

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
PHILIPPE LACHANCE

*Simulations des processus d'adsorption de
l'hydrogène dans les nanostructures de carbone dynamiques
par dynamique moléculaire.*

AVRIL 2007

SOMMAIRE

L'objectif principal de cette recherche est de bâtir un programme de dynamique moléculaire canonique classique, permettant d'étudier l'adsorption d'un gaz (tel que l'hydrogène ou le méthane) sur des nanostructures de carbone dynamiques. Le potentiel empirique EDIP (*Environment-Dependant Interaction Potential*) est choisi pour représenter les interactions chimiques de la structure de carbone tandis que les interactions physiques sont modélisées par des potentiels de type Lennard-Jones. Le thermostat utilisé est le GGMT (*Generalized Gaussian Moment Thermostat*) et le tout est codé en C++.

Pour illustrer le type de calcul que le programme est capable d'accomplir, l'adsorption sur des faisceaux de nanotubes de carbone est étudiée. Le programme est ainsi utilisé pour déterminer l'effet de la vibration de l'adsorbant sur l'adsorption. L'effet de la température et de l'adsorption sur les paramètres structuraux du faisceau adsorbant est également étudié.

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier le Dr. Pierre Bénard pour le support constant qu'il m'a offert tout au long de ma recherche ainsi que l'institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) pour l'expertise et l'infrastructure informatique qu'ils ont mis à ma disposition. J'aimerais également remercier le Dr. Bénard, l'IRH, Hydro-Québec et le CRSNG pour leur support financier, ainsi que les professeurs Pierre Bénard, Jacques Goyette et Sylvain Robert pour le sérieux qu'ils ont mis dans la correction de ce document.

J'aimerais remercier tout particulièrement le Dr. N. Marks de « University of Sydney » qui m'a fourni son code source en FORTRAN pour l'évaluation analytique de la force EDIP. Ce code m'a permis d'accélérer de façon considérable la vitesse des simulations, ce qui a été notamment profitable à la qualité et la quantité des résultats qui seront présentés. Le Dr. Mark Tuckerman de « New York University » mérite une mention toute particulière pour la rapidité et la qualité des réponses aux questions que je lui ai adressées. Finalement, j'aimerais remercier famille, amis et collègues pour leur support moral.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES SYMBOLES	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiii
1. INTRODUCTION	1
2. LE SYSTÈME SOUS ÉTUDE	3
2.1. Nanotubes et bundles	3
2.2. Revue de la littérature	4
3. NOTIONS DE POTENTIELS ET DE FORCES	6
3.1. Interactions en jeu	6
3.2. Périodicité	7
3.3. Interaction Lennard-Jones	8
3.3.1. <i>Potentiel</i>	8
3.3.2. <i>Force</i>	9
3.3.3. <i>Troncature, Correction longue portée et Décalage</i>	10
3.4. Potentiel d'interaction dépendant de l'environnement (EDIP) pour le carbone ...	13
3.4.1. <i>Potentiel</i>	13
3.4.2. <i>Calcul numérique des forces</i>	16
3.4.3. <i>Calcul analytique des forces</i>	17
4. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	18
4.1. Intégration des équations du mouvement.....	18
4.2. Ensembles Thermodynamiques.....	19
4.3. Calcul de quelques propriétés.....	20
4.3.1. <i>Énergies</i>	21
4.3.2. <i>Température</i>	21

4.3.3. Pression	22
4.3.4. Potentiel Chimique.....	23
4.3.5. Fonction de distribution radiale	25
4.3.6. Déplacement carré moyen et coefficient de diffusion	25
4.3.7. Chaleur spécifique	26
4.4. État initial	26
4.5. Atteinte de l'équilibre	27
4.6. Effets quantiques	28
4.7. Traitement d'erreur et incertitude.....	28
5. FORMULATION DE LA MD SOUS FORME D'OPÉRATEUR.....	31
5.1. Propagateur de Liouville et Factorisation de Trotter	31
5.2. Intégrateurs d'ordre supérieur	35
6. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CANONIQUE.....	36
6.1. Mécanique statistique des systèmes non-Hamiltonien	37
6.2. Chaîne de thermostats Nosé - Hoover (NHC).....	42
6.3. Generalized Gaussian Moment Thermostat (GGMT)	47
6.4. Massive Generalized Gaussian Moment Thermostat (MGGMT)	53
7. DESCRIPTION SOMMAIRE DU PROGRAMME	56
8. RÉSULTATS	59
8.1. Gaz d'hydrogène en dynamique moléculaire	59
8.2. SWNT et SWNTB en dynamique moléculaire	63
8.3. Simulations d'adsorption	76
8.3.1. Adsorption d'hydrogène par dynamique moléculaire	76
8.3.2. Adsorption d'hydrogène par Monte Carlo Grand Canonique	89
9. CONCLUSION.....	90
10. ANNEXES.....	91
A. Force EDIP analytique	91
B. Température Généralisée	96
C. Pression et Viriel	99
D. Dynamique Moléculaire Canonique	102
E. Rotation des tubes.....	111

<i>F. Effet de la surface spécifique d'une nanostructure de carbone sur le stockage de l'hydrogène</i>	<i>116</i>
11. Références	123

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1. SCHÉMA DU SYSTÈME ADSORBANT (ROUGE) – ADSORBAT (BLEU).....	2
FIGURE 2. ILLUSTRATION D’UN RÉSEAU PÉRIODIQUE À DEUX DIMENSIONS.....	7
FIGURE 3. POTENTIEL ET FORCE LENNARD-JONES OÙ $U^* = U/\epsilon$, $R^* = R/\sigma$ ET $F^* = -DU^*/DR^*$	9
FIGURE 4. TRONCATURE DU POTENTIEL ET DE LA FORCE LENNARD-JONES À $R = 2.5\sigma$	11
FIGURE 5. POTENTIEL ET FORCE LJ TELS QUE DONNÉS PAR LES ÉQ. (3.11) ET (3.12) ($R_c = 2.5\sigma$).....	12
FIGURE 6. ERREURS ABSOLUES TELLES QUE DONNÉS PAR LES ÉQ. (3.13) ET (3.14) SUR LE POTENTIEL (3.11) ET LA FORCE (3.12) ($R_c = 2.5\sigma$).....	13
FIGURE 7. COMPARAISON ENTRE LE POTENTIEL LJ (3.2) ET LJ DÉCALÉ (3.11) AINSI QUE LA FORCE LJ (3.5) ET LJ DÉCALÉE (3.12) ($R_c = 2.5\sigma$).....	13
FIGURE 8. SCHÉMA DES PRINCIPAUX THERMOSTATS EN FONCTION DU TEMPS ET DE LEUR DESCENDANCE..	36
FIGURE 9. DIAGRAMME HIÉRARCHIQUE DES MODULES DISPONIBLES.	58
FIGURE 10. DIAGRAMME HIÉRARCHIQUE DES PROGRAMMES DE DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.	58
FIGURE 11. TEMPÉRATURE, PRESSION ET ÉNERGIE ÉTENDUE EN FONCTION DU TEMPS ET FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE POUR LA SIMULATION D’UN GAZ D’HYDROGÈNE À 77K ET 10ATM.	61
FIGURE 12. TEMPÉRATURE MOYENNE CUMULATIVE EN FONCTION DU TEMPS POUR LA SIMULATION D’UN GAZ D’HYDROGÈNE À 77K ET 10ATM.	62
FIGURE 13. ÉNERGIE D’UN GAZ D’HYDROGÈNE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. LA PENTE DONNE C_v , LA CHALEUR SPÉCIFIQUE.	62
FIGURE 14. COMPARAISON ENTRE LA RDF OBTENUE À LA SIMULATION 3 ET LA RDF DONNÉE À LA RÉFÉRENCE [23] POUR UN FLUIDE LENNARD-JONES ($T^* = 0.71$, $\rho^* = 0.844$).....	63
FIGURE 15. COMPARAISON ENTRE LA TEMPÉRATURE CINÉTIQUE (BLEU) ET DE CONFIGURATION (ROUGE) EN FONCTION DU TEMPS POUR UN TUBE (10,10) À 300K. LES LETTRES A) À G) RÉFÈRENT AUX PARAMÈTRES DE SIMULATION DONNÉS AU TABLEAU 4.....	66
FIGURE 16. ÉNERGIE POTENTIELLE D’UN TUBE (10,10) PÉRIODIQUE À 4700K, DURANT SA PÉRIODE D’ÉQUILIBRATION (NOIR) ET DE MESURE (ROUGE).....	69
FIGURE 17. ÉNERGIE TOTALE D’UN TUBE (10,10) PÉRIODIQUE À L’ÉQUILIBRE THERMIQUE OBTENU À L’AIDE DU THERMOSTAT GGMT (BLEU) ET MGGMT (ROUGE), EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.	69
FIGURE 18. CHALEUR SPÉCIFIQUE D’UN TUBE (10,10) PÉRIODIQUE OBTENU À L’AIDE DU THERMOSTAT GGMT (BLEU) ET MGGMT (ROUGE), EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (LA LIGNE POINTILLÉE INDIQUE LA VALEUR THÉORIQUE ATTENDUE SOIT $3Nk_B$).	70
FIGURE 19. FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE D’UN TUBE (10,10) PÉRIODIQUE POUR DES TEMPÉRATURES DE 20, 4600 (PHASE SOLIDE) ET 4800K (PHASE GAZEUSE) RESPECTIVEMENT.	70
FIGURE 20. TUBE (10,10) PÉRIODIQUE DANS SA PHASE SOLIDE (4000K) ET GAZEUSE (4800K).....	71

FIGURE 21. ÉNERGIE POTENTIELLE D'UN TUBE (10,10) PÉRIODIQUE À 4700K, DURANT SA PÉRIODE D'ÉQUILIBRATION.	71
FIGURE 22. ÉTAT MÉTASTABLE OBTENU PENDANT LA SUBLIMATION DU TUBE À 4700K.	72
FIGURE 23. PARAMÈTRES STRUCTURAUX ÉTUDIÉS D'UN FAISCEAU	73
FIGURE 24. FAISCEAU INITIAL (GAUCHE) ET CORRIGÉ (DROITE).....	73
FIGURE 25. A) DISTRIBUTION DE LA LONGUEUR DU LIEN C-C. B) DISTRIBUTION DE LA DISTANCE SÉPARANT LES CENTRES DE MASSE DE CHAQUE TUBE.	75
FIGURE 26. A) DISTRIBUTION DU RAYON DES TUBES. B) COMPARAISON ENTRE LA DISTRIBUTION DU RAYON D'UN TUBE MOYEN, DU TUBE CENTRAL ET DES TUBES EXTERNES À 77K. LE RAYON MOYEN DES TUBES DANS LE FAISCEAU EST REPRÉSENTÉ PAR LE TRAIT HACHURÉ.	75
FIGURE 27. A) DISTRIBUTION DE LA DISTANCE ENTRE LES CENTRES DE MASSE DE CHAQUE TUBE, POUR UN FAISCEAU FINI (PIVOTÉ PARALLÈLE À L'AXE Z) ET PÉRIODIQUE À 77K. B) DISTRIBUTION DU RAYON DES TUBES POUR UN FAISCEAU FINI (PIVOTÉ PARALLÈLE À L'AXE Z) ET PÉRIODIQUE À 77K.....	76
FIGURE 28. ÉNERGIE POTENTIELLE EN FONCTION DU TEMPS POUR CHACUN DES SYSTÈMES SIMULÉS.	78
FIGURE 29. DISTRIBUTION DE LA DISTANCE ENTRE LES CENTRES DE MASSE DE CHAQUE TUBE EN FONCTION DU TEMPS POUR CHACUN DES SYSTÈMES SIMULÉS.....	78
FIGURE 30. DISTRIBUTION DE L'HYDROGÈNE POUR CHACUN DES SYSTÈMES SIMULÉS.	79
FIGURE 31. A) DENSITÉ RADIALE D'HYDROGÈNE EN FONCTION DE LA DISTANCE PAR RAPPORT AU CENTRE DE LA CELLULE PRIMITIVE À 77K. B) VOLUME DE CHACUNE DES TRANCHES EN FONCTION DU RAYON.	80
FIGURE 32. A) DENSITÉ RADIALE D'HYDROGÈNE EN FONCTION DE LA DISTANCE PAR RAPPORT AU CENTRE DE LA CELLULE PRIMITIVE À 77K. LES COURBES NOIRES REPRÉSENTENT LES MOYENNES CUMULATIVES DANS CHACUN DES CAS, À PARTIR DE LA DROITE.....	81
FIGURE 33. A) DISTRIBUTION DU RAYON DES TUBES POUR UN FAISCEAU FINI À 77K. B) DISTRIBUTION DE LA DISTANCE ENTRE LES CENTRES DE CHAQUE TUBE POUR UN FAISCEAU FINI À 77K.	82
FIGURE 34. ISOTHERME D'ADSORPTION D'HYDROGÈNE À 77K OBTENU À LA SIMULATION 7 ET EXPÉRIMENTALEMENT PAR POIRIER [47].	84
FIGURE 35. COMPARAISON ENTRE SIX DISTRIBUTIONS INSTANTANÉES (EN ROUGE) DE LA DISTANCE CENTRE À CENTRE ENTRE LES TUBES ET LA DISTRIBUTION MOYENNE OBTENUE À LA SIMULATION 7 (EN NOIR).	86
FIGURE 36. ÉNERGIE POTENTIELLE EN FONCTION DU TEMPS POUR CHACUNE DES SIMULATIONS.	86
FIGURE 37. PROFIL RADIAL DE DENSITÉ MOYENNE CUMULATIVE POUR L'ADSORPTION SUR UN FAISCEAU PARFAIT. CHAQUE COURBE CORRESPOND À UNE TRANCHE DE TEMPS DE 1250PS.	87
FIGURE 38. COMPARAISON DU PROFIL RADIAL DE DENSITÉ MOYENNE CUMULATIVE POUR LES DIFFÉRENTS CAS.....	88
FIGURE 39. CELLULE PRIMITIVE D'UN TUBE (10,10).	111
FIGURE 40. CALCUL DE L'AXE D'UN TUBE.....	113
FIGURE 41. ROTATION ET PÉRIODICITÉ.....	115

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1. PARAMÈTRES LENNARD-JONES CARACTÉRISANT LES INTERACTIONS EN JEU.	9
TABEAU 2. DESCRIPTION DE QUELQUES ENSEMBLES STATISTIQUES.....	20
TABEAU 3. COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE MD ET LES DONNÉES DU NIST POUR UN GAZ D’HYDROGÈNE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES ET PRESSIONS. L’ERREUR STANDARD SUR LA MOYENNE (EN %) EST COMPARÉE À L’ÉCART ENTRE LES DONNÉES DU NIST ET LES SIMULATIONS.	60
TABEAU 4. PARAMÈTRES UTILISÉS POUR CHACUNE DES SIMULATIONS ET TEMPÉRATURE CINÉTIQUE ET DE CONFIGURATION MOYENNES OBTENUES AVEC INCERTITUDE.....	64
TABEAU 5. INCRÉMENT DE TEMPS, TEMPS D’ÉQUILIBRATION ET TEMPS DE MESURE UTILISÉS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	68
TABEAU 6. COMPARAISON ENTRE LES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES FAISCEAUX (10,10) SIMULÉS À 77, 300 ET 1000K.	75
TABEAU 7. DENSITÉ D’HYDROGÈNE MESURÉE DANS LA PHASE GAZEUSE ET ÉQUIVALENT EN PRESSION POUR CHACUN DES CAS.....	81
TABEAU 8. COMPARAISON ENTRE LES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES FAISCEAUX (10,10) SIMULÉS À 77K EN FONCTION DE LA PRESSION D’HYDROGÈNE.	82
TABEAU 9. DENSITÉ D’HYDROGÈNE MESURÉE DANS LA PHASE GAZEUSE ET ÉQUIVALENT EN PRESSION POUR CHACUN DES CAS.....	88

LISTE DES SYMBOLES

$\vec{a}$	Vecteur accélération
$\vec{a}_i$	Vecteur accélération de la particule i
C	Carbone
C_V	Chaleur spécifique a volume constant
D	Coefficient de diffusion / Distance centre à centre entre les tubes d'un faisceau
$D(V)$	Domaine spatial définie par le volume V .
d	Dimensionnalité / Distance entre deux atomes de carbone adjacents dans un SWNT déroulé.
d'	Distance entre deux atomes de carbone adjacents dans un SWNT.
dt	Incrément de temps
E	Énergie
E'	Énergie étendue
F	Énergie libre d'Helmholtz
$\vec{F}_i$	Vecteur force sur la particule i
F_i	Norme du vecteur $\vec{F}_i$
F_{ix}	Composante x du vecteur $\vec{F}_i$
$\vec{F}_{ij}$	Vecteur force sur la particule i exercée par la particule j
F_{ij}	Norme du vecteur $\vec{F}_{ij}$
f	Fonction de distribution de l'espace des phases
$\hat{G}$	Propagateur temporel discret
G	Tenseur métrique
g	Déterminant du tenseur métrique G
$g(r)$	RDF
H	Hamiltonien
H'	« Énergie » étendue
H_2	Molécule d'hydrogène

h	Constante de Planck
$i\hat{L}$	Opérateur de Liouville
I	Matrice Identité
J	Jacobien
K	Énergie cinétique
k_B	Constante de Boltzmann
L	Longueur du domaine pour un domaine cubique
L_x	Longueur en x du domaine
M	Nombre de thermostats
MSD	Mean Square Displacement
(m, n)	Doublet d'entier caractérisant un nanotube de carbone
m	Rang de l'intégrateur
m_i	Masse de la particule i
N	Nombre de particules
n	Dimension de l'espace des phases
$\vec{n}$	Vecteur directeur
n_c	Nombre de discrétisation par étape de temps
N_f	Nombre de degré de liberté
P	Pression
p	Nombre de couches dans un faisceau de nanotube de carbone
$\vec{p}_i$	Vecteur impulsion de la particule i
p_i	Norme du vecteur $\vec{p}_i$
p_{ix}	Composante x du vecteur $\vec{p}_i$
p_{ξ_k}	Impulsion du thermostat k
Q	Fonction de partition
Q_k	Masse du thermostat k
R	Rayon d'un nanotube de carbone
$\vec{r}$	Vecteur position
r	Rayon
r_c	Rayon de coupure

$\vec{r}_i$	Vecteur position de la particule i
$\vec{r}_{ij}$	Vecteur reliant les particules i et j
r_{ij}	Norme du vecteur $\vec{r}_{ij}$
S	Entropie de Gibbs
T	Température
T^*	Température réduite
T_{set}	Température cible
T_{cin}	Température cinétique
T_{conf}	Température de configuration
t	Temps
U	Énergie potentielle
U_2	Énergie potentielle à deux corps
U_3	Énergie potentielle à trois corps
$\hat{U}$	Propagateur classique
u_i	Énergie potentielle moyenne d'une particules i
u_{ij}	Énergie potentielle entre la paire de particules ij
u_{tail}	Énergie potentielle de queue
V	Volume
$\vec{v}$	Vecteur vitesse
v	Norme du vecteur $\vec{v}$
$\vec{v}_i$	Vecteur vitesse de la particule i
v_i	Norme du vecteur $\vec{v}_i$
W	Viriel
w	Fonction primitive de κ
Z	Coordination atomique
Z_i	Coordination atomique de l'atome i

β	$1/k_B T$
$\delta(x)$	Fonction delta de Dirac
δ_{ij}	Delta de Kronecker
Δ	Distance séparant les parois des nanotubes à l'intérieur d'un faisceau
Δt	Incrément de temps
$\Delta(x)$	Erreur Standard sur x
ε	Paramètre empirique du potentiel LJ
ε_{ij}	Paramètre empirique du potentiel LJ entre les particules i et j
$\vec{\Gamma}$	Vecteur configuration
η	Nombre de lois de conservation
κ	Compressibilité de l'espace des phases
Λ	Longueur d'onde de Broglie
Λ_k	Loi de conservation
μ	Potentiel chimique
μ_{id}	Potentiel chimique pour un gaz parfait
μ_{ex}	Potentiel chimique en excès
μ_{tail}	Potentiel chimique de queue
θ_{ijk}	Angle entre les atomes ijk
ρ	Densité
ρ^*	Densité réduite
σ	Paramètre empirique du potentiel LJ
σ_{ij}	Paramètre empirique du potentiel LJ entre les particules i et j
σ^2	Variance
τ	Temps caractéristique
Ω	Fonction de partition
ξ_k	Position du thermostat k
∞	Infinité

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CFP	Conditions Frontières Périodiques
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
DOE	U.S. Department of Energy
EOM	Equation of Motion
EDIP	Environment Dependant Interaction Potential
GGMT	Generalized Gaussian Moment Thermostat
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MCGC	Monte Carlo Grand Canonique
MD	Molecular Dynamics
MGGMT	Massive GGMT
MSD	Mean Square Displacement
NH	Nosé-Hoover
NHC	Nosé-Hoover Chain
NIST	National Institute of Standard and Technology
NVE	Ensemble Micro Canonique
NVT	Ensemble Canonique
NPT	Ensemble Isobarique Isothermique
RDF	Radial Distribution Function
SWNT	Single Walled Nanotube
SWNTB	Single Walled Nanotube Bundle
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
VV	Velocity Verlet
μ VT	Ensemble Grand Canonique

1. INTRODUCTION

L'objectif principal de cette recherche est de bâtir un programme en C++ de dynamique moléculaire canonique classique, permettant d'étudier l'adsorption d'un gaz sur des nanostructures de carbone dynamiques. Notons à cet effet que plusieurs programmes de dynamique moléculaire, capable d'effectuer une panoplie de calculs, sont déjà disponibles. Cependant, en construisant notre propre programme, nous pourrons d'abord étudier de façon approfondie les différentes méthodes utilisées mais aussi repousser les limites que nous imposerait l'utilisation d'un programme déjà existant.

Le potentiel empirique EDIP (*Environement-Dependent Interaction Potential*) sera utilisé pour modéliser les liaisons chimiques entre les atomes de carbone tandis que les interactions physiques seront représentées par des potentiels de type Lennard-Jones. Le thermostat GGMT (*Generalized Gaussian Moment Thermostat*) nous permettra de simuler des systèmes dans l'ensemble canonique (NVT). Malheureusement, en choisissant d'effectuer des simulations classiques plutôt que quantiques, on restreint le domaine de validité des simulations en température et pression. Cependant, les calculs étant beaucoup plus rapides, on pourra étudier des systèmes de taille beaucoup plus grande, voire même réaliste.

Les résultats qui seront présentés concerneront plus spécifiquement un adsorbant de nanotubes de carbone (SWNT) homogène et un adsorbat d'hydrogène. Un tel système est illustré à la FIGURE 1. Notons que le programme conçu ne se limite pas à ce type de structure et qu'il pourrait donc être utilisé afin de mener à terme d'autres travaux. Dans le cas qui nous intéresse, on désire finalement évaluer l'effet de la vibration de l'adsorbant sur l'adsorption, un effet qui est normalement négligé dans les simulations d'adsorption classiques. L'effet de la température et de l'adsorption sur les paramètres structuraux du faisceau adsorbant sera également étudié.

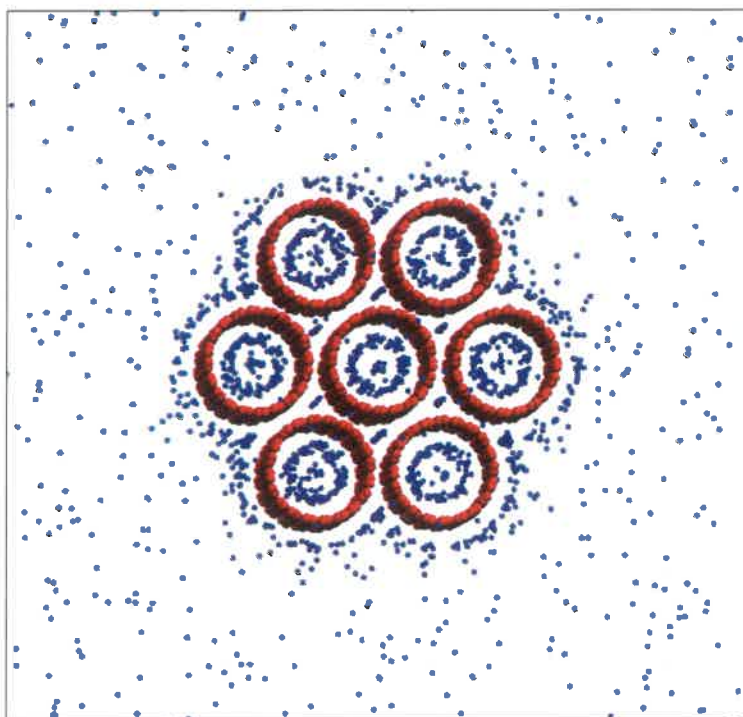


FIGURE 1. Schéma du système Adsorbant (rouge) – Adsorbat (bleu).

Le système sous étude et les forces en jeu feront d'abord l'objet des sections 2 et 3. Une discussion suivra sur les généralités de la dynamique moléculaire à la section 4. La formulation opérationnelle sera ensuite discutée à la section 5 et utilisée à la section 6, où seront présentés en détails quelques algorithmes de dynamique moléculaire canonique. La structure du programme est décrite brièvement à la section 7 et les résultats de plusieurs simulations seront finalement présentés à la section 8 pour illustrer ce que le programme conçu est capable d'accomplir. Les conclusions se retrouvent à la section 9, suivit des annexes à la section 10 où plusieurs développements mathématiques complémentaires sont regroupés.

2. LE SYSTÈME SOUS ÉTUDE

2.1. Nanotubes et bundles

On s'en tiendra ici au strict nécessaire. On suggère donc au lecteur qui désire une description détaillée des nanotubes de carbone de se référer au mémoire d'Éric Mélançon [1] ou au site web « *Physical properties of Carbon nanotubes* » [2]. Pour une brève introduction à la théorie de l'adsorption, voir [3], chapitre 2.

Notons qu'il existe une grande variété de SWNT et qu'on les identifie par un doublet d'entiers (m, n) . La relation suivante exprime le rayon du tube en fonction de ce doublet

$$R = \frac{d}{2\pi} \sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)} \quad (2.1)$$

où d est la distance entre deux atomes de carbone. Les nanotubes se regroupent sous forme de faisceau, c'est-à-dire sur un réseau hexagonal tel qu'illustré à la FIGURE 1 par exemple. Le nombre de tube dans un faisceau idéal de p couche(s) est donné par

$$3p(p+1)+1 \quad (2.2)$$

où le tube central constitue la couche zéro. Expérimentalement, la grosseur et la longueur des faisceaux sont variables selon la méthode de fabrication. On parle normalement de faisceau contenant plus de 37 SWNT (3 couches) et d'une longueur de l'ordre du micron.

Dans nos simulations, des faisceaux homogènes et des nanotubes parfaits seront utilisés. Bien sûr, ce n'est pas le cas en expérimentation. On retrouve plutôt des faisceaux hétérogènes (voir [4]) et des nanotubes plus ou moins remplis de défauts. Certaines méthodes d'attaques chimiques ont d'ailleurs pour but d'introduire des défauts, ce qui peut augmenter la capacité d'adsorption. Pour ces raisons, seule une comparaison de l'ordre de grandeur des capacités d'adsorption sera raisonnable entre l'expérience et la simulation. Des tests complémentaires, présentés à la section 8, seront alors nécessaires. Notons que le programme conçu pourrait être utilisé pour étudier des systèmes hétérogènes et des nanotubes imparfaits. Il ne suffit que de spécifier la structure initiale

désirée. Pour générer les tubes, une partie du code source d'un programme conçu par Maruyama [5] a été intégrée dans le programme principal. Notons que ce code permet de générer des tubes périodiques (voir section 3.2), de longueur variable, suivant un doublet (m, n) quelconque. Le faisceau est ensuite généré aisément.

2.2. Revue de la littérature

Les études expérimentales sur l'adsorption d'hydrogène sur des faisceaux de nanotubes de carbone sont très nombreuses. Principalement en raison d'erreurs expérimentales [3], les résultats obtenus par différentes équipes sont particulièrement contradictoires [3], [6]. De plus, les méthodes de production, de purification et d'activation peuvent différer et contribuer à varier les résultats d'adsorption d'une étude à l'autre.

Suite à la parution de l'article choc de Dillion [7] en 1997, plusieurs groupes ont étudié l'adsorption de l'hydrogène sur des faisceaux de nanotubes à l'aide de simulations informatiques. Certains auteurs ont opté pour les méthodes Monte Carlo classiques [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14] ou quantiques [15], tandis que d'autres ont plutôt utilisé la dynamique moléculaire classique [16]. L'effet de la pression, de la température, du diamètre des tubes ainsi que du réseau de l'adsorbant ont notamment été étudié en détails. Cette première vague de publications sur le sujet a rapidement démontré que les faisceaux de nanotubes de carbone sont, à température ambiante, loin de satisfaire les objectifs du U.S. Department of Energy (DOE) pour une éventuelle application automobile.

On constate cependant que le sujet est encore d'actualité et que plusieurs autres aspects sont graduellement étudiés et mieux compris. En 2002 par exemple, une étude théorique [17] a montré que la dilatation d'un faisceau de nanotubes lors de l'adsorption dans les sites interstitiels était énergétiquement favorable. La diffusion de l'hydrogène moléculaire à l'intérieur d'un faisceau de nanotubes a aussi été étudiée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire classique [18]. La dynamique de l'adsorbant a

également été intégrée dans les simulations. Par exemple, Cheng *et al.* [19] ont montré à l'aide de la dynamique moléculaire quantique que les distorsions instantanées de la structure de carbone jouent un rôle important sur la force entre l'hydrogène et le tube.

3. NOTIONS DE POTENTIELS ET DE FORCES

3.1. Interactions en jeu

Plusieurs types de forces sont nécessaires pour décrire le système sous étude. Ces interactions sont très importantes et seront responsables de la qualité des résultats des simulations. Tout d'abord, les molécules d'hydrogène doivent interagir entre elles et avec chaque atome de carbone de l'adsorbant. Ces interactions sont approximées par des potentiels empiriques de type Lennard-Jones 12-6 (Le quadripôle de la molécule d'hydrogène est négligé). Ce type de potentiel radial est couramment utilisé et son évaluation est très rapide. La force $\vec{F}_i$ sur la particule i , donnée de façon générale par

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \quad (3.1)$$

où U représente l'énergie potentielle du système, peut aussi être déterminée de façon analytique et son évaluation n'est pas vraiment plus coûteuse que le potentiel lui-même.

