium dans du MOF-5 en fonction de la pression pour le calcul du volume libre

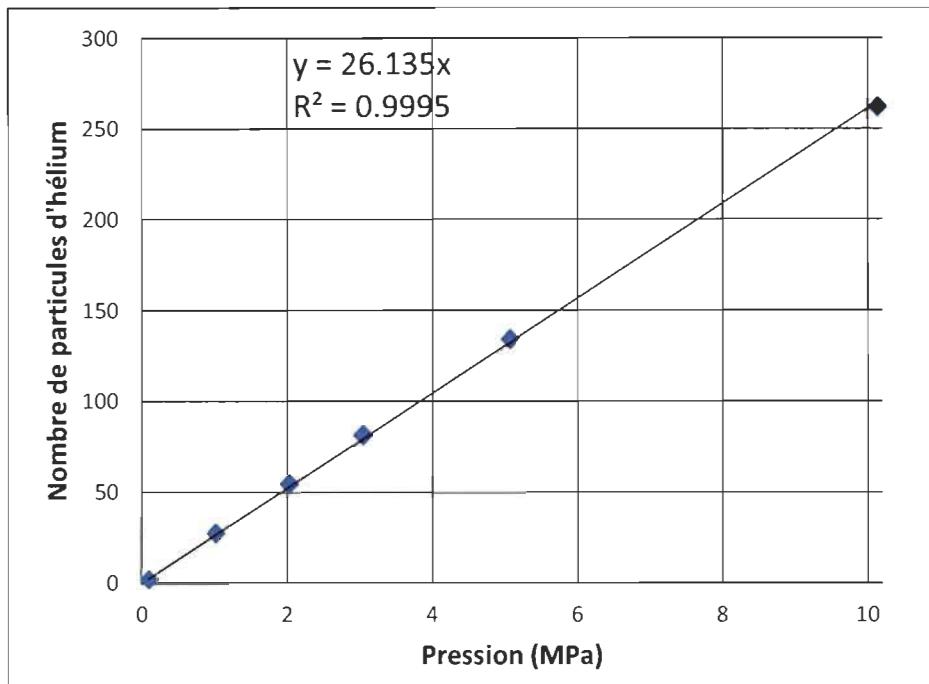


Figure 30. Adsorption d'atome d'hélium dans du CuBTC en fonction de la pression pour le calcul du volume libre

	V _L obtenu expérimentalement (cm ³ /g)	V _L obtenu en utilisant la méthode MC (%)	V _L obtenue en utilisant la méthode GCMC (%)	V _L obtenue en utilisant la méthode GCMC (cm ³ /g)
	MOF-5	1.32	80.02	78.41
CuBTC	0.75	70.53	72.29	0.71

Tableau 6. Volume libre du MOF-5 et du CuBTC calculé par la méthode d'insertion et de simulation GCMC et obtenu expérimentalement en utilisant l'hélium comme sonde

Les calculs du volume libre effectués selon les deux méthodes sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à l'Institut de recherche sur l'hydrogène pour le MOF-5 et le CuBTC. L'approche Monte Carlo grand canonique, qui est similaire à la procédure expérimentale, semble légèrement plus précise : nous notons un écart entre l'approche numérique et l'expérience de moins de 1 % pour le MOF-5 et de 5% pour le CuBTC.

L'approche par tentative d'insertion est cependant beaucoup plus rapide (moins de 5 minutes de calcul sur un ordinateur personnel standard) alors que l'approche par Monte Carlo grand canonique requiert environ une journée de calcul par adsorbant (6-7

points), dépendamment du nombre de pressions considérées pour l'évaluation de la pente dans l'équation (2.6).

8.3.2. Surface spécifique

La méthode du groupe de Düren et al. [38] a été utilisée pour calculer la surface spécifique. Nous avons donc utilisé leur algorithme [39] en Fortran 90 et l'avons retranscrit en C++. Pour valider l'algorithme, nous avons utilisé deux sondes : une molécule d'hydrogène et une molécule d'azote dont les paramètres de Lennard-Jones sont données par le Tableau 7. Les paramètres de Lennard-Jones du champ de force UFF et du Dreiding pour le zinc, le cuivre, l'hydrogène, l'oxygène, le carbone carboxyle et le carbone benzène sont donnée dans le Tableau 8. Nous avons aussi utilisé les paramètres de Lennard-Jones de l'OPLS-AA donnés dans l'article de Yong et al. [40] afin de vérifier les conséquences d'un changement de paramètre de Lennard-Jones.

Molécules	Paramètres de LJ (Å)
Hydrogène (H ₂)	2.958
Azote (N ₂)	3.681

Tableau 7. Paramètre de LJ σ pour les sondes utilisées

Atomes	Dreiding [29] (Å)	UFF [27] (Å)	OPLS-AA [40] (Å)
Zn	4.044	2.46	2.46
Cu	-	3.11	3.11
H	2.846	2.57	2.42
O	3.034	3.12	2.96
C _{carboxyle}	3.474	3.43	3.75
C _{benzène}	3.474	3.43	3.55

Tableau 8. Paramètre de LJ σ pour les différents atomes des structures étudiés selon le champ de force

Plusieurs tests d'insertion ont été effectués pour déterminer le seuil de convergence de la méthode d'évaluation de la surface spécifique (ASA). Nous avons déterminé que 10^4 insertions par atome offraient une convergence à 0.05% près. Puisque Düren et al. n'ont pas calculé la surface spécifique en utilisant l'hydrogène comme particule test, nous avons comparé nos résultats avec ceux de Frost [4]. Sa méthode de calcul pour estimer la surface spécifique est identique à la méthode de Düren. Le Tableau

9 compare les résultats des différents champs de force avec les valeurs de référence pour l'azote et le Tableau 10 compare nos résultats pour une sonde d'hydrogène avec ceux de Frost.

Structure	Dreiding (m ² /g)	UFF (m ² /g)	OPLS-AA (m ² /g)	Tina Düren [38] (m ² /g)	Expérience [41] (m ² /g)
MOF-5	3627	3709	3765	3580 (Dreiding)	3534
CuBTC	-	1934	2013	2153 (UFF)	1944

Tableau 9. ASA en m²/g selon les champs de force Dreiding, UFF et OPLS-AA pour une sonde d'azote

Structure	Dreiding (m ² /g)	UFF (m ² /g)	OPLS-AA (m ² /g)	Frost [4] (m ² /g)
MOF-5	3941	3974	3977	3882 (Dreiding)
CuBTC	2603	2865	3022	2598 (Dreiding)

Tableau 10. ASA en m²/g selon les champs de force Dreiding, UFF et OPLS-AA pour une sonde de dihydrogène

Les résultats obtenus dans le cas du MOF-5 utilisant le champ de force Dreiding et l'hydrogène comme particule test sont en bons accords avec les résultats de Düren et al. [38], de Frost [4] et avec les résultats expérimentaux de Wong-Foy et al. [41]. Nous n'observons qu'un écart relatif de 1% entre les résultats que nous obtenons avec ceux de Düren et al. [38] et de Frost [4] et un écart relatif de moins de 3% entre nos résultats et les résultats expérimentaux.

Comme Frost, nous utilisons les paramètres du champ de force Dreiding pour calculer la surface spécifique pour le CuBTC, en prenant cependant le paramètre de LJ du UFF pour le cuivre, puisqu'il est absent du champ de force de Dreiding. Dans le cas de la sonde d'azote, nous remarquons qu'il y a un écart relatif d'environ 10% entre nos résultats et ceux de Düren et al. Cependant, la comparaison de nos résultats avec les expériences de Wong-Foy et al. montre un écart de seulement 0.5% en prenant les paramètres UFF et de 3.5% en prenant le OPLS-AA. De plus, si nous comparons les résultats obtenus en utilisant l'hydrogène comme particule test avec ceux de Frost, nous remarquons que l'écart relatif est de seulement 0.2%. Nous pouvons donc en déduire que la méthode de calcul est validée.

8.4. MOF-5

L'adsorption d'hydrogène est très dépendante des paramètres de LJ utilisé. Nous avons donc fait une recherche bibliographique et nous avons trouvé trois champs de force qui décrivaient bien les interactions entre les types d'atomes : le UFF, le Dreiding et le OPLS-AA. Nous avons choisi le OPLS-AA car les paramètres de ce potentiel sont utilisés par le groupe Yang et al. [40]. Notons qu'ils ont obtenu des résultats à haute température très intéressants. Les paramètres de LJ utilisés dans cette section sont donnés par le tableau ci-dessous.

	H ₂	H	C _{carboxyle}	C _{benzène}	O	Zn
σ (Å)	2.958	2.42	3.55	3.75	2.96	2.46
ϵ/k_B (K)	36.7	15.10	52.84	35.23	73.98	62.40

Tableau 11. Paramètres de LJ utilisé par le groupe de Yang et al. [40] et dans nos résultats de simulations

Pour ces simulations, le groupe de Yang et al. [40] utilisait un algorithme GCMC classique avec le potentiel de LJ et le potentiel de Coulomb calculé en utilisant la sommation d'Ewald, alors que nous avons seulement utilisé le potentiel de LJ dans nos simulations. Ce groupe a aussi utilisé un adsorbant statique comme le nôtre. Afin de sauver du temps de calcul, ces auteurs ont coupé le système de simulation en grille de 0.15 Å de côté et ont interpolé le potentiel causé par l'adsorbant de chacune de ces grilles causant ainsi une incertitude relative de 0.4% sur le calcul du potentiel d'interaction MOF-H₂. Finalement, leur valeur d'incertitude relative donnée pour le calcul de l'adsorption est de 2%.

Puisque la cellule unitaire du MOF-5 est de 25.894 Å, toutes nos simulations pour le MOF-5 ont été faites sur une structure de 2×2×2 de 51.788 Å pour avoir une valeur de troncature de 16 Å et nos valeurs d'incertitudes relatives sur l'adsorption sont de 0.2%. La Figure 31 montre la différence entre nos résultats classiques pour $M = 1$ et ceux de Yang et al.

La Figure 31 montre que nos résultats de simulation s'écartent d'environ 15 % au maximum avec les résultats de simulation de Yang et al. et d'environ 10% avec les

valeurs expérimentales. Il est à noter que les résultats de simulations et expérimentaux des autres groupes de recherche proviennent de graphiques d'articles et que la l'extraction des données peut occasionner certaines erreurs.

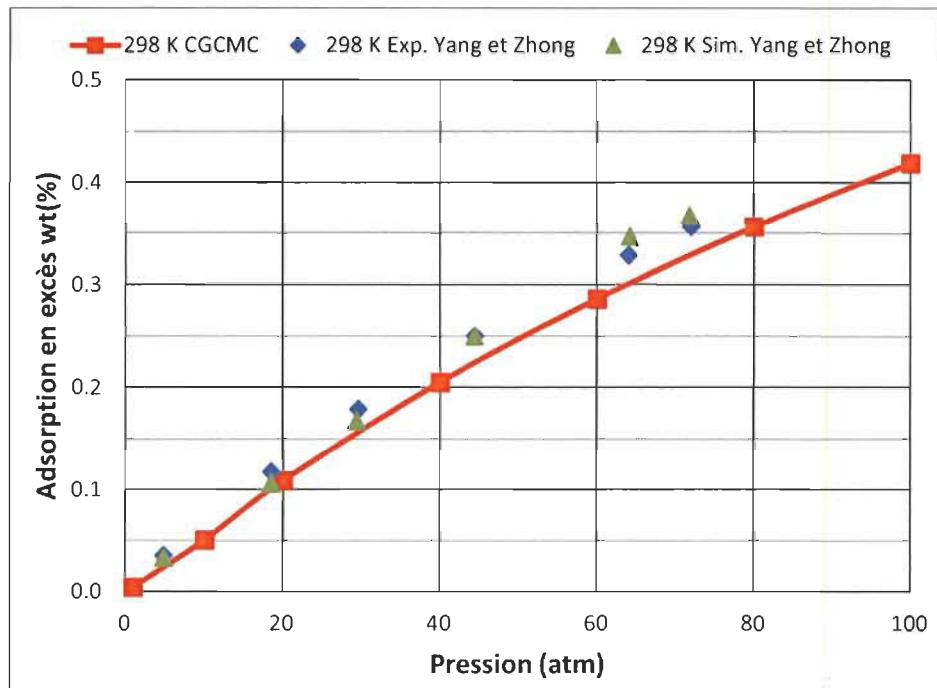


Figure 31. Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 298 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Yang et al. [40]