Dans le cas de l'hydrogène, les forces sont de nature physique tandis que pour le carbone, on parle plutôt de liens chimiques, beaucoup plus forts et plus complexes. La description de ceux-ci relève alors de la mécanique quantique et nécessite donc des temps de calcul beaucoup plus importants. Heureusement, il existe également des potentiels empiriques pour le carbone, beaucoup plus rapides à évaluer. Notons les potentiels de Tersoff [20], Brenner [21], Stillinger-Weber et EDIP [22] (Environment-Dependant Interaction Potential). Nous utiliserons EDIP qui offre un bon compromis entre efficacité et véracité. Ce potentiel est de courte portée et un potentiel Lennard-Jones sera de nouveau utilisé pour décrire l'interaction entre les atomes de carbone appartenant à des tubes différents. La dynamique du système sera alors complètement déterminée par ces différents potentiels.

3.2. Périodicité

On espère obtenir, à l'aide des simulations de dynamique moléculaire dont la description suivra, de l'information sur les propriétés d'un échantillon macroscopique. Par contre, les ordinateurs d'aujourd'hui limitent le nombre de particules (c'est-à-dire d'atomes et/ou de molécules¹) qu'on peut manipuler à quelques dizaines de milliers tout au plus et ce chiffre est bien évidemment loin de la limite thermodynamique. Autrement dit, on ne peut pas garantir que le choix des conditions frontières aura un effet négligeable sur les propriétés du système étudié. Pour contrer ce problème, il est pratique courante d'utiliser des conditions frontières périodiques (CFP) (Voir FIGURE 2). Celles-ci imitent la présence d'un volume de simulation infini. Le volume contenant le système simulé est considéré comme une cellule primitive d'un réseau périodique infini, de cellules identiques. En conséquence, une particule qui traverse une des frontières de la cellule primitive apparaît de l'autre côté de celle-ci. De plus, chaque particule n'interagit plus seulement avec chacune des autres particules de la cellule primitive mais aussi avec l'infinité d'images périodiques de la cellule primitive qui l'entoure.

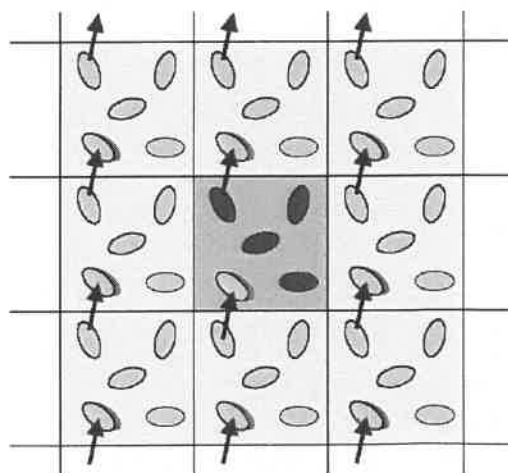


FIGURE 2. Illustration d'un réseau périodique à deux dimensions.

¹ Cette précision sera sous-entendue dans la suite du texte lorsqu'il sera question de particule(s).

Il est important ici de s'interroger à savoir si les propriétés d'un petit système, infiniment périodique, et du système macroscopique qu'il représente sont les mêmes. La réponse dépendra du potentiel d'interaction (plus précisément à savoir s'il est de courte ou longue portée) ainsi que du phénomène étudié. Les transitions de phases sont à traiter avec précautions par exemple. Pour déterminer si les conditions frontières périodiques ont un effet minime sur le calcul des propriétés thermodynamiques du système, on peut tout simplement augmenter le volume de la cellule primitive, tout en gardant la densité constante, et refaire la simulation. À titre d'illustration, un fluide Lennard-Jones (voir la section suivante) peut être adéquatement simulé par une cellule cubique de dimension $L \approx 6\sigma$ sans que les particules soient en mesure de détecter la symétrie imposée [23].

3.3. Interaction Lennard-Jones

3.3.1. Potentiel

Le potentiel empirique de type Lennard-Jones 12-6 (LJ) caractérise l'interaction entre une paire de particules. Celui-ci est donné par

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (3.2)$$

où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont des paramètres caractérisant l'amplitude et la portée de l'interaction entre les particules i et j tandis que r_{ij} représente la distance qui les sépare (Voir FIGURE 3). L'énergie potentielle totale d'un système de N particules caractérisés par le potentiel LJ est alors donnée par

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij} \quad (3.3)$$

Les paramètres utilisés pour caractériser l'interaction entre $H_2 - H_2$ et $C - C$ sont donnés au TABLEAU 1. La règle de combinaison de Lorentz-Berthelot

$$\epsilon_{ab} = \sqrt{\epsilon_{aa}\epsilon_{bb}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ab} = (\sigma_{aa} + \sigma_{bb})/2 \quad (3.4)$$

peut être utilisée pour calculer les paramètres pour l'interaction entre $H_2 - C$. Une discussion intéressante au sujet du choix des paramètres LJ est donnée à la référence [1].

Interaction	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	Référence
H ₂ – H ₂	33.3	2.97	[1]
C – C	28.0	3.40	[4]

TABLEAU 1. Paramètres Lennard-Jones caractérisant les interactions en jeu.

3.3.2. Force

La force étant donnée par l'éq. (3.1), on trouve plus précisément pour le potentiel LJ que la force sur l'atome i exercée par l'atome j $\vec{F}_{ij}$ est donnée par (Voir FIGURE 3)

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \hat{r}_{ij} = 48\epsilon_{ij} \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^8} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \frac{1}{2} \right\} \vec{r}_{ij} \quad (3.5)$$

où $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. La force totale $\vec{F}_i$ sur l'atome i est tout simplement donné par

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} \quad (3.6)$$

Notons que la troisième loi de Newton stipule que $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$. En pratique, chaque paire ij sera alors examinée qu'une seule fois, tout comme pour le calcul du potentiel d'ailleurs.

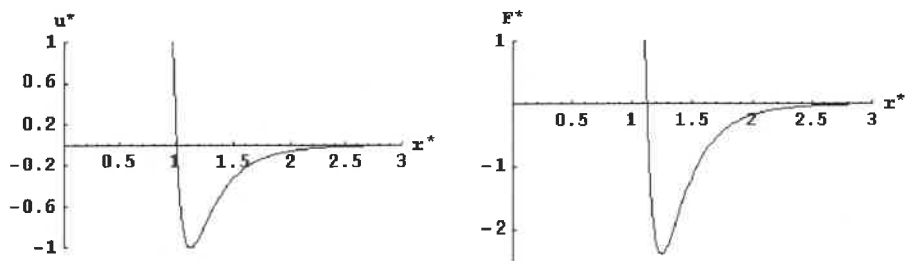


FIGURE 3. Potentiel et force Lennard-Jones où $u^* = u/\epsilon$, $r^* = r/\sigma$ et $F^* = -du^*/dr^*$.

3.3.3. Troncature, Correction longue portée et Décalage

Lorsque les conditions périodiques sont utilisées, les sommes (3.3) et (3.6) sont en théorie infinies. Il nous faudra en pratique tronquer les sommes en question. Le potentiel LJ est un potentiel de courte portée, c'est-à-dire que l'énergie d'une particule quelconque est dominée par son interaction avec ses voisins à l'intérieur d'une certaine distance r_c . On peut donc tronquer le potentiel à partir d'un certain rayon de coupure r_c , au delà duquel on pose $u_{ij} = 0$. L'erreur associée à une telle troncature peut être réduite à souhait en choisissant r_c suffisamment grand. En pratique, on s'intéresse au cas où r_c est plus petit que la demi-longueur de la cellule primitive. Dans ce cas, on ne considèrera que l'interaction entre la particule i et l'image périodique la plus proche de chaque particule j .

La troncature du potentiel et de la force Lennard-Jones à $r_c = 2.5\sigma$ est illustrée comme exemple à la FIGURE 4. Comme le potentiel et la force ne sont pas rigoureusement zéro à partir de r_c , il en résultera entre autre une erreur systématique dans le calcul de l'énergie et de la force. Il est alors possible d'effectuer des corrections dites de longue portée. Dans le cas général d'un potentiel par paires, l'énergie moyenne d'une particule i peut être écrite comme

$$u_i = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (3.7)$$

où $\rho(r)$ représente la densité moyenne de particules à une distance r de la particule i . Le facteur $1/2$ est introduit pour éviter de compter deux fois chaque paire. Lorsqu'on tronque le potentiel à r_c , la quantité négligée est alors

$$u_{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (3.8)$$

Cette équation prend la même valeur pour chacune des particules et l'indice i est alors laissé tombé. Pour simplifier les calculs, on suppose maintenant pour $r \geq r_c$ que $\rho(r) = \rho$, la densité moyenne. Pour le potentiel LJ, l'éq. (3.8) devient alors

$$\begin{aligned}
u_{tail} &= \frac{4\pi\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 u(r) = \frac{16\pi\rho\epsilon}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr \left\{ \frac{\sigma^{12}}{r^{10}} - \frac{\sigma^6}{r^4} \right\} = \frac{8\pi\rho\epsilon}{3} \left[-\frac{1}{3} \frac{\sigma^{12}}{r^9} + \frac{\sigma^6}{r^3} \right]_{r_c}^{\infty} \\
&= \frac{8\pi}{3} \rho\epsilon\sigma^3 \left[-\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^9 + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right]_{r_c}^{\infty} = \frac{8\pi}{3} \rho\epsilon\sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]
\end{aligned} \tag{3.9}$$

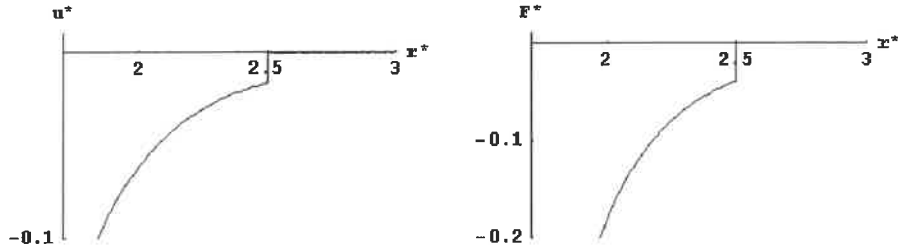


FIGURE 4. Troncature du potentiel et de la force Lennard-Jones à $r = 2.5\sigma$.

Ce type de correction est couramment utilisé dans des simulations de type Monte Carlo. Cependant, en dynamique moléculaire, il est pratique courante de tronquer le potentiel et de le décaler, de sorte qu'il s'annule à r_c . Le potentiel (3.2) est alors remplacé par

$$u_{ij}^{Tr,Sh} = \begin{cases} u_{ij} - u_{ij,r_c} & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \tag{3.10}$$

où u_{ij,r_c} représente le potentiel entre les particules i et j pour $r_{ij} = r_c$. Notons que, même si l'énergie totale est affectée, ce changement n'influence pas la force et donc les équations du mouvement sont invariantes. Le potentiel est maintenant continu à r_c mais la force est toujours discontinue et cette discontinuité peut être la cause d'instabilité dans l'algorithme d'intégration. Le potentiel suivant résout finalement le problème

$$u_{ij}^{Tr,ShF} = \begin{cases} u_{ij} - u_{ij,r_c} - \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \bigg|_{r_{ij}=r_c} (r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \tag{3.11}$$

de sorte que

$$F_{ij}^{Tr,ShF} = \begin{cases} F_{ij} - F_{ij,r_c} & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \tag{3.12}$$

soit également continue (Voir FIGURE 5). Notons que la discontinuité est repoussée à la dérivée seconde du potentiel (3.11).

L'erreur absolue sur le potentiel (3.11) et la force (3.12) est donnée par

$$Error(u_{ij}^{Tr,ShF}) = \begin{cases} u_{ij,r_c} + \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \Big|_{r_{ij}=r_c} (r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ u_{ij} & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.13)$$

et

$$Error(F_{ij}^{Tr,ShF}) = \begin{cases} F_{ij,r_c} & r_{ij} \leq r_c \\ F_{ij} & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (3.14)$$

ce qui est illustré à la FIGURE 6. Le potentiel (3.2) et (3.11) ainsi que la force (3.5) et (3.12) sont finalement comparés à la FIGURE 7. Notons que le rayon de coupure $r_c = 2.5\sigma$ a été choisi relativement petit de façon intentionnelle afin de bien visualiser l'effet de la troncature. En pratique, celui-ci sera choisi de sorte que l'erreur absolue au minimum du potentiel soit inférieure à 0.2% de la valeur de ε , la profondeur du puit. Notons que le potentiel LJ est empirique et que les paramètres σ et ε présentent déjà des incertitudes beaucoup plus grandes [1]. Pour cette raison, nous négligerons les corrections longues portées normalement apportés à l'énergie et à la pression par exemple.

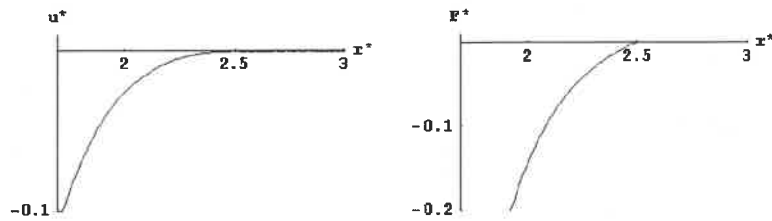


FIGURE 5. Potentiel et force LJ tels que donnés par les éq. (3.11) et (3.12) ($r_c = 2.5\sigma$).

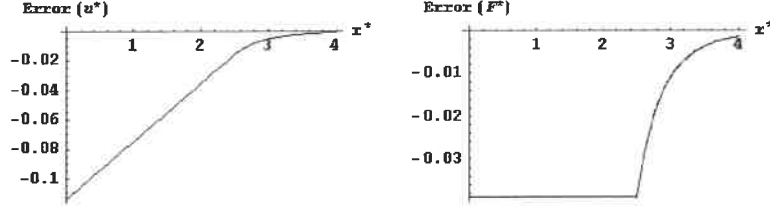


FIGURE 6. Erreurs absolues telles que donnés par les éq. (3.13) et (3.14) sur le potentiel (3.11) et la force (3.12) ($r_c = 2.5\sigma$).

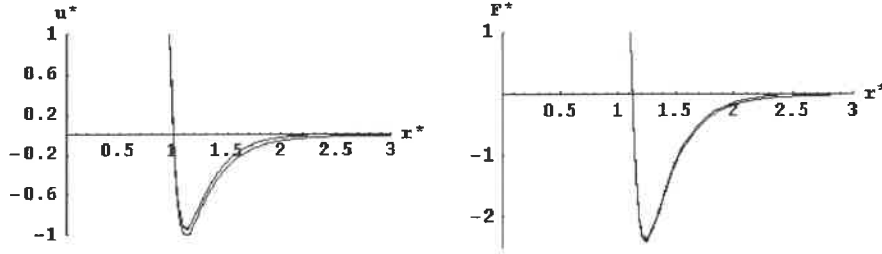


FIGURE 7. Comparaison entre le potentiel LJ (3.2) et LJ décalé (3.11) ainsi que la force LJ (3.5) et LJ décalée (3.12) ($r_c = 2.5\sigma$).

3.4. Potentiel d'interaction dépendant de l'environnement (EDIP) pour le carbone

3.4.1. Potentiel

Le potentiel que nous présentons maintenant est une adaptation pour le carbone du potentiel EDIP, initialement élaboré pour le silicone. La forme fonctionnelle du potentiel EDIP pour carbone [22], [24] comprend trois parties : Une énergie à deux corps, une pénalité angulaire à trois corps ainsi qu'une coordination généralisée. Les parties à deux et à trois corps dépendent de l'environnement par l'intermédiaire de la coordination atomique Z . L'énergie totale est ainsi donnée par la somme des énergies individuelles

$$U_i = \sum_j U_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j < k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) \quad (3.15)$$

Notons d'abord que les contributions à U_2 , U_3 et Z sont identiquement zéro pour des distances supérieures à quelques Ångström seulement. Le type de troncature discuté à la section précédente n'a donc pas raison d'être ici. La description de U_2 , U_3 et

principalement de Z est relativement complexe. De plus, la dérivée du potentiel, utilisée pour déterminer la force de façon analytique, sera d'autant plus complexe. Celle-ci n'étant pas explicitée par Marks, on répètera maintenant les équations du potentiel pour ensuite les dériver.

On doit d'abord calculer la coordination pour chaque atome. Celle-ci est donnée par

$$Z_i = z_i + \pi_3(z_i) X_i^{dih} + \pi_3(z_i) X_i^{rep3} + \pi_2(z_i) X_i^{rep2} \quad (3.16)$$

où les différentes fonctions prennent la forme suivante. D'abord,

$$z_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \quad (3.17)$$

avec

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r \leq f_{low} \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-\rho^3}\right) & \text{si } f_{low} < r < f_{high}, \\ 0 & \text{si } r \geq f_{high} \end{cases} \quad \text{où } \rho = \frac{f_{high} - f_{low}}{r - f_{low}} \quad (3.18)$$

De plus,

$$\begin{aligned} X_i^{dih} &= \sum_{\substack{j,k,l > k, m \neq i \\ k \neq j, l \neq j}} X_{ijkl}^{dih} = \sum_{\substack{j,k,l > k, m \neq i \\ k \neq j, l \neq j}} Z_{dih} \pi_3(z_j) (\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2 C_{ijkl}^{dih} \\ X_i^{rep3} &= \sum_{\substack{j,k,l > k \\ k \neq j, l \neq j}} X_{ijkl}^{rep3} = \sum_{\substack{j,k,l > k \\ k \neq j, l \neq j}} Z_{rep} \pi(z_j) (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2 C_{ijkl}^{rep3} \\ X_i^{rep2} &= \sum_{j,k \neq j} X_{ijk}^{rep2} = \sum_{j,k \neq j} Z_{rep} \pi(z_j) [1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik})^2] C_{ijk}^{rep2} \end{aligned} \quad (3.19)$$

où j, k, l réfèrent aux voisins de i , m réfère aux voisins de j et où

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^{dih} &= p(r_{ij}) p(r_{ik}) p(r_{il}) p(r_{jm}) \\ C_{ijkl}^{rep3} &= (r_{ij} - c_0)^2 [1 - p(r_{ij})] p(r_{ik}) p(r_{il}) \\ C_{ijk}^{rep2} &= (r_{ij} - c_0)^2 [1 - p(r_{ij})] p(r_{ik}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

La fonction $p(r)$ est la même que la fonction $f(r)$ donnée à l'éq. (3.18) mais où f_{low} et f_{high} sont remplacés par p_{low} et p_{high} . $C_{ijkl}^{rep3}, C_{ijk}^{rep2}$ sont identiquement nulles pour $r_{ij} > c_0$ et

$\alpha, f_{low}, f_{high}, p_{low}, p_{high}, Z_{dih}, Z_{rep}, c_0$ sont toutes des constantes. Les fonctions de cutoff π sont définies comme

$$\begin{aligned}\pi_\zeta(z) &= \begin{cases} \left[(z - \zeta)^2 - 1 \right]^2 & \text{si } |z - \zeta| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \\ \pi(z) &= \begin{cases} \pi_3(z) & z > 3 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}\end{aligned}\quad (3.21)$$

La partie à deux corps est ensuite donnée par

$$U_2(r, Z) = \varepsilon \left[\left(\frac{B}{r} \right)^4 - e^{-\beta Z^2} \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r - a - a'Z} \right) \quad (3.22)$$

où $\varepsilon, B, \beta, \sigma, a$ et a' sont des constantes. U_2 est identiquement nul pour $r > a + a'Z$.
Finalement, la partie à trois corps est donnée par

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) = \lambda(Z_i) g(r_{ij}, Z_i) g(r_{ik}, Z_i) h(\theta_{ijk}, Z_i) \quad (3.23)$$

où

$$\begin{aligned}\lambda(Z) &= \lambda_0 \exp \left[-\lambda' (Z - Z_0)^2 \right] \\ g(r, Z) &= \exp \left[\gamma / (r - a - a'Z) \right] \\ h(\theta, Z) &= 1 - \exp \left[-q (\cos \theta + \tau(Z))^2 \right] \\ \tau(Z) &= 1 - \frac{Z}{12} (1 + \tanh[t_1 + t_2 Z])\end{aligned}\quad (3.24)$$

$g(r, Z)$ est aussi identiquement nulle pour $r > a + a'Z$. $\lambda_0, \lambda', Z_0, \gamma, q, t_1$ et t_2 sont des constantes.

Pour plus de détails, le lecteur intéressé peut se référer à l'article original de Marks [22]. Notons qu'il s'est glissé une erreur dans cet article dans la définition de $\tau(Z)$. La fonction donnée par l'éq. (3.24) est correcte. Pour une comparaison entre les calculs de densité fonctionnelle, de tight-binding et par les potentiels empirique EDIP et de Brenner, le lecteur peut se référer à [25].

3.4.2. Calcul numérique des forces

Vu la complexité de certains potentiels, il est parfois difficile de calculer analytiquement la force sur chacune des particules suivant l'éq. (3.1). Dans un tel cas, on peut calculer les forces en jeu de façon numérique. Cette méthode est extrêmement simple à implémenter, mais le calcul est en contre partie très coûteux. Le calcul numérique peut également servir de test pour une éventuelle implémentation analytique complexe.

Pour ce faire, on utilise la formule de différence finie centrée d'ordre deux [26],

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (3.25)$$

pour chaque atome et chaque dimension². Plus précisément, calculons la force sur la particule i . On déplace tout d'abord cette particule d'une distance h dans la direction des x et on calcul l'énergie potentielle de l'ensemble du système. On ramène maintenant la particule i à sa position initiale et on la déplace d'une distance $-h$ supplémentaire, toujours dans la direction des x . On calcul à nouveau l'énergie potentielle du système. La composante de la force en x sur cette particule, suivant l'éq. (3.25) et (3.1), est alors donnée à l'ordre deux par

$$F_{ix} = \frac{U(\{\vec{r}_{j \neq i}\}, x_i - h, y_i, z_i) - U(\{\vec{r}_{j \neq i}\}, x_i + h, y_i, z_i)}{2h} \quad (3.26)$$

On obtient la force suivant les directions y et z de façon similaire. On répète ensuite la procédure pour obtenir la force sur chacune des particules. Le calcul numérique de force d'un système de N particules requiert donc l'évaluation de l'énergie potentielle du système $2 \times 3 \times N = 6N$ fois.

Le calcul des forces est la partie (fortement) dominante dans le type de simulation qu'on s'apprête à introduire. Il nous faut donc réduire au maximum le temps requis pour

² h doit être suffisamment petit pour obtenir une bonne précision mais aussi suffisamment grand pour éviter les problèmes d'instabilité numérique [26].

effectuer ce calcul. On peut tout d'abord optimiser le calcul présenté ici. Prenons par exemple un potentiel par paires tel qu'on l'a vu à la section 3.3. Lorsqu'on déplace la particule i pour calculer la force qui agit sur celle-ci, la contribution de l'énergie potentielle de la paire de particule kl ne change pas et il devient inutile de la calculer. Notons cependant que même en optimisant le calcul numérique, le calcul analytique sera toujours beaucoup plus rapide. Pour cette raison, on tentera de dériver les formules analytiques, même si elles sont très complexes.

3.4.3. Calcul analytique des forces

Le potentiel EDIP, résumé à la section 3.4.1, est relativement complexe et la force associée, obtenue en dérivant le potentiel suivant l'éq. (3.1), l'est encore plus. Les détails de la dérivation sont donnés à l'annexe A. L'implémentation est encore plus complexe et ne sera pas discutée ici.

Le code source de Marks (en FORTRAN) pour l'évaluation du potentiel et de la force analytique a été obtenu par communication privée. Celui-ci a été traduit et intégré au programme principal. La traduction est d'ailleurs facilement vérifiée à l'aide du calcul numérique présenté à la section 3.4.2. À titre indicatif, le calcul analytique est environ 25 fois plus rapide que le calcul numérique optimisé. Ce chiffre peut évidemment varier d'une structure de carbone à l'autre.

Notons que la méthode de la liste de Verlet est également utilisée dans le code de Marks (et dans la traduction) pour accélérer le calcul. Cette méthode pourrait être utilisée de façon générale pour n'importe quel potentiel mais ne sera implémenté que dans le cas d'EDIP analytique. Le lecteur intéressé peut se référer à l'annexe F.1 de [27] pour la description de la méthode.

4. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Le système présenté dans les sections précédentes sera principalement étudié par les méthodes de dynamique moléculaire [23], [27], [28], [29], [30]. La dynamique moléculaire (MD) représente la simulation, à l'aide d'un ordinateur, d'une expérience dans laquelle l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est déterminée en intégrant leurs équations du mouvement. Pour ce faire, nous pouvons, de façon générale, suivre des méthodes classiques ou quantiques. Les calculs quantiques sont bien évidemment plus précis. Cependant, ce type de méthode requièrent des temps de calcul beaucoup plus longs ce qui impose des contraintes énormes sur la taille des systèmes sous études. Comme les systèmes auxquels nous nous intéressons contiennent plusieurs milliers de corps, nous devons nous restreindre aux méthodes classiques.

Plus précisément, la dynamique du système sera approximée par la seconde loi de Newton

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (4.1)$$

pour chacune des particules i . Ici, $\vec{F}_i$, m_i , $\vec{a}_i$ et $\vec{r}_i$ sont respectivement la force, la masse, l'accélération et la position de la particule i .

Notons que la MD est une méthode statistique et déterministe contrairement aux méthodes Monte Carlo, qui sont plutôt stochastiques. On parle des méthodes de MD au pluriel puisque, comme nous le verrons dans la suite, il y a plusieurs façons de procéder. Notamment, différents algorithmes ont été élaborés pour intégrer les équations du mouvement et ce, dans différents ensembles statistiques.

4.1. Intégration des équations du mouvement

Il existe plusieurs algorithmes pour intégrer les équations du mouvement. Tous ces algorithmes sont basés sur la méthode des différences finies où le temps est discrétisé en

incrément Δt . Connaissant l'état du système au temps t , l'algorithme doit alors calculer l'état du système au temps $t + \Delta t$. En répétant la procédure, l'évolution temporelle du système peut ainsi être déterminée sur de longues périodes.

L'algorithme normalement choisi se nomme Velocity Verlet (VV) [27] et s'applique comme suit

$$\vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t \quad (4.2)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (4.3)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} U(\vec{r}(t + \Delta t)) \quad (4.4)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2} \vec{a}(t + \Delta t) \Delta t \quad (4.5)$$

On remarque tout d'abord à partir des éq. (4.2) à (4.5) que seulement $9N$ espaces mémoire sont nécessaires en tout temps. $3N$ espaces pour les positions, les vitesses et les accélérations sont nécessaires mais jamais on aura à garder en mémoire une de ces valeurs pour deux temps différents. De plus, la précision de l'algorithme est d'ordre Δt^3 tout en ne requerrant qu'une seule évaluation des forces par étape de temps. Comme le calcul de ces forces est l'étape fortement dominante au cours d'une itération, il est capital de ne l'évaluer qu'une seule fois. Cet algorithme est également réversible dans le temps [23] et offre une très bonne conservation de l'énergie. Finalement, ces qualités lui confèrent un autre avantage important : Il est extrêmement répandu.

4.2. Ensembles Thermodynamiques

L'intégration des équations du mouvement (4.1) ne peut représenter que les propriétés (à l'équilibre) de l'ensemble micro canonique (Voir TABLEAU 2). Ceci constitue une importante restriction puisque les conditions NVE ne sont pas consistantes avec la plupart des mesures expérimentales qui sont normalement faites à température et pression ou à

température et volume constants. On cherchera alors à représenter la dynamique du système dans d'autres ensembles statistiques. Plusieurs méthodes ont d'ailleurs été élaborées à cette fin. On y retrouve des méthodes stochastiques et d'autres méthodes dites d'Hamiltonien étendu.

Ensembles	Abréviations	Quantités constantes
Micro Canonique	NVE	Nbr. de particules, Volume, Énergie
Canonique	NVT	Nbr. de particules, Volume, Température
Grand Canonique	μ VT	Potentiel chimique, Volume, Température
Isobarique Isothermique	NPT	Nbr. de particules, Pression, Température

TABLEAU 2. Description de quelques ensembles statistiques.

À la section 6, on s'intéressera plus précisément aux algorithmes de type Hamiltonien étendu pour la simulation de systèmes canoniques. Les algorithmes Nosé-Hoover (NH), Nosé-Hoover Chain (NHC) [31] et Generalized Gaussian Moment Thermostat (GGMT) [32] ont été étudiés et implémentés. Dans tous les cas, des variables de contrôle, construites pour diriger les fluctuations de température, sont ajoutées au système physique de N particules. Ces méthodes définissent également une énergie étendue E' qui doit être conservée, ce qui constitue un outil fort utile pour la vérification des simulations. Pour chacune des méthodes canoniques, l'extension dite « massive » sera également utilisée. Cette extension consiste à attacher un thermostat à chaque degré de liberté du système.

4.3. Calcul de quelques propriétés

Supposons alors que nous sommes en mesure d'obtenir la position, la vitesse et l'accélération de chacune des particules d'un système physique, sur un certain intervalle de temps. On veut maintenant déterminer les différentes propriétés du système simulé. Puisque ces propriétés fluctuent, la moyenne dans le temps des propriétés instantanées nous permettra d'obtenir de façon générale les propriétés telles qu'on les mesure expérimentalement.

4.3.1. Énergies

L'énergie potentielle du système est calculée pour une certaine configuration suivant les potentiels présentés à la section 3. L'énergie cinétique instantanée est donnée par

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2(t)}{m_i} \quad (4.6)$$

où p_i est l'impulsion de la particule i . Pour les algorithmes de type Hamiltonien étendu, l'apport à l'énergie étendue E' dû aux variables additionnelles varie pour sa part selon la méthode utilisée et nous nous y intéresserons à la section 6 lorsque nous étudierons les différents algorithmes.

En pratique, l'énergie (ou l'énergie étendue) n'est pas parfaitement conservée comme elle se devrait. Les fluctuations sont normalement causées par l'algorithme d'intégration temporel mais l'amplitude de celles-ci peut être réduite en diminuant l'incrément de temps Δt . Une dérive constante de l'énergie totale peut aussi apparaître sur de longues simulations. Celles-ci sont plus troublantes que les fluctuations précédentes puisque l'état thermodynamique du système s'en trouve affecté et que les moyennes temporelles ne réfèrent plus à un seul état. Cette dérive peut également être contrôlée en diminuant Δt . Notons cependant qu'un juste milieu doit être déterminé afin de minimiser les fluctuations et dérive d'énergie, tout en gardant des temps de simulation réalistes.

4.3.2. Température

La température est normalement mesurée dans de telles simulations par sa relation bien connue avec l'énergie cinétique suivant le théorème d'équipartition

$$K = \frac{1}{2} N_f k_B T \quad (4.7)$$

où N_f est le nombre de degré de liberté et k_B la constante de Boltzmann. Il est également pratique de définir la température instantanée $T(t)$ proportionnellement à $K(t)$ suivant la même relation.

Il existe plusieurs autres façons de calculer la température en dynamique moléculaire. À l'équilibre, ces différentes définitions doivent toutes conduire au même résultat. La convergence de différentes méthodes peut d'ailleurs servir de critère pour déterminer si le système a atteint l'équilibre. L'éq. (4.7) exprime une méthode très simple et efficace de calculer la température ce qui justifie son utilisation très fréquente. D'autres formes de relation permettant de mesurer la température sont discutés à l'annexe B.

4.3.3. Pression

La pression est normalement calculée suivant l'équation du viriel

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (4.8)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne dans le temps et où

$$W = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (4.9)$$

En faisant l'hypothèse que la somme des forces est nulle, on trouve que W est indépendant de l'origine des coordonnées. Remarquons que cette équation utilise la force. Si celle-ci est tronquée et/ou décalée tel que discuté à la section 3.3, une correction peut être effectuée à cette expression. La forme de l'éq. (4.8) suggère d'écrire la pression instantanée comme

$$P(t) = \frac{Nk_B T(t)}{V} + \frac{W(t)}{V} = P^{id}(t) + P^{ex}(t) \quad (4.10)$$

où N et V sont constant dans le temps et où $P^{id}(t)$ et $P^{ex}(t)$ sont respectivement la pression du gaz idéal et la pression en excès. Par contre, ces équations ne sont pas valides si on utilise des conditions frontières périodiques. À ce sujet, l'éq. (4.8) est dérivé à l'annexe C et une forme cohérente avec les conditions frontières périodiques est déduite dans le cas où les forces en jeu sont par paires.

De plus, pour un adsorbant strictement rigide, la pression de la phase adsorbée n'est pas défini [33]. La variable thermodynamique à considérer dans ce cas est plutôt le

potentiel chimique, à partir duquel on peut ensuite déduire la pression externe (ou pression de la phase gazeuse). C'est d'ailleurs cette pression externe qu'on mesure en expérimentation, et non la pression à l'intérieur même des pores de l'adsorbant. On peut également calculer la pression externe au cours d'une simulation d'adsorption en ne considérant que la phase gazeuse, autrement dit, en ne considérant que les particules qui sont hors de l'influence de l'adsorbant, si cette phase existe bien évidemment.

4.3.4. Potentiel Chimique

Travaillons dans l'ensemble canonique. Soit F l'énergie libre de Helmholtz, donnée par

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (4.11)$$

où la fonction de partition Q est donnée par

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) \quad (4.12)$$

et où $\Lambda \equiv \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$ est la longueur d'onde de Broglie et $\beta \equiv 1/k_B T$. Le potentiel chimique est défini par

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} \quad (4.13)$$

et peut être approximé pour N grand comme

$$\mu \approx F(N+1, V, T) - F(N, V, T) = -k_B T \ln \left(\frac{Q(N+1, V, T)}{Q(N, V, T)} \right) \quad (4.14)$$

Suivant les éq. (4.12) et (4.14), on trouve alors

$$\begin{aligned} \beta\mu &= -\ln \left(\frac{1}{\Lambda^3 (N+1)} \frac{\int d\vec{r}^{N+1} \exp(-\beta U(\vec{r}^{N+1}))}{\int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N))} \right) \\ &= -\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \right) - \ln \left(\frac{\int d\vec{r}^{N+1} \exp(-\beta U(\vec{r}^{N+1}))}{V \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N))} \right) = \beta\mu_{id} + \beta\mu_{ex} \end{aligned} \quad (4.15)$$

où on a séparé la contribution pour un gaz parfait et la contribution en excès. En effet, l'interaction entre les particules n'apparaît que dans le second terme.

La contribution du gaz idéal, donnée par

$$\mu_{id} = -k_B T \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \right) \quad (4.16)$$

peut être évaluée de façon analytique. Soit maintenant

$$\Delta U \equiv U(\vec{r}^{N+1}) - U(\vec{r}^N) \quad (4.17)$$

alors

$$\begin{aligned} \exp(-\beta\mu_{ex}) &= \frac{\int d\vec{r}_{N+1} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta\Delta U) \exp(-\beta U(\vec{r}^N))}{V \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N))} \\ &= \frac{\int d\vec{r}_{N+1} \langle \exp(-\beta\Delta U) \rangle_N}{\int d\vec{r}_{N+1}} = \langle \langle \exp(-\beta\Delta U) \rangle_N \rangle_{\vec{r}_{N+1}} \end{aligned} \quad (4.18)$$

où $\langle \rangle_N$ indique la moyenne sur l'ensemble des configurations du système de N particules dans l'ensemble canonique tandis que $\langle \rangle_{\vec{r}_{N+1}}$ représente la moyenne sur les positions $\vec{r}_{N+1}$ possibles. Le côté droit de cette équation peut être évalué par méthode Monte Carlo. Pour ce faire, on génère une position de façon aléatoire à l'intérieur de la cellule primitive et on évalue $\exp(-\beta\Delta U)$. En répétant la procédure un bon nombre de fois, et ce, tout au long de la simulation, on obtient $\exp(-\beta\mu_{ex})$, d'où on tire μ_{ex} .

Dans le cas où le potentiel est tronqué, une correction peut être appliquée au potentiel chimique afin de tenir compte de cet artefact. Cette correction est donnée par

$$\mu_{tail} = \Delta U_{tail} = U(\vec{r}^{N+1})_{tail} - U(\vec{r}^N)_{tail} \quad (4.19)$$

À partir de l'éq. (3.9), on trouve alors

$$\begin{aligned} \mu_{tail} &= \left\{ (N+1) \left(\frac{N+1}{V} \right) - N \left(\frac{N}{V} \right) \right\} \left\{ \frac{8\pi}{3} \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \right\} \\ &\approx 2 \left\{ \frac{8\pi}{3} \frac{N}{V} \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \right\} = 2U(\vec{r}^N)_{tail} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Notons finalement que pour un système d'adsorption, le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal au potentiel chimique de la phase gazeuse [34].

4.3.5. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (RDF) indique la probabilité de trouver une paire de particules en fonction de la distance qui les sépare, normalisée suivant une distribution aléatoire. La RDF représente donc la distribution sphérique moyenne autour d'une particule quelconque et est, bien sûr, caractéristique du potentiel d'interaction. Elle est définie comme

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (4.21)$$

Par construction, $g(r) = 1$ pour un gaz parfait. Ainsi, toute déviation par rapport à 1 indique des corrélations entre les particules dues aux potentiels d'interactions.

En pratique, on divise l'intervalle d'intérêt en petits intervalles finis de longueur Δr et on compte le nombre de paire tombant dans chacun de ces intervalles. On construit ainsi un histogramme qu'on normalise ensuite pour obtenir une version discrète et instantanée de la fonction $g(r)$. Le résultat final s'obtient en effectuant la moyenne dans le temps.

4.3.6. Déplacement carré moyen et coefficient de diffusion

Le déplacement carré moyen (MSD) est défini comme

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \quad (4.22)$$

Lorsque le système est solide, le MSD sature à une valeur finie. Dans le cas où le système est liquide, le MSD augmente plutôt de façon linéaire dans le temps. Le coefficient de diffusion (en trois dimensions) peut alors être calculé suivant

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} MSD(t) \quad (4.23)$$

Dans le cas limite d'un gaz sans interaction, $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(0) + \vec{v}_i t$ et

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{v}_i|^2 t^2 = \langle v_i^2 \rangle t^2 \quad (4.24)$$

où v_i sont des constantes, c'est-à-dire que le MSD augmente de façon quadratique en t .

Une attention spéciale doit être portée lorsque les CFP sont utilisées. Il faut en effet éviter de considérer le « saut » des particules lorsqu'elles traversent les frontières de la cellule primitive. En pratique, on gardera pour ce faire la position absolue en plus de la position restreinte à la cellule primitive et ce, pour chaque particule.

4.3.7. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique à volume constant est donnée par

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.25)$$

C_V peut alors être facilement calculée à l'aide d'une simulation de MD canonique en calculant la pente de l'énergie en fonction de la température du système. On peut aussi calculer C_V à l'aide des fluctuations d'énergie suivant

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (4.26)$$

Selon le théorème d'équipartition de l'énergie, chaque degré de liberté associé avec un terme d'énergie quadratique possède une énergie moyenne de $k_B T/2$, à l'équilibre thermique à une température T . Pour un gaz idéal monoatomique, on s'attend donc à une valeur de

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow C_V^{GAZ} = \frac{3}{2} N k_B \quad (4.27)$$

et pour un solide,

$$E = 3 N k_B T \rightarrow C_V^{SOLIDE} = 3 N k_B, \quad (4.28)$$

4.4. État initial

Le choix des positions initiales va varier d'un type de simulation à l'autre. Règle générale, les nanotubes seront générés de façon mathématique tandis que l'hydrogène sera placé de façon aléatoire. Quelques pas Monte Carlo seront ensuite effectués sur ces

derniers afin d'éviter les chevauchements qui pourraient être catastrophiques en début de simulation. On discutera des subtilités quant au choix de la configuration initiale en temps et lieu à la section 8.

En contre partie, les vitesses initiales sont toujours établies de la même façon. Celles-ci sont d'abord choisies de façon aléatoire, en direction et en norme. La somme vectorielle des vitesses est ensuite effectuée. Cette somme est divisée par le nombre de particules et le résultat est soustrait à chacun des vecteurs vitesses. Le centre de masse est alors immobile. Il ne nous reste qu'à régler les normes en fonction de la température qu'on désire reproduire (de façon à minimiser le travail initial du thermostat). Pour ce faire, les normes de chacun des vecteurs vitesses sont réajustés, tous par un facteur identique donné par la racine carré du quotient entre la température cible et la température donnée par les éq. (4.6) et (4.7). La distribution des vitesses doit normalement suivre la distribution de Maxwell - Boltzmann et ce n'est pas le cas ici. Ce n'est toute fois pas très grave puisque cette distribution sera rapidement atteinte au cours de la simulation. Lorsque le système est constitué de plusieurs entités³, alors les vitesses des particules de chaque entité sont initialisées séparément. Notons finalement que le générateur de nombres aléatoires utilisé est celui fourni dans la librairie GSL [35].

4.5. Atteinte de l'équilibre

De façon générale, l'état initial ne représente pas une configuration possible du système à l'équilibre. La première partie des simulations devra donc amener le système à l'équilibre, après quoi on pourra calculer les différentes propriétés moyennes d'intérêt. Il n'est pas vraiment possible *a priori* de savoir le temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre. À cet effet, l'énergie potentielle, la pression ainsi que la convergence des différents calculs de température peuvent notamment être utilisées pour examiner de façon simple le processus d'équilibration.

³ Le gaz d'hydrogène et chacun des nanotubes d'un faisceau par exemple représentent des entités différentes.

4.6. Effets quantiques

Les simulations présentées dans ce document sont toutes de type classique. Les effets quantiques sont totalement ignorés et leurs estimation ou leurs intégration sont repoussés pour un travail futur. Pour l'adsorption d'hydrogène dans des faisceaux de nanotubes de carbone, Wang et Johnson ont montré que les effets quantiques sont importants à 77K et dans les interstices étroits à 298K [15]. Le lecteur intéressé peut également voir [23] et [36].

4.7. Traitement d'erreur et incertitude

Les résultats des simulations de MD sont sujets, tels que décrits précédemment, à des erreurs systématiques et statistiques. Les effets quantiques, l'effet de la taille du système, la troncature du potentiel et/ou de la force, les conditions frontières périodiques ou encore une équilibration incomplète du système sont des exemples d'erreurs systématiques. Celles-ci doivent être estimées et autant que possible éliminées.

Il est également essentiel d'obtenir un estimé de la signification statistique des résultats. Les propriétés thermodynamiques moyennes sont en effets déterminées sur une plage de temps finie et seront donc inévitablement entachées d'erreurs statistiques.

De façon générale, supposons que les différentes propriétés du système sont enregistrés (ou disponibles) à toutes les m étapes de temps Δt . Soit $A(j)$ la valeur au temps $j \times (m\Delta t)$, avec j entier, d'une propriété quelconque qui suit une distribution gaussienne⁴. Soit M le nombre total de mesure dont on dispose, alors la moyenne de $A(j)$, sur l'intervalle de temps total $T = M \times (m\Delta t)$, est donnée par

⁴ Les propriétés comme l'énergie potentielle et le viriel par exemple (du moins lorsque le potentiel est de courte portée) présentent un comportement presque gaussien tandis que la distribution des vitesses est exactement gaussienne.

$$A_T = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(j) \quad (4.29)$$

Soit $\langle A \rangle$ la moyenne de $A(j)$ dans l'ensemble statistique alors, sous l'hypothèse que la simulation est ergodique (c'est-à-dire qu'une simulation suffisamment longue permet de visiter chacun des points possibles de l'espace des phases), $A_T \rightarrow \langle A \rangle$ lorsque $T \rightarrow \infty$. Si on assume que chaque valeur de $A(j)$ est statistiquement indépendante des autres alors, selon le théorème de la limite centrale, l'erreur standard sur la moyenne sera donnée par

$$\Delta(A_T) = \sqrt{\frac{\sigma^2(A_T)}{M}} \quad (4.30)$$

où la variance σ^2 est donnée par

$$\sigma^2(A_T) = (A^2)_T - (A_T)^2 = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [A(j) - A_T]^2 \quad (4.31)$$

Par contre, l'enregistrement des propriétés du système est effectué régulièrement et les différentes valeurs de $A(j)$ sont habituellement corrélées. L'utilisation des équations précédentes sous-estime alors l'incertitude. Une des méthodes couramment utilisées lorsque les données sont corrélées [27], [37], [38] est de subdiviser les M données en M_p blocs de p données chacun ($M = pM_p$). La moyenne pour chacun des blocs est alors donnée par

$$A_{l,p} = \frac{1}{p} \sum_{k=(l-1)p+1}^{lp} A(k) ; l = 1, \dots, M_p, \quad (4.32)$$

la moyenne totale par

$$A_{T,p} = \frac{1}{M_p} \sum_{l=1}^{M_p} A_{l,p} = A_T \quad (4.33)$$

et l'erreur standard sur celle-ci par

$$\Delta(A_{T,p}) = \sqrt{\frac{\sigma^2(A_{T,p})}{M_p}} \quad (4.34)$$

où

$$\sigma^2(A_{T,p}) = \frac{1}{M_p} \sum_{l=1}^{M_p} [A_{l,p} - A_{T,p}]^2 \quad (4.35)$$

Lorsque les blocs ne sont plus corrélés, l'équation (4.34) tend vers une constante, disons Δ . En pratique, on peut ainsi déterminer cette constante en traçant le graphique de $\Delta(A_{T,p})$ en fonction de p . D'abord, quand p est petit, la corrélation est forte et l'erreur standard va augmenter avec p . Un plateau est ensuite atteint, nous indiquant la valeur de Δ recherchée. Finalement, lorsque p est très grand, M_p devient trop petit pour que la statistique soit satisfaisante et le plateau disparaît.

5. FORMULATION DE LA MD SOUS FORME D'OPÉRATEUR

5.1. Propagateur de Liouville et Factorisation de Trotter

Soit $\vec{\Gamma}(t) = \{\vec{r}(t), \vec{p}(t)\}$ la configuration du système de N particules au temps t où les abréviations $\vec{r} = \{\vec{r}_k\}$ et $\vec{p} = \{\vec{p}_k\}$ sont utilisées et où $\vec{r}_k, \vec{p}_k$ sont la position et l'impulsion de chaque particules. Les équations du mouvement peuvent être écrites sous la forme

$$\frac{d}{dt} \vec{\Gamma}(t) = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \vec{\Gamma}(t) + \dot{\vec{p}}_i(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \vec{\Gamma}(t) \right] = i\hat{L}\vec{\Gamma}(t) \quad (5.1)$$

où l'opérateur de Liouville $i\hat{L}$ est alors donné par

$$i\hat{L} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \right] \quad (5.2)$$

Le propagateur classique est donné par

$$\hat{U}(t) = \exp(i\hat{L}t) \quad (5.3)$$

de sorte que l'état du système au temps t s'écrit sous la forme

$$\vec{\Gamma}(t) = \hat{U}(t) \vec{\Gamma}(0) \quad (5.4)$$

Notons que, puisque l'opérateur $\hat{L}$ est hermitique ($\hat{L}^\dagger = \hat{L}$) [39], alors l'opérateur $\hat{U}(t)$ est unitaire. En effet, on a que $\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}(-t) = \hat{U}^\dagger(t)$. En pratique, cette formulation n'est pas directement utilisable. Toutefois, séparons l'opérateur en deux parties

$$i\hat{L} = i\hat{L}_1 + i\hat{L}_2 \quad (5.5)$$

et utilisons le théorème de Trotter⁵

$$\exp\left[i\left(\hat{L}_1 + \hat{L}_2\right)t\right] = \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ \exp\left[\frac{i\hat{L}_1 t}{2P}\right] \exp\left[\frac{i\hat{L}_2 t}{P}\right] \exp\left[\frac{i\hat{L}_1 t}{2P}\right] \right\}^P \quad (5.6)$$

pour réécrire (5.3) comme

$$\hat{U}(t) = \left\{ \exp\left[i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[i\hat{L}_2 \Delta t\right] \exp\left[i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right] \right\}^P + O(t\Delta t^2) \quad (5.7)$$

⁵ Rappelons que $\exp(A+B) \neq \exp(A)\exp(B)$ lorsque A et B sont des opérateurs non commutant.

où $\Delta t = t/P$ avec P fini. Le propagateur temporel discret est alors défini comme

$$\begin{aligned}\hat{G}(\Delta t) &= \exp\left(i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\hat{L}_2 \Delta t) \exp\left(i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3) \\ &= \hat{G}_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \hat{G}_2(\Delta t) \hat{G}_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3)\end{aligned}\quad (5.8)$$

Puisque les trois facteurs de $\hat{G}(\Delta t)$ sont séparément unitaires alors $\hat{G}(\Delta t)$ sera également unitaire, c'est-à-dire que $\hat{G}^\dagger(\Delta t) = \hat{G}^{-1}(\Delta t)$. De plus, puisque $\hat{G}^{-1}(\Delta t) = \hat{G}(-\Delta t)$, alors tout intégrateur basé sur la factorisation de Trotter sera réversible dans le temps.

Définissons maintenant la notation

$$\bar{\Gamma}_1[\Delta t; \bar{\Gamma}(0)] = \hat{G}_1(\Delta t) \bar{\Gamma}(0) \quad (5.9)$$

et

$$\bar{\Gamma}_2[\Delta t; \bar{\Gamma}(0)] = \hat{G}_2(\Delta t) \bar{\Gamma}(0) \quad (5.10)$$

représentant l'état du système au temps Δt lorsque celui-ci est propagé par $\hat{G}_1(\Delta t)$ et $\hat{G}_2(\Delta t)$ respectivement, à partir de l'état $\bar{\Gamma}(0)$. On a donc

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma}(\Delta t) &= \hat{G}(\Delta t) \bar{\Gamma}(0) = \hat{G}_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \hat{G}_2(\Delta t) \hat{G}_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \bar{\Gamma}(0) \\ &= \bar{\Gamma}_1\left[\frac{\Delta t}{2}; \bar{\Gamma}_2\left[\Delta t; \bar{\Gamma}_1\left[\frac{\Delta t}{2}; \bar{\Gamma}(0)\right]\right]\right]\end{aligned}\quad (5.11)$$

et cette équation est traduite par la procédure suivante :

- a) Générer $\bar{\Gamma}_1[\Delta t/2; \bar{\Gamma}(0)]$ en faisant agir l'opérateur $\exp(i\hat{L}_1 \Delta t/2)$ sur l'état initial $\bar{\Gamma}(0)$.
- b) Générer $\bar{\Gamma}_2[\Delta t; \bar{\Gamma}_1[\Delta t/2; \bar{\Gamma}(0)]]$ en faisant agir l'opérateur $\exp(i\hat{L}_2 \Delta t)$ sur l'état généré en a).
- c) Générer $\bar{\Gamma}_1[\Delta t/2; \bar{\Gamma}_2[\Delta t; \bar{\Gamma}_1[\Delta t/2; \bar{\Gamma}(0)]]]$ en faisant agir l'opérateur $\exp(i\hat{L}_1 \Delta t/2)$ sur l'état généré en b).

Soit $\vec{\dot{r}}_i = \vec{v}_i = \vec{p}_i / m_i$ et $\vec{\dot{p}}_i = \vec{F}_i$ la vitesse et la force sur la particule i . Considérons le cas particuliers où on sépare l'éq. (5.2) tel que

$$i\hat{L}_1 = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \quad \text{et} \quad i\hat{L}_2 = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \quad (5.12)$$

Il est clair que $[i\hat{L}_1, i\hat{L}_2] \neq 0$. Explicitement, le propagateur (5.8) est alors donné par

$$\hat{G}(\Delta t) = \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \exp\left(\Delta t \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) + O(\Delta t^3) \quad (5.13)$$

Investiguons maintenant l'effet d'un tel opérateur sur $\vec{\Gamma}$. Soit C indépendant de q . Remarquons d'abord que

$$\exp\left(C \frac{\partial}{\partial q}\right) = 1 + C \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{2!} \left(C \frac{\partial}{\partial q}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(C \frac{\partial}{\partial q}\right)^3 + \dots \quad (5.14)$$

et ainsi, tout opérateur de la forme $\exp(C \partial / \partial q)$ agit sur une fonction $f(q)$ suivant

$$\exp\left(C \frac{\partial}{\partial q}\right) f(q) = f(q + C) \quad (5.15)$$

puisque le développement en série de Taylor de $f(q + C)$ s'écrit comme

$$f(q + C) = \left[1 + C \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{2!} \left(C \frac{\partial}{\partial q}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(C \frac{\partial}{\partial q}\right)^3 + \dots \right] f(q) \quad (5.16)$$

Pour f indépendant de q cette fois, les dérivées de (5.14) s'annulent et on trouve plutôt

$$\exp\left(C \frac{\partial}{\partial q}\right) f = f \quad (5.17)$$

De plus, puisque $\vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}$ commutent avec $\vec{F}_k \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_k}$ et que $\vec{v}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}$ commutent avec $\vec{v}_k \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_k}$, on trouve

$$\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) = \prod_{i=1}^N \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \quad (5.18)$$

et

$$\exp\left(\Delta t \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\right) = \prod_{i=1}^N \exp\left(\Delta t \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\right) \quad (5.19)$$

L'application du propagateur sur l'état $\vec{\Gamma}(t)$ s'écrit alors comme

$$\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \left[\exp\left(\Delta t \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\right) \left[\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \vec{r}(t) \right] \right] \quad (5.20)$$

et se traduit comme

$$\vec{p}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{p}_i(t) + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (5.21)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{1}{m_i} \vec{p}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (5.22)$$

$$\vec{p}_i(t + \Delta t) = \vec{p}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2} \quad (5.23)$$

successivement pour chaque i . Cet algorithme correspond à l'algorithme VV présenté à la section 4.1. L'algorithme VV est donc réversible dans le temps.

Cette méthode représente une façon systématique de générer des algorithmes réversibles dans le temps. Choisisant plutôt

$$i\hat{L}_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \quad \text{et} \quad i\hat{L}_2 = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \quad (5.24)$$

on obtient un autre algorithme, de façon tout à fait analogue, connu sous le nom de Position Verlet.

On procède aussi de façon analogue pour obtenir la solution pour des propagateurs plus complexes. Supposons qu'on puisse écrire l'opérateur de Liouville sous la forme générale

$$i\hat{L} = \sum_{k=1}^K i\hat{L}_k \quad (5.25)$$

alors la factorisation de Trotter du propagateur $\hat{G}(\Delta t)$ correspondant peut s'écrire comme

$$\hat{G}(\Delta t) = \left[\prod_{k=1}^{K-1} \exp\left(i\hat{L}_k \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \times \exp(i\hat{L}_K \Delta t) \times \left[\prod_{k=1}^{K-1} \exp\left(i\hat{L}_{K-k} \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad (5.26)$$

Finalement, notons que peu importe la complexité, la forme factorisée de l'opérateur permet la traduction directe de l'opérateur en code, ce qui confère un important avantage à ce type de procédure. Un autre avantage de cette formulation est qu'elle est facilement

généralisable pour un système possédant différentes échelles de temps. Nous aurons l'occasion d'approfondir ces notions à la section 6.

5.2. Intégrateurs d'ordre supérieur

Des intégrateurs plus précis peuvent être obtenus de façon récursive à partir de l'intégrateur initial (tel que développé à la section précédente par exemple) par les méthodes de Suzuki [40]. On peut en effet montrer que tous les intégrateurs d'ordre supérieur, qu'on identifie comme $\hat{G}^{(2m)}(\Delta t)$ où m représente le rang de l'intégrateur, satisfont à la relation de récursivité

$$\begin{aligned}\hat{G}^{(2m)}(\Delta t) &= \hat{G}^{(2m-1)}(\Delta t) \\ &= \left[\hat{G}^{(2m-3)}(\phi_m \Delta t) \right]^2 \hat{G}^{(2m-3)}((1-4\phi_m)\Delta t) \left[\hat{G}^{(2m-3)}(\phi_m \Delta t) \right]^2 + O(\Delta t^{2m+1})\end{aligned}\quad (5.27)$$

où

$$\phi_m = \frac{1}{4-4^{1/(2m-1)}} \quad (5.28)$$

Ainsi, en commençant avec une factorisation de rang 1 tel que donné par l'éq. (5.26), on peut générer successivement, à l'aide de l'éq. (5.27), des factorisations plus précises du propagateur. On remarque que les factorisations de rang pair et impair sont égales, ce qui traduit le fait que la factorisation de rang 1 par exemple est valide à l'ordre Δt^3 .

En contre partie, le nombre d'opérateur à appliquer croît assez rapidement avec la précision. Afin de réduire le nombre d'opérations, la relation de récursivité suivante peut être utilisée pour m petit

$$\begin{aligned}\hat{G}^{(2m)}(\Delta t) &= \hat{G}^{(2m-1)}(\Delta t) \\ &= \hat{G}^{(2m-3)}(\varphi_m \Delta t) \hat{G}^{(2m-3)}([1-2\varphi_m]\Delta t) \hat{G}^{(2m-3)}(\varphi_m \Delta t) + O(\Delta t^{2m+1})\end{aligned}\quad (5.29)$$

où

$$\varphi_m = \frac{1}{2-2^{1/(2m-1)}} \quad (5.30)$$

En pratique, on préférera l'éq. (5.29) à (5.27).

6. DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CANONIQUE

Nous présenterons maintenant différents algorithmes de dynamique moléculaire non-Hamiltonienne, permettant de simuler des systèmes dans l'ensemble canonique. En dynamique Hamiltonienne, les équations du mouvement (EOM) peuvent être déterminées à l'aide du Hamiltonien (ou du lagrangien) du système et des équations d'Hamilton (ou de Lagrange). Pour la dynamique non-Hamiltonienne, notons brièvement que les équations du mouvement sont plutôt postulées. Une « énergie » étendue, conservée, peut ensuite être déterminée mais les EOM ne s'obtiennent pas de cette quantité comme c'est le cas en mécanique Hamiltonienne. Plusieurs algorithmes ont été élaborés afin de générer une distribution canonique et les principaux (se basant sur le calcul cinétique de la température) sont schématisés à la FIGURE 8 suivant le temps et leur descendance. Avant de présenter quelques algorithmes concrets, on résumera d'abord à la section 6.1 la théorie statistique des systèmes non-Hamiltonien introduite par Tuckerman *et al.*[41], [42].

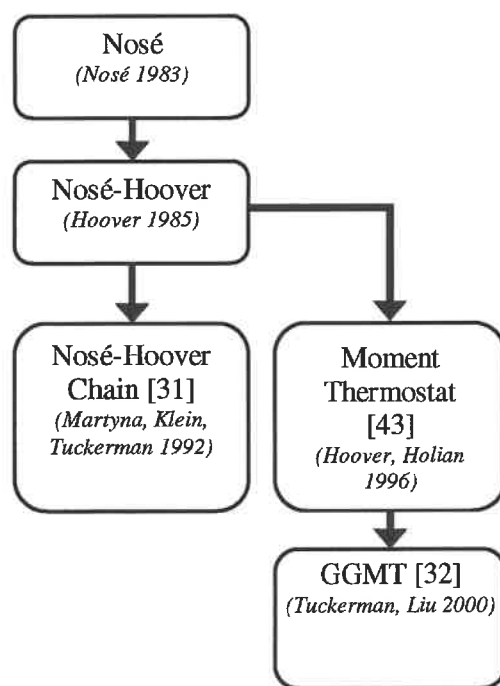


FIGURE 8. Schéma des principaux thermostats en fonction du temps et de leur descendance.

6.1. Mécanique statistique des systèmes non-Hamiltonien

Dans cette section, nous allons utiliser une notation semblable à celle utilisée par Tuckerman [42]. Débutons avec un survol de la dynamique Hamiltonienne. Celle-ci est définie par les équations d'évolution

$$\dot{x}^i = \Upsilon^i(x), \quad i = 1, \dots, n \quad (6.1)$$

où n est la dimension de l'espace des phases, $x = \{q, p\}$ et $\Upsilon(x) = \{\partial H / \partial p, -\partial H / \partial q\}$. Le théorème de Liouville garantit qu'un système, dont les conditions initiales x_0 occupent un élément de volume dx_0 de l'espace des phases, occupera un élément de volume à n'importe quel temps t sous l'évolution décrite par l'éq. (6.1) tel que $dx_0 = dx_t$. L'élément de volume peut changer de forme mais pas de volume et le système est dit incompressible. Ainsi, puisque ce type de dynamique conserve la mesure dx de l'espace des phases, alors l'espace des phases peut être traité mathématiquement comme une variété Euclidienne.