Par la suite, nous avons fait des simulations à basse température que nous avons comparées à des résultats expérimentaux. La Figure 32 montre que les résultats de simulations à 77 K sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus à l'UQTR pour un échantillon du MOF-5 qui possède une valeur de surface spécifique ($3201 \text{ m}^2/\text{g}$) près de la valeur de simulation ($3627 \text{ m}^2/\text{g}$), mais diffère de plus de 15% avec les résultats expérimentaux de Hirscher et al. [21], bien que l'adsorbant étudié possède une surface spécifique de $2296 \text{ m}^2/\text{g}$ en utilisant la méthode de BET. Les résultats expérimentaux d'adsorption en excès de Wong-Foy et al. [41] diffèrent considérablement bien que leur valeur de surface spécifique soit près de celle obtenue en simulation ($3554 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant, la méthode de Wong-Foy et al. pour estimer la surface spécifique donne des résultats plus élevés que les autres groupe de recherche due à un meilleur contact thermique avec l'échantillon [41]. Leur isotherme d'adsorption est

cependant beaucoup plus faible (environ 25%) que celle prédicta par les simulations de ce travail et celles obtenues par le groupe de l'UQTR et par le groupe de Hirscher et al. [21]

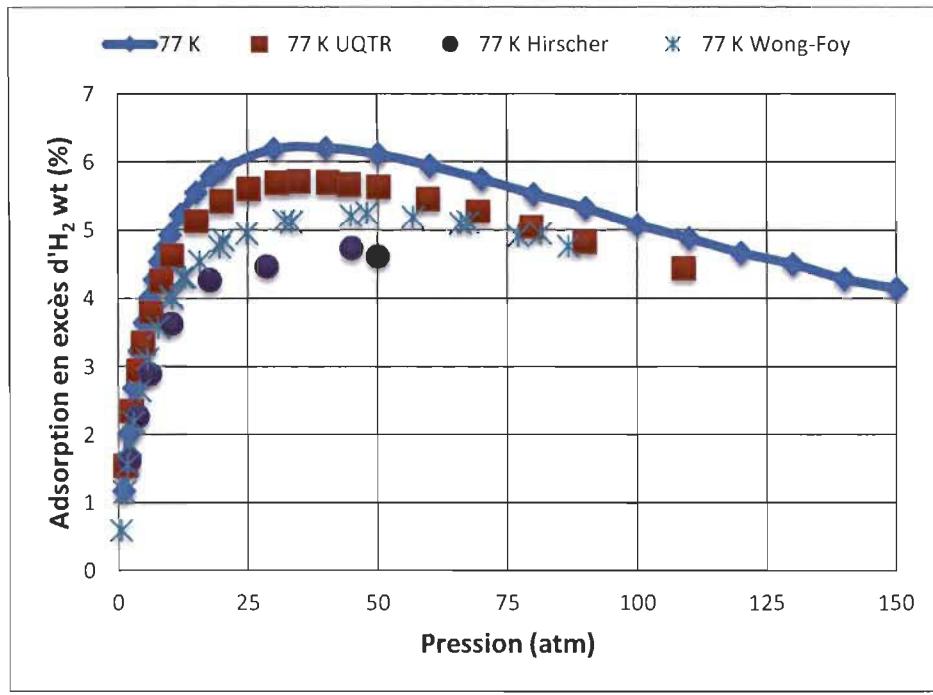


Figure 32. Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [Renju Zacharia (UQTR), Juillet 2009, Non publié], de Hirscher et al. [21] et de Wong-Foy et al. [41]

La différence entre les résultats expérimentaux de Hirscher et al. [21] et ceux obtenus à l'UQTR correspond au rapport des surfaces spécifiques. Si nous supposons qu'une partie de l'échantillon de Hirscher et al. était non-adsorbant, nous pouvons corriger l'adsorption en excès en utilisant l'équation (2.4).

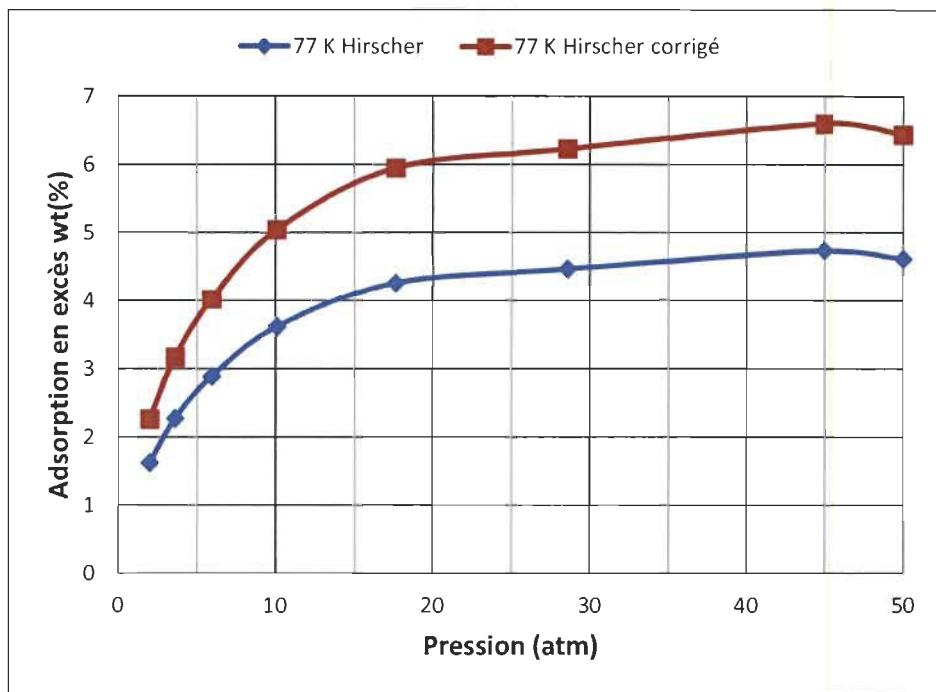


Figure 33. Isotherme d'adsorption expérimentale corrigée de Hirscher et al. [21] selon la valeur de la surface spécifique théorique obtenue en simulation ($3627 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée à l'isotherme originale

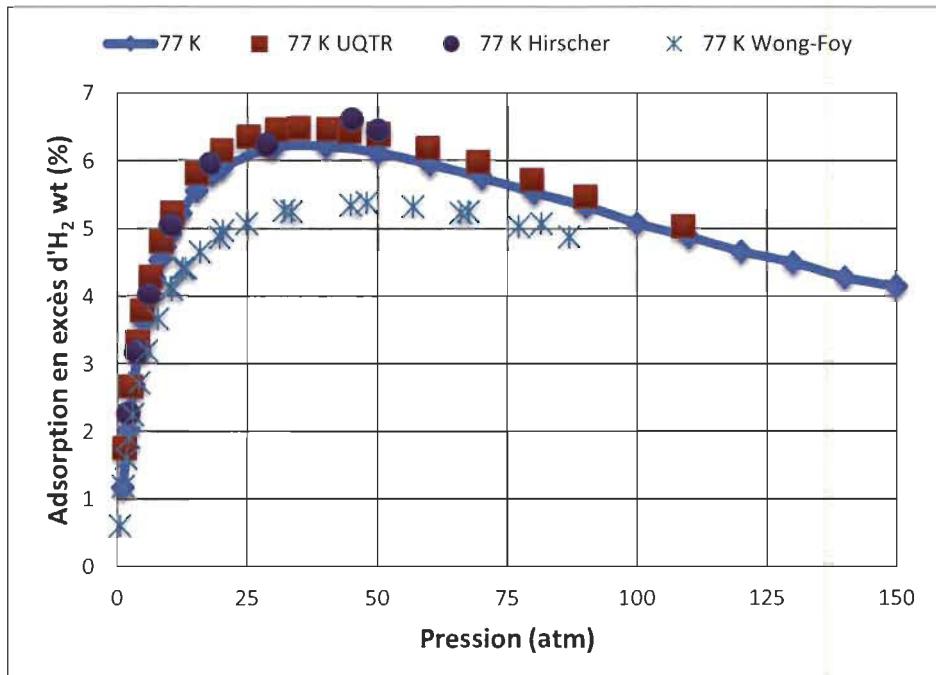


Figure 34. Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le MOF-5 à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [Renju Zacharia (UQTR), Juillet 2009, Non publié], de Hirscher et al. [21] et de Wong-Foy et al. [41] corrigées en utilisant l'équation (2.4) concernant la surface spécifique

La correction des isothermes d'adsorption expérimentales, effectuée en utilisant les valeurs de la surface spécifique obtenues numériquement par la méthode d'insertion et expérimentalement par la méthode de BET, mènent à un bon accord entre les résultats de simulations et les résultats expérimentaux obtenus à l'UQTR et par le groupe de Hirscher et al. [21], comme nous pouvons le constater sur la Figure 34. Dans le cas de Wong-Foy et al. [41], la différence s'explique par leur méthode de calcul de la surface spécifique ainsi que l'incertitude expérimentale de 5-10% au calcul de cette dernière. Rappelons que Snurr et al. [5] ont démontré que la surface spécifique obtenue par la méthode d'insertion correspond à celle obtenue par la méthode BET pour un adsorbant de structure parfaite en simulant numériquement l'approche de BET pour estimer la surface spécifique.

Nous avons finalement étudié l'adsorption absolue et par stockage d'hydrogène pour différentes températures (50 K, 77 K, 113 K, 196 K et 296 K) dans les cas classiques ($M = 1$) et quantiques ($M = 15$). À partir des Figure 35 et 36, nous observons que pour des températures de 196 K et plus, les effets quantiques peuvent être négligés. Cependant, à une température de 113 K et inférieurs, les écarts entre les résultats classiques et quantiques ne sont pas négligeables. Nous remarquons aussi que pour les courbes à basse température de la Figure 36, l'adsorption par stockage diminue lorsque la pression augmente. Ce phénomène est expliqué par l'équation (2.3) et la Figure 35. Lorsque la pression augmente, la densité absolue dans les pores tend à saturer, si bien qu'à une pression suffisamment élevée, la densité en phase gazeuse se met à croître plus rapidement avec la pression que la densité de la phase gazeuse à la même température et la même pression. Ceci implique que la différence dans l'équation (2.2) qui définit l'adsorption en excès diminue en fonction de la pression ce qui mène à un maximum dans l'adsorption en excès et à une décroissance en fonction de la pression.

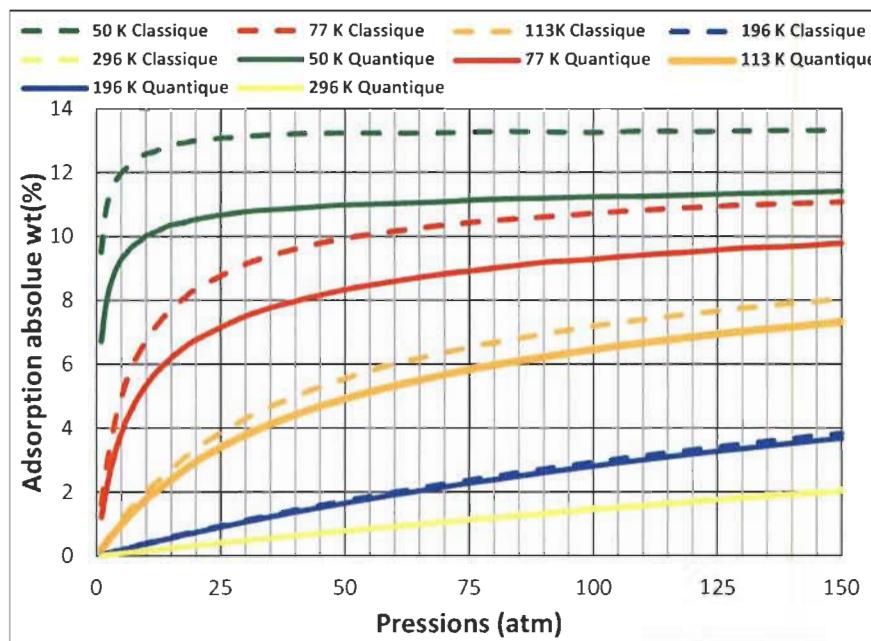


Figure 35. Adsorption absolue d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le MOF-5 à différentes pressions

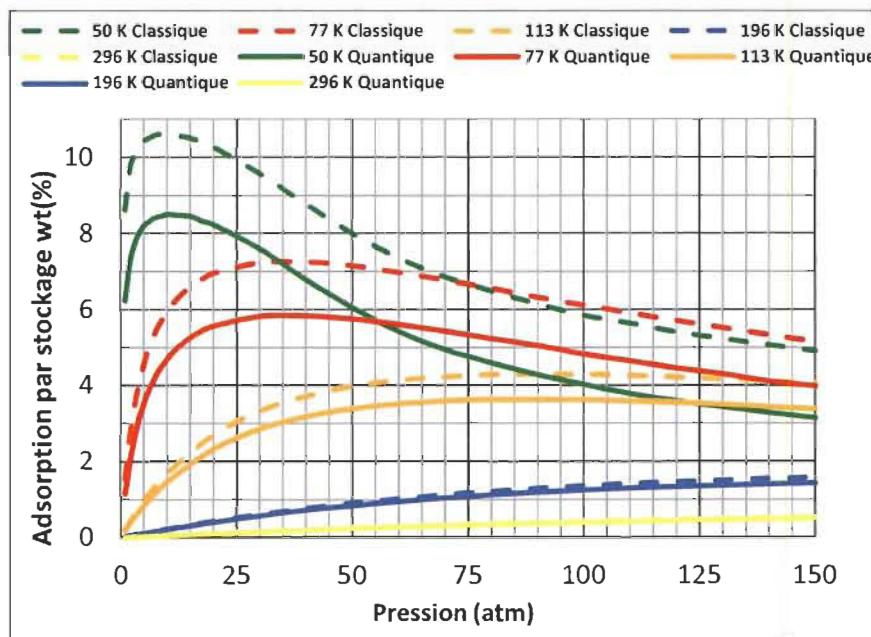


Figure 36. Adsorption par stockage d'hydrogène pour les cas classique et quantique dans le MOF-5 à différentes pressions et températures

Connaissant le nombre total de molécules dans notre système, nous pouvons évaluer la densité de l'hydrogène dans le volume accessible de l'adsorbant (Figure 37).