Soit un ensemble de systèmes décrits par l'Hamiltonien $H(x)$. La fonction de distribution de l'espace des phases $f(x, t)$ de l'ensemble satisfait l'équation de Liouville

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{x} \cdot \vec{\nabla} f = 0 \quad (6.2)$$

c'est-à-dire qu'elle est conservée dans le temps. Supposons maintenant que l'éq. (6.1) possède η lois de conservation de la forme $\Lambda_k(x) = \lambda_k$, $k = 1, \dots, \eta$. Par exemple, l'Hamiltonien est l'une de ces lois. Puisque les équations du mouvement ne contiennent pas de dépendance temporelle explicite, alors

$$f(x) = \prod_{k=1}^{\eta} \delta(\Lambda_k(x) - \lambda_k) \quad (6.3)$$

est solution de l'éq. (6.2). C'est donc dire que le système sera restreint à se déplacer dans l'espace des phases sur l'intersection des hypersurfaces définies par ces lois de conservation. La fonction de partition, représentant le nombre de microétats accessibles au système, sera alors donnée par

$$\Omega = \int dx_0 f(x_0) = \int dx_t f(x_t) = \int dx f(x) \quad (6.4)$$

De plus, la moyenne d'un observable

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega} \int dx A(x) f(x) \quad (6.5)$$

peut être égalée, sous la condition d'ergodicité, à la moyenne temporelle sur la trajectoire générée par l'éq. (6.1)

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(x_t) \quad (6.6)$$

Considérons maintenant le système dynamique général

$$\dot{x}_t^i = \xi^i(x, t), \quad i = 1, \dots, n \quad (6.7)$$

qui décrit l'évolution des n variables x^i de l'espace des phases. Le système (6.7) (et le système (6.1) comme cas particuliers de (6.7)) peut être vu comme une transformation de coordonnées à partir des conditions initiales x_0

$$x_t^i = x_t^i(t; x_0^1, \dots, x_0^n) \quad (6.8)$$

Il est alors possible de déterminer comment l'élément de volume initial de l'espace des phases dx_0 se transforme sous la dynamique. À partir du Jacobien de la transformation, on écrit

$$dx_t = J(x_t; x_0) dx_0 \quad (6.9)$$

où $J(x_t; x_0)$, le Jacobien de la transformation $x_0 \rightarrow x_t$, est donné par

$$J(x_t; x_0) = \frac{\partial(x_t^1, \dots, x_t^n)}{\partial(x_0^1, \dots, x_0^n)} = \det M = \exp[Tr(\ln M)] \quad (6.10)$$

et où les éléments de la matrice M sont définis par $M_{ij} = \partial x_t^i / \partial x_0^j$. Prenons maintenant la dérivée temporelle du Jacobien. On trouve

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{d}{dt} \exp[Tr(\ln M)] = J \frac{d}{dt} [Tr(\ln M)] = J Tr \left(\frac{d}{dt} (\ln M) \right) = J Tr \left(M^{-1} \frac{dM}{dt} \right) \quad (6.11)$$

et puisque l'élément ij du produit de deux matrices est défini comme

$$(AB)_{ij} = \sum_{k=1}^n A_{ik} B_{kj} \quad (6.12)$$

alors

$$Tr(AB) = \sum_{i=1}^n (AB)_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n A_{ik} B_{ki} \quad (6.13)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= J \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n (M^{-1})_{ik} \left(\frac{dM}{dt} \right)_{ki} = J \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^k} \right) \left(\frac{\partial \dot{x}_t^k}{\partial x_0^i} \right) \\ &= J \sum_{k=1}^n \frac{\partial \dot{x}_t^k}{\partial x_t^k} = J \sum_{k=1}^n \frac{\partial \xi^k}{\partial x_t^k} = J \kappa(x_t, t) \end{aligned} \quad (6.14)$$

où

$$\kappa(x_t, t) \equiv \sum_{k=1}^n \frac{\partial \xi^k}{\partial x_t^k} \quad (6.15)$$

est la compressibilité de l'espace des phases. Dans l'éq. (6.14), on a utilisé la règle de dérivation en chaîne

$$\frac{\partial}{\partial x_t^k} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^k} \frac{\partial}{\partial x_0^i} \quad (6.16)$$

et le fait que

$$(M^{-1})_{ik} = \frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^k} \quad (6.17)$$

En effet, en utilisant de nouveau (6.12) et (6.16), on trouve

$$(M^{-1}M)_{ij} = \sum_{k=1}^n M^{-1}_{ik} M_{kj} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^k} \right) \left(\frac{\partial x_t^k}{\partial x_0^j} \right) = \left(\sum_{k=1}^n \frac{\partial x_t^k}{\partial x_0^j} \frac{\partial}{\partial x_t^k} \right) x_0^i = \frac{\partial x_0^i}{\partial x_0^j} = I_{ij} \quad (6.18)$$

L'éq. (6.14) nous indique alors que le Jacobien d'un système compressible est non unitaire et ainsi la mesure dx de l'espace des phases n'est plus une mesure invariante dans le temps. On peut trouver la solution formelle de l'éq. (6.14). On a

$$\frac{dJ}{J} = \kappa(x_t, t) dt \rightarrow \ln J = \int_0^t \kappa(x_{t'}, t') dt' + \ln C \rightarrow J = C \exp \left[\int_0^t \kappa(x_{t'}, t') dt' \right] \quad (6.19)$$

Utilisant maintenant la condition initiale $J(x_0; x_0) = 1$, on trouve $J(x_0; x_0) = C = 1$ d'où

$$J(x_t; x_0) = \exp \left[\int_0^t \kappa(x_t, t') dt' \right] \quad (6.20)$$

Puisque, suivant l'éq. (6.14), on a

$$\kappa(x_t, t) = \frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \frac{d}{dt} (\ln J) \quad (6.21)$$

alors définissons $w(x_t, t)$ comme la fonction primitive de $\kappa(x_t, t)$. On peut ainsi réécrire la solution (6.20) comme

$$J(x_t; x_0) = \exp [w(x_t, t) - w(x_0, 0)] \quad (6.22)$$

et l'éq. (6.9) comme

$$e^{-w(x_t, t)} dx_t = e^{-w(x_0, 0)} dx_0 \quad (6.23)$$

À partir de l'éq. (6.23), on constate que la mesure $e^{-w(x_t, t)} dx_t$ est conservée par la dynamique. Le facteur $e^{-w(x_t, t)}$ peut alors être vu comme un facteur $\sqrt{g(x_t, t)}$ où $g(x_t, t)$ est le déterminant du tenseur métrique $G(x_t, t)$ obtenu de $G(x_0, 0)$ par la transformation $x_0 \rightarrow x_t$. Ainsi, à partir des éqs. (6.9) et (6.23), on trouve

$$\sqrt{g(x_t, t)} dx_t = \sqrt{g(x_t, t)} J(x_t; x_0) dx_0 = \sqrt{g(x_0, 0)} dx_0 \quad (6.24)$$

et

$$J(x_t; x_0) = \frac{\sqrt{g(x_0, 0)}}{\sqrt{g(x_t, t)}} \quad (6.25)$$

De façon générale, puisque le Jacobien est non unitaire, alors le déterminant de la métrique sera aussi non unitaire. L'espace des phases est donc traitée comme une variété Riemannienne, de courbure arbitraire. On peut démontrer (voir [41]) que la généralisation adéquate de l'éq. de Liouville (6.2) pour une dynamique compressible s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} (f \sqrt{g}) + \frac{\partial}{\partial x^k} (f \sqrt{g} \dot{x}^k) = 0 \quad (6.26)$$

où la notation d'Einstein est utilisée pour la sommation sur k . Notons maintenant que

$$\frac{d}{dt} \sqrt{g(x_t, t)} = \frac{d}{dt} e^{-w(x_t, t)} = -e^{-w(x_t, t)} \frac{d}{dt} w(x_t, t) = -\sqrt{g(x_t, t)} \kappa(x_t, t) \quad (6.27)$$

et suivant l'éq. (6.26), alors

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial f}{\partial t} \sqrt{g} + f \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x^k} (\sqrt{g} \dot{x}^k) + \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x^k} (f \dot{x}^k) + \frac{\partial \dot{x}^k}{\partial x^k} (f \sqrt{g}) \\
&= \frac{\partial f}{\partial t} \sqrt{g} + \frac{\partial f}{\partial x^k} (\sqrt{g} \dot{x}^k) + \frac{\partial \dot{x}^k}{\partial x^k} (f \sqrt{g}) + f \left[\frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} + \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x^k} \dot{x}^k \right] \\
&= \frac{\partial f}{\partial t} \sqrt{g} + \frac{\partial f}{\partial x^k} (\sqrt{g} \dot{x}^k) + \cancel{\kappa (f \sqrt{g})} + f \cancel{\frac{d}{dt} \sqrt{g}} = \sqrt{g} \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x^k} \dot{x}^k \right]
\end{aligned} \tag{6.28}$$

d'où

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x^k} \dot{x}^k = \frac{df}{dt} = 0 \tag{6.29}$$

c'est-à-dire que $f(x, t)$ est conservée dans le temps. On note ici que pour un système incompressible ($\kappa = 0$) $dJ/dt = 0$ ce qui implique que J est constant et plus précisément, $J = 1$ puisque $J(x_0; x_0) \equiv 1$. Ainsi, $\sqrt{g} = cte$ et l'éq. (6.26) se réduit à (6.2).

On peut finalement écrire le théorème de Liouville généralisé pour un système non-Hamiltonien comme

$$f(x_t, t) e^{-w(x_t, t)} dx_t = f(x_0, 0) e^{-w(x_0, 0)} dx_0 \tag{6.30}$$

De façon générale, la moyenne d'une propriété $A(x)$ sur l'ensemble sera ainsi déterminée à l'aide de l'invariant de mesure et de la fonction de distribution suivant

$$\langle A \rangle_t = \frac{\int dx \sqrt{g(x, t)} A(x) f(x, t)}{\int dx \sqrt{g(x, t)} f(x, t)} \tag{6.31}$$

Supposons maintenant que l'éq. (6.7) possède η lois de conservation de la forme $\Lambda_k(x) = C_k$, $k = 1, \dots, \eta$. Le système sera restreint à se déplacer dans l'espace des phases sur l'intersection des hypersurfaces définies par ces lois de conservation. La solution à l'équation de Liouville généralisé (6.26) est alors donnée par

$$f(x) = \prod_{k=1}^{\eta} \delta(\Lambda_k(x) - C_k) \tag{6.32}$$

et la fonction de partition microcanonique par

$$\Omega(C_1, \dots, C_\eta) = \int dx \sqrt{g(x)} \prod_{k=1}^{\eta} \delta(\Lambda_k(x) - C_k) \tag{6.33}$$

Utilisons le fait que $\kappa = \partial \dot{x}^k / \partial x^k = 0$ pour un système Hamiltonien pour réécrire l'éq. (6.2) comme

$$\frac{\partial}{\partial t}(f) + \frac{\partial}{\partial x^k}(f \dot{x}^k) = 0 \quad (6.34)$$

En comparant les éqs. (6.34) et (6.26), on pourrait être tenté de définir $\tilde{f} = f\sqrt{g}$. Cependant, on s'aperçoit que la séparation entre f et $\sqrt{g}$ est fondamentale. Soit par exemple l'entropie de Gibbs pour un système Hamiltonien donnée par

$$S(t) = -k_B \int dx^1 \dots dx^n f \ln f \quad (6.35)$$

Cette quantité doit être conservée dans le temps c'est-à-dire que $dS/dt = 0$. Il est alors démontré [41] que la généralisation adéquate pour un système non-Hamiltonien de l'éq. (6.35) est

$$S(t) = -k_B \int dx^1 \dots dx^n \sqrt{g} f \ln f \quad (6.36)$$

en défaveur du changement de variable $\tilde{f} = f\sqrt{g}$.

6.2. Chaîne de thermostats Nosé - Hoover (NHC)

Pour la chaîne de M thermostats NH [31], les équations du mouvement sont postulées comme suit

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} & i &= 1 \dots N \\ \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i - \vec{p}_i \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} & i &= 1 \dots N \\ \dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \equiv \eta_k & k &= 1 \dots M \\ \dot{p}_{\xi_1} &= \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{set} \right) - p_{\xi_1} \eta_2 \\ \dot{p}_{\xi_k} &= \left(\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T_{set} \right) - p_{\xi_k} \eta_{k+1} & k &= 2 \dots M-1 \\ \dot{p}_{\xi_M} &= p_{\xi_{M-1}} \eta_{M-1} - k_B T_{set} \end{aligned} \quad (6.37)$$

où les ξ_k , p_{ξ_k} et Q_k sont respectivement les positions, impulsions et masses du thermostat k , N_f est le nombre de degré de liberté du système physique et T_{set} la température cible. Remarquons que seul le premier thermostat ($k = 1$) est couplé directement au système physique. Les masses Q_k sont choisies suivant

$$Q_1 = N_f k_B T_{set} \tau, \quad Q_k = k_B T_{set} \tau \quad (6.38)$$

où τ est un temps caractéristique du système. L'« énergie » conservée du système est donnée par

$$H' = H(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + N_f k_B T_{set} \xi_1 + k_B T_{set} \sum_{k=2}^M \xi_k \quad (6.39)$$

où

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (6.40)$$

est l'Hamiltonien du système physique. En effet,

$$\frac{d}{dt} H' = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i + \frac{dU}{dt} + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \dot{p}_{\xi_k} + N_f k_B T_{set} \dot{\xi}_1 + k_B T_{set} \sum_{k=2}^M \dot{\xi}_k \quad (6.41)$$

et utilisant les éq. (6.37) on trouve

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H' &= \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \left[\vec{F}_i - \vec{p}_i \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \right] + \frac{dU}{dt} \right\} + \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \left[\left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{set} \right) - p_{\xi_1} \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \right] \\ &+ \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \left[\left(\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T_{set} \right) - p_{\xi_k} \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \right] + \frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \left[p_{\xi_{M-1}} \frac{p_{\xi_{M-1}}}{Q_{M-1}} - k_B T_{set} \right] \\ &+ N_f k_B T_{set} \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} + k_B T_{set} \sum_{k=2}^M \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \\ &= - \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U + \frac{dU}{dt} - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \left[\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - p_{\xi_k} \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \right] + \frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} = 0 \end{aligned} \quad (6.42)$$

puisque

$$dU(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \cdot d\vec{r}_i \Rightarrow \frac{dU}{dt} = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (6.43)$$

et

$$\begin{aligned}
& -\frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \left[\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - p_{\xi_k} \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \right] + \frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} \\
& = -\frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} \frac{p_{\xi_k}^2}{Q_k} + \frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} \\
& = -\frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - \sum_{k=3}^M \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} + \frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} \\
& = -\cancel{\frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1}} + \cancel{\frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1}} - \cancel{\frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}}} + \cancel{\frac{p_{\xi_M}}{Q_M} \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}}} = 0
\end{aligned} \tag{6.44}$$

Nous allons maintenant appliquer le formalisme développé à la section 5.1 afin de déterminer un algorithme nous permettant d'intégrer les équations du mouvement. On a, posant $x = (\vec{r}^N, \vec{p}^N, \xi^M, p_{\xi}^M)$,

$$i\hat{L} \equiv \dot{x} \frac{\partial}{\partial x} = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} + \sum_{k=1}^M \dot{\xi}_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \sum_{k=1}^M \dot{p}_{\xi_k} \frac{\partial}{\partial p_{\xi_k}} \tag{6.45}$$

Soit

$$i\hat{L}_1 \equiv \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}, \quad i\hat{L}_2 \equiv \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}, \quad i\hat{L}_{NHC} = i\hat{L} - i\hat{L}_1 - i\hat{L}_2 \tag{6.46}$$

alors

$$\begin{aligned}
i\hat{L}_{NHC} &= -\sum_{i=1}^N \eta_i \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} + \sum_{k=1}^M \eta_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \left[\left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{set} \right) - p_{\xi_1} \eta_2 \right] \frac{\partial}{\partial p_{\xi_1}} \\
&+ \sum_{k=2}^{M-1} \left[\left(\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T_{set} \right) - p_{\xi_k} \eta_{k+1} \right] \frac{\partial}{\partial p_{\xi_k}} + \left[\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T_{set} \right] \frac{\partial}{\partial p_{\xi_M}} \\
&= -\sum_{i=1}^N \eta_i \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} + \sum_{k=1}^M \eta_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \left[\frac{1}{Q_1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{set} \right) - \eta_1 \eta_2 \right] \frac{\partial}{\partial \eta_1} \\
&+ \sum_{k=2}^{M-1} \left[\frac{1}{Q_k} (Q_{k-1} \eta_{k-1}^2 - k_B T_{set}) - \eta_k \eta_{k+1} \right] \frac{\partial}{\partial \eta_k} + \frac{1}{Q_M} [Q_{M-1} \eta_{M-1}^2 - k_B T_{set}] \frac{\partial}{\partial \eta_M}
\end{aligned} \tag{6.47}$$

Définissant

$$G_1 \equiv \frac{1}{Q_1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_{set} \right) \quad (6.48)$$

$$G_k \equiv \frac{1}{Q_k} (Q_{k-1} \eta_{k-1}^2 - k_B T_{set}) \quad k > 1$$

alors

$$i\hat{L}_{NHC} = -\sum_{i=1}^N \eta_i \vec{v}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}_i} + \sum_{k=1}^M \eta_k \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \sum_{k=1}^{M-1} [G_k - \eta_k \eta_{k+1}] \frac{\partial}{\partial \eta_k} + G_M \frac{\partial}{\partial \eta_M} \quad (6.49)$$

Suivant l'éq. (5.26), on peut écrire

$$\exp(i\hat{L}\Delta t) = \exp\left(i\hat{L}_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(i\hat{L}_2 \Delta t) \exp\left(i\hat{L}_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(i\hat{L}_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (6.50)$$

Pour traiter facilement des systèmes où les variables du thermostat fluctueraient rapidement par rapport au système physique, on peut diviser, de façon générale, l'opérateur $\exp(i\hat{L}_{NHC}\Delta t/2)$ en n_c sous étapes identiques tel que

$$\exp\left(i\hat{L}_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) = \prod_{i=1}^{n_c} \exp\left(i\hat{L}_{NHC} \frac{\Delta t}{2n_c}\right) \quad (6.51)$$

Cette décomposition est permise bien sûr puisque $i\hat{L}_{NHC}$ commute avec lui même. Pour des simulations typiques comme la notre, $n_c = 1$ peut tout de même être choisi sans problème. Suivant (5.26) on peut factoriser l'opérateur (6.51), posant $\Delta t/n_c = \delta t$ comme

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{NHC} \frac{\delta t}{2}\right) &= \exp\left(\frac{\delta t}{4} G_M \frac{\partial}{\partial \eta_M}\right) \times \left\{ \exp\left(-\frac{\delta t}{8} \eta_{M-1} \eta_M \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \right. \\ &\quad \times \exp\left(\frac{\delta t}{4} G_{M-1} \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \exp\left(-\frac{\delta t}{8} \eta_{M-1} \eta_M \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \Big\} \times \dots \\ &\times \exp\left(-\frac{\delta t}{2} \sum_{i=1}^N \eta_i \vec{v}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}_i}\right) \exp\left(\frac{\delta t}{2} \sum_{k=1}^M \eta_k \frac{\partial}{\partial \xi_k}\right) \times \dots \\ &\times \left\{ \exp\left(-\frac{\delta t}{8} \eta_{M-1} \eta_M \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \exp\left(\frac{\delta t}{4} G_{M-1} \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \right. \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{\delta t}{8} \eta_{M-1} \eta_M \frac{\partial}{\partial \eta_{M-1}}\right) \Big\} \times \exp\left(\frac{\delta t}{4} G_M \frac{\partial}{\partial \eta_M}\right) \end{aligned} \quad (6.52)$$

A priori, rien ne justifie ce choix de factorisation particulier. Pour traduire maintenant l'opérateur (6.52) en code, seul les parties

$$\exp\left(-\frac{\delta t}{2}\eta_i \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}_i}\right) \quad \text{et} \quad \exp\left(-\frac{\delta t}{8}\eta_{k-1}\eta_k \frac{\partial}{\partial \eta_{k-1}}\right) \quad (6.53)$$

ne sont pas sous la forme (5.15) ou (5.17). Ceux-ci, suivant

$$\exp\left(Cx_j \frac{\partial}{\partial x_j}\right)x_j = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(Cx_j \frac{\partial}{\partial x_j}\right)^n\right]x_j = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} C^n x_j = \exp(C)x_j, \quad (6.54)$$

se traduisent par une multiplication des $\vec{v}_i$ et η_{k-1} respectivement par $\exp(-\delta t \eta_i/2)$ et $\exp(-\delta t \eta_k/8)$. Le pseudo code pour l'application de l'opérateur (6.52) s'écrit alors comme suit :

$$G_M = (Q_{M-1}\eta_{M-1}^2 - k_B T_{set})/Q_M$$

$$\eta_M = \eta_M + G_M \delta t/4$$

$$\eta_{M-1} = \exp(-\eta_M \delta t/8)\eta_{M-1}$$

$$G_{M-1} = (Q_{M-2}\eta_{M-2}^2 - k_B T_{set})/Q_{M-1}$$

$$\eta_{M-1} = \eta_{M-1} + G_{M-1} \delta t/4$$

$$\eta_{M-1} = \exp(-\eta_M \delta t/8)\eta_{M-1}$$

...

$$\text{Pour } k = 1, \dots, M \quad \xi_k = \xi_k + \eta_k \delta t/2$$

$$\text{Pour } i = 1, \dots, N \quad \vec{v}_i = \exp(-\eta_i \delta t/2)\vec{v}_i$$

...

$$\eta_{M-1} = \exp(-\eta_M \delta t/8)\eta_{M-1}$$

$$G_{M-1} = (Q_{M-2}\eta_{M-2}^2 - k_B T_{set})/Q_{M-1}$$

$$\eta_{M-1} = \eta_{M-1} + G_{M-1} \delta t/4$$

$$\eta_{M-1} = \exp(-\eta_M \delta t/8)\eta_{M-1}$$

$$G_M = (Q_{M-1}\eta_{M-1}^2 - k_B T_{set})/Q_M$$

$$\eta_M = \eta_M + G_M \delta t/4$$

L'implémentation de l'opérateur (6.50) en C, donnée par Martyna *et al.* [44], a été adapté et intégré dans le programme principal. Le cas spécial où $M = 1$ (une chaîne d'un seul thermostat) correspond à l'algorithme de Nosé - Hoover traditionnel. On vérifie d'abord à l'annexe D que l'algorithme de Nosé - Hoover génère bel et bien une distribution canonique lorsque la seule loi de conservation est donnée par l'éq. (6.39). Dans le cas où la somme des forces est nulle, on montre également que l'impulsion totale doit être nulle pour que cet algorithme soit en mesure de générer une distribution canonique. On démontre ensuite que la dynamique de la chaîne Nosé - Hoover est en mesure de générer la distribution canonique pour $N_f = dN$ où d est la dimensionnalité (3 dans le cas qui nous intéresse), et ce, même si la somme des forces est nulles et l'impulsion différente de zéro. Notons également que la compressibilité de l'espace des phases est non nulle, une signature caractéristique des systèmes non-Hamiltoniens.

6.3. Generalized Gaussian Moment Thermostat (GGMT)

Les équations du mouvement dans l'approche GGMT [32] sont données par

$$\begin{aligned}
 \dot{\vec{r}}_i &= \vec{p}_i / m_i \\
 \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i(\vec{r}) - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}}{Q_n} \sum_{k=1}^n \frac{(k_B T_{set})^{n-k}}{C_{k-1}} S^{k-1} \vec{p}_i \\
 \dot{\xi}_n &= \left[(k_B T_{set})^{n-1} + \sum_{k=2}^n \frac{(k_B T_{set})^{n-k}}{N_f C_{k-2}} S^{k-1} \right] \frac{p_{\xi_n}}{Q_n} \\
 \dot{p}_{\xi_n} &= \frac{S^n}{C_{n-1}} - N_f (k_B T_{set})^n, \quad n = 1, \dots, M
 \end{aligned} \tag{6.55}$$

où

$$\begin{aligned}
 S(\vec{p}) &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \\
 C_n &= \prod_{k=1}^n (N_f + 2k), \quad C_0 \equiv 1 \\
 Q_n &= \frac{N_f}{C_{n-1}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{C_{n+k-2}}{C_{k-1}} \right] (k_B T_{set})^{2n-1} \tau^2
 \end{aligned} \tag{6.56}$$

et où N_f est le nombre de degré de liberté, T_{set} la température cible et τ un temps caractéristique du système. Le système est ainsi couplé à $2M$ variables additionnelles $\{\xi_n, p_{\xi_n}\}$, où M est le nombre total de moments (ou puissances) de l'énergie cinétique K ($\propto \vec{p}^2$) qui seront contrôlés selon une distribution gaussienne. Les M couples de variables additionnels sont indépendants les uns des autres et sont tous couplés au système physique, contrairement à la NHC. De plus,

$$H' = H(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}^2}{2Q_n} + N_f k_B T_{set} \sum_{n=1}^M \xi_n \quad (6.57)$$

représente l'«énergie» conservée du système où $H(\vec{r}, \vec{p})$ est l'Hamiltonien du système physique. Le cas particuliers où $M = 2$ sera utilisé. Définissant

$$\begin{aligned} \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) &= \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} + \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} (k_B T_{set}) & \bar{g}(\vec{p}) &= (k_B T_{set}) + \frac{S}{N_f} \\ \bar{G}_1(\vec{p}) &= S - N_f (k_B T_{set}) & \bar{G}_2(\vec{p}) &= \frac{S^2}{C_1} - N_f (k_B T_{set})^2 \end{aligned}, \quad (6.58)$$

les équations du mouvement (6.55) se réduisent pour $M = 2$ à

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \vec{p}_i / m_i & \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i(\vec{r}) - \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) \vec{p}_i - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{S}{C_1} \vec{p}_i \\ \dot{\xi}_1 &= \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} & \dot{\xi}_2 &= \bar{g}(\vec{p}) \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \\ \dot{p}_{\xi_1} &= \bar{G}_1(\vec{p}) & \dot{p}_{\xi_2} &= \bar{G}_2(\vec{p}) \end{aligned} \quad (6.59)$$

et

$$H' = H(\vec{r}, \vec{p}) + \frac{p_{\xi_1}^2}{2Q_1} + \frac{p_{\xi_2}^2}{2Q_2} + N_f k_B T_{set} (\xi_1 + \xi_2) \quad (6.60)$$

L'opérateur de Liouville correspondant est

$$i\hat{L} = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} + i\hat{L}_{GMT} \quad (6.61)$$

où

$$\begin{aligned}
i\hat{L}_{GGMT} = & -\lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{S}{C_1} \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \right) \\
& + \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \bar{g}(\vec{p}) \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{\partial}{\partial \xi_2} + \bar{G}_1(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_1}} + \bar{G}_2(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_2}}
\end{aligned} \tag{6.62}$$

L'éq. (6.61) est de la forme (5.25). Ainsi, l'opérateur $\exp(i\hat{L}\Delta t)$ peut être factorisé comme

$$\begin{aligned}
\exp(i\hat{L}\Delta t) = & \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\Delta t}{2}\right) \\
& \times \left[\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \exp\left(\Delta t \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \right] \\
& \times \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\Delta t}{2}\right)
\end{aligned} \tag{6.63}$$

où la partie entre crochets correspond à l'algorithme VV. Des factorisations différentes auraient pu être choisies. Par exemple, la partie VV aurait pu être remplacée par l'algorithme Position Verlet. L'opérateur $\exp(i\hat{L}_{GGMT}\Delta t)$ aurait aussi pu se retrouver au centre de la factorisation par exemple. Dans notre choix de factorisation, il faut toutefois s'assurer de ne calculer la force sur chaque particule qu'une seule fois à chaque itération puisque le calcul des forces est l'étape dominante dans la simulation. Notons d'ailleurs que $\exp(i\hat{L}_{GGMT}\Delta t/2)$ n'altère que $\{\xi_n, p_{\xi_n}, \vec{p}\}$.

L'opérateur $\exp(i\hat{L}_{GGMT}\Delta t/2)$ sera divisé en n_c sous étapes comme nous l'avons fait pour la NHC à la section précédente. Suivant les éq. (5.29) et (5.30), on peut aussi augmenter l'ordre de l'opérateur. On trouve plus particulièrement pour $m = 2$

$$\hat{G}^{(4)}\left(\frac{\Delta t}{2n_c}\right) = \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\varphi_2 \Delta t}{2n_c}\right) \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{(1-2\varphi_2) \Delta t}{2n_c}\right) \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\varphi_2 \Delta t}{2n_c}\right) + O(\Delta t^5) \tag{6.64}$$

avec $\varphi_2 = (2 - 2^{1/3})^{-1}$. Cet opérateur est maintenant d'ordre Δt^5 . De façon plus pratique, on peut réécrire l'éq. (6.64) comme

$$\hat{G}^{(4)}\left(\frac{\Delta t}{2n_c}\right) = \prod_{l=1}^3 \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\delta t_l}{2}\right) \quad (6.65)$$

où $\delta t_l = w_l \Delta t / n_c$ et $w_1 = w_3 = \varphi_2$ et $w_2 = 1 - 2\varphi_2$. Finalement,

$$\hat{G}^{(4)}\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\Delta t}{2}\right) = \prod_{k=1}^{n_c} \prod_{l=1}^3 \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\delta t_l}{2}\right) \quad (6.66)$$

L'opérateur $\exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \delta t_l / 2\right)$ est pour sa part factorisé comme

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{GGMT} \frac{\delta t_l}{2}\right) &= \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_1(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_1}}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_2(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_2}}\right) \times \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)} \frac{\delta t_l}{4}\right) \\ &\times \exp\left(\frac{\delta t_l}{2} \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \frac{\partial}{\partial \xi_1}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t_l}{2} \bar{g}(\vec{p}) \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{\partial}{\partial \xi_2}\right) \\ &\times \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)} \frac{\delta t_l}{4}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_2(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_2}}\right) \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_1(\vec{p}) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_1}}\right) \end{aligned} \quad (6.67)$$

où

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)} \frac{\delta t_l}{4}\right) &= \exp\left(-\frac{\delta t_l}{8} \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \\ &\times \exp\left(-\frac{\delta t_l}{4} \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} \frac{S}{C_1} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \\ &\times \exp\left(-\frac{\delta t_l}{8} \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \end{aligned} \quad (6.68)$$

Ce choix de factorisation est possiblement meilleur mais il semble qu'on ne puisse pas directement comparer, de façon analytique, la conservation de H' obtenue suivant différentes factorisations. Il nous est donc impossible de justifier cette recommandation, faites par Tuckerman & Liu dans l'article original [32]. Pour traduire l'opérateur en code, on a deux parties qui ne sont pas sous la forme (5.15) ou (5.17). Tout d'abord

$$\exp\left(-\frac{\delta t_l}{8} \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \quad (6.69)$$

se traduit par une multiplication des impulsions par un facteur $\exp(-\delta t_l \lambda(p_{\xi_1}, p_{\xi_2}) / 8)$ suivant l'éq. (6.54) et l'application de l'opérateur

$$\exp\left(-\frac{\delta t_l}{4} \frac{p_{\xi_2}}{C_1 Q_2} \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right)\right) \quad (6.70)$$

sur les impulsions se traduit par une multiplication de celles-ci par un facteur $(1 + \delta t_l p_{\xi_2} S / 2Q_2 C_1)^{-1/2}$. En effet, suivant l'éq. (5.3)

$$\exp\left(-\frac{\delta t_l}{4} \frac{p_{\xi_2}}{C_1 Q_2} \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right)\right) = \exp\left(i\hat{L}' \frac{\delta t_l}{4}\right) \quad (6.71)$$

d'où

$$i\hat{L}' = -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \quad (6.72)$$

avec $\gamma \equiv p_{\xi_2} / C_1 Q_2$. Suivant l'éq. (5.1), on trouve alors que

$$\frac{d}{dt} \{\vec{p}_n\} = i\hat{L}' \{\vec{p}_n\} = -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}\right) \{\vec{p}_n\} \quad (6.73)$$

L'action de l'opérateur (6.70) sur l'ensemble des impulsions est alors équivalent à résoudre l'ensemble d'équations différentielles (6.73). Plus explicitement, on cherche à résoudre le système suivant

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \vec{p}_1 &= -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \vec{p}_1 \\ \frac{d}{dt} \vec{p}_2 &= -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \vec{p}_2 \\ &\dots \\ \frac{d}{dt} \vec{p}_N &= -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k}\right) \vec{p}_N \end{aligned} \quad (6.74)$$

Remarquons maintenant que la même somme apparaît dans chacune des équations, ce qui nous permet d'écrire

$$\frac{\dot{p}_{1\alpha}}{\dot{p}_{k\alpha}} = \frac{-\gamma \left(\sum_{l=1}^N \frac{\vec{p}_l^2}{m_l}\right) p_{1\alpha}}{-\gamma \left(\sum_{l=1}^N \frac{\vec{p}_l^2}{m_l}\right) p_{k\alpha}} = \frac{p_{1\alpha}}{p_{k\alpha}} \quad (6.75)$$

où $\alpha = x, y, z$ et $k = 1, \dots, N$. Ainsi,

$$\frac{\dot{p}_{1\alpha}}{p_{1\alpha}} = \frac{\dot{p}_{k\alpha}}{p_{k\alpha}} \rightarrow \frac{d}{dt} \ln p_{1\alpha} = \frac{d}{dt} \ln p_{k\alpha} \rightarrow \ln p_{k\alpha} = \ln p_{1\alpha} + \ln C_{k\alpha} \rightarrow p_{k\alpha} = C_{k\alpha} p_{1\alpha} \quad (6.76)$$

On détermine la constante d'intégration à partir des conditions initiales, c'est-à-dire $C_{k\alpha} = p_{k\alpha}(0)/p_{1x}(0)$. Substituons alors la solution (6.76) dans l'éq. différentielle (6.74) pour p_{1x} . On trouve

$$\frac{d}{dt} p_{1x} = -\gamma \left(\sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{m_k} \right) p_{1x} = -\gamma \left(\sum_{\alpha} \sum_{k=1}^N \frac{[C_{k\alpha} p_{1x}]^2}{m_k} \right) p_{1x} = -\gamma \frac{S(0)}{p_{1x}(0)^2} p_{1x}^3, \quad (6.77)$$

qui ne dépend plus que de p_{1x} et où $S(0) = \sum_{k=1}^N \vec{p}_k(0)^2 / m_k$. On résout maintenant par séparation de variables

$$\begin{aligned} \frac{dp_{1x}}{p_{1x}^3} &= -\gamma \frac{S(0)}{p_{1x}(0)^2} dt \rightarrow \int \frac{dp_{1x}}{p_{1x}^3} = -\gamma \frac{S(0)}{p_{1x}(0)^2} \int dt \\ &\rightarrow -\frac{1}{2p_{1x}^2} = -\gamma \frac{S(0)}{p_{1x}(0)^2} t + c \\ &\rightarrow p_{1x}(t) = \left[2\gamma \frac{S(0)}{p_{1x}(0)^2} t - 2c \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (6.78)$$

et on détermine la constante d'intégration à partir des conditions initiales

$$p_{1x}(0) = [-2c]^{-1/2} \rightarrow c = -\frac{1}{2} [p_{1x}(0)]^{-2} \quad (6.79)$$

d'où

$$p_{1x}(t) = \left[2\gamma S(0)t \frac{1}{p_{1x}(0)^2} + \frac{1}{p_{1x}(0)^2} \right]^{-1/2} = p_{1x}(0) \left[\frac{1}{2\gamma S(0)t + 1} \right]^{1/2} \quad (6.80)$$

La solution pour chacune des équations (6.74) est donc donnée par

$$\vec{p}_k(t) = \vec{p}_k(0) \left[\frac{1}{1 + 2\gamma S(0)t} \right]^{1/2} \quad (6.81)$$

L'implémentation de l'opérateur (6.67) en C donnée par Tuckerman & Liu [45] a été adapté et intégré dans le programme principal. On montre finalement à l'annexe D que la dynamique GGMT génère la distribution canonique pour $N_f = dN$.

6.4. Massive Generalized Gaussian Moment Thermostat (MGGMT)

L'algorithme GGMT massif (MGGMT) sera également utilisé, c'est-à-dire que trois thermostats GGMT seront couplés à chaque atome, un par dimension. Nous allons donc rapidement revoir le formalisme de la section 6.3 pour $M = 2$ et simplifier les équations pour le cas d'une particule à une dimension. Les équations du mouvement (6.59) deviennent

$$\begin{aligned}\dot{x}_i &= p_i/m_i & \dot{p}_i &= F_i(x) - \lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}}) p_i - \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \frac{p_i^3}{3m_i} \\ \dot{\xi}_{1i} &= \frac{p_{\xi_{1i}}}{Q_{1i}} & \dot{\xi}_{2i} &= \bar{g}(p_i) \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \\ \dot{p}_{\xi_{1i}} &= \bar{G}_1(p_i) & \dot{p}_{\xi_{2i}} &= \bar{G}_2(p_i)\end{aligned}\quad (6.82)$$

où

$$\begin{aligned}\lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}}) &= \frac{p_{\xi_{1i}}}{Q_{1i}} + \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} (k_B T_{set}) & \bar{g}(p_i) &= (k_B T_{set}) + \frac{p_i^2}{m_i} \\ \bar{G}_1(p_i) &= \frac{p_i^2}{m_i} - (k_B T_{set}) & \bar{G}_2(p_i) &= \frac{p_i^4}{3m_i^2} - (k_B T_{set})^2\end{aligned}, \quad (6.83)$$

et où T_{set} est la température cible et $i = 1, \dots, 3N$. L'«énergie» étendu (6.60) devient

$$H' = H(x, p) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_{\xi_{1i}}^2}{2Q_{1i}} + \frac{p_{\xi_{2i}}^2}{2Q_{2i}} \right) + k_B T_{set} \sum_{i=1}^{3N} (\xi_{1i} + \xi_{2i}) \quad (6.84)$$

où $H(x, p) = \sum p_i^2/2m_i + V(x)$ est l'Hamiltonien du système physique. L'opérateur de Liouville correspondant est

$$i\hat{L} = \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^{3N} i\hat{L}_{GGMT}(i) \quad (6.85)$$

où

$$\begin{aligned}i\hat{L}_{GGMT}(i) &= -\lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}}) \left(p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) - \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \frac{p_i^3}{3m_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \\ &+ \frac{p_{\xi_{1i}}}{Q_{1i}} \frac{\partial}{\partial \xi_{1i}} + \bar{g}(p_i) \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \frac{\partial}{\partial \xi_{2i}} + \bar{G}_1(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{1i}}} + \bar{G}_2(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{2i}}}\end{aligned}\quad (6.86)$$

et l'opérateur $\exp(i\hat{L}\Delta t)$ peut être factorisé comme

$$\begin{aligned} \exp(i\hat{L}\Delta t) &= \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^{3N} i\hat{L}_{GGMT}(i)\right) \\ &\times \left[\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial}{\partial p_i}\right) \exp\left(\Delta t \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i \frac{\partial}{\partial x_i}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial}{\partial p_i}\right) \right] \\ &\times \exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^{3N} i\hat{L}_{GGMT}(i)\right) \end{aligned} \quad (6.87)$$

Puisque les $3N$ opérateurs $i\hat{L}_{GGMT}(i)$ commutent entre eux, alors l'opérateur $\exp\left(\sum_{i=1}^{3N} i\hat{L}_{GGMT}(i) \Delta t/2\right)$ prendra également la forme (6.66) tel que

$$\exp\left(\frac{\Delta t}{2} \sum_{i=1}^N i\hat{L}_{GGMT}(i)\right) = \prod_{i=1}^{3N} \exp\left(i\hat{L}_{GGMT}(i) \frac{\Delta t}{2}\right) = \prod_{i=1}^{3N} \prod_{k=1}^{n_c} \prod_{l=1}^3 \exp\left(i\hat{L}_{GGMT}(i) \frac{\delta t_l}{2}\right) \quad (6.88)$$

avec

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{GGMT}(i) \frac{\delta t_l}{2}\right) &= \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_1(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{1i}}}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_2(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{2i}}}\right) \\ &\times \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)}(i) \frac{\delta t_l}{4}\right) \\ &\times \exp\left(\frac{\delta t_l}{2} \frac{p_{\xi_{1i}}}{Q_{2i}} \frac{\partial}{\partial \xi_{1i}}\right) \times \exp\left(\frac{\delta t_l}{2} \bar{g}(p_i) \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \frac{\partial}{\partial \xi_{2i}}\right) \\ &\times \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)}(i) \frac{\delta t_l}{4}\right) \\ &\times \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_2(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{2i}}}\right) \exp\left(\frac{\delta t_l}{4} \bar{G}_1(p_i) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_{1i}}}\right) \end{aligned} \quad (6.89)$$

et

$$\begin{aligned} \exp\left(i\hat{L}_{GGMT(B)}(i) \frac{\delta t_l}{4}\right) &= \exp\left(-\frac{\delta t_l}{8} \lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}}) p_i \frac{\partial}{\partial p_i}\right) \\ &\times \exp\left(-\frac{\delta t_l}{4} \frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}} \frac{p_i^3}{3m_i} \frac{\partial}{\partial p_i}\right) \\ &\times \exp\left(-\frac{\delta t_l}{8} \lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}}) p_i \frac{\partial}{\partial p_i}\right) \end{aligned} \quad (6.90)$$

La plupart de ces opérateurs sont de simples opérateurs de translation. L'application des opérateurs

$$\exp\left(-\frac{\delta t_i}{8}\lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}})p_i\frac{\partial}{\partial p_i}\right) \quad (6.91)$$

et

$$\exp\left(-\frac{\delta t_i}{4}\frac{p_{\xi_{2i}}}{Q_{2i}}\frac{p_i^3}{3m_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\right) \quad (6.92)$$

se traduit par une multiplication des impulsions par un facteur $\exp(-\delta t_i\lambda(p_{\xi_{1i}}, p_{\xi_{2i}})/8)$ et $(1+\delta t_i p_{\xi_{2i}} p_i^2 / 6m_i Q_{2i})^{-1/2}$ respectivement.

7. DESCRIPTION SOMMAIRE DU PROGRAMME

Dans le but d'introduire le lecteur à l'étude du code source conçu, nous allons maintenant décrire brièvement la structure générale du programme. La lecture de cette section n'est toutefois pas requise pour la compréhension de la suite du travail, de sorte que le lecteur qui ne désire pas avoir ces détails peut passer à la section 8 sans problème.

La FIGURE 9 illustre d'abord la hiérarchie de tous les outils nécessaires à un programme de dynamique moléculaire standard. Voici une brève description pour chacun de ces modules :

Vecteurs :	Définition des types <i>Vecteur</i> et <i>IntVecteur</i> (vecteur dont les composantes sont des entiers) et opérations de base sur ces structures.
Constantes :	Définition des constantes générales utilisées (π , k_B , etc.)
OpStructure :	Définition du type <i>Box</i> contenant les informations relatives aux conditions frontières périodiques et opérations de base sur cette structure. Définition de quelques opérations sur les tableaux de <i>Vecteurs</i> .
LJ Parameters:	Définition des paramètres LJ σ et ε pour plusieurs substances.
LJ :	Définition du type <i>LJparam</i> et opérations de base sur cette structure. Définition des fonctions relatives à l'énergie et à la force LJ, suivant les paramètres LJ donnés par une variable de type <i>LJparam</i> .
EDIP :	Définition du type <i>EDIPstruct</i> et opérations de base sur cette structure. Définition des fonctions relatives à l'énergie et à la force EDIP, en version analytique et numérique.

RDF :	Définition du type <i>RDFdata</i> et opérations de base sur cette structure. Définition des fonctions permettant de calculer la RDF.
Maruyama_SWNT_Wrapping :	Adaptation du code de Maruyama pour la création de la structure d'un nanotube (m, n).
Characterization :	Définition de quelques procédures de caractérisation d'un tableau de <i>Vecteur</i> (Distribution des vitesses, Surface spécifique, etc.).
Init_Random_Struct :	Définition de la fonction utilisée pour générer une structure initiale aléatoire.
Init_Carbon_Struct :	Définition de fonctions permettant de générer plusieurs structures de carbone.

On retrouve à la FIGURE 10 le diagramme hiérarchique des programmes de dynamique moléculaire. Les modules notés {xxx} sont décrits à la FIGURE 9. Voici une brève description pour ces modules :

MD :	Définition des types et des fonctions nécessaires pour effectuer une simulation de dynamique moléculaire sur une structure simple (un gaz quelconque ou un nanotube par exemple). Cette structure est donnée par un tableau de <i>Vecteur</i> .
MD_Ens :	Définition des types et des fonctions nécessaires pour effectuer une simulation de dynamique moléculaire sur un adsorbant de carbone (un faisceau de nanotube par exemple).
MD_Adsorption_Ens :	Définition des types et des fonctions nécessaires pour effectuer une simulation de dynamique moléculaire sur un adsorbant de carbone en présence d'un adsorbat.

Le type *MDAdsorbent* utilisé pour définir la structure complète d'un adsorbant contient une variable booléenne supplémentaire *Dyn* permettant d'activer ou de désactiver facilement la dynamique de l'adsorbant lors de la simulation.

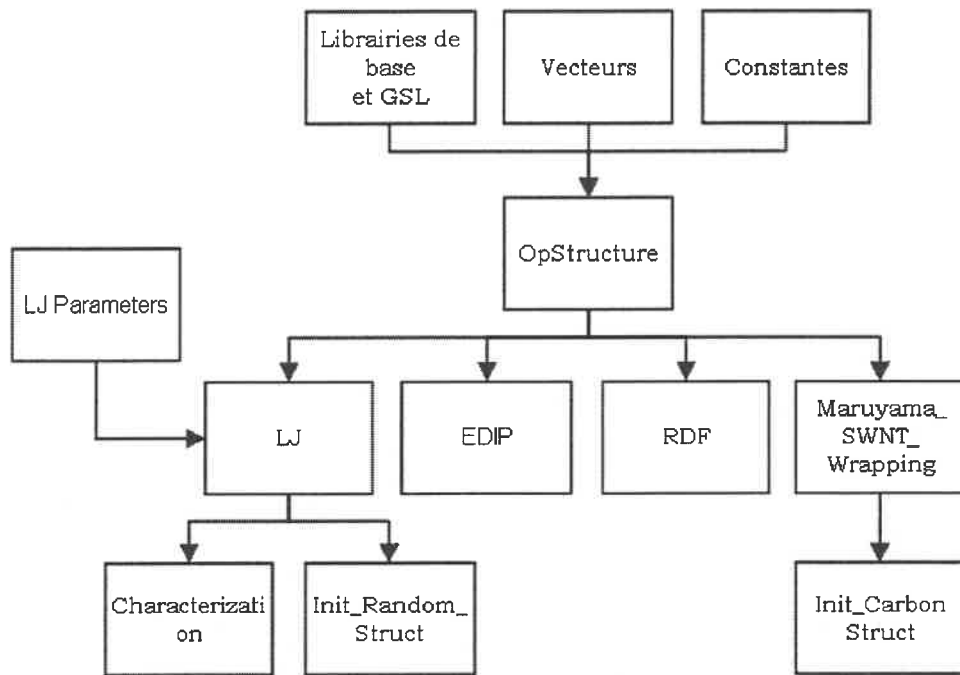


FIGURE 9. Diagramme hiérarchique des modules disponibles.

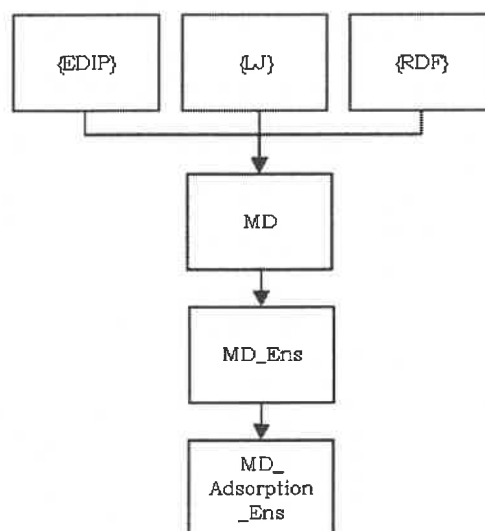


FIGURE 10. Diagramme hiérarchique des programmes de dynamique moléculaire.

8. RÉSULTATS

Dans cette section, les résultats de simulations seront présentés en trois parties. Tout d'abord, on considère un gaz d'hydrogène seulement, c'est-à-dire sans adsorbant. En second lieu, on s'intéressera à la dynamique de l'adsorbant seul pour finalement simuler l'ensemble adsorbant – adsorbé. On utilisera alors successivement les trois modules illustrés à la FIGURE 10. La couleur sera employée de façon régulière dans cette section et sera nécessaire à la compréhension. En cas de nécessité, une version PDF couleur de ce document se retrouve sur le DVD accompagnant le mémoire.

8.1. Gaz d'hydrogène en dynamique moléculaire

Simulation 1.

On s'intéresse d'abord à un gaz d'hydrogène, modélisé par le potentiel LJ, dans une cellule périodique. Les paramètres LJ utilisés sont donnés au TABLEAU 1. Le potentiel et la force sont tronqués à $16\text{\AA}$ ($\sim 5.4\sigma$) et décalés. Puisque la troncature du potentiel est minime, aucune correction longue portée n'est effectuée sur le potentiel, la force et la pression. Cette dernière est calculée suivant l'éq. (C.15). Une cellule périodique cubique de longueur variable contenant 500 molécules est utilisée afin d'ajuster la densité d'hydrogène désirée. Les positions et vitesses initiales des molécules sont d'abord choisies de façon aléatoire. Une série de pas Monte Carlo est ensuite effectuée afin d'éviter les chevauchements et les vitesses initiales sont ajustées afin que le centre de masse du système soit immobile. Une période d'équilibration de 40ps est effectuée après quoi les données sont recueillies pendant 200ps. L'incrément de temps est de 0.001ps et le thermostat GGMT donnée par les éqs. (6.66) et (6.67) ($M = 2$, $\tau = 50dt$ et $n_c = 1$) est utilisé. Les résultats sont présentés au TABLEAU 3 pour des températures de 77 et 300K à des pressions de 10, 50, 100 et 200atm.

Notons ici que nous avons estimé l'erreur standard sur nos mesures de pression moyenne suivant la méthode explicitée à la section 4.7. En comparant avec l'écart entre les données du NIST et le résultat des simulations, on constate que les erreurs systématiques (les corrections quantiques et la représentation de l'interaction par le potentiel de LJ par exemples) sont importantes, surtout lorsque la température diminue et/ou quand la pression augmente. Les corrections quantiques suivent cette même tendance et on en voit clairement l'effet sur nos résultats. Ces simulations nous indiquent ainsi une première restriction quant aux systèmes qu'on peut raisonnablement simuler à l'aide de nos algorithmes classiques.

T (K)	Densité (mol/m ³)	Pression (Atm)			
		NIST	Simulations	Δ_P (%)	Écart (%)
77.0	1608.614	10.0	9.974	0.05	0.26
77.0	8293.299	50.0	48.464	0.12	3.07
77.0	15711.150	100.0	91.801	0.17	8.20
300.0	403.752	10.0	10.001	0.02	0.01
300.0	1970.710	50.0	49.990	0.03	0.02
300.0	3826.844	100.0	99.969	0.04	0.03
300.0	7226.146	200.0	200.192	0.05	0.10

TABLEAU 3. Comparaison entre les résultats des simulations de MD et les données du NIST pour un gaz d'hydrogène à différentes températures et pressions. L'erreur standard sur la moyenne (en %) est comparée à l'écart entre les données du NIST et les simulations.

On retrouve à la FIGURE 11 la température, la pression et l'énergie étendue en fonction du temps ainsi que la RDF pour la simulation du gaz d'hydrogène à 77K et 10atm. Notons que la température moyenne maintenue par le thermostat est de 76.9994K, très près de la température cible. On observe également qu'une très faible variation de l'énergie étendue du système pour la durée de la simulation. Comme on s'y attend pour un gaz, la RDF nous indique très peu d'ordre dans la structure d'hydrogène simulée. À la FIGURE 12, on retrouve la température moyenne cumulative en fonction du temps pour la même simulation. On remarque une convergence très rapide, qui illustre bien l'efficacité du thermostat utilisé.

Notons ici qu'on ne peut pas utiliser le thermostat massif pour un gaz. En effet, si on couple trois thermostats par molécule, un pour chaque dimension, alors ceux-ci tenteront de donner à la molécule une vitesse égale dans chaque dimension. Puisque l'interaction entre les molécules est faible et les collisions peu fréquentes, les trajectoires ainsi générées auraient une direction privilégiée, à 45°.

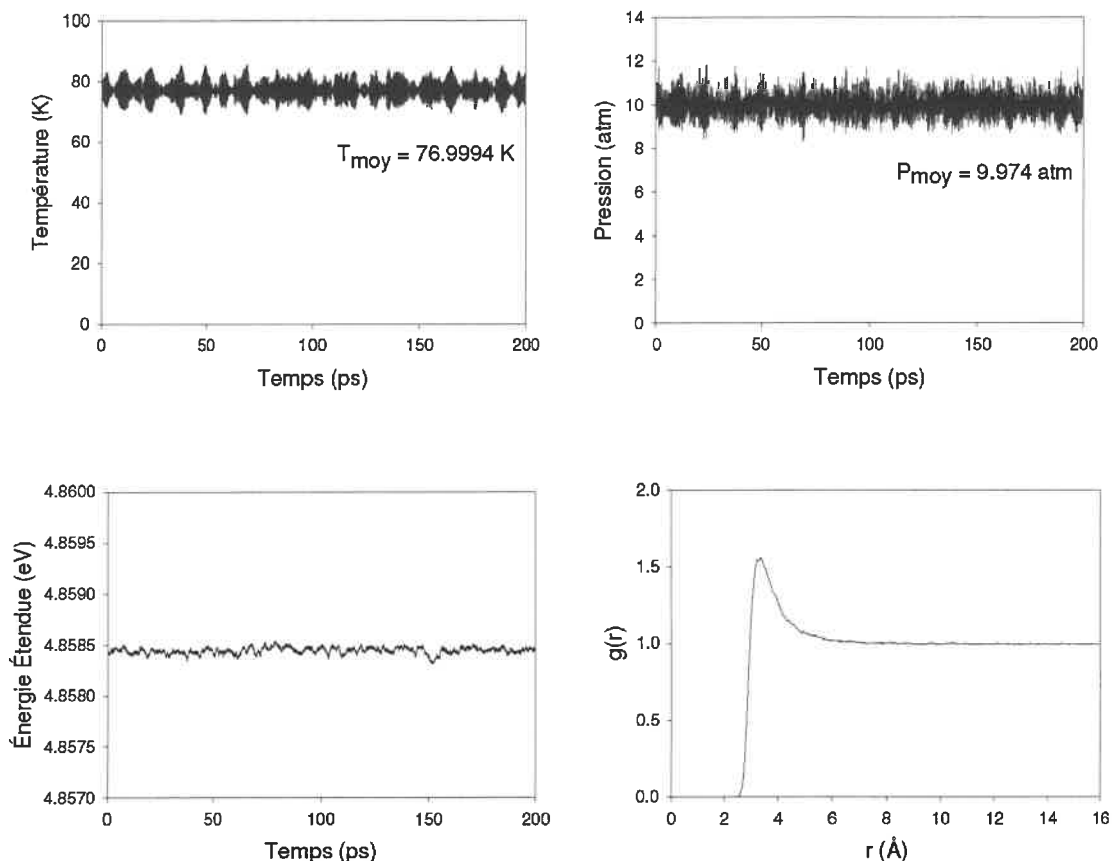


FIGURE 11. Température, pression et énergie étendue en fonction du temps et fonction de distribution radiale pour la simulation d'un gaz d'hydrogène à 77K et 10atm.

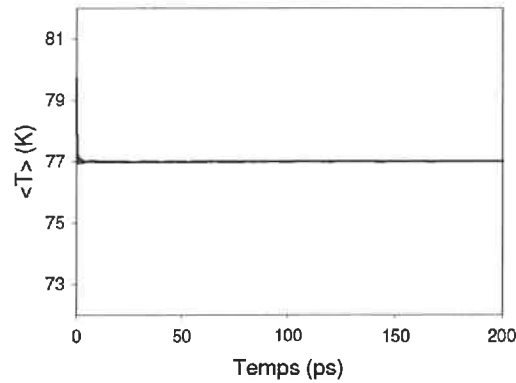


FIGURE 12. Température moyenne cumulative en fonction du temps pour la simulation d'un gaz d'hydrogène à 77K et 10atm.

Simulation 2.

Une simulation semblable à la précédente a été effectuée afin de calculer la chaleur spécifique. Suivant l'éq. (4.25), l'énergie moyenne de 500 molécules d'hydrogène dans une boîte périodique cubique ($L = 127.16519802\text{\AA}$) a été calculée en fonction de la température. Dans le cas présent, suivant l'éq. (4.27), on s'attend à une valeur de $C_V = 0.064630\text{eV/K}$. Les résultats, illustrés à la FIGURE 13, montrent un comportement linéaire de l'énergie en fonction de la température. En effectuant une régression linéaire et en forçant $E = 0$ à $T = 0$, on déduit $C_V = 0.064672\text{eV/K}$, à 0.06% d'écart avec la valeur attendue.

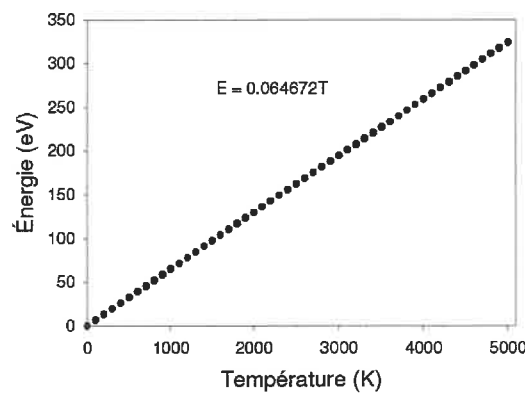


FIGURE 13. Énergie d'un gaz d'hydrogène en fonction de la température. La pente donne C_V , la chaleur spécifique.

Simulation 3.

Le NIST ne nous donne pas d'information directe sur la RDF. Ainsi, pour vérifier que notre implémentation est correcte, nous avons reproduit une simulation réalisée par Allen & Tildesley [23] pour un fluide Lennard-Jones avec $T^* = k_B T / \varepsilon = 0.71$ et $\rho^* = \rho \sigma^3 = 0.844$. Tel qu'attendu, le résultat, illustré à la FIGURE 14, est comparable au résultat obtenu par Allen & Tildesley.

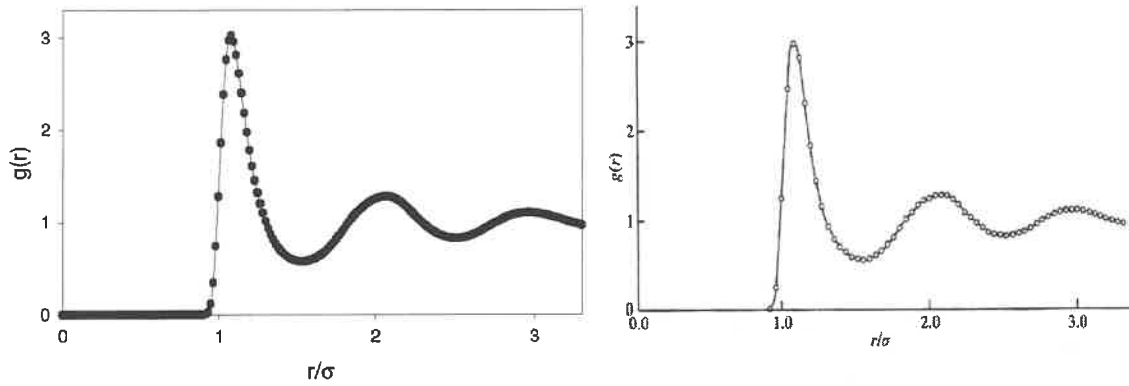


FIGURE 14. Comparaison entre la RDF obtenue à la Simulation 3 et la RDF donnée à la référence [23] pour un fluide Lennard-Jones ($T^* = 0.71$, $\rho^* = 0.844$).

8.2. SWNT et SWNTB en dynamique moléculaire

Simulation 4.

On s'intéresse d'abord aux différents calculs de températures présentés à l'annexe B, soit la température cinétique (contrôlée par le thermostat) et la température de configuration. Cette dernière permet de tester la validité des simulations mais représente aussi un bon test pour évaluer la période nécessaire au système pour atteindre l'équilibre. Rappelons qu'à l'équilibre, les deux calculs de températures doivent coïncider. La dynamique à 300K d'un tube (10,10) périodique est donc simulée à l'aide du potentiel EDIP. La température de configuration, pour laquelle on doit évaluer le Laplacien du

potentiel, est facilement calculée de façon numérique. En contrepartie, les simulations sont beaucoup plus lentes.

Plusieurs simulations ont été effectuées ici. Le TABLEAU 4 énumère les différents paramètres utilisés, pour chaque simulation, ainsi que les températures cinétique et de configuration moyennes obtenues. Celles-ci sont calculées sur les dernières 250ps de chaque simulation. L'incertitude sur la température de configuration est également donnée.