Nous observons que la densité des molécules d'hydrogène croît rapidement en fonction de la pression entre 1 et 25 atmosphères et sature par après. La Figure 38 illustre la densité normalisée par la valeur de la densité de l'hydrogène liquide à 20 K et 1 atm (soit $0.070973 \text{ gr.cm}^{-3}$). Nous remarquons que la densité de l'hydrogène dans la structure poreuse du MOF-5 devient supérieure à la densité de l'hydrogène liquide pour les isothermes correspondant à 77 K et 50 K. Nous pouvons montrer que ce phénomène n'est pas un artifice numérique dû au choix des potentiels en calculant la densité de l'hydrogène liquide en l'absence de l'adsorbant tel qu'illustré dans la Figure 18 puisque nous obtenons des valeurs en bon accord avec les valeurs acceptées.

En traçant la densité d'hydrogène selon le volume total comme montré dans la Figure 39, nous remarquons que le MOF-5 répond au critère de la DoE de 2010 qui était de 0.045 g/cm^3 pour une température de 77 K et une pression supérieure à 40 atmosphères, mais pas au critère de 2015 même pour une température de 50 K. De plus, le MOF-5 répond au critère de 2010 concernant l'adsorption par stockage de plus de 6 % pour une température de 50 K, mais pas au critère de 2015.

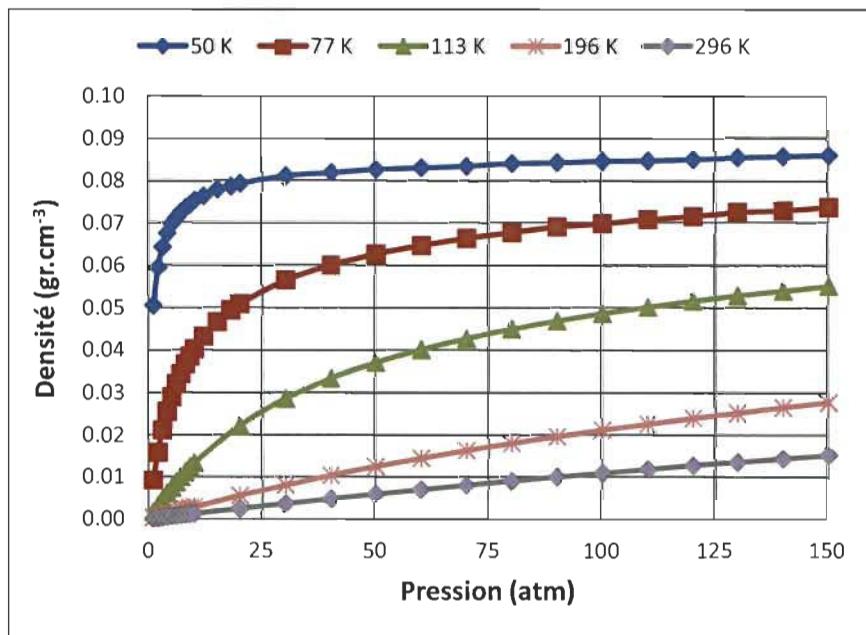


Figure 37. Densité d'hydrogène dans le volume libre du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique

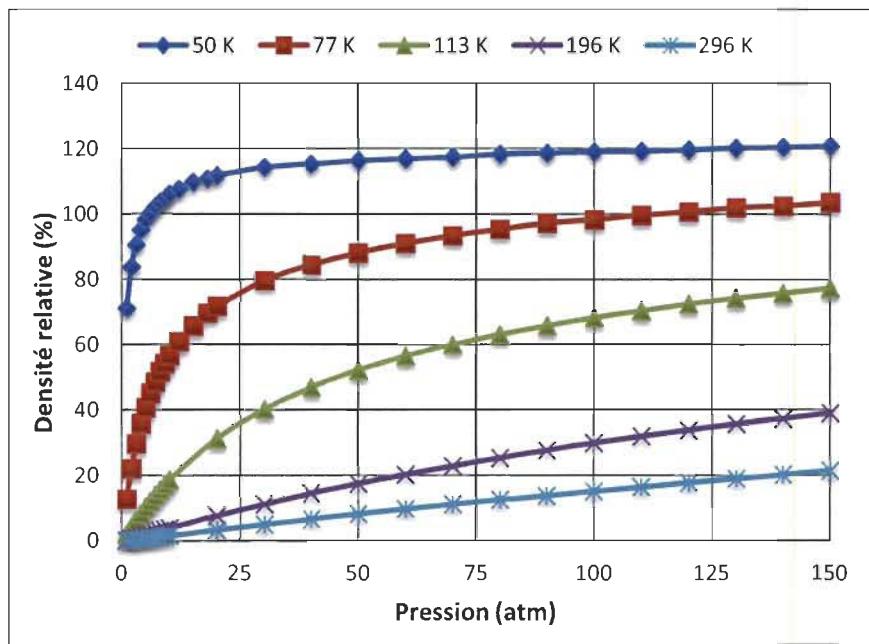


Figure 38. Densité relative d'hydrogène dans le volume libre du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique

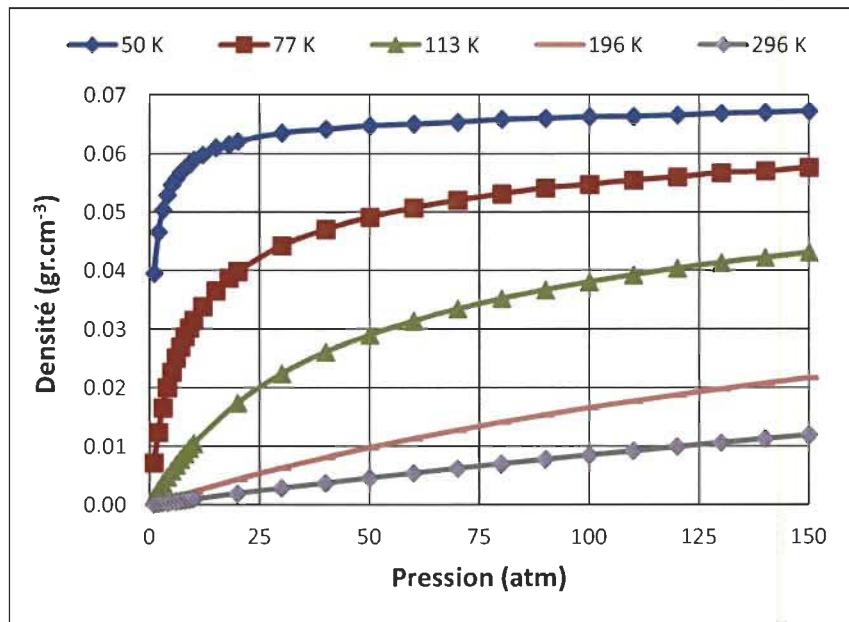


Figure 39. Densité d'hydrogène dans le volume totale du MOF-5 à différentes pressions et températures dans le cas quantique

Finalement, à l'aide des iso-contour de la densité d'hydrogène, nous pouvons analyser les positions dans le MOF-5 où les molécules d'hydrogène ont le plus de chance d'être situées.

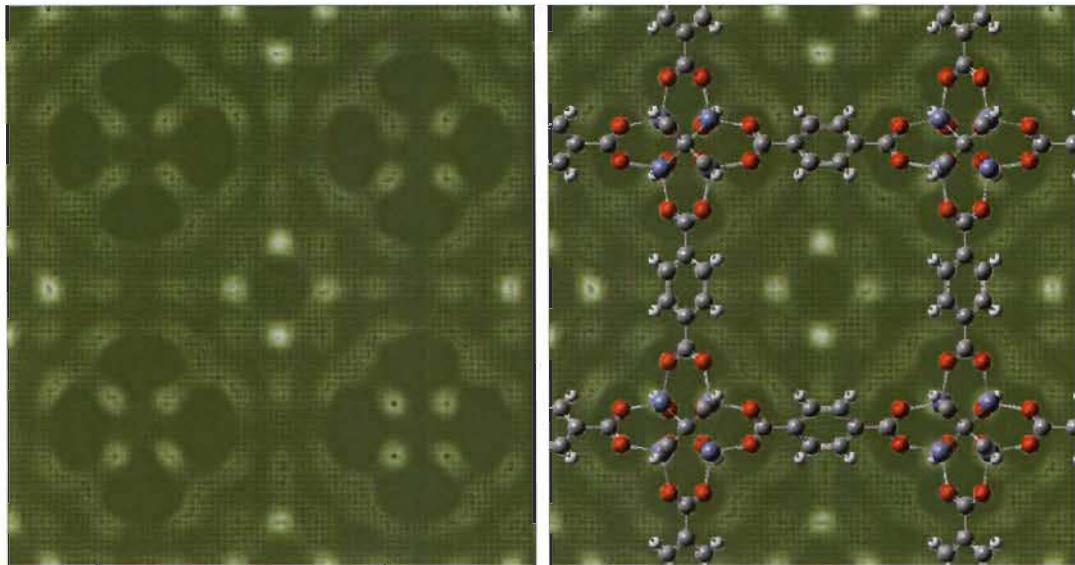


Figure 40. Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 50 K et 1 atm dans le cas quantique

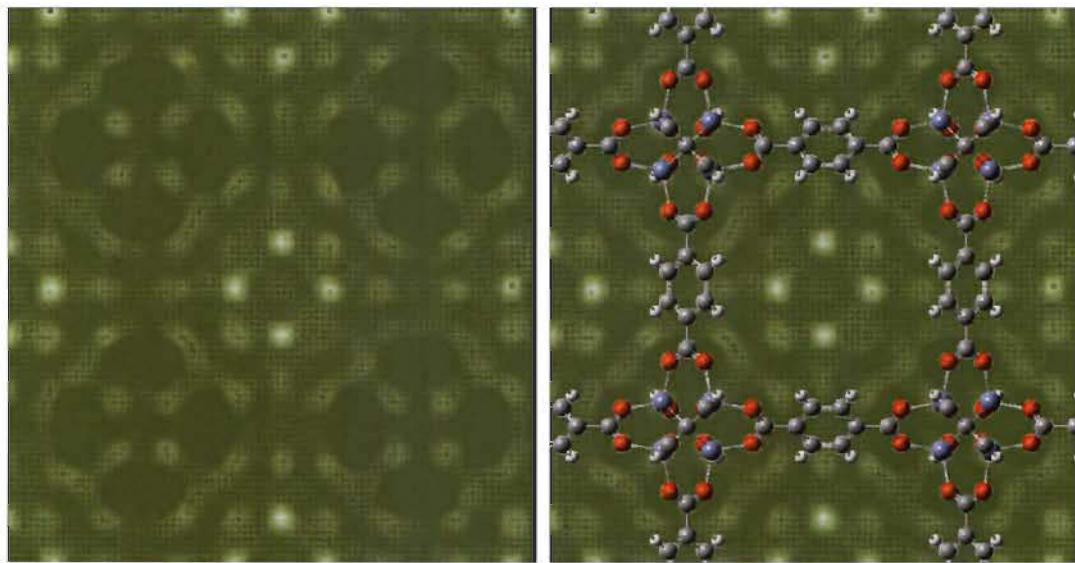


Figure 41. Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 50 K et 100 atm dans le cas quantique

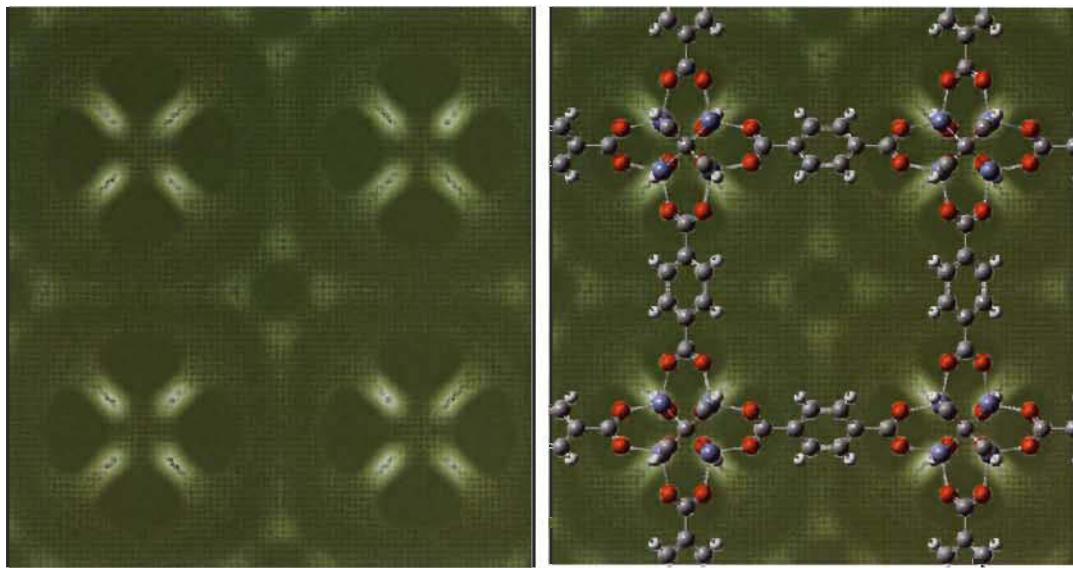


Figure 42. Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 77 K et 1 atm dans le cas quantique

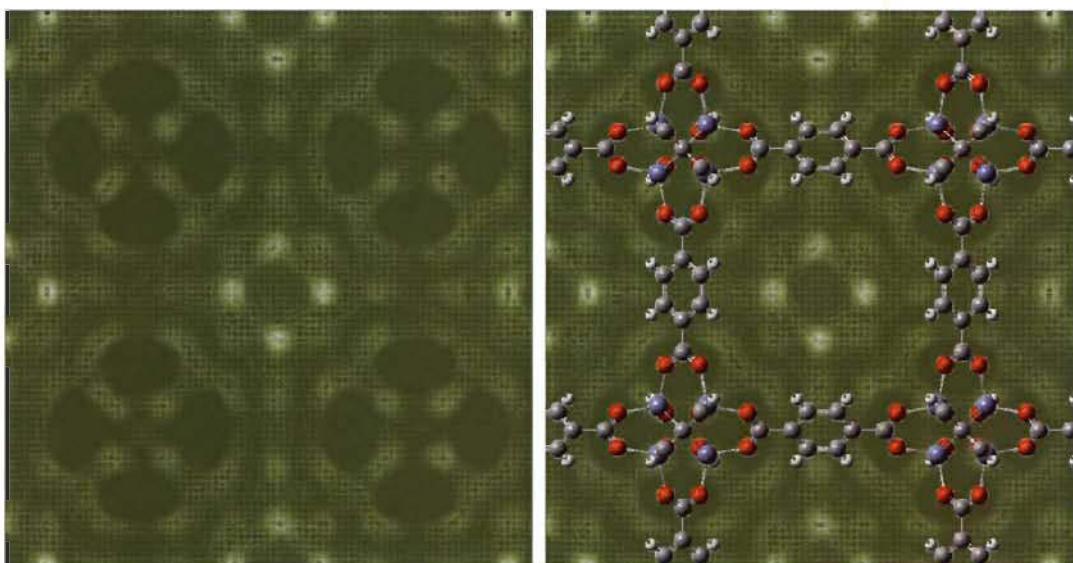


Figure 43. Iso-Contour de densité pour le MOF-5 sans et avec le MOF à 77 K et 100 atm dans le cas quantique

Les Figures 40 - 43 nous montrent les points d'adsorption d'hydrogène pour le MOF-5 pour les basses et hautes pressions. À basse pression, nous remarquons que l'hydrogène a tendance à être attiré par le bloc d'atomes constitués de zinc, d'oxygène et de carbone. Lorsque la pression devient importante, les molécules d'hydrogène ont déjà

saturé les zones d'adsorption à basse pression et se concentrent plus au centre du MOF-5. La position des atomes du MOF-5 a été ajoutée aux images pour aider le lecteur dans la lecture des iso-contour d'hydrogène.

8.5. CuBTC

Yang et al. [40] ont obtenu des résultats de simulations à haute température en accord avec des résultats expérimentaux pour le CuBTC. Nous avons donc utilisé les mêmes paramètres de LJ (qui provenait du potentiel OPLS-AA). L'incertitude relative est de 2% pour les résultats d'adsorption de Yang et al. Nous avons aussi comparé nos résultats de simulations à ceux de Frost et al. [42] et de Liu et al. [23]. Frost utilise la méthode de calcul GCMC classique avec le potentiel de LJ et une distance de troncature de 12.8 Å. Puisque la température est élevée, il néglige les interactions de Coulomb. Leurs paramètres pour le potentiel de LJ proviennent du champ de force Dreiding et aucun champ de force n'est utilisé pour l'adsorbant. Le groupe de Liu utilise quant à lui la méthode PIGCMC en posant $M = 8$ même pour une température de 298 K avec une distance de troncature de 17 Å. Le potentiel de LJ est utilisé pour calculer les interactions entre l'hydrogène et le CuBTC dont les paramètres proviennent du potentiel UFF. Les interactions de Coulomb sont elles aussi négligées. Finalement, il utilise le potentiel UFF pour calculer les interactions MOF-MOF afin d'avoir un adsorbant dynamique. Dans les articles de Frost et Liu, aucune donnée sur l'incertitude n'était indiquée. Le tableau suivant résume les paramètres de LJ utilisés selon les groupes de recherche :

	Yang et al. [40]		Frost et al. [42]		Liu et al. [23]	
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
H ₂	2.958	36.70	2.958	36.70	2.960	34.20
H	2.42	15.10	2.846	7.65	2.886	22.18
C _{carboxyl}	3.75	52.84	3.474	47.89	3.851	52.92
C _{benzene}	3.55	35.23	3.474	47.89	3.851	52.92
O	2.96	73.98	3.034	48.19	3.500	30.24
Cu	3.11	2.52	3.652	2.52	3.495	2.52

Tableau 12. Paramètres de LJ utilisé par les différents groupes

Nous avons fait des simulations avec une CuBTC $2\times2\times2$ afin d'avoir une cellule de simulation de 52.686 \AA de côté afin de pouvoir utiliser une valeur de troncature de 16 \AA . L'incertitude relative sur nos résultats d'adsorption est de 0.2%. Le graphique suivant compare les différents résultats de simulation selon les groupes.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 44, les résultats de simulations sont en accord avec ceux de Yang et al. L'écart relatif maximal est de 7% à basse pression et l'écart relatif minimal est de 2%. De plus, nos résultats se situent entre ceux de Frost et al. et de Liu et al.

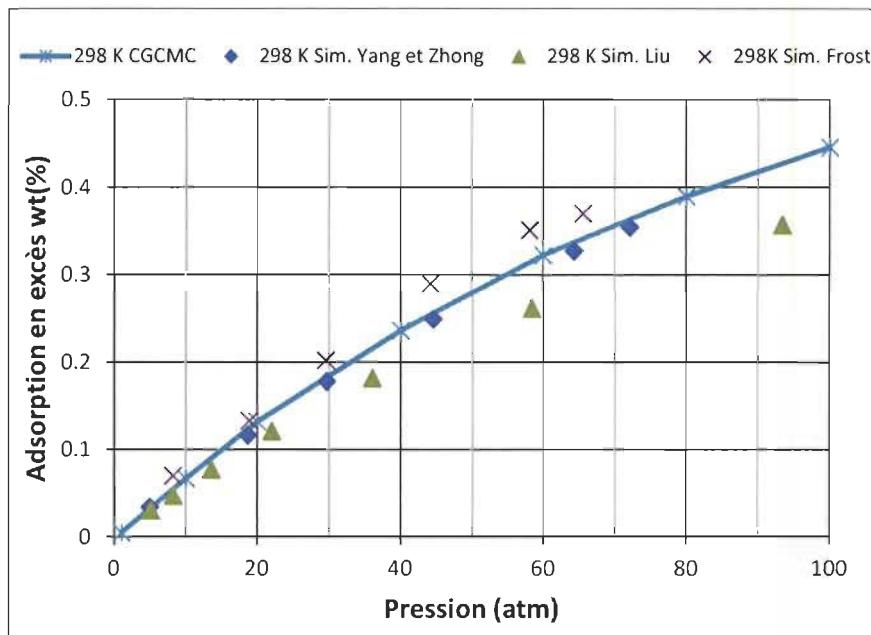


Figure 44. Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 298 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Yang et al. [40], Liu et al. [23] et Frost et al. [42]

Les résultats de simulation à 77 K, montrés dans la Figure 45, nous indiquent que nous surestimons l'adsorption de l'hydrogène sur le CuBTC d'environ 25% pour les échantillons de CuBTC obtenus à l'UQTR par Richard et al. [22] et ceux de Hirscher et al. [21] qui possèdent respectivement des valeurs de surface spécifique de $1170\text{ m}^2/\text{g}$ et $1154\text{ m}^2/\text{g}$ alors que nous avons obtenu une surface spécifique de $1934\text{ m}^2/\text{g}$. Les résultats de Wong-Foy et al. [41] diffèrent considérablement même si leur valeur de surface

spécifique est de $1944 \text{ m}^2/\text{g}$, mais comme expliqué dans la section précédente, il surestime leur valeur de surface spécifique puisqu'elle est presque identique à celle obtenue par simulation et que leur isotherme d'adsorption est beaucoup plus faible (environ 45%) que celles prédictes par nos résultats de simulation et par les résultats des 2 autres groupes de recherche. À l'aide de la Figure 46, nous pouvons constater que les résultats de simulation sont en bon accord avec ceux obtenus par Richard et al. [22] pour des températures de 113 K, 196 K et 296 K.

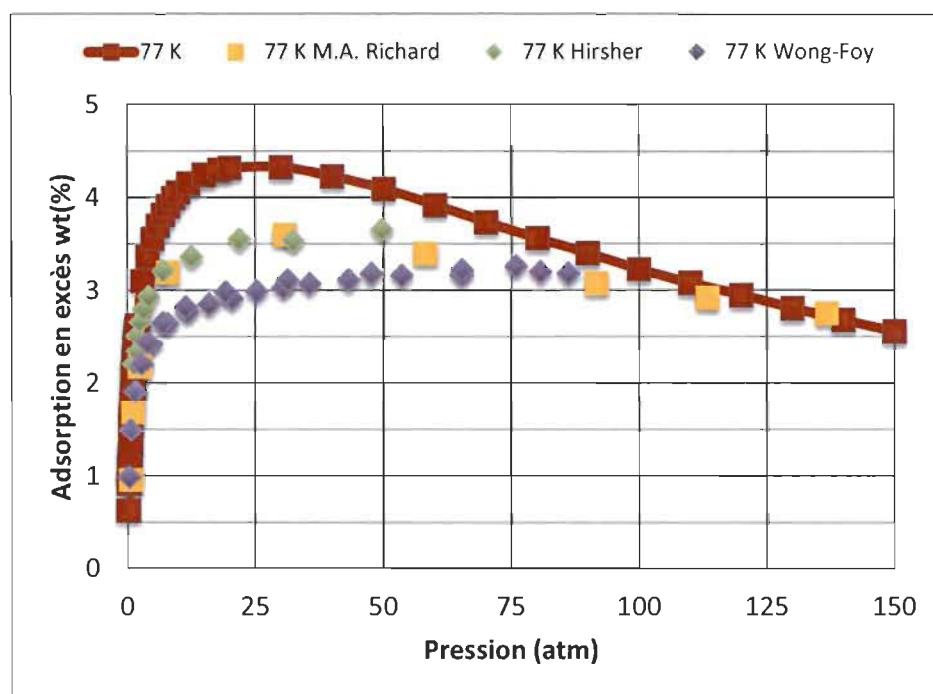


Figure 45. Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur la CuBTC à 77 K comparé aux résultats expérimentaux obtenus de l'IRH [22], Hirscher et al. [21] et Wong-Foy et al. [41]

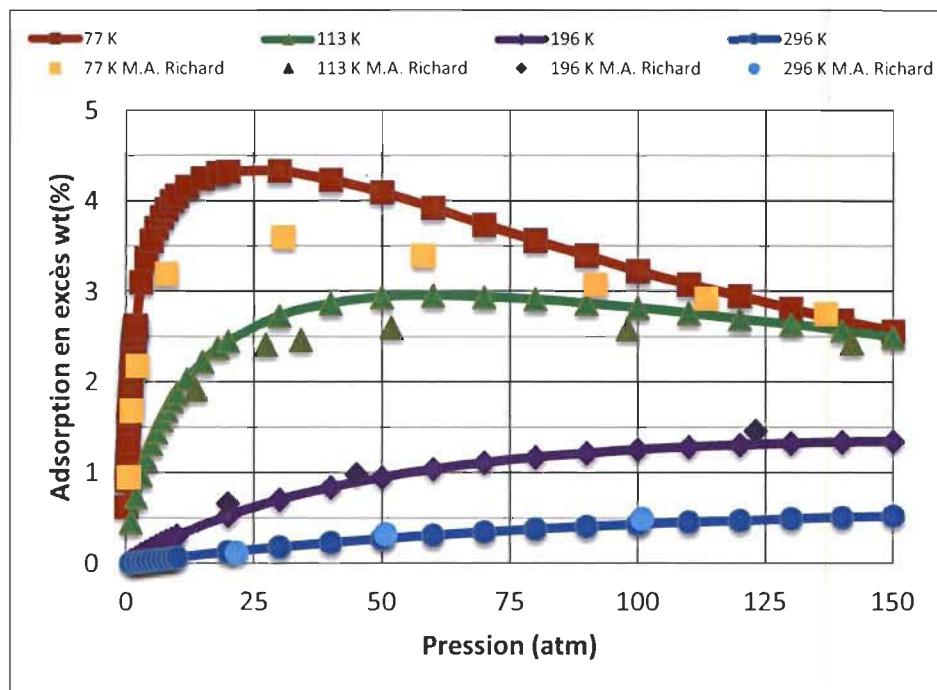


Figure 46. Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC pour une température de 77 K, 113 K, 196 K et 296 K comparés aux résultats expérimentaux obtenus de l'IRH [22]