	Thermostat	dt (ps)	τ	Périodicité	Nombre d'atomes	T_{cin} (K)	T_{conf} (K)	ΔT_{conf} (K)
a)	GGMT	0.001	$10dt$	oui	560	300.000	305	>1
b)	GGMT	0.001	$50dt$	oui	560	300.020	306	>1
c)	MGGMT	0.001	$30dt$	oui	560	300.006	307.1	0.2
d)	MGGMT	0.001	$50dt$	oui	560	300.002	307.6	0.3
e)	MGGMT	0.001	$50dt$	oui	1080	300.000	307.3	0.2
f)	MGGMT	0.001	$50dt$	non	560	300.002	307.1	0.2
g)	MGGMT	0.0005	$50dt$	non	560	300.001	301.7	0.1

TABLEAU 4. Paramètres utilisés pour chacune des simulations et température cinétique et de configuration moyennes obtenues avec incertitude.

D'abord, les températures sont comparées pour des systèmes périodiques de 560 atomes, contrôlés par le thermostat GGMT donnée par l'éq. (6.66) ($M = 2$ et $n_c = 1$) où $\tau = 10dt$ et $\tau = 50dt$. On constate alors (voir FIGURE 15a) que la période d'équilibration est très longue, soit près de 100 ps, dans le cas où $\tau = 10dt$. Ce comportement n'est pas observé dans le cas où $\tau = 50dt$ (voir FIGURE 15b) mais des fluctuations indésirables apparaissent sur la température cinétique après une longue période. Des simulations semblables ont été effectuées à l'aide de l'algorithme MGGMT pour $\tau = 30dt$ et $\tau = 50dt$ (voir FIGURE 15c et FIGURE 15d). L'algorithme massif devient instable pour une valeur de τ inférieure à $50dt$ et le cas pour $\tau = 10dt$ est impraticable pour cette raison (Plus précisément, l'argument de la racine carré de l'éq. (6.81) devient à l'occasion plus

petit que zéro). Les résultats montrent une convergence très rapide dans les deux cas. Cependant, des fluctuations importantes dans les premiers instants sont observées pour le cas où $\tau = 50dt$, et ce, autant pour la température cinétique que de configuration. Ceci peut être problématique par exemple dans une simulation où le système est dans un état près d'une transition de phase. Loin d'une transition de phase, on préférera donc l'algorithme massif avec $\tau = 50dt$. L'algorithme massif est d'ailleurs recommandé pour une équilibration efficace par Tobias *et al.* [46] suite à une étude de dynamique moléculaire sur des protéines. L'incertitude calculée sur la température de configuration (voir TABLEAU 4) est beaucoup plus grande et même difficile à évaluer dans les cas où le thermostat GGMT est utilisé. On voit d'ailleurs directement à partir de la FIGURE 15a et FIGURE 15b que les fluctuations sont beaucoup plus lente dans le cas du GGMT ce qui a pour effet d'augmenter l'incertitude.

Les simulations a) à d) ne montrent qu'un écart inférieur à 3% entre les deux calculs de température, ce qui est déjà admissible. Il serait par contre intéressant d'expliquer la cause de cet écart. Afin d'évaluer l'effet de la taille du système, la simulation d) a été refaite pour un tube deux fois plus long, soit de 1080 atomes. Les résultats (voir FIGURE 15e et TABLEAU 4) ne montrent qu'un effet négligeable dans les limites d'incertitude. Une autre cause qu'on pourrait associer à l'écart obtenu entre les deux calculs est la périodicité. En effet, la structure initiale est construite de telle sorte que la distance entre deux atomes de carbone est de 1.42Å et la hauteur de la cellule périodique est calculée selon ce paramètre. Hors, si le lien carbone - carbone à l'équilibre est un peu plus ou moins que 1.42Å, alors les frontières périodiques imposent une force externe sur le système, ce qui aura pour effet d'augmenter la température de configuration. Les résultats (voir TABLEAU 4f) ne montrent encore qu'un effet minime. Cependant, on peut s'attendre à ce que cet effet varie avec la température puisque la longueur du lien dépend de la température (voir Simulation 6). Les résultats n'apparaissent pas à la FIGURE 15 puisqu'ils sont très semblables à ceux du cas d).

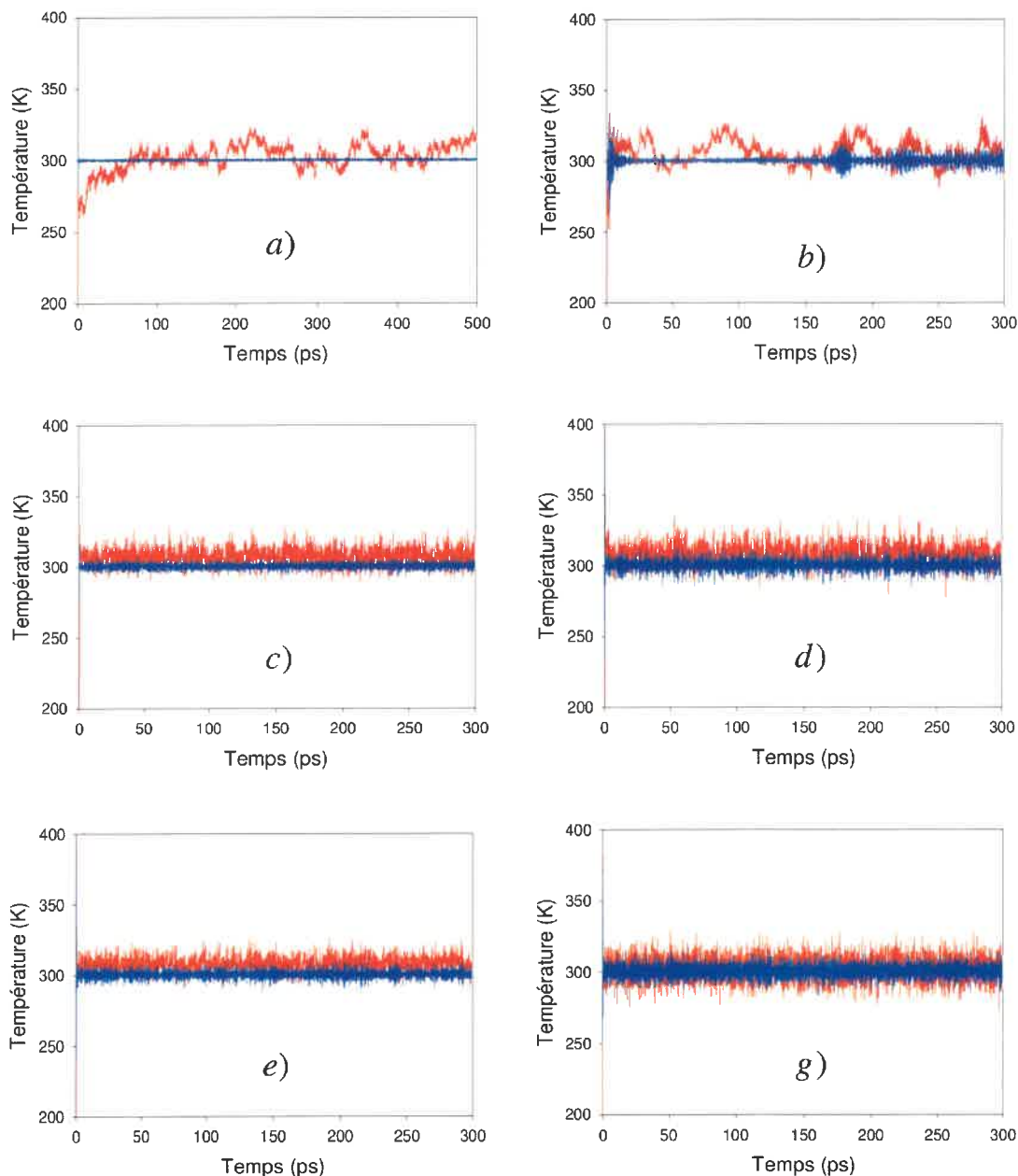


FIGURE 15. Comparaison entre la température cinétique (bleu) et de configuration (rouge) en fonction du temps pour un tube (10,10) à 300K. Les lettres a) à g) réfèrent aux paramètres de simulation donnés au TABLEAU 4.

Finalement, la simulation f) a été refaite avec un incrément de temps deux fois plus petit. Les résultats (voir FIGURE 15g et TABLEAU 4) montrent maintenant un écart beaucoup plus petit, soit de 0.6% seulement. On s'attend ainsi à ce que les deux calculs coïncident pour un incrément de temps suffisamment petit. De plus, ce résultat est

facilement concevable puisque plus l'incrément de temps est grand, alors plus l'intégration numérique d'une trajectoire va amener la particule loin de sa position idéalement calculée avec un incrément tendant vers zéro. Ceci contribue alors à augmenter la température de configuration. Malheureusement, en diminuant l'incrément de temps, on augmente le temps nécessaire pour effectuer le calcul.

Simulation 5.

Cette simulation concerne un tube (10,10) périodique de 560 atomes de carbone. L'énergie du système physique (énergie potentielle plus énergie cinétique) a été calculée, pour un tube à l'équilibre thermique, sur une plage de température allant de 20 à 6600K. Soulignons qu'à partir de maintenant, chaque fois qu'on parle de température, il s'agit de la température cinétique (contrôlée par le thermostat). La température réelle est donc notamment sujette à la valeur de l'incrément de temps choisi, tel qu'illustré à la Simulation 4. L'incrément de temps est alors diminué lorsque la température augmente de façon à contrôler l'écart entre les deux définitions de température et à limiter la déviation de l'énergie étendue associée au thermostat. De façon idéale, nous avons vu que l'incrément de temps doit être le plus petit possible. Cependant, pour garder des temps de calculs raisonnables, on se limite aux valeurs données au TABLEAU 5. On y retrouve également les temps d'équilibration et de mesure utilisés. Notons que la configuration et les vitesses finales pour chaque température sont réutilisées comme état initial pour le point suivant et les vitesses sont renormalisées de façon à minimiser le travail initial du thermostat. Le thermostat GGMT donnée par l'éq. (6.66) ($M = 2$, $\tau = 10dt$ et $n_c = 1$) est utilisé, de façon à approcher doucement la transition de phase (voir simulation précédente). Les simulations ont ensuite été répétées à l'aide du thermostat MGMT, pour fin de comparaison, en maintenant le paramètre τ le plus petit possible.

Température (K)	Incrément dt (ps)	Équilibration (ps)	Mesure (ps)
20 – 4400	0.00100	5	15
4600	0.00050	75	150
4700	0.00050	700	300
4800	0.00050	150	300
5000 – 6600	0.00050	75	150

TABEAU 5. Incrément de temps, temps d'équilibration et temps de mesure utilisés en fonction de la température.

La transition de phase, observée à 4700K requiert une longue période d'équilibration (voir FIGURE 16). Les résultats pour les simulations utilisant le GGMT et le MGGMT sont comparés à la FIGURE 17. On y voit clairement la sublimation du tube autour de 4700K et ce, dans les deux cas. On entend ici par sublimation, la destruction du nanotube. La chaleur spécifique (FIGURE 18) et la fonction de distribution radiale (FIGURE 19) reflètent également cette transition de phase. La chaleur spécifique est calculée suivant les formules de dérivées discrètes d'ordre deux [26]. Pour la phase solide, le résultat est non loin de la valeur attendue, donnée par l'éq. (4.28). Les déviations s'expliquent possiblement par les corrections anharmoniques du potentiel, qui augmentent d'ailleurs avec la température, et l'effet de l'incrément de temps sur la température réelle du système. Notons que la chaleur spécifique de la phase gazeuse se stabilise également autour de $3Nk_B$ ce qui nous indique que le gaz est constitué de molécules polyatomique (six degré de liberté : trois de translation et trois de rotation). La FIGURE 20 illustre bien cette remarque. Le potentiel EDIP n'étant que de courte portée, on devrait ajouter l'effet d'un potentiel intermoléculaire pour étudier en détails la phase gazeuse. EDIP est tout de même suffisant pour mettre en évidence la transition de phase.

D'autres tests ont été effectuée autour de la transition de phase avec $dt = 0.00025ps$. Celle-ci est alors observé à 4800K. Ce résultat est très près des résultats présentés ici explicitement (~2% d'écart) mais surtout consistant avec notre discussion sur la température et de l'effet de l'incrément de temps sur celle-ci. Durant la transition de phase, il est également possible d'observer des états métastables qui survivent

relativement longtemps (voir FIGURE 21). La FIGURE 22 illustre la coexistence d'un tel état avec la phase gazeuse. Le nanotube s'est visiblement scindé et déroulé pour former une feuille de graphène fortement accidentée.

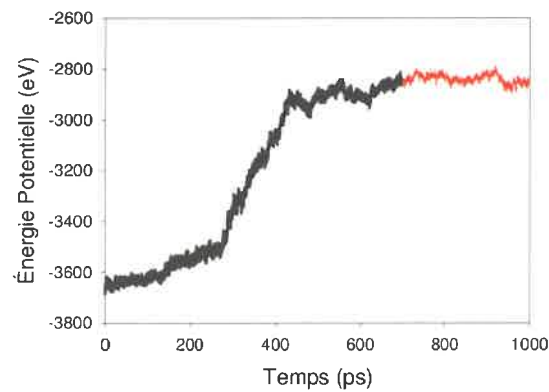


FIGURE 16. Énergie potentielle d'un tube (10,10) périodique à 4700K, durant sa période d'équilibration (noir) et de mesure (rouge).

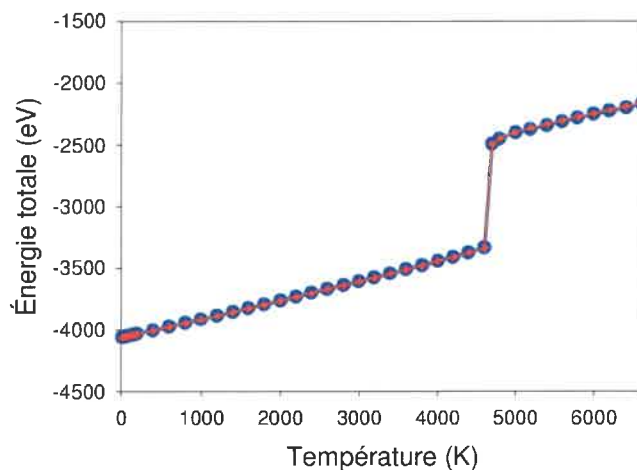


FIGURE 17. Énergie totale d'un tube (10,10) périodique à l'équilibre thermique obtenu à l'aide du thermostat GGMT (bleu) et MGMT (rouge), en fonction de la température.

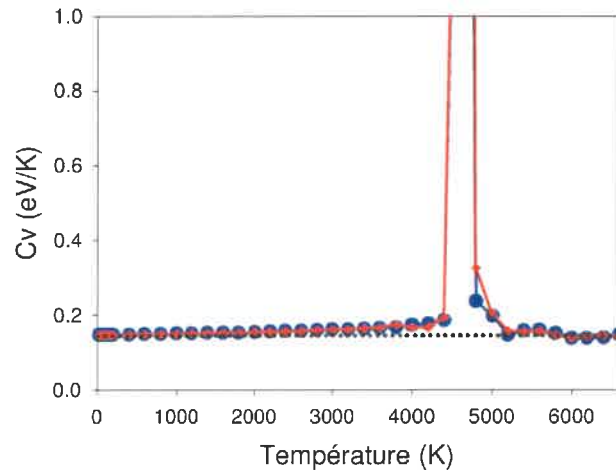


FIGURE 18. Chaleur spécifique d'un tube (10,10) périodique obtenu à l'aide du thermostat GMT (bleu) et MGGMT (rouge), en fonction de la température (La ligne pointillée indique la valeur théorique attendue soit $3Nk_B$).

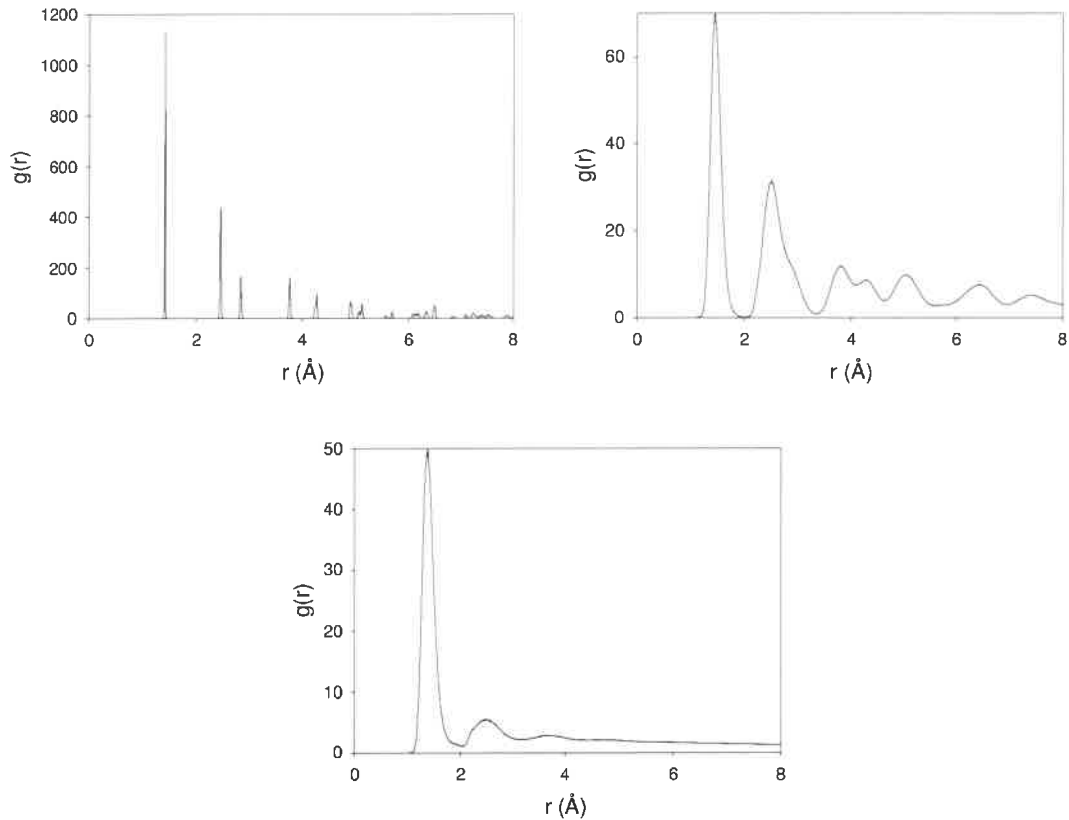


FIGURE 19. Fonction de distribution radiale d'un tube (10,10) périodique pour des températures de 20, 4600 (phase solide) et 4800K (phase gazeuse) respectivement.

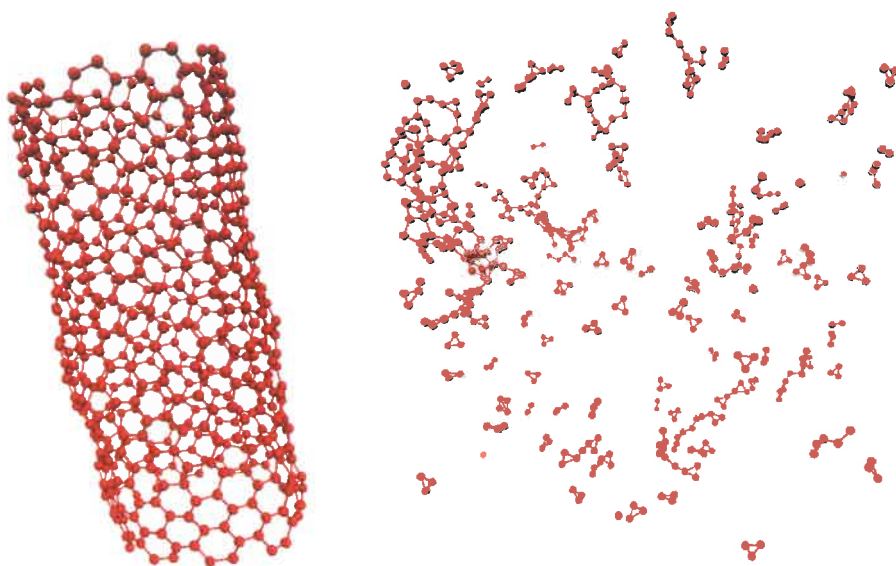


FIGURE 20. Tube (10,10) périodique dans sa phase solide (4000K) et gazeuse (4800K).

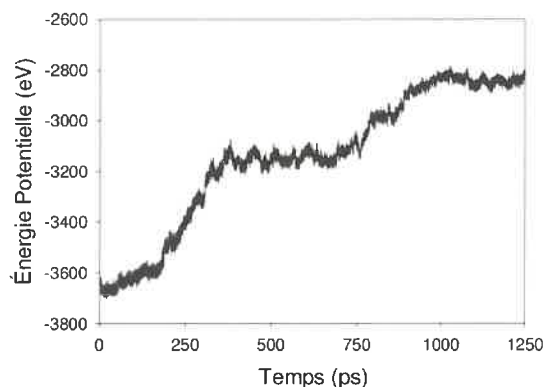


FIGURE 21. Énergie potentielle d'un tube (10,10) périodique à 4700K, durant sa période d'équilibration.

Finalement, notons que des animations de la sublimation du tube sont fournis sur le DVD accompagnant le mémoire. Ces animations sont conçues en deux étapes distinctes, en *post processing*. Les fichiers de configuration générés par la simulation sont d'abord traités à l'aide d'une macro construite dans *Excel*. Celle-ci ouvre chaque fichier l'un après l'autre, trace les graphiques de la configuration vue de face et de côté et exporte finalement ces graphiques sous forme d'images *gif*. Ces images sont ensuite traitées avec un programme tiers afin de générer les animations. Une animation de la sublimation du tube vue de face et de côté est donnée et ce pour le cas utilisant le GGMT et le MGGMT.

On présente ici les animations pour le cas massif et standard puisque la comparaison est visuellement instructive. On observe en effet un mouvement brownien des molécules qui se détache graduellement du tube lorsqu'un thermostat est attaché à chaque degré de liberté.

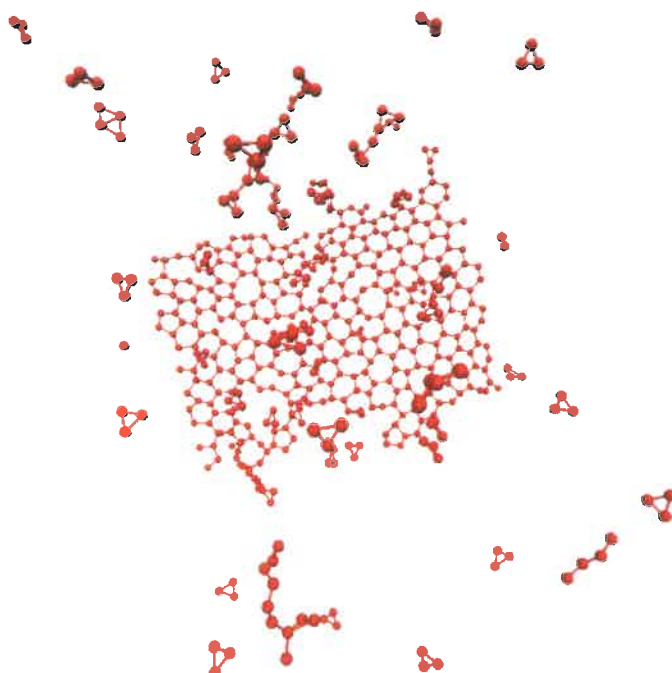


FIGURE 22. État métastable obtenu pendant la sublimation du tube à 4700K.

Simulation 6.

L'objectif de cette simulation est maintenant de déterminer la configuration d'équilibre des tubes à l'intérieur d'un faisceau fini en fonction de la température, lorsque la dynamique complète de l'adsorbant est calculée.

Un faisceau de sept tubes (10,10) finis, de 1080 atomes chacun, est considéré à des températures de **A)** 77, **B)** 300 et **C)** 1000K. L'incrément de temps utilisé est de 0.001ps dans tous les cas et le thermostat MGGMT est employé avec $\tau = 50dt$. D, l'espacement moyen entre les tubes (voir FIGURE 23), sera calculé à l'aide de la RDF de la projection du centre de masse de chacun des tubes dans le plan XY. Notons ici que lorsqu'un faisceau fini est étudié, celui-ci peut tourner en fonction du temps. On cherchera ainsi

l'axe du faisceau, pour ensuite le pivoter de sorte que cet axe soit toujours parallèle à l'axe des z . La méthode utilisée est décrite à l'annexe E et un exemple concret est illustré à la FIGURE 24.

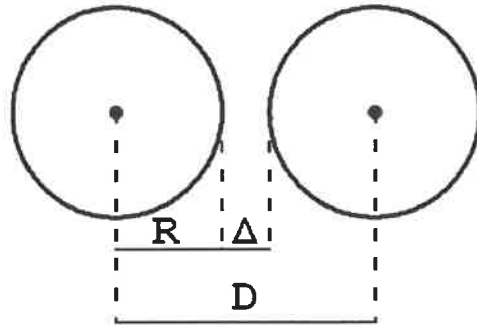


FIGURE 23. Paramètres structuraux étudiés d'un faisceau

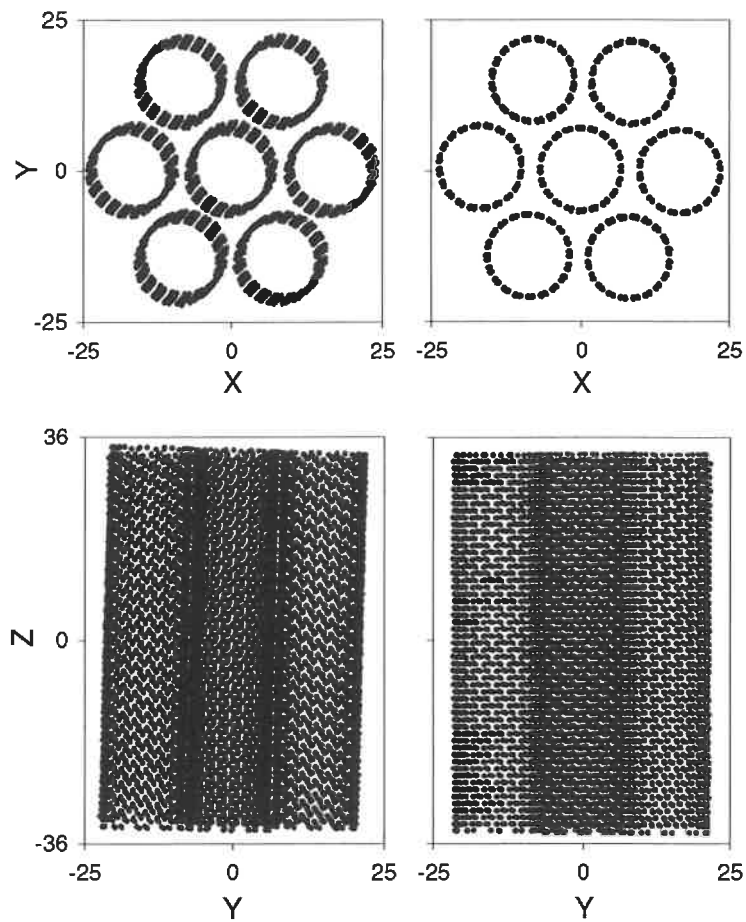


FIGURE 24. Faisceau initial (gauche) et corrigé (droite).

On désire également évaluer R , le rayon des tubes (voir FIGURE 23), en fonction de la température. Pour ce faire, la RDF sera utilisée à nouveau mais plutôt que de corriger le faisceau en entier, chaque tube sera traité successivement. Ainsi, chaque tube est pivoté, indépendamment, de sorte qu'il soit parallèle à l'axe z . La projection dans le plan XY est ensuite effectuée et la RDF entre les atomes et le centre de masse du tube est calculée. Notons ici qu'on mesure explicitement les rayons plutôt que d'utiliser l'éq (2.1). Cette équation est établie à partir d'une feuille de graphène, construite suivant un lien carbone-carbone d'une longueur d , qui est ensuite enroulée. Ainsi, la distance finale entre deux atomes de carbone est légèrement plus petite que d , disons d' . En mesurant la RDF des atomes à l'intérieur des tubes, on trouve ainsi d' et l'utilisation de l'éq. (2.1) avec cette distance sous-estimerait le rayon réel.

Une période d'équilibration de 50ps est exécutée après quoi les mesures sont prises pendant 200ps. La RDF des atomes à l'intérieur des tubes a d'abord été calculée pour chaque température. Les résultats (voir FIGURE 25a) montrent un écrasement évident mais un décalage subtil de la probabilité. La RDF de l'espacement entre les tubes est ensuite comparé à la FIGURE 25b pour chacune des températures. On y voit clairement un écrasement et un décalage de la probabilité en fonction de la température. La FIGURE 26a illustre pour sa part la mesure du rayon des tubes. On y note encore une fois un écrasement de la probabilité mais qu'un très faible décalage du maximum. La FIGURE 26b compare le rayon du tube central et des tubes externes à 77K. On remarque alors que la probabilité est un peu plus étroite pour le tube central, c'est-à-dire que celui-ci est légèrement restreint dans sa vibration comparativement aux tubes externes. Les maximums sont par contre très près de coïncider pour les différents tubes et cette distinction semble donc négligeable.

Les maximums obtenus dans chacun des graphiques (correspondants aux paramètres d' , R et D) sont regroupés au TABLEAU 6. La distance entre les parois des tubes (Δ) y est également calculée pour chacun des cas. Pour une comparaison visuelle de la

vibration des faisceaux, une animation (vue de face) est donnée sur le DVD accompagnant le mémoire pour chaque température.

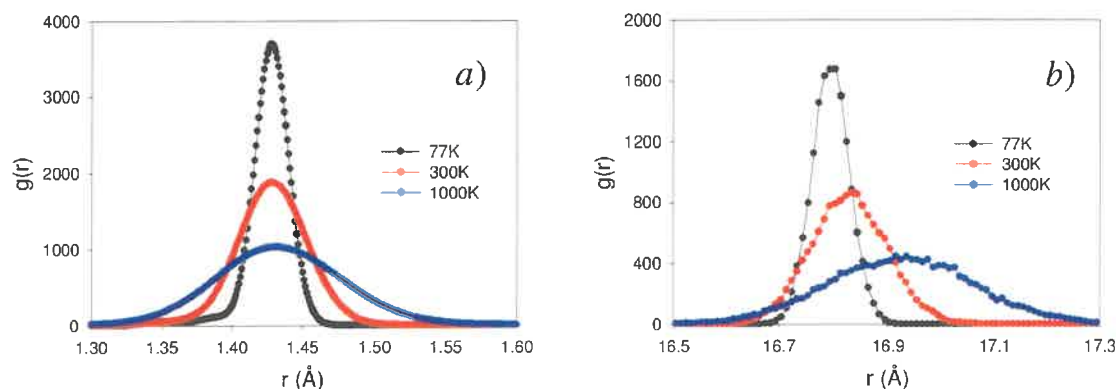


FIGURE 25. a) Distribution de la longueur du lien C-C. b) Distribution de la distance séparant les centres de masse de chaque tube.