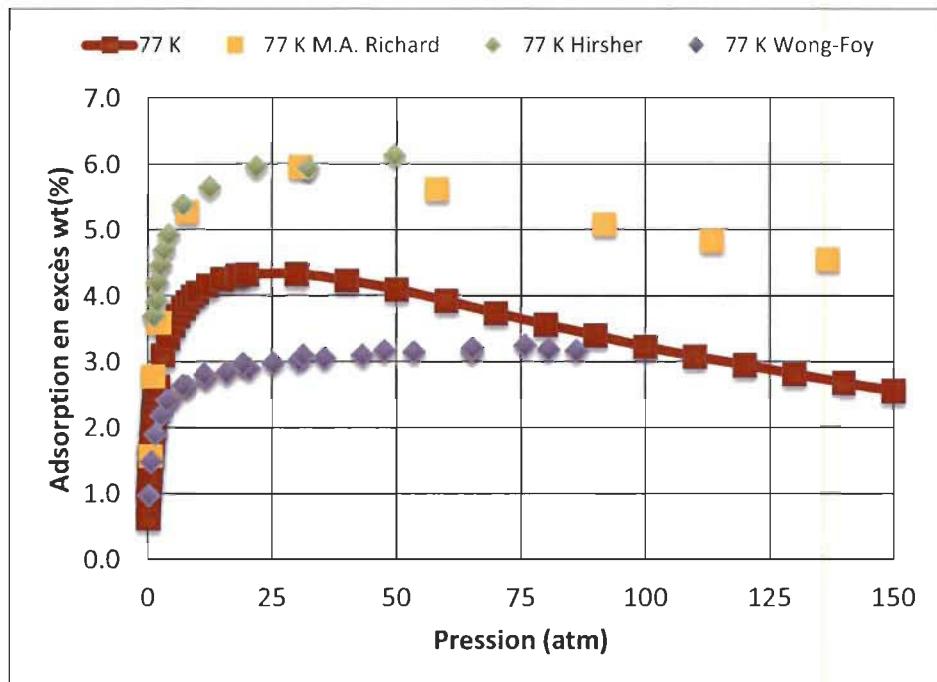


Figure 47. Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 77 K comparés aux résultats expérimentaux obtenue de l'IRH [22], Hirscher et al. [21] et Wong et al. [41] corrigées en utilisant l'équation (2.4) concernant la surface spécifique

Corriger les isothermes d'adsorption expérimentale en utilisant l'équation (2.4) et la valeur numérique de la surface spécifique obtenue respectivement par simulation et expérimentation sous-estime les résultats de simulation d'adsorption d'environ 30% selon les résultats expérimentaux obtenus par Richard et al. et ceux de Hirscher et al. pour une température de 77 K. Nous constatons que nos résultats de simulation à 77 K se situent entre les résultats corrigés, mais ne se situe pas dans l'intervalle d'incertitudes expérimentale de 5-10% pour le calcul de la surface spécifique. Le facteur de correction apporté en utilisant la formule (2.4) est d'environ 165% pour ces 2 groupes. Faire les corrections des résultats expérimentaux de Richard et al. pour des températures de 113 K donnerait des résultats beaucoup plus élevés que les résultats de simulation en se fiant à la Figure 46.

Nous avons cherché d'où pouvait provenir alors cet écart et nous avons fait quelques simulations en ajoutant le potentiel de Coulomb. Nous avons observé que ce potentiel ne faisait pas varier l'adsorption. Par la suite, nous avons remarqué dans l'article de Hirscher et al. que la structure du CuBTC, en utilisant la technique de microscopie électronique à balayage, ressemblait plus à une pyramide qu'à un cube (Figure 48). Nous avons donc décidé de comparer nos résultats de simulations à basse température avec d'autres résultats de simulations qui utilisaient la même structure que la nôtre.

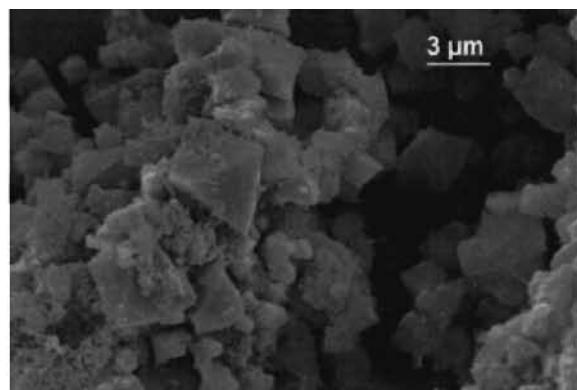


Figure 48. Microscopie électronique à balayage du CuBTC [21]

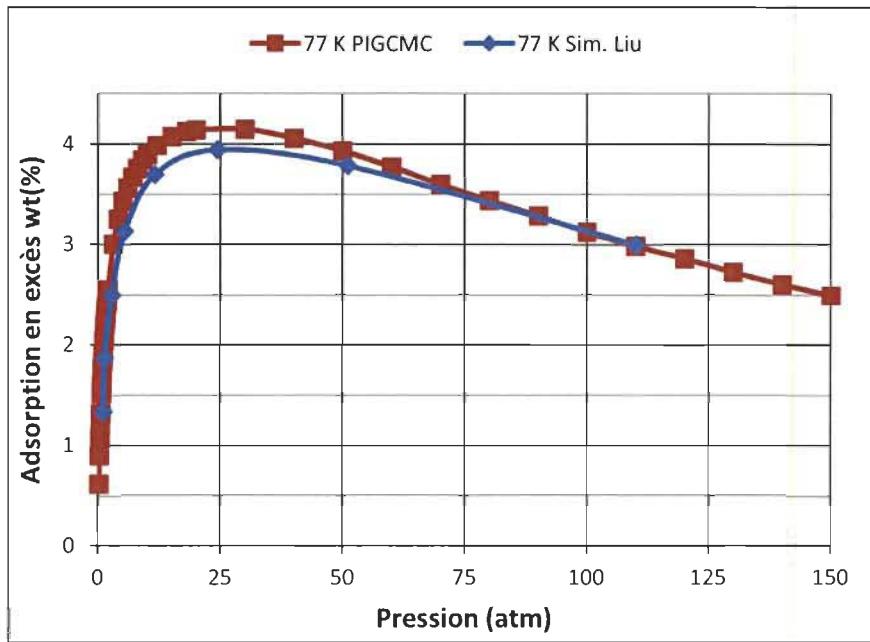


Figure 49. Isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le CuBTC à 77 K comparées aux résultats expérimentaux obtenue par Liu et al. [23]

Le groupe de Liu et al. [23] ont fait des simulations pour le CuBTC à 77 K en utilisant la méthode PIGCMC en posant $M = 30$. Nous remarquons que nos résultats de simulations sont en bon accord avec les siens en observant la Figure 49. L'écart relatif est de 5% pour le maximum d'adsorption qui se situe lorsque la pression est de 25 atmosphères. Une étude sur la distribution de pores de la CuBTC pourrait nous indiquer si la structure étudiée est identique à celle obtenue expérimentalement, mais nous avons pensé à cette approche trop tard et nous n'avons pas eu le temps de l'étudier.

Nous avons finalement étudié l'adsorption absolue et par stockage d'hydrogène pour différentes températures (50 K, 77 K, 113 K, 196 K et 296 K) dans les cas classiques et quantiques. Nous observons les mêmes phénomènes dans les Figure 50 - 51 que dans les Figure 35 - 36, c'est-à-dire que les effets quantiques sont peu présents à haute température (196 K et plus) et que nous retrouvons un pic d'adsorption entre 10 et 25 atmosphères pour des températures de 50 K et 77 K. Nous remarquons que le CuBTC à un maximum d'adsorption par stockage à 77 K de 4.1% alors que le MOF-5 à un maximum de 5.9%. De plus, l'adsorption maximale s'obtient à plus faible pression à

basse pression. Ce phénomène peut s'expliquer par la surface spécifique. La surface spécifique du MOF-5 est plus élevée que celle du CuBTC, ce qui veut dire que l'hydrogène a plus de volume poreux où elle peut être attirée par l'adsorbant. Lorsque ces endroits sont tous occupés, l'hydrogène commence à se concentrer au centre de la structure. Les figures d'iso-contour d'hydrogène démontrent bien ce phénomène.

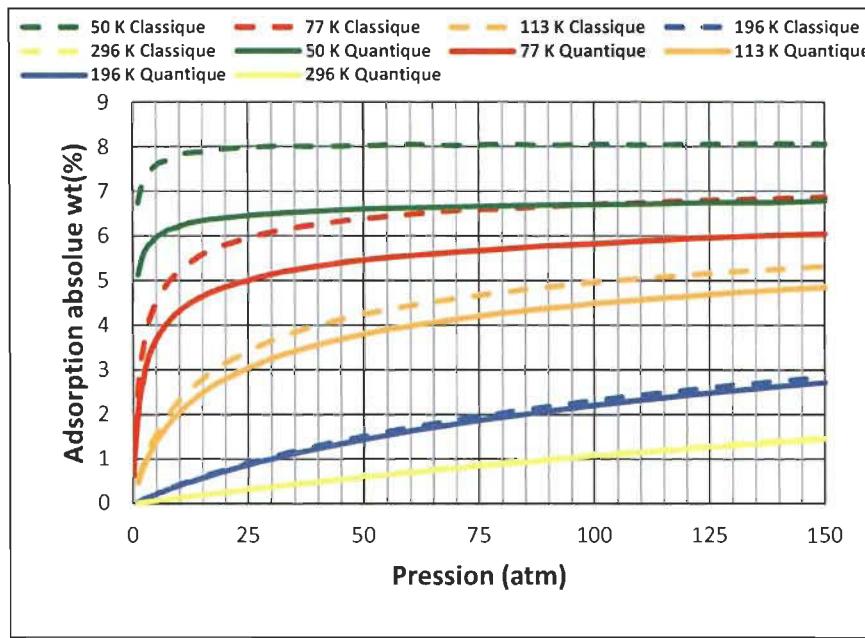


Figure 50. Adsorption absolue d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le CuBTC à différentes pressions

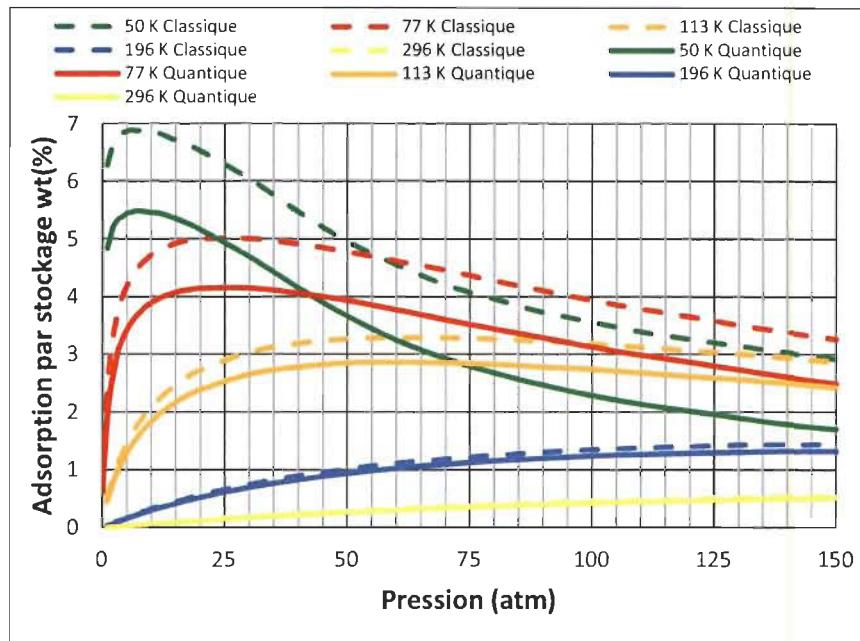


Figure 51. Adsorption en excès d'hydrogène pour les cas classique et quantique pour le CuBTC à différentes pressions

Comme à la section précédente, nous pouvons tracer les courbes de densité à l'intérieur du volume libre dans les cas quantiques à partir du nombre de molécules totales dans notre système. Nous observons avec l'aide de la Figure 52 que les molécules d'hydrogène ont une forte augmentation entre 1 et 25 atmosphères pour de basses températures et par la suite, la courbe de densité est presque linéaire pour les pressions étudiées. Afin de mieux comprendre les graphiques de densité, nous avons tracé la courbe de densité relative (Figure 53) à l'aide de l'équation (2.6) en tenant constante la densité de l'hydrogène liquide d'une valeur de $0.070973 \text{ gr.cm}^{-3}$ pour toutes les pressions étudiées. Nous remarquons que la densité de l'hydrogène dans le MOF-5 devient supérieure à la densité de l'hydrogène liquide pour 77 K et 50 K.