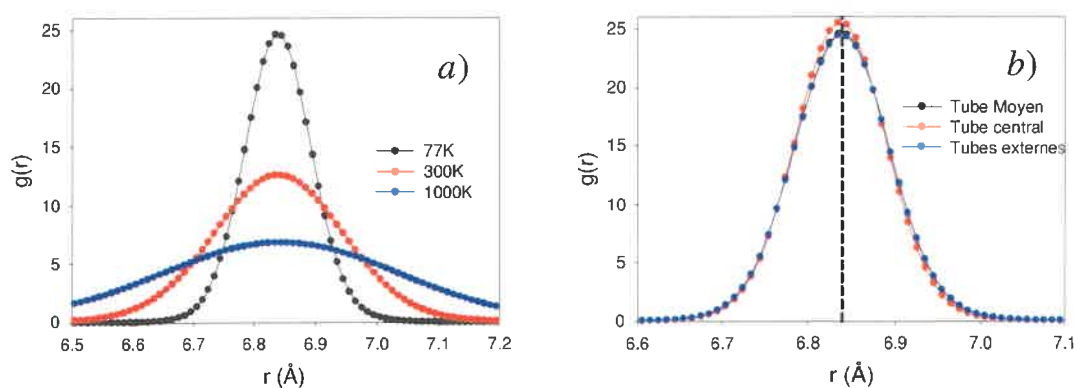


FIGURE 26. a) Distribution du rayon des tubes. b) Comparaison entre la distribution du rayon d'un tube moyen, du tube central et des tubes externes à 77K. Le rayon moyen des tubes dans le faisceau est représenté par le trait hachuré.

Cas	T (K)	d' (Å)	R (Å)	D (Å)	Δ (Å)
A	77	1.4285	6.839	16.805	3.127
B	300	1.4295	6.838	16.835	3.159
C	1000	1.4335	6.845	16.925	3.235

TABLEAU 6. Comparaison entre les paramètres structuraux des faisceaux (10,10) simulés à 77, 300 et 1000K.

Pour vérifier notre algorithme de rotation, l'espacement entre les tubes à 77K est comparé à la FIGURE 27a pour un faisceau fini (pivoté parallèle à l'axe Z) et un faisceau périodique. Notons ici que le faisceau périodique est construit suivant un lien C-C de 1.428Å, obtenu à partir de la FIGURE 25a. On n'observe qu'un léger décalage entre les deux résultats, qui s'explique principalement par le fait que la force moyenne entre les tubes est plus grande pour des tubes infinis (périodiques) que finis. Le rayon des tubes, illustré à la FIGURE 27b, montre également une bonne concordance. On remarque de plus que la périodicité restreint la vibration des tubes. Finalement, pour vérifier l'effet de l'incrément de temps, la simulation à 1000K a été refaite avec un incrément deux fois plus petit. Aucune différence n'est alors notée.

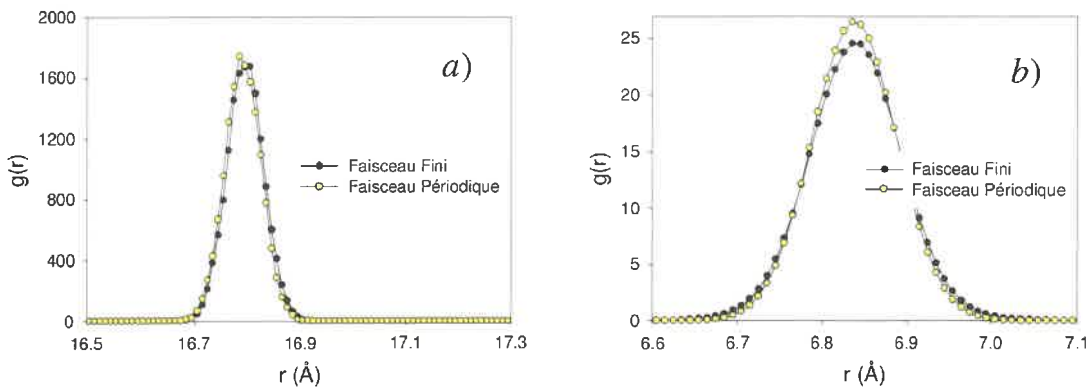


FIGURE 27. a) Distribution de la distance entre les centres de masse de chaque tube, pour un faisceau fini (pivoté parallèle à l'axe Z) et périodique à 77K. b) Distribution du rayon des tubes pour un faisceau fini (pivoté parallèle à l'axe Z) et périodique à 77K.

8.3. Simulations d'adsorption

8.3.1. Adsorption d'hydrogène par dynamique moléculaire

Simulation 7.

L'objectif de cette simulation est de calculer la dynamique complète d'un système adsorbant – adsorbat afin de déterminer les propriétés thermodynamiques du système et la configuration moyenne de l'adsorbant. Comme à la Simulation 6, un faisceau de sept

tubes (10,10) finis, de 1080 atomes chacun, est considéré. L'hydrogène est utilisé comme adsorbat à 77K. L'incrément de temps choisi est de 0.001ps. Le thermostat MGGMT est employé pour le carbone tandis qu'un seul thermostat GGMT est utilisé pour l'hydrogène ($\tau = 50dt$ dans les deux cas).

Le faisceau de nanotubes est placé au centre d'une boîte périodique de 100 x 100 x 106.78Å et construit suivant la configuration déterminée à la Simulation 6 (voir TABLEAU 6). Les positions initiales des molécules de gaz sont choisies de façon aléatoire, en dehors d'un cylindre entourant le faisceau et quelques itérations Monte Carlo sont effectuées de façon à éviter les chevauchements qui pourraient être catastrophiques en début de simulation. Des systèmes dans lesquels on retrouve **A) 1000**, **B) 2000** et **C) 4000** molécules d'hydrogène sont étudiés.

Dans chacun des cas, une période d'équilibration préliminaire de 1000ps est d'abord exécutée en gardant l'adsorbant fixe, de façon à approcher rapidement l'état d'équilibre. La dynamique de l'adsorbant est ensuite activée. Pour déterminer la période d'équilibration adéquate dans chacun des cas, l'énergie potentielle en fonction du temps (voir FIGURE 28) et la distribution de la distance entre les centres de masse de chaque tube en fonction du temps (voir FIGURE 29) sont utilisées. On constate d'abord une bonne correspondance entre les deux types de graphique mais aussi que la période d'équilibration est différente dans chacun des cas. Pour le cas A et le cas C, l'équilibre est clairement atteinte après 1000 et 1500 ps respectivement. Pour le cas B, la convergence est beaucoup plus lente de sorte qu'on aura finalement besoin de 2500ps avant de pouvoir commencer à prendre des mesures. On n'observe donc pas de relation claire entre le temps d'équilibration et le nombre de molécules d'hydrogène. D'autres simulations seraient nécessaires ici pour mieux comprendre cette particularité. La période de mesure choisie est finalement de 1500, 1000 et 1000ps respectivement pour les cas A, B et C.

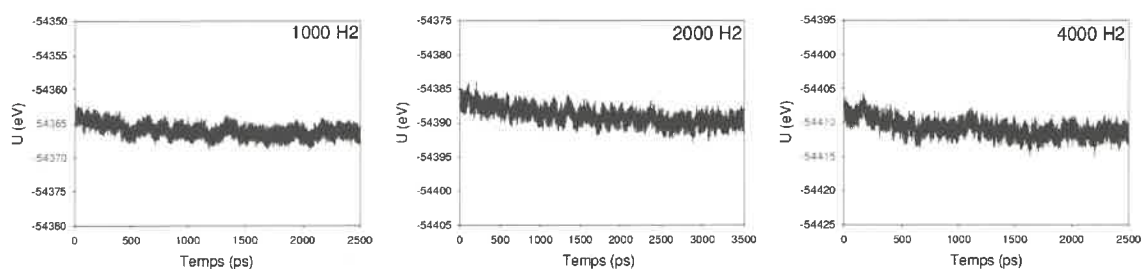


FIGURE 28. Énergie potentielle en fonction du temps pour chacun des systèmes simulés.

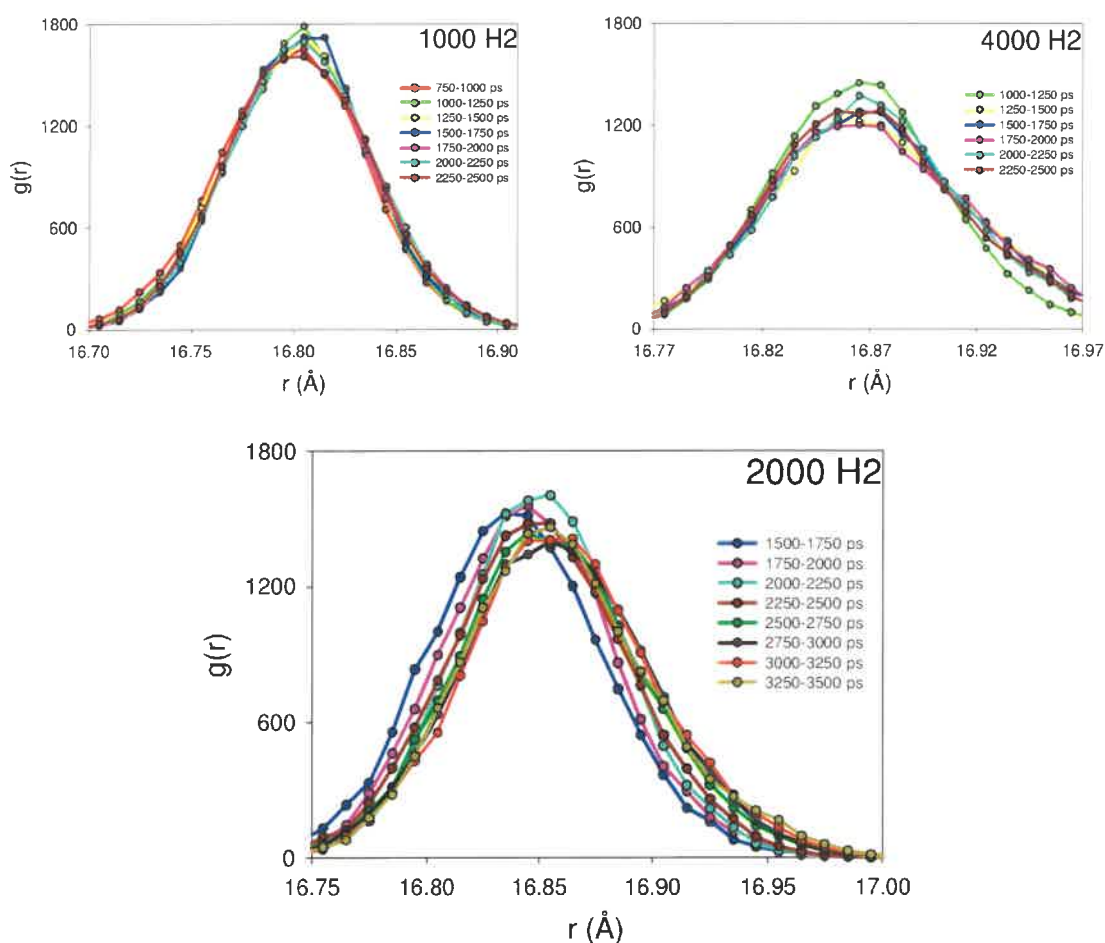


FIGURE 29. Distribution de la distance entre les centres de masse de chaque tube en fonction du temps pour chacun des systèmes simulés.

La distribution moyenne d'hydrogène obtenue pour chacun des cas est illustrée à la FIGURE 30. Comme c'était le cas à la Simulation 6, le faisceau peut tourner en fonction du temps. Ainsi, les résultats de la FIGURE 30 sont obtenus en faisant pivoter, à chacune

des configurations traitées, le système adsorbant - adsorbé de sorte que le faisceau de nanotube soit parallèle à l'axe z. L'effet de la rotation des tubes en fonction du temps y est alors invisible. Notons ici que les conditions frontières périodiques ne sont plus applicables après la rotation du système (voir l'annexe E). Le parcours d'une seule molécule d'hydrogène au cours des 500 dernières pico secondes de la simulation C) est également illustré à la FIGURE 30.

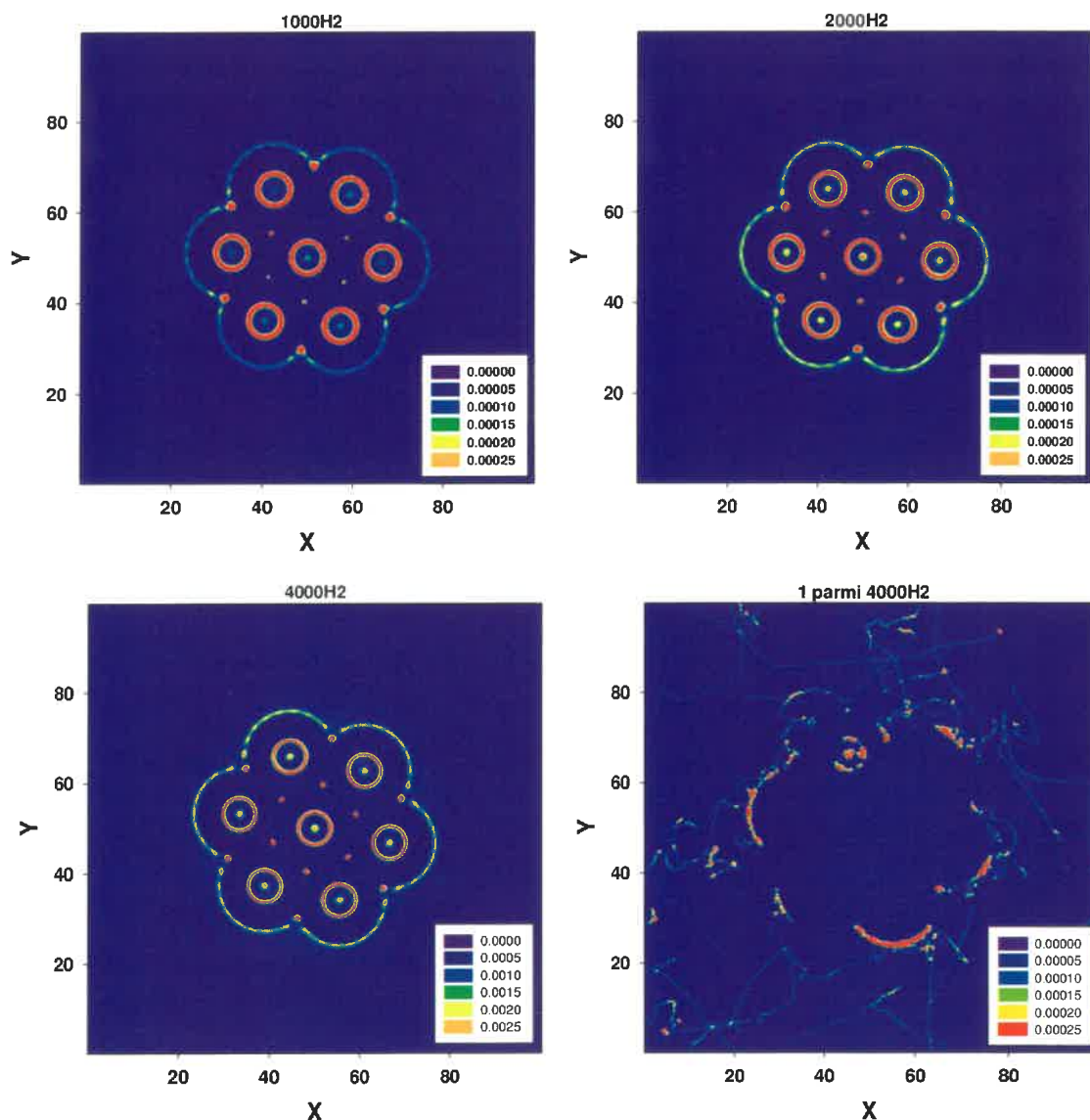


FIGURE 30. Distribution de l'hydrogène pour chacun des systèmes simulés.

Pour déterminer la pression d'hydrogène dans chacun des cas, la présence de l'adsorbant nous empêche d'utiliser l'éq. (C.15). La distribution de probabilité, où aucune rotation n'est appliquée, sera plutôt utilisée. Le volume de simulation est pour ce faire découpé en 250 parties suivant l'axe X et en 250 parties suivant l'axe Y (pour un total de 62500 sous volumes). Le nombre de particules tombant dans chacun de ces sous volumes est compté tout au long de chaque simulation. Il ne reste alors qu'à déterminer la densité moyenne d'hydrogène, à partir de cette distribution, dans la phase gazeuse (c'est-à-dire loin de l'adsorbant). Pour ce faire, la symétrie radiale du faisceau dans le plan XY est utilisée. La FIGURE 31a compare la densité d'hydrogène calculée en fonction de la distance par rapport au centre de la cellule primitive pour chacun des cas tandis que la FIGURE 31b illustre le volume de chacune des tranches.

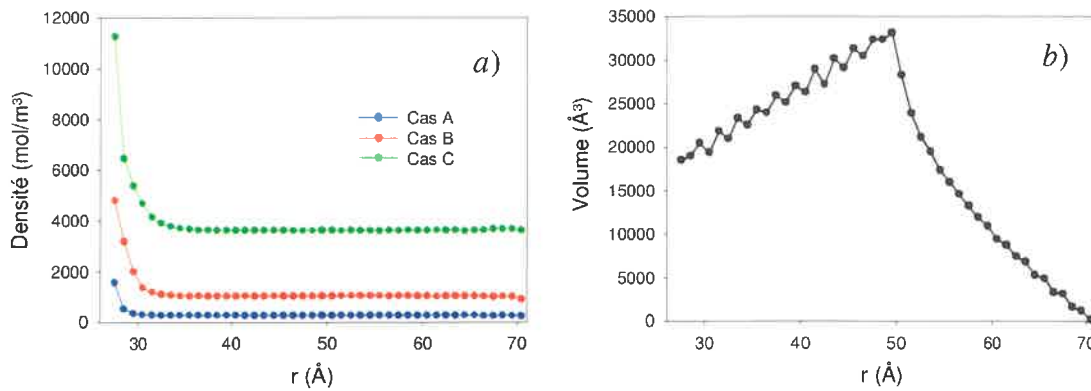


FIGURE 31. a) Densité radiale d'hydrogène en fonction de la distance par rapport au centre de la cellule primitive à 77K. b) Volume de chacune des tranches en fonction du rayon.

Le graphique de la FIGURE 31a est repris à la FIGURE 32 avec un grandissement plus grand. On constate d'abord que la statistique est meilleure dans le cas A que dans les cas B et C bien sûr puisque la période de mesure est plus longue dans le cas A. Dans chacun des cas, la fin de la courbe (lorsque $r > 60\text{Å}$) devient assez instable puisque le volume d'échantillonnage devient de plus en plus petit (voir FIGURE 31b). De l'autre côté, lorsque r diminue suffisamment, la densité augmente drastiquement à cause de la présence de l'adsorbant. La densité moyenne cumulative à partir de la droite est également tracée à la FIGURE 32 pour chacun des cas. On observe alors clairement un plateau correspondant à la densité de la phase gazeuse recherchée et ce, dans chacun des

cas, lorsque la statistique devient suffisamment bonne. Les valeurs de densité ainsi déterminées sont finalement converties en pression à l'aide du NIST (voir TABLEAU 7).

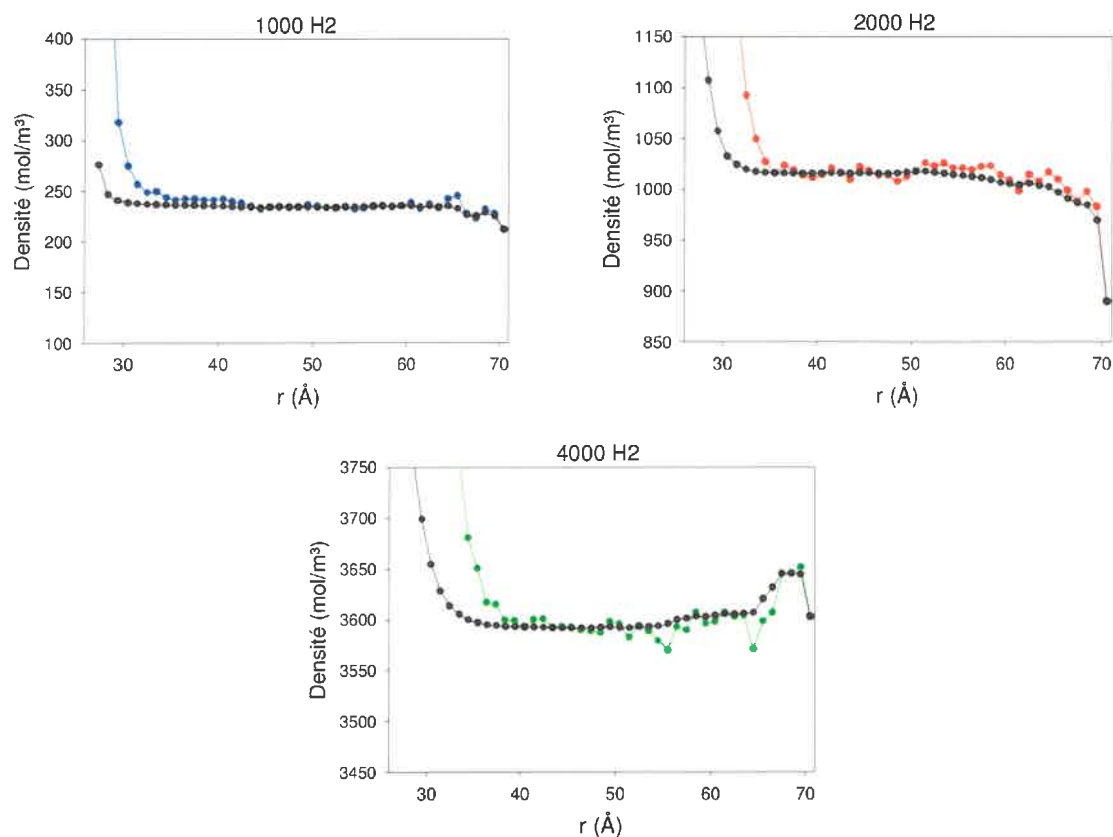


FIGURE 32. a) Densité radiale d'hydrogène en fonction de la distance par rapport au centre de la cellule primitive à 77K. Les courbes noires représentent les moyennes cumulatives dans chacun des cas, à partir de la droite.

Cas	ρ (mol/m ³)	P (Atm)
A	234.0	1.47
B	1015.4	6.35
C	3591.8	21.98

TABLEAU 7. Densité d'hydrogène mesurée dans la phase gazeuse et équivalent en pression pour chacun des cas.

La FIGURE 33a illustre la distribution du rayon des tubes pour chacun des cas ainsi qu'en l'absence d'hydrogène (Simulation 6). On y constate un léger écrasement de la probabilité en fonction de la pression d'hydrogène, c'est-à-dire que la vibration des tubes

est influencée légèrement par l'hydrogène. Le rayon le plus probable est cependant identique dans chacun des cas. La FIGURE 33b illustre la distribution de la distance séparant le centre des tubes pour chacun des cas ainsi qu'en l'absence d'hydrogène (Simulation 6). Un écrasement et un décalage évident sont observés en fonction de la pression. Pour sa part, la longueur du lien C-C n'est pas influencée par la présence d'hydrogène. Les résultats dans chacun des cas sont pratiquement identiques et ne sont pas illustrés ici. Finalement, la valeur de chacun des paramètres structuraux recherchés correspond au résultat de probabilité maximale. Ceux-ci sont regroupés, pour chacun des cas, au TABLEAU 8 en fonction de la pression d'hydrogène. De plus, la valeur de Δ (voir FIGURE 23) y est calculée. On constate alors que Δ augmente lorsque la pression d'hydrogène augmente.

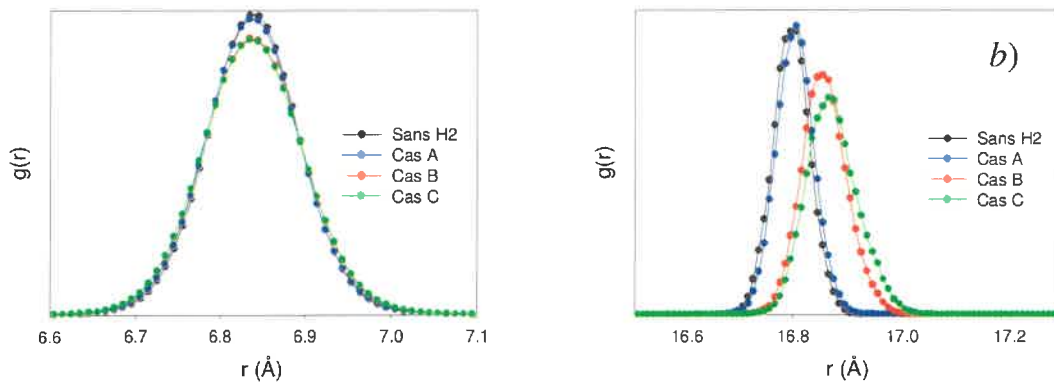


FIGURE 33. a) Distribution du rayon des tubes pour un faisceau fini à 77K. b) Distribution de la distance entre les centres de chaque tube pour un faisceau fini à 77K.

Cas	P (Atm)	d' (Å)	R (Å)	D (Å)	Δ (Å)
A	1.47	1.4285	6.8385	16.805	3.128
B	6.35	1.4285	6.8385	16.855	3.178
C	21.98	1.4285	6.8385	16.865	3.188

TABLEAU 8. Comparaison entre les paramètres structuraux des faisceaux (10,10) simulés à 77K en fonction de la pression d'hydrogène.

Pour conclure l'analyse de cette simulation, l'adsorption en excès est calculée pour chacun des cas afin de comparer et valider nos résultats avec les résultats expérimentaux. Pour ce faire, on doit d'abord déterminer le volume accessible à l'hydrogène. Comme les

tubes sont ouverts, le volume accessible à l'hydrogène sera approximé en soustrayant le volume occupé par la structure de carbone au volume total de simulation. La méthode de type Monte Carlo suivante est alors utilisée:

1. Pour chacun des cas, une structure de carbone parfaite est construite selon les paramètres obtenus au TABLEAU 8.
2. Une position aléatoire $\vec{a}$ à l'intérieur du volume de simulation est générée.
3. Si la distance entre le point $\vec{a}$ et le centre de chacun des atomes de carbone est plus grande que $\sigma_{CC}/2$, alors la tentative est acceptée. Sinon, la tentative est refusée.
4. Les étapes 2 et 3 sont répétées jusqu'à convergence du ratio accepté/refusé.
5. Le volume accessible à l'hydrogène est obtenu en multipliant le volume de simulation total par le ratio accepté/(accepté + refusé).

La quantité d'hydrogène qu'on retrouverait en l'absence de carbone à l'intérieur du volume accessible à l'hydrogène est alors facilement déduite à l'aide de la densité de la phase gazeuse donnée au TABLEAU 7 et l'adsorption en excès est obtenu en soustrayant cette quantité à la quantité d'hydrogène totale présente dans le volume de simulation.

Les résultats obtenus sont comparés à la FIGURE 34 avec les résultats expérimentaux obtenus par Poirier [47] sur des nanotubes d'origine Hipco™. On constate alors que les résultats sont du même ordre de grandeur, ce qui est satisfaisant. On ne peut effectivement pas ici espérer retrouver les mêmes résultats pour différentes raisons. D'abord, les structures réelles sont fort différentes des structures utilisées en simulation. Les faisceaux réels sont beaucoup plus gros et beaucoup plus longs. De plus, les faisceaux sont constitués de nanotubes hétérogènes, eux-mêmes accidentés et de rayon variable. Pour les nanotubes Hipco™ (CNI-3P) et (CNI-BP), le rayon des tubes varie plus particulièrement entre 4 et 7 Å, et les plus présents ont un rayon entre 4 et 5 Å, comparativement à 6.84 Å dans nos simulations. La surface spécifique pour sa part est de 995 et 521 m²/g respectivement pour les faisceaux d'origine Hipco™ (CNI-3P) et (CNI-BP) comparativement à environ 1814 m²/g pour les faisceaux utilisés en simulation. La surface spécifique ici est calculée suivant la méthode explicitée dans l'article présenté à l'annexe F. Les faisceaux réels ne sont pas également purs à 100%. Notons aussi que nos

simulations négligent les effets quantiques, particulièrement importants dans les interstices, ce qui contribue à augmenter nos résultats par rapport à ce qui est observé réellement en expérimentation.

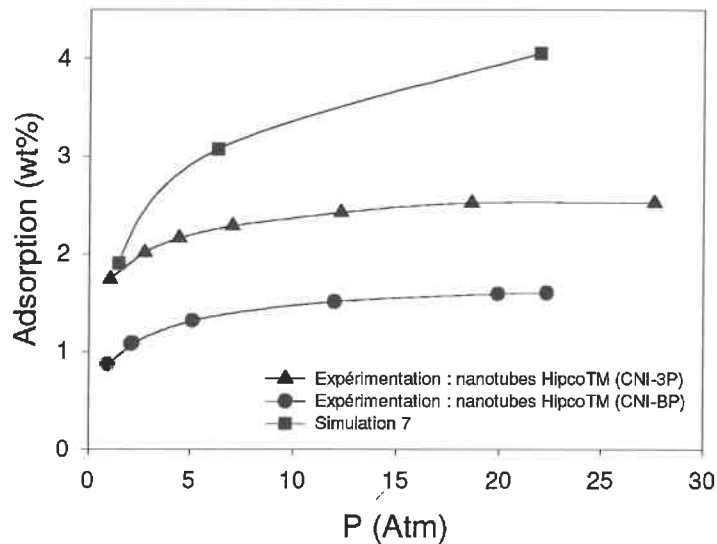


FIGURE 34. Isotherme d'adsorption d'hydrogène à 77K obtenu à la Simulation 7 et expérimentalement par Poirier [47].

La forme des isothermes diffère également. Cette observation est toutefois en accord avec une des conclusions tirées dans le travail présenté à l'annexe F, selon laquelle l'adsorption d'hydrogène maximale est atteinte à plus basse pression pour une structure plus dense et de surface spécifique plus faible que pour une structure moins dense et de plus haute surface spécifique. En effet, puisque le rayon des tubes est plus grand dans la simulation que dans l'expérimentation, alors la densité de la structure de carbone simulée est plus faible que celle des structures expérimentales. Dans la simulation, on s'attend donc à atteindre le maximum d'adsorption à une pression plus élevée qu'en expérimentation, où la structure de carbone utilisée est plus dense et de surface spécifique plus faible.

Des animations des 1000 premières ps de la simulation contenant 2000 H₂ et des 250ps suivantes sont données sur le DVD accompagnant le mémoire.

Simulation 8.

L'objectif de cette dernière simulation est de déterminer les propriétés thermodynamiques du système adsorbant – adsorbat lorsque la dynamique de l'adsorbant est négligée et d'en comparer les résultats avec ceux obtenus à la Simulation 7. Le système contenant 2000 H₂ est étudié.

On doit d'abord choisir la configuration de l'adsorbant puisque celle-ci ne sera pas décrite par la dynamique. Pour ce faire, six faisceaux obtenus au cours de la Simulation 7 ont été analysés. Dans chacun des cas, la distribution instantanée du lien C-C, du rayon des tubes et de la distance centre à centre entre les tubes ont été déterminées et comparées aux résultats de la Simulation 7. La distribution du lien C-C et la distribution du rayon des tubes sont bien représentées dans chacun des cas. Par contre, la distribution de la distance centre à centre entre les tubes (voir FIGURE 35) est évidemment médiocre compte tenu de la petite taille des faisceaux considérés (7 tubes seulement). Nous avons alors choisi de poursuivre l'étude avec les faisceaux #4 et #6 ainsi qu'un faisceau parfait, construit suivant les résultats du TABLEAU 8B (Simulation 7).

Pour les simulations effectuées à partir des faisceaux #4 et #6, on peut s'attendre à ce que l'état initial soit non loin de l'état d'équilibre. Cependant, les fluctuations de l'énergie potentielle (voir FIGURE 36) semblent très lentes et il est ainsi difficile de déterminer la période d'équilibration nécessaire. Heureusement ici, en négligeant la dynamique du carbone, on peut considérer des temps de simulation beaucoup plus longs. Dans le cas du faisceau parfait, l'hydrogène est initialement disposé autour du faisceau et la période d'équilibration est alors très longue. On constate effectivement à la FIGURE 36 que l'équilibre n'est atteinte qu'après 7500ps.

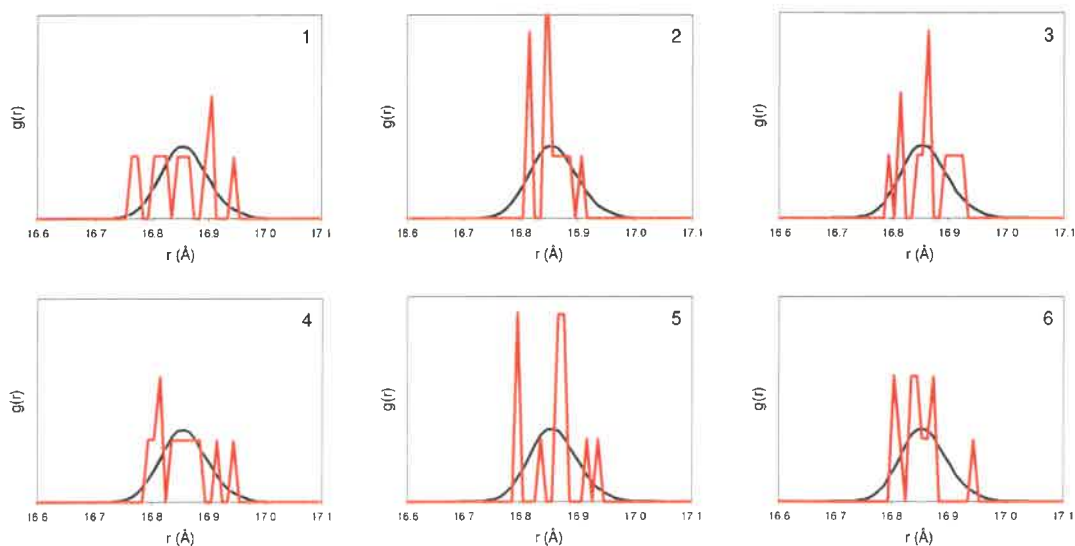


FIGURE 35. Comparaison entre six distributions instantanées (en rouge) de la distance centre à centre entre les tubes et la distribution moyenne obtenue à la Simulation 7 (en noir).

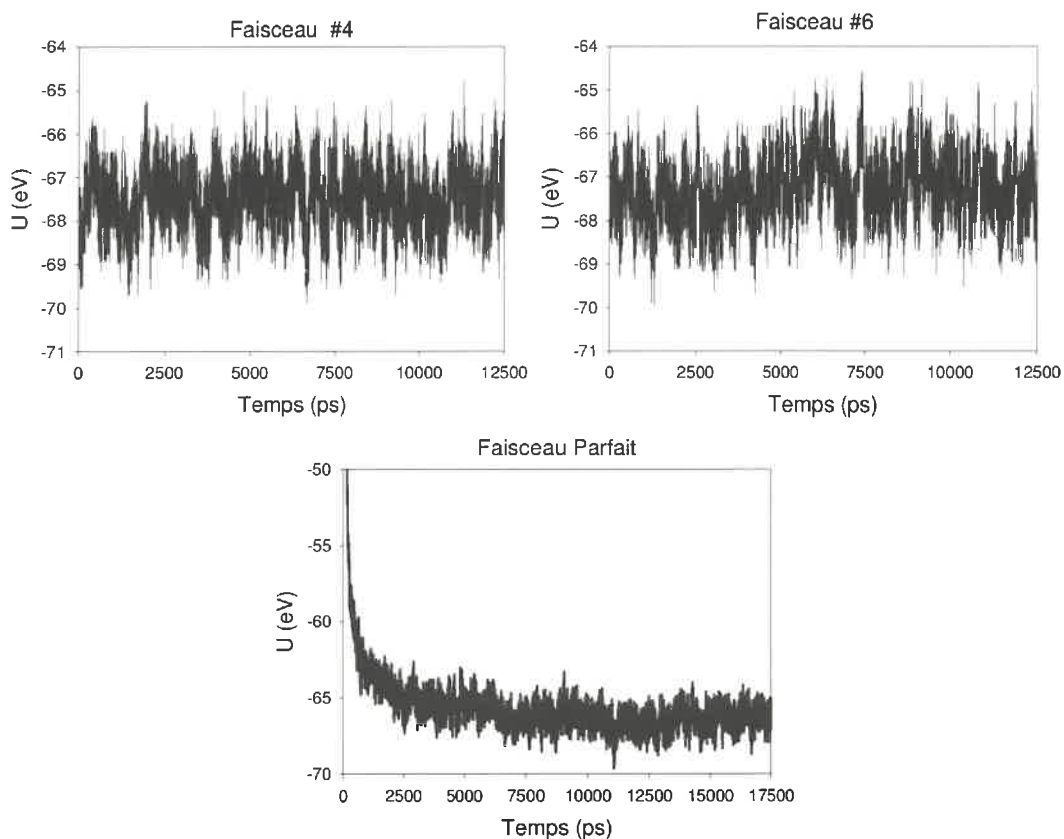


FIGURE 36. Énergie potentielle en fonction du temps pour chacune des simulations.

Pour tenter d'étudier l'équilibration autrement qu'avec l'énergie potentielle, le profil radial de densité moyenne cumulative (déterminé comme à la Simulation 7) a été calculé pour différentes tranches de temps. Les résultats obtenus pour le faisceau parfait sont illustrés à la FIGURE 37. Malheureusement, il semble impossible de relier directement ceux-ci à la courbe d'énergie potentielle. On constate tout de même que, d'une tranche à l'autre, les résultats sont constants dans un certain intervalle et qu'il n'y a pas de dérive apparente qui pourrait nous indiquer que l'équilibration n'est pas terminée. Des résultats semblables sont obtenus pour les 2 autres cas et ne sont pas illustrés ici. On choisit alors comme période de mesure, les 7500 dernières ps pour chacune des simulations. La densité moyenne cumulative alors obtenue pour chacun des cas est comparée aux résultats de la simulation dynamique à la FIGURE 38. Les densités déduites sont finalement données pour chacun des cas au TABLEAU 9, accompagné des valeurs de pression correspondantes, déterminées à l'aide du NIST. L'incertitude sur les valeurs de densité est calculée suivant la méthode explicitée à la section 4.7. Pour chacun des cas, en ajoutant et soustrayant l'incertitude à la valeur de densité déterminée et en utilisant le NIST pour convertir ces nouvelles valeurs en pression, on estime l'incertitude sur les valeurs de pression.

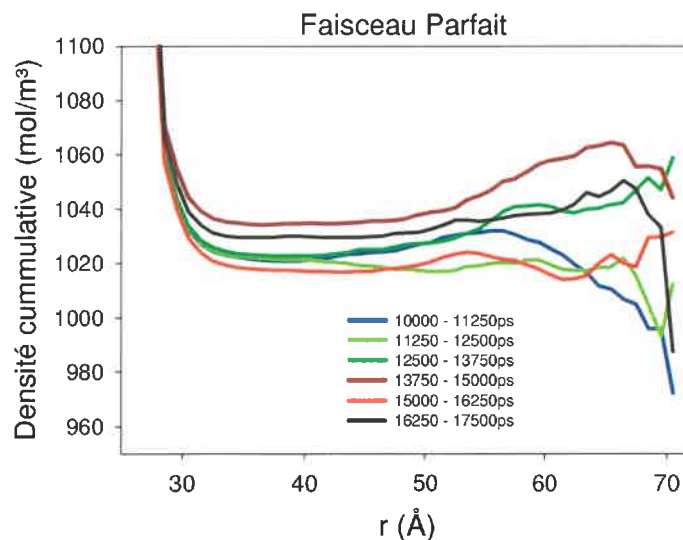


FIGURE 37. Profil radial de densité moyenne cumulative pour l'adsorption sur un faisceau parfait.
Chaque courbe correspond à une tranche de temps de 1250ps.

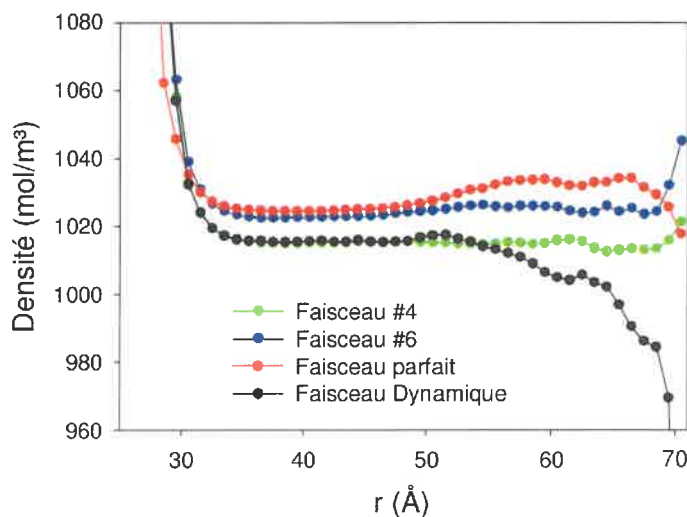


FIGURE 38. Comparaison du profil radial de densité moyenne cumulative pour les différents cas.

Faisceau	ρ (mol/m ³)	P (Atm)
Dyn.	1015 ± 4	6.35 ± 0.03
#4	1015 ± 3	6.34 ± 0.02
#6	1023 ± 3	6.39 ± 0.02
Parfait	1025 ± 3	6.40 ± 0.02

TABLEAU 9. Densité d'hydrogène mesurée dans la phase gazeuse et équivalent en pression pour chacun des cas.

Suivant les résultats de la FIGURE 38 et du TABLEAU 9, on constate que lorsqu'on utilise un faisceau parfait et qu'on néglige la dynamique du carbone, on surestime la densité (ou encore la pression) de la phase gazeuse. C'est donc dire que l'adsorption calculée est sous-estimée dans un tel cas. La différence est toutefois minime. En utilisant un faisceau issu d'une configuration dynamique, et en négligeant toujours la dynamique du carbone, les résultats obtenus varient. Dans un cas, on est capable de reproduire les résultats obtenus dans le cas dynamique tandis que dans l'autre, on se rapproche plutôt du cas parfait.

N'oublions pas toutefois que le faisceau parfait a été construit suivant les paramètres structuraux obtenus de la simulation où le carbone était dynamique. Comme le montrent la Simulation 6 et la Simulation 7, ces paramètres varient en fonction de la température et

de la pression d'hydrogène de la phase gazeuse. Il est donc impossible de « deviner » *a priori* les différents paramètres structuraux à choisir pour un cas particuliers. Rappelons également que les faisceaux #4 et #6 sont également issus de la simulation dynamique. Ainsi, même si les résultats des différentes simulations sont tous très près les uns des autres, la simulation où la dynamique de la structure de carbone est prise en compte reste nécessaire pour déterminer les paramètres structuraux moyens de la structure de carbone à utiliser, si bien sûr, ces paramètres nous sont inconnus.

8.3.2. Adsorption d'hydrogène par Monte Carlo Grand Canonique

Le rôle que joue la surface spécifique d'une nanostructure de carbone sur sa capacité à adsorber l'hydrogène moléculaire a été étudié à l'aide de simulations Monte Carlo Grand Canonique (GCMC). Les résultats obtenus ont été présentés sous forme de poster à la conférence PATCH₂ ainsi qu'au concours d'affiche scientifique de l'UQTR (édition 2005) et sous forme d'article dans le compte rendu de conférence « *Proceedings of the International Green Energy Conference* ». Le poster en question se retrouve sur le DVD accompagnant le mémoire ainsi qu'en format réduit à annexe F. L'article est également donné à l'annexe F.

9. CONCLUSION

Pour conclure, rappelons d'abord que l'objectif de cette recherche était de bâtir un programme en C++ de **dynamique moléculaire canonique classique**, permettant d'étudier l'adsorption d'un gaz sur des nanostructures de carbone dynamiques. Plus précisément, le potentiel empirique EDIP (*Environement-Dependent Interaction Potential*) a été utilisé pour modéliser les liaisons chimiques entre les atomes de carbone tandis que les interactions physiques ont été représentées par des potentiels de type Lennard-Jones. Le thermostat GGMT (*Generalized Gaussian Moment Thermostat*) a pour sa part été utilisé pour nous permettre de simuler des systèmes dans l'ensemble canonique (NVT).

Les forces en jeu ont d'abord été revues en détails (section 3) et les concepts fondamentaux de la dynamique moléculaire ont été introduits (section 4). La formulation opérationnelle de la dynamique moléculaire a été présentée (section 5) et utilisée (section 6), pour expliciter quelques algorithmes de dynamique moléculaire canonique. La structure du programme construit a été décrite brièvement (section 7) et les résultats de plusieurs simulations ont finalement été présentés (section 8) pour illustrer ce que le programme conçu est capable d'accomplir.

Les résultats de simulations ont été présentés en trois parties. Tout d'abord, on a considéré un gaz d'hydrogène seulement, c'est-à-dire sans adsorbant, afin de tester les algorithmes de base mais également afin de voir jusqu'à quel point le gaz d'hydrogène peut être bien représenté par une simulation de dynamique moléculaire classique utilisant le potentiel LJ. En second lieu, on s'est intéressé à la dynamique de l'adsorbant seul. On y a notamment étudié la sublimation d'un SWNT ainsi que les paramètres structuraux d'un SWNTB en fonction de la température. Finalement, l'ensemble adsorbant – adsorbat a été simulé, nous permettant d'étudier l'effet de l'adsorption sur les paramètres structuraux du faisceau adsorbant ainsi que l'effet de la vibration du réseau sur l'adsorption.

10. ANNEXES

A. Force EDIP analytique

Notons d'abord que

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{kj} &= \left\{ \hat{x} \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y_i} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z_i} \right\} \sqrt{x_{kj}^2 + y_{kj}^2 + z_{kj}^2} \\
 &= \frac{1}{2r_{kj}} \left(2x_{kj} \frac{\partial x_{kj}}{\partial x_i} \hat{x} + 2y_{kj} \frac{\partial y_{kj}}{\partial y_i} \hat{y} + 2z_{kj} \frac{\partial z_{kj}}{\partial z_i} \hat{z} \right) \\
 &= \frac{1}{r_{kj}} \left(x_{kj} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_k - x_j) \hat{x} + y_{kj} \frac{\partial}{\partial y_i} (y_k - y_j) \hat{y} + z_{kj} \frac{\partial}{\partial z_i} (z_k - z_j) \hat{z} \right) \\
 &= \frac{1}{r_{kj}} (x_{kj} \hat{x} + y_{kj} \hat{y} + z_{kj} \hat{z}) (\delta_{ik} - \delta_{ij}) = \hat{r}_{kj} (\delta_{ik} - \delta_{ij})
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

d'où

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ji} = \hat{r}_{ij} \text{ et } \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{kj} = 0 \text{ si } k \neq i \neq j \tag{A.2}$$

COORDINATION.

On a donc,

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} z_i = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f(r_{ij}) \tag{A.3}$$

avec

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{df(r_{ij})}{dr_{ij}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} = \begin{cases} \frac{-3\alpha \rho_{ij}^4 f(r_{ij})}{(f_{high} - f_{low})(1 - \rho_{ij}^3)^2} \hat{r}_{ij} & \text{si } f_{low} < r_{ij} < f_{high} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \\ 0 \end{cases} \tag{A.4}$$

et de même, pour $j \neq i$,

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} z_j = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \sum_{k \neq j} f(r_{jk}) = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f(r_{ji}) = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} f(r_{ij}) \tag{A.5}$$

L'équation (A.4) est aussi valide pour $p(r_{ij})$, $p(r_{ik})$, $p(r_{il})$ et $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{jm}) = 0$ puisque $m \neq i$. Les dérivées des fonctions cutoff sont données par

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_\zeta(z) = \begin{cases} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} [(z-\zeta)^2 - 1]^2 & \text{si } |z-\zeta| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi(z) = \begin{cases} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_3(z) & z > 3 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijklm}^{dih} = C_{ijklm}^{dih} \left\{ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ij})}{p(r_{ij})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ik})}{p(r_{ik})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{il})}{p(r_{il})} \right\} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijkl}^{rep3} &= C_{ijkl}^{rep3} \left\{ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (r_{ij} - c_0)^2}{(r_{ij} - c_0)^2} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ij})}{1 - p(r_{ij})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ik})}{p(r_{ik})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{il})}{p(r_{il})} \right\} \\ &= C_{ijkl}^{rep3} \left\{ \frac{2\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij}}{(r_{ij} - c_0)} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ij})}{1 - p(r_{ij})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ik})}{p(r_{ik})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{il})}{p(r_{il})} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijk}^{rep2} &= C_{ijk}^{rep2} \left\{ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (r_{ij} - c_0)^2}{(r_{ij} - c_0)^2} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ij})}{1 - p(r_{ij})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ik})}{p(r_{ik})} \right\} \\ &= C_{ijk}^{rep2} \left\{ \frac{2\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij}}{(r_{ij} - c_0)} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ij})}{1 - p(r_{ij})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} p(r_{ik})}{p(r_{ik})} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

dans leur région de définition respective. De plus,

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{rep2} = \sum \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_{ijk}^{rep2} = \sum X_{ijk}^{rep2} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi(z_j)}{\pi(z_j)} - \frac{2(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik})}{1 - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik})^2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik}) + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijk}^{rep2}}{C_{ijk}^{rep2}} \right] \quad (\text{A.10})$$

et puisque

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}) &= \left\{ \hat{x} \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y_i} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z_i} \right\} (x_{ij} x_{ik} + y_{ij} y_{ik} + z_{ij} z_{ik}) \\ &= \left\{ \hat{x} (x_{ij} + x_{ik}) + \hat{y} (y_{ij} + y_{ik}) + \hat{z} (z_{ij} + z_{ik}) \right\} = \vec{r}_{ij} + \vec{r}_{ik} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (r_{ij} r_{ik}) = r_{ij} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ik} + r_{ik} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} = r_{ij} \hat{r}_{ik} + r_{ik} \hat{r}_{ij}$$

alors

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik}) &= \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \right) \\
&= \frac{1}{r_{ij} r_{ik}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}) + (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}) \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \left(\frac{1}{r_{ij} r_{ik}} \right) = \frac{\vec{r}_{ij} + \vec{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik})}{(r_{ij} r_{ik})^2} (r_{ij} \hat{r}_{ik} + r_{ik} \hat{r}_{ij}) \quad (\text{A.12}) \\
&= \frac{1}{r_{ik}} [\hat{r}_{ij} - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik}) \hat{r}_{ik}] + \frac{1}{r_{ij}} [\hat{r}_{ik} - (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik}) \hat{r}_{ij}]
\end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{rep3} &= \sum \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_{ijkl}^{rep3} = \sum X_{ijkl}^{rep3} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi(z_j)}{\pi(z_j)} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2}{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijkl}^{rep3}}{C_{ijkl}^{rep3}} \right] \quad (\text{A.13}) \\
&= \sum X_{ijkl}^{rep3} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi(z_j)}{\pi(z_j)} + \frac{2 \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})}{(\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijkl}^{rep3}}{C_{ijkl}^{rep3}} \right]
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{dih} &= \sum \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_{ijklm}^{dih} = \sum X_{ijklm}^{dih} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_3(z_j)}{\pi_3(z_j)} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2}{(\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})^2} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijklm}^{dih}}{C_{ijklm}^{dih}} \right] \quad (\text{A.14}) \\
&= \sum X_{ijklm}^{dih} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_3(z_j)}{\pi_3(z_j)} + \frac{2 \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})}{(\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il})} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} C_{ijklm}^{dih}}{C_{ijklm}^{dih}} \right]
\end{aligned}$$

où

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il}) = \frac{1}{r_{ij} r_{ik} r_{il}} \left[\vec{r}_{ik} \times \vec{r}_{il} + \vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{lk} - (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} \times \vec{r}_{il}) \left(\frac{\hat{r}_{il}}{r_{il}} + \frac{\hat{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\hat{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] \quad (\text{A.15})$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{jm} \cdot \hat{r}_{ik} \times \hat{r}_{il}) = \frac{1}{r_{jm} r_{ik} r_{il}} \left[\vec{r}_{jm} \times \vec{r}_{lk} - (\vec{r}_{jm} \cdot \vec{r}_{ik} \times \vec{r}_{il}) \left(\frac{\hat{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\hat{r}_{il}}{r_{il}} \right) \right] \quad (\text{A.16})$$

Toutes ces équations nous permettent finalement de déterminer

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i &= \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} z_i + X_i^{dih} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_3(z_i) + \pi_3(z_i) \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{dih} + X_i^{rep3} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_3(z_i) \\
&\quad + \pi_3(z_i) \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{rep3} + X_i^{rep2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \pi_2(z_i) + \pi_2(z_i) \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} X_i^{rep2} \quad (\text{A.17})
\end{aligned}$$

PARTIE À DEUX CORPS.

Suivant les éqs. (3.15) et (3.22), on a

$$\vec{F}_i^{(2)} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \sum_j U_2(r_{ij}, Z_i) = -\sum_j \left[\frac{\partial U_2(r_{ij}, Z_i)}{\partial r_{ij}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} + \frac{\partial U_2(r_{ij}, Z_i)}{\partial Z_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i \right] \quad (\text{A.18})$$

où

$$\frac{\partial U_2(r_{ij}, Z_i)}{\partial r_{ij}} = \varepsilon \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a - a'Z_i}\right) \left\{ -4 \frac{B^4}{r_{ij}^5} + \left[\frac{B^4}{r_{ij}^4} - e^{-\beta Z_i^2} \right] \frac{-\sigma}{(r_{ij} - a - a'Z_i)^2} \right\} \quad (\text{A.19})$$

et

$$\frac{\partial U_2(r_{ij}, Z_i)}{\partial Z_i} = \varepsilon \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a - a'Z_i}\right) \left\{ 2\beta Z_i e^{-\beta Z_i^2} + \left[\frac{B^4}{r_{ij}^4} - e^{-\beta Z_i^2} \right] \frac{a'\sigma}{(r_{ij} - a - a'Z_i)^2} \right\} \quad (\text{A.20})$$

PARTIE À TROIS CORPS.

Suivant les éqs. (3.15) et (3.23), on a

$$\begin{aligned} \vec{F}_i^{(3)} &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \sum_{j < k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) = -\sum_{j < k} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \left[\lambda(Z_i) g(r_{ij}, Z_i) g(r_{ik}, Z_i) h(\theta_{ijk}, Z_i) \right] \\ &= -\sum_{j < k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \lambda(Z_i)}{\lambda(Z_i)} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} g(r_{ij}, Z_i)}{g(r_{ij}, Z_i)} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} g(r_{ik}, Z_i)}{g(r_{ik}, Z_i)} + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} h(\theta_{ijk}, Z_i)}{h(\theta_{ijk}, Z_i)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

où

$$\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \lambda(Z_i)}{\lambda(Z_i)} = \frac{1}{\lambda(Z_i)} \frac{d\lambda(Z_i)}{dZ_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i = -2\lambda'(Z_i - Z_0) \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} g(r_{ij}, Z_i)}{g(r_{ij}, Z_i)} = \frac{1}{g(r_{ij}, Z_i)} \left[\frac{\partial g(r_{ij}, Z_i)}{\partial r_{ij}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} + \frac{\partial g(r_{ij}, Z_i)}{\partial Z_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i \right] = \frac{\gamma(-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} r_{ij} + a' \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i)}{(r_{ij} - a - a'Z_i)^2} \quad (\text{A.23})$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} h(\theta_{ijk}, Z_i) = \frac{\partial h(\theta_{ijk}, Z_i)}{\partial \theta_{ijk}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \theta_{ijk} + \frac{\partial h(\theta_{ijk}, Z_i)}{\partial Z_i} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Z_i \quad (\text{A.24})$$

avec

$$\begin{aligned}
\frac{\partial h(\theta_{ijk}, Z_i)}{\partial \theta_{ijk}} &= -\exp\left[-q(\cos \theta_{ijk} + \tau(Z_i))^2\right] \times \left[2q(\cos \theta_{ijk} + \tau(Z_i)) \sin \theta_{ijk}\right] \\
\frac{\partial h(\theta_{ijk}, Z_i)}{\partial Z_i} &= \exp\left[-q(\cos \theta_{ijk} + \tau(Z_i))^2\right] \times \left[2q(\cos \theta_{ijk} + \tau(Z_i)) \frac{d\tau(Z_i)}{dZ_i}\right] \\
\frac{d\tau(Z_i)}{dZ_i} &= -\frac{1}{12} \left(1 + \tanh[t_1 + t_2 Z_i] + Z_i t_2 \operatorname{sech}^2[t_1 + t_2 Z_i]\right)
\end{aligned} \tag{A.25}$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \theta_{ijk} = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \left(\arccos(\cos \theta_{ijk}) \right) = -\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\cos \theta_{ijk})}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta_{ijk}}} = -\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik})}{\sin \theta_{ijk}} \tag{A.26}$$

et où $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\hat{r}_{ij} \cdot \hat{r}_{ik})$ est donné par l'éq. (A.12).

B. Température Généralisée

Dans l'ensemble micro canonique et canonique, la température est exprimée de façon générale [48] par

$$k_B T = \frac{\langle \vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}} H(\vec{\Gamma}) \cdot \vec{B}(\vec{\Gamma}) \rangle}{\langle \vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}} \cdot \vec{B}(\vec{\Gamma}) \rangle} \quad (\text{B.1})$$

où les braquets indiquent la moyenne sur l'ensemble, $\vec{\Gamma} = \{q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}\}$ est l'ensemble des coordonnées généralisées q_j et leurs impulsions p_j pour le système de N particules. H est l'Hamiltonien du système et se sépare comme

$$H(\vec{\Gamma}) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q) \quad (\text{B.2})$$

où U est l'énergie potentielle, dépendante des $3N$ coordonnées seulement, et où q est utilisés comme abréviation pour $\{q_k\}$. $\vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}}$ indique le gradient sur l'ensemble des coordonnées généralisées et leurs impulsions. $\vec{B}(\vec{\Gamma})$ est un champs vectoriel arbitraire, choisi de sorte que le numérateur et le dénominateur de l'éq. (B.1) soient finis et que le numérateur croisse moins rapidement que e^N dans la limite thermodynamique. Notons que l'éq. (B.1) est valide seulement dans la limite thermodynamique et possède une erreur d'ordre $\mathcal{O}(1/N)$. Remarquons maintenant que

$$\vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}} H(\vec{\Gamma}) = \vec{\nabla}_p \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} + \vec{\nabla}_q U(q) \quad (\text{B.3})$$

et choisissons

$$\text{I. } \vec{B}(\vec{\Gamma}) = \{0, \dots, 0, p_1, \dots, p_{3N}\}$$

alors

$$\vec{\nabla}_q U(q) \cdot \vec{B}(\vec{\Gamma}) = 0$$

d'où

$$\vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}} H(\vec{\Gamma}) \cdot \vec{B}(\vec{\Gamma}) = \vec{\nabla}_p \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} \cdot \vec{B}(\vec{\Gamma}) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{m_j} \quad (\text{B.4})$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_p \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 3N \quad (\text{B.5})$$

de sorte que

$$k_B T = \frac{1}{\langle 3N \rangle} \left\langle \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{m_j} \right\rangle = \frac{1}{3N} \left\langle \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{m_j} \right\rangle = \frac{1}{3N} 2K \quad (\text{B.6})$$

On retrouve finalement le théorème d'équipartition de l'énergie, en trois dimensions,

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{B.7})$$

$$\text{II. } \vec{B}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} U(q) = -\vec{\nabla}_q U(q)$$

alors

$$\vec{\nabla}_p \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0$$

d'où

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} H(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_q U(q) \cdot \vec{B}(\vec{r}) = -|\vec{\nabla}_q U(q)|^2 \quad (\text{B.8})$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{B}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_q \cdot \vec{\nabla}_q U(q) = -\nabla_q^2 U(q) \quad (\text{B.9})$$

de sorte que

$$k_B T = \frac{\langle |\vec{\nabla}_q U(q)|^2 \rangle}{\langle \nabla_q^2 U(q) \rangle} \quad