En traçant la densité d'hydrogène selon le volume total comme montré dans la Figure 54, nous remarquons que le CuBTC répond au critère de densité volumétrique du DoE de 2010 qui était de 0.045 g.cm^{-3} pour une température de 77 K et une pression supérieure à 30 atmosphères, mais pas au critère de 2015 même pour une température de 50 K. De plus, le CuBTC ne répond pas au critère de densité gravimétrique de 2010 et

2015 concernant l'adsorption par stockage de plus de 6% et même pour une température de 50 K.

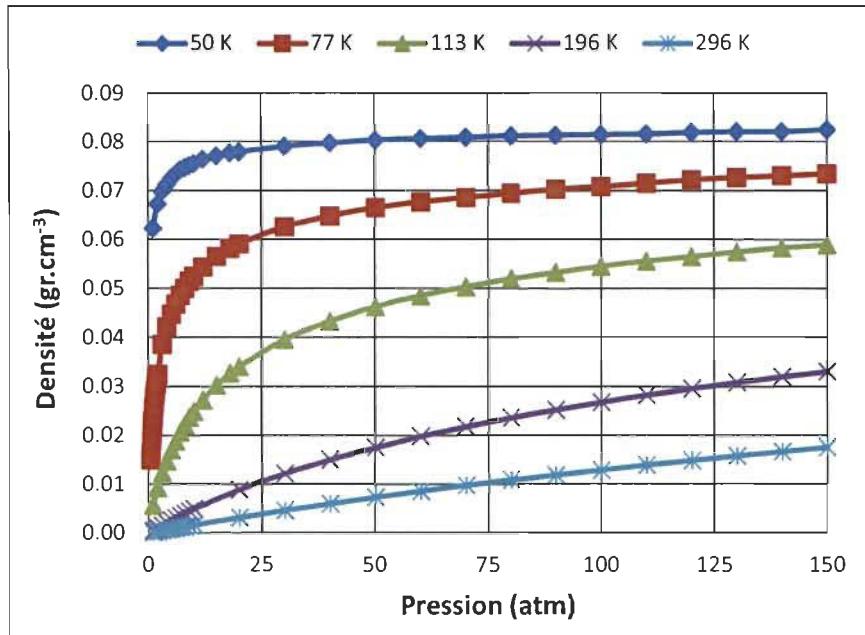


Figure 52. Densité d'hydrogène dans le volume libre du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique

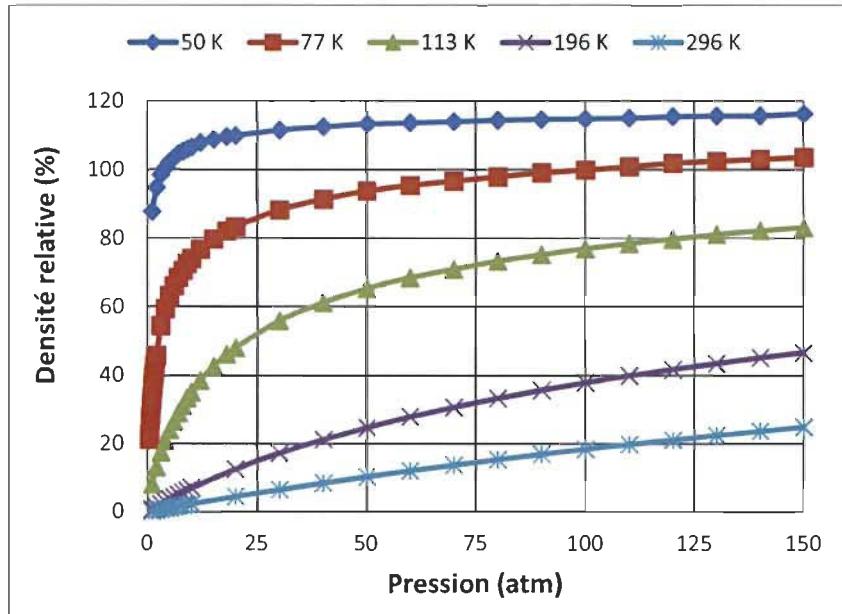


Figure 53. Densité relative d'hydrogène dans le volume libre du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique

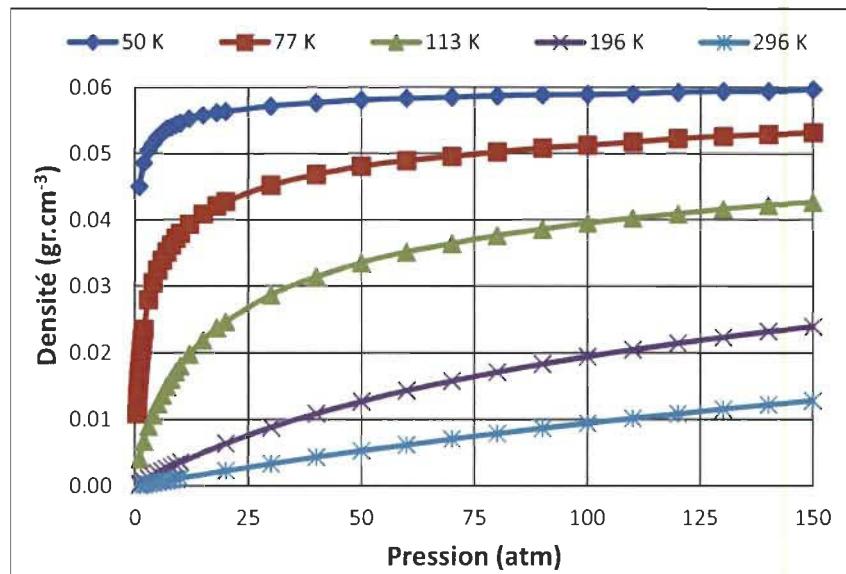


Figure 54. Densité d'hydrogène dans le volume total du CuBTC à différentes pressions et températures dans le cas quantique

Nous remarquons que la densité de l'hydrogène à l'intérieur du volume libre augmente très rapidement à basse température pour ensuite augmenter linéairement. À haute température, l'adsorption devient négligeable et la densité augmente linéairement.

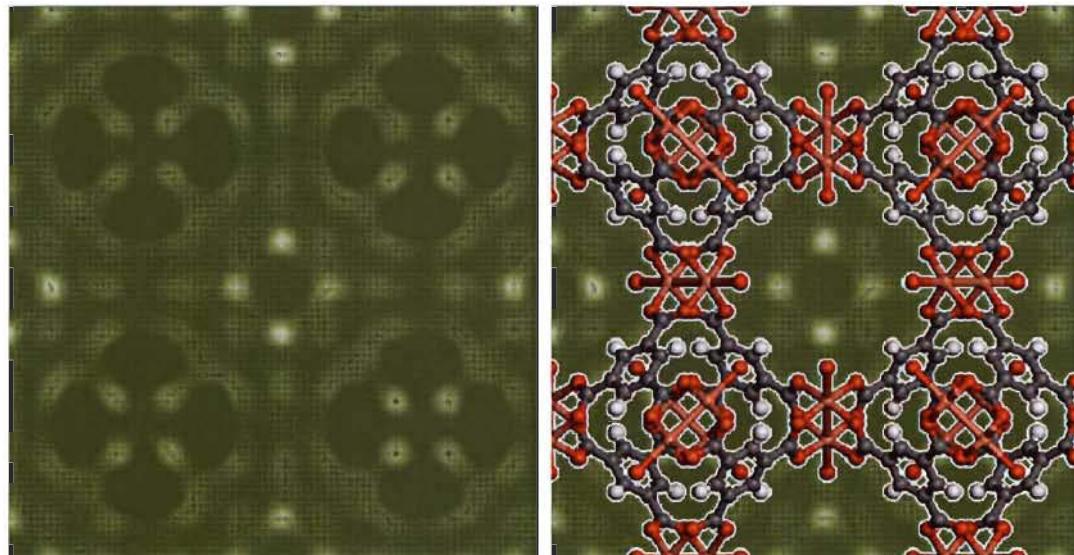


Figure 55. Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 50 K et 1 atm dans le cas quantique

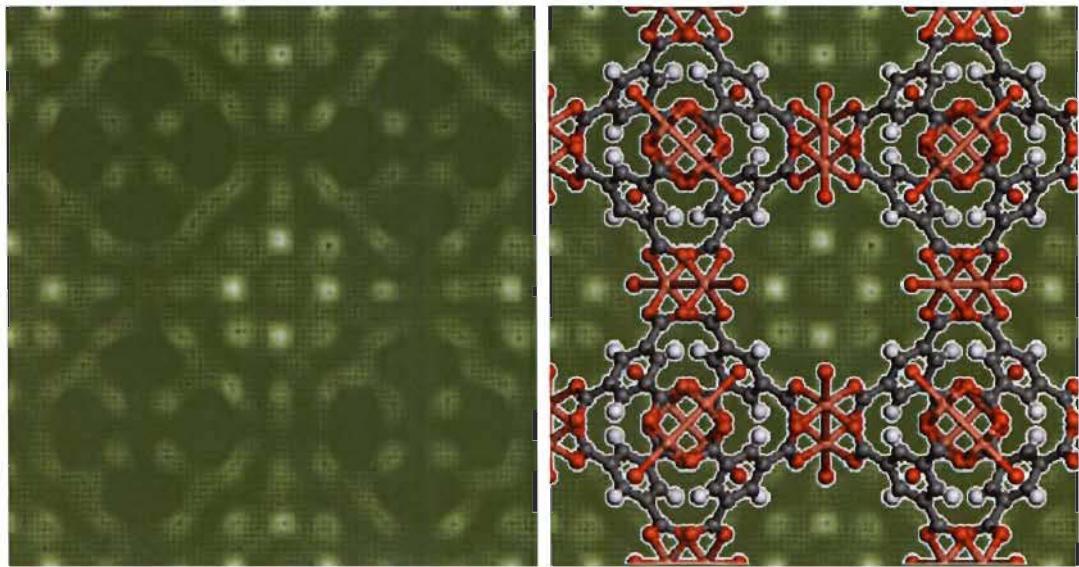


Figure 56. Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 50 K et 100 atm dans le cas quantique

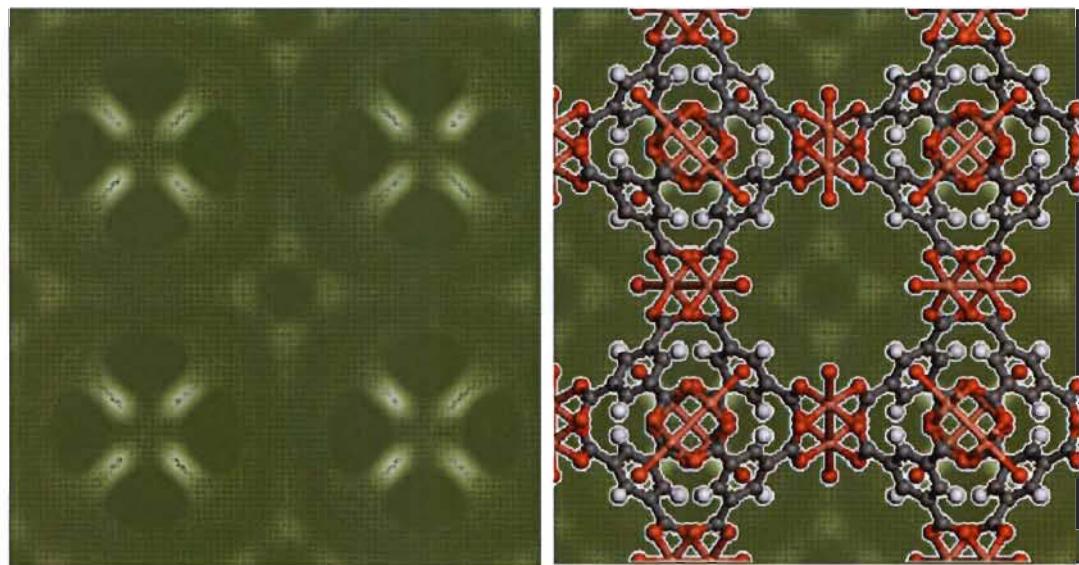


Figure 57. Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 77 K et 1 atm dans le cas quantique

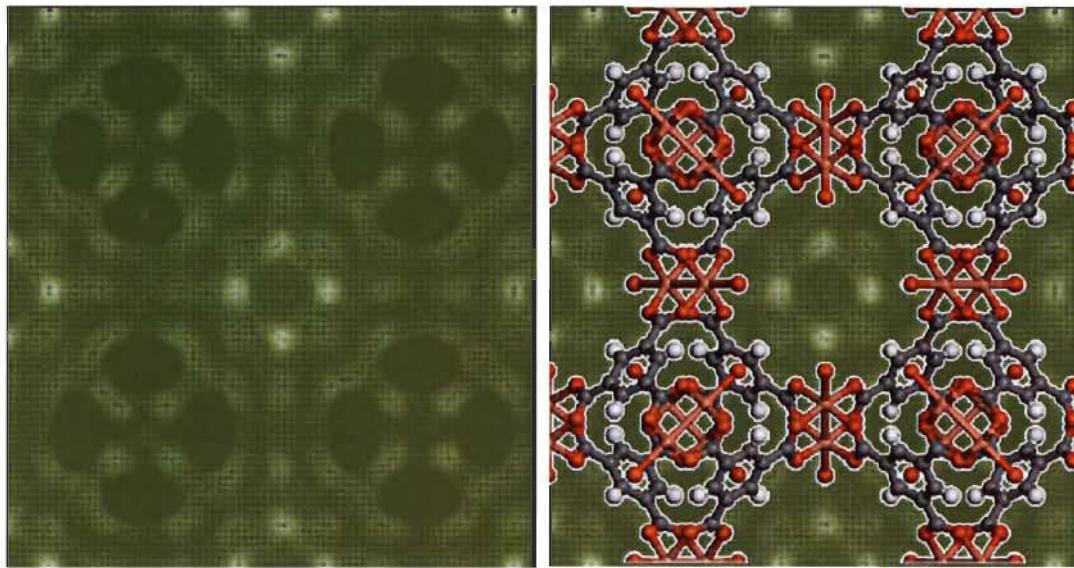


Figure 58. Iso-Contour de densité pour le CuBTC sans et avec la MOF à 77 K et 100 atm dans le cas quantique

Finalement, les Figure 55 - 58 nous montrent les points d'adsorption pour le CuBTC pour les basses et hautes pressions. Ces derniers sont plus difficiles à voir à cause de la complexité de la structure. Lorsque la pression est faible (1 atm), nous remarquons que l'hydrogène a tendance à être attiré à l'intérieur de la cage des liens organique 1,3,5-benzènetricarboxylate composés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Lorsque la pression devient importante, les molécules d'hydrogène ont déjà saturé les zones d'adsorption à basse pression et se concentrent plus au centre du CuBTC.

9. CONCLUSIONS

Pour conclure, rappelons que l'objectif de cette recherche était de modifier un programme en *C++* permettant l'étude de l'adsorption de l'hydrogène sur les nanotubes de carbone en utilisant les méthodes des intégrales de parcours Monte Carlo grand canonique afin que celui-ci soit en mesure de simuler l'adsorption de l'hydrogène pour différentes structures microporeuses. Nous avons utilisé le potentiel empirique Lennard-Jones afin de calculer les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbant-adsorbat ainsi que le potentiel de Coulomb qui finalement, ne contribuait pas assez aux résultats d'adsorption pour en tenir compte. Le champ de force UFF (Universal Force Field) a été implémenté afin de simuler l'effet de l'hydrogène sur les adsorbants, mais il ne fonctionnait pas probablement dû à une erreur de programmation lors de l'implémentation.

Les résultats des simulations effectuées ont été présentés en cinq étapes. Nous avons d'abord étudié un gaz d'hydrogène seul, en l'absence d'adsorbant, afin de valider l'approche et les potentiels d'interaction utilisés. Par la suite, nous avons vérifié la qualité des simulations d'un système adsorbant/adsorbat en étudiant l'adsorption de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone à paroi simple (SWNT) en faisceau. Nous avons ensuite calculé le volume libre en utilisant deux méthodes (insertion et par adsorption d'hélium) et la surface spécifique des adsorbants en utilisant une méthode d'insertion. Finalement, nous avons étudié l'adsorption de l'hydrogène sur les MOFs (MOF-5 et CuBTC).

Pour conclure, nous avons constaté que les résultats de simulations d'adsorption d'hydrogène sur les nanotubes de carbone et le MOF-5 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Cependant, même en appliquant les corrections de surface spécifique, les résultats de simulation du CuBTC ne correspondaient pas de façon générale aux résultats expérimentaux, qui, souvent, divergeaient entre eux. Un doute sur la structure utilisée lors des simulations du CuBTC nous portera donc à vérifier celle-ci, en étudiant, par exemple la distribution de pores de la structure.

10. ANNEXES

A. Démonstration de l'équation (3.20)

Nous devons démontrer que :

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N} \exp \left[-\frac{m}{2\tau\hbar^2} (R - R')^2 \right] \quad (\text{A.1})$$

à partir de l'équation (3.19) :

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \int dP e^{-\frac{\tau P^2}{2m}} e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{P} \cdot \vec{R} - \vec{P} \cdot \vec{R}')} \quad (\text{A.2})$$

Puisque \vec{R} et \vec{R}' sont les positions des N molécules en 3 dimensions, nous allons donc travailler avec les exposants de l'équation (A.2) sous forme scalaire pour 1 molécule pour commencer :

$$-\frac{\tau}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{i}{\hbar} (P_x R_x + P_y R_y + P_z R_z - P_x R'_x - P_y R'_y - P_z R'_z) \quad (\text{A.3})$$

L'intégrale de l'équation (A.2) peut donc se décomposer selon les bases x, y, z :

$$\begin{aligned} \langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \iiint dP_x dP_y dP_z e^{-\frac{\tau}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{i}{\hbar} (P_x R_x + P_y R_y + P_z R_z - P_x R'_x - P_y R'_y - P_z R'_z)} \\ &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \int dP_x e^{-\frac{\tau}{2m} P_x^2 + \frac{i}{\hbar} P_x (R_x - R'_x)} \int dP_y e^{-\frac{\tau}{2m} P_y^2 + \frac{i}{\hbar} P_y (R_y - R'_y)} \int dP_z e^{-\frac{\tau}{2m} P_z^2 + \frac{i}{\hbar} P_z (R_z - R'_z)} \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

Travaillons tout d'abord avec la partie en sous la base des x.

$$-\frac{\tau}{2m} P_x^2 + \frac{i}{\hbar} P_x (R_x - R'_x) \quad (\text{A.5})$$

Nous observons que cette forme ressemble à une gaussienne. Pour y arriver, nous devons faire une compléction du carré :

$$\begin{aligned} &-\frac{\tau}{2m} P_x^2 + \frac{i}{\hbar} P_x (R_x - R'_x) \\ &-\frac{\tau}{2m} P_x^2 + \frac{i}{\hbar} P_x (R_x - R'_x) + \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R'_x)^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R'_x)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\tau}{2m} \left(P_x^2 - \frac{2mi}{\tau\hbar} P_x (R_x - R_{x'}) + \frac{m^2 i^2}{\tau^2 \hbar^2} (R_x - R_{x'})^2 \right) - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R_{x'})^2 \\
& -\frac{\tau}{2m} \left(P_x - \frac{mi}{\tau\hbar} (R_x - R_{x'}) \right)^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R_{x'})^2
\end{aligned} \tag{A.6}$$

En faisant le changement de variable suivant :

$$x = P_x - \frac{mi}{\tau\hbar} (R_x - R_{x'}) \Rightarrow dx = dP_x \tag{A.7}$$

L'équation (A.6) devient :

$$-\frac{\tau}{2m} x^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R_{x'})^2 \tag{A.8}$$

En faisant les mêmes opérations pour les axes y et z ainsi que le changement de variable suivant,

$$y = P_y - \frac{mi}{\tau\hbar} (R_y - R_{y'})^2 \Rightarrow dy = dP_y \tag{A.9}$$

$$z = P_z - \frac{mi}{\tau\hbar} (R_z - R_{z'})^2 \Rightarrow dz = dP_z \tag{A.10}$$

L'équation (A.4) s'écrit :

$$\begin{aligned}
\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \int dx e^{-\frac{\tau}{2m} x^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_x - R_{x'})^2} \int dy e^{-\frac{\tau}{2m} y^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_y - R_{y'})^2} \int dz e^{-\frac{\tau}{2m} z^2 - \frac{m}{2\tau\hbar^2} (R_z - R_{z'})^2} \\
&= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2} ((R_x - R_{x'})^2 + (R_y - R_{y'})^2 + (R_z - R_{z'})^2)} \int dx e^{-\frac{\tau}{2m} x^2} \int dy e^{-\frac{\tau}{2m} y^2} \int dz e^{-\frac{\tau}{2m} z^2} \\
&= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2} (\bar{R} - \bar{R}')^2} \int dx e^{-\frac{\tau}{2m} x^2} \int dy e^{-\frac{\tau}{2m} y^2} \int dz e^{-\frac{\tau}{2m} z^2}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

L'intégrale gaussienne est définie comme :

$$\int dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{A.12}$$

En appliquant l'équation (A.12) dans l'équation (A.11), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2}(\vec{R}-\vec{R}')^2} \sqrt{\frac{2m\pi}{\tau}} \sqrt{\frac{2m\pi}{\tau}} \sqrt{\frac{2m\pi}{\tau}} \\
&= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2}(\vec{R}-\vec{R}')^2}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Ce qui est bien les résultats dans le cas d'une molécule en 3 dimensions. Pour un nombre de molécules données N , puisque les molécules ont toutes leurs propres positions \vec{r}_i et quantité de mouvement \vec{p}_i , l'équation (A.4) devient :

$$\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \prod_{i=1}^N \frac{\int dp_x^i e^{-\frac{\tau}{2m}(p_x^i)^2 + \frac{i}{\hbar} p_x^i (r_x^i - r_x'^i)^2} \int dp_y^i e^{-\frac{\tau}{2m}(p_y^i)^2 + \frac{i}{\hbar} p_y^i (r_y^i - r_y'^i)^2}}{\int dp_z^i e^{-\frac{\tau}{2m}(p_z^i)^2 + \frac{i}{\hbar} p_z^i (r_z^i - r_z'^i)^2}} \tag{A.14}$$

et en transformant les intégrales sous forme gaussiennes comme montré par l'équation (A.11), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2}(\vec{R}-\vec{R}')^2} \prod_{i=1}^N \left(\frac{2m\pi}{\tau} \right)^{\frac{3}{2}} \\
\langle R | e^{-\tau K} | R' \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi\tau\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{m}{2\tau\hbar^2}(\vec{R}-\vec{R}')^2}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

B. Calcul des interactions de Coulomb

Code source du programme Maple permettant de calculer l'énergie potentielle et la force du potentiel de Coulomb, de l'approximation en quadrupôle du potentiel de Coulomb et pour les comparer au potentiel de Lennard-Jones.

```
> restart:
with(DEtools):
with(plots):
```

Partie sur l'énergie et la force de l'approximation du potentiel de Coulomb

La distance r entre les 2 molécules est donnée seulement par rapport à x pour simplifier les calculs

Définitions des constantes

```
e      Charge de l'électron en Coulomb
Q      Valeur de la charge partielle de l'hydrogène pour une distance L
Q2     Valeur de la charge partielle pour la charge centrale de l'hydrogène
piespilon Constante de Coulomb : 1/(4*Pi*epislon0)
L      Distance entre la charge centrale et les charges partielles d'une molécule d'hydrogène (A)
L2     Distance au carré entre la charge centrale et les charges partielles d'une molécule d'hydrogène (m^2)
epsilon Profondeur du puits de potentiel pour le potentiel de Lennard Jones (eV)
sigma   Paramètre de LJ (A)
facteurAm3 Facteur de conversion A^3->m^3
> e:=1.602*10^(-19):
Q:=0.468*e:
Q2:=-2*Q:
piespilon:=1/(8.987*10^9):
L:=0.37:
L2:=(L*10^(-10))^2:
epsilon := 36.7*0.00008617385:
sigma := 2.958:
facteurAm3 := 10^(-30):
```

Position des charges partielles des molécules i et j selon les angles θ et ϕ différents pour i et j

```
> cx:=L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phii*Pi/180):
cy:=L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phii*Pi/180):
cz:=L*cos(thetai*Pi/180):
dx:=L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phij*Pi/180):
dy:=L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phij*Pi/180):
dz:=L*cos(thetaj*Pi/180):
```

Distances entre le quadrupôle i et les charges des molécules j

```
r00 représente la distance entre le quadrupôle  $i$  et la charge partielle centrale de l'atome  $j$ 
r01 représente la distance entre le quadrupôle  $i$  et la charge partielle 1 de l'atome  $j$ 
r02 représente la distance entre le quadrupôle  $i$  et la charge partielle 2 de l'atome  $j$ 
```

La charge 0 est la charge centrale

```
> r0:=r:
r1:=sqrt((r-dx)^2+(dy)^2+(dz)^2):
r2:=sqrt((r+dx)^2+(dy)^2+(dz)^2):
```

Angle entre le quadrupôle i et les charges des molécules i et j

```
ctheta0 est l'angle entre le quadrupôle et la charge centrale de l'atome  $j$ 
ctheta1 est l'angle entre le quadrupôle et la charge partielle 1 de l'atome  $j$ 
ctheta2 est l'angle entre le quadrupôle et la charge partielle 2 de l'atome  $j$ 
> ctheta0:=(cx*x)/(sqrt((cx)^2+(cy)^2+(cz)^2)*r):
ctheta1:=(cx*(r-dx)+cy*(-dy)+cz*(-dz))/(sqrt(cx^2+cy^2+cz^2)*sqrt((r-
dx)^2+(dy)^2+(dz)^2)):
ctheta2:=(cx*(r+dx)+cy*(dy)+cz*(dz))/(sqrt(cx^2+cy^2+cz^2)*sqrt((r+dx)^2+(dy)^2+(dz)^2)): 
```

Calcul de l'énergie potentielle selon les charges centrales et partielles

```
> u1:=Q*Q2*L2*(3*ctheta0^2-1)/(piespilon*facteurAm3*r0^3):
u2:=Q*Q*L2*(3*ctheta1^2-1)/(piespilon*facteurAm3*(r1)^3):
u3:=Q*Q*L2*(3*ctheta2^2-1)/(piespilon*facteurAm3*(r2)^3):
```

Calcul de la sommation de l'énergie potentielle en eV

```

> uq:=(ul+u2+u3)/e;
Calcul du potentiel de Lennard-Jones
> ulj:= 4*epsilon* ((sigma/r)^12- (sigma/r)^6);

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de calculer l'énergie potentielle
> interactiveparams(plot, [[uq], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["App Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180,thetaj=0..180,phii=0..90,phij=0..90);

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de calculer l'énergie potentielle
> interactiveparams(plot, [[uq, ulj], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["App Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180,thetaj=0..180,phii=0..90,phij=0..90);

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de calculer la Force
> interactiveparams(plot, [[-diff(uq,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["App Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180,thetaj=0..180,phii=0..90,phij=0..90);

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de calculer la Force
> interactiveparams(plot, [[-diff(uq,r), -diff(ulj,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["App Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180,thetaj=0..180,phii=0..90,phij=0..90);

```

Partie sur l'énergie potentielle et la force du potentiel de Coulomb

Définitions des constantes
facteurAm Facteur de conversion A->m
> facteurAm := 10^(-10):

Distance entre les charges k de la molécule i et les charges l de la molécule j rkl
La charge 1 est la charge centrale
> r00:= sqrt((r-L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180)-
L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 + (-L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180)-
L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(-L*cos(thetai*Pi/180)-L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r01:= sqrt((r-L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 + (-L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(-L*cos(thetai*Pi/180)-L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r02:= sqrt((r-
L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180)+L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 + (-L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180)+L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(-L*cos(thetai*Pi/180)+L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r10:= sqrt((r-L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 +
(L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 + (L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r11:= r:
r12:= sqrt((r+L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 +
(L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r20:= sqrt((r+L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180)-
L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 + (L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180)-
L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(L*cos(thetai*Pi/180)-L*cos(thetaj*Pi/180))^2):
r21:= sqrt((r+L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 +
(L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +(L*cos(thetai*Pi/180))^2):
r22:=
sqrt((r+L*sin(thetai*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180)+L*sin(thetaj*Pi/180)*cos(phiij*Pi/180))^2 +
(L*sin(thetai*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180)+L*sin(thetaj*Pi/180)*sin(phiij*Pi/180))^2 +
(L*cos(thetai*Pi/180)+L*cos(thetaj*Pi/180))^2):

Calcul de l'énergie potentielle selon les charges centrales et partielles
> u00:=Q*Q/(piespilon*r00):
u01:=Q*(-2)*Q/(piespilon*r01):
u02:=Q*Q/(piespilon*r02):
u10:=(-2)*Q*Q/(piespilon*r10):
u11:=(-2)*Q*(-2)*Q/(piespilon*r11):
u12:=(-2)*Q*Q/(piespilon*r12):
u20:=Q*Q/(piespilon*r20):
u21:=Q*(-2)*Q/(piespilon*r21):

```
u22:=Q*Q/(pi*epsilon*r22);
```

Calcul de la sommation de l'énergie potentielle en eV

```
> uij:=(u00+u01+u02+u10+u11+u12+u20+u21+u22)/(e*facteurAm);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de calculer l'énergie potentielle

```
> interactiveparams(plot, [[uij], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de calculer l'énergie potentielle

```
> interactiveparams(plot, [[uij, ulj], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de calculer la Force

```
> interactiveparams(plot, [[-diff(uij,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de calculer la Force

```
> interactiveparams(plot, [[-diff(uij,r), -diff(ulj,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Partie sur la comparaison des potentiels et des forces

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de comparer le potentiel de Coulomb à l'approximation

```
> interactiveparams(plot, [[uij, uq], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["Coulomb", "App Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de comparer le potentiel de Coulomb à l'approximation

```
> interactiveparams(plot, [[uij, uq, ulj], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "U"], legend =["Coulomb", "App Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction afin de comparer la Force du potentiel de Coulomb à l'approximation

```
> interactiveparams(plot, [[-diff(uij,r), -diff(uq,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["Coulomb", "App Coulomb"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

Fonction pour changer les angles theta et phi de chaque atomes pour observer l'effet de l'interaction avec le potentiel de Lennard Jones afin de comparer la Force du potentiel de Coulomb à l'approximation

```
> interactiveparams(plot, [[-diff(uij,r), -diff(uq,r), -diff(ulj,r)], r=0..16, y=-0.002..0.002, labels=["Distance (Å)", "F"], legend =["Coulomb", "App Coulomb", "Lennard Jones"], adaptive=false, numpoints=1000], thetai=0..180, thetaj=0..180, phii=0..90, phij=0..90);
```

11. RÉFÉRENCES

- [1] Zuttel, A., Nutznadel, C., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., Schlapbach, L., Weidenkaff, A. Kiyobayashi, T. « Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures ». Journal of Alloys and Compound, vol. 330-332, pp. 676-682 (2002)
- [2] Garberoglio, G., Skouidas, A. I., Johnson, J. K. « Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments ». J. Phys. Chem B, vol. 109, pp. 13094-13103 (2005)
- [3] Benard, P., Chahine, R « Determination of the Adsorption Isotherm of Hydrogen on Activated Carbon above the Critical Temperature of the Adsorbate over Wide Temperature and Pressure Ranges ». Langmuir, vol. 17, pp 1950-1955 (2001)
- [4] Frost, H. « Evaluation of Metal-Organic Frameworks as Adsorbent Materials with Application in Hydrogen Storage and Carbon Dioxide Separations ». Thèse de doctorat, Illinois, Evanston, 161 p. (2007)
- [5] Walton, K. S., Snurr, R. Q. . « Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks ». J. AM. CHEM. SOC, vol. 129, pp 8552-8556 (2007)
- [6] Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J. « Storage oh hydrogen in single-walled nanotubes ». Nature, vol. 386, pp. 377-79 (1997)
- [7] Nützenadel, C., Züttel, A., Chartouni, D., Schlapbach, L. « Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials ». Electrochim. Solid-State Lett., vol. 2, pp. 30-32 (1999)
- [8] Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., Govindaraj, A., Satishkumar, B. C. « Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage ». Electrochimica Acta, vol. 45, pp 4511-4515 (2000)
- [9] Darkrim, F., Levesque, D. « Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes ». J. Chem. Phys., vol. 109, pp 4981-4984 (1998)
- [10] Darkrim, F., Levesque, D. « High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K ». J. Phys. Chem., vol. 104, pp 6773-6776 (2000)

- [11] Wang, Q., Johnson, J. K. « Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption ». *J. Phys. Chem. B.*, vol. 103, pp 4809-4813 (1999)
- [12] Wang, Q., Johnson, J. K. « Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores ». *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp 577-586 (1999)
- [13] Lachance, P. « Simulations des processus d'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone dynamiques par dynamique moléculaire. ». Mémoire de Maitrise, Québec, Université du Québec à Trois-Rivières, 139 p. (2007)
- [14] Maruyama, S., Kimura, T. « MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF HYDROGEN STORAGE IN SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES ». *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exhibit*, 5 pages (2000)
- [15] Rosi, N. R., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J. O'Keefe, M. Yaghi, O. M. « Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks ». *Science*, vol. 300, no 5622, pp. 1127-1129 (2003)
- [16] James, S.L. « Metal-organic frameworks ». *Chem. Soc. Rev.*, vol 32, pp 276-288 (2003)
- [17] Belof, J. L., Stern, A. C., Eddaoudi, M., Space, B. « On the Mechanism of Hydrogen Storage un a Metal-Organic Framework Material ». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 129, pp 15202-15210 (2007)
- [18] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. Pastré, J. « Metal-organic frameworks—prospective industrial application ». *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp 626-636 (2006)
- [19] Krawiec, P., Kramer, M., Sabo, M., Knuchke, R., Fröde, H., Kaskel, S. « Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu₃(BTC)₂ ». *Adv. Eng. Mat.*, vol. 8, pp 293-296 (2006)
- [20] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. « Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks ». *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 128, pp 1304-1315 (2006)

- [21] Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H., Müller, U. « Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared ». *J. Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, pp. 520-524. (2006)
- [22] Richard, M.A., Cossement, D., Chandonia, P.A., Chahine, R. « Preliminary Evaluation of the Performance of an Adsorption-Based Hydrogen Storage System ». *AIChE Journal*, vol. 55, pp 2985-2996 (2009)
- [23] Liu, J., Culp, J. T., Natesakhawat, S., Bockrath, B. C., Zande, B., Sankar, S. G., Garberoglio, G., Johnson, J. K. « Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure ». *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 9305-9313 (2007)
- [24] Bernu, B., Ceperley, D. M., « Path Integral Monte Carlo » NIC Series Volume 10, Quantum Simulations of complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms.
- [25] Lachance, P., « Path Integral Monte Carlo » Notes personnelles
- [26] Wang, Q., Johnson, J. K., Broughton, J. Q. « Path integral grand canonical Monte Carlo ». *J. Chem. Phys.*, vol. 107, pp. 5108-5117 (1997)
- [27] Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard III, W. A., Skiff, W. M. «UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanis and Molecular Dynamics Simulations ». *J. Am. Chem. Soc.*, vol 114, pp. 10024-10035 (1992)
- [28] Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., Tirado-Rives, J. « Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids ». *J. Am. Chem. Soc.*, vol 118, pp. 11225-11236 (1996)
- [29] Mayo, S. L., Olafson, B. D., Goddard III, W. A. «DREIDING : A Generic Force Field for Molecular Simulations ». *J. Phys. Chem.*, vol 94, ppé 8897-8909 (1990)
- [30] Allen, M.P., Tildesley, D.J., « Computer simulation of Liquids », Clarendon Press (1987)
- [31] Wang, Q., Johnson, J. K., Broughton, J. Q. « Thermodynamic properties and phase equilibrium of fluid hydrogen from path integral simulations ». *J. Mol. Phys.*, vol. 89, pp. 1105-1119 (1996)
- [32] Maggs, A. C. « Optimizing Ewald summation for Monte Carlo simulations ».

- [33] Levesque, D., Gicquel, A., Darkrim, F. L., Kayiran, S. B. « Monte Carlo simulations of hydrogen storage in carbon nanotubes ». *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 14, pp. 9285-9293 (2002)
- [34] Corti, D. S. « Alternative derivation of Widom's test particle insertion method using the small system grand canonical ensemble ». *J. Mol. Phys.*, vol. 93, pp. 417-420 (1998)
- [35] Heying, M., Corti, D. S. « Determining chemical potentials within the small system grand ensemble ». *Journal of Fluid Phase Equilibria*, vol. 204, pp. 183-216 (2003)
- [36] Myers, A.L. « Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials ». *AIChE Journal*, vol. 48, pp. 145- 2002 (2002)
- [37] Rossini, F.D. « A REPORT ON THE INTERNATIONAL PRACTICAL TEMPERATURE SCALE OF 1968 ». *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 15 p. (1968)
- [38] Düren, T., Millange, F., Ferey, G., Walton, K. S., Snurr, R. Q. « Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal-Organic Frameworks ». *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 15350-15356 (2007)
- [39] Code source Tina Düren,
http://www.see.ed.ac.uk/~tduren/research/surface_area/ortho/
- [40] Yang, Q., Zhong, C. « Molecular Simulation of Carbon Dioxide / Methane / Hydrogen mixture in Metal-Organic Frameworks ». *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 17776-17783 (2006)
- [41] Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., Yaghi, O. M. « Exceptional H₂ Saturation uptake in Microporous Metal-Organic-Frameworks ». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 3494-3495 (2005)
- [42] Frost, H., Snurr, R. Q. « Design Requirements for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials ». *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 18794-18803 (2007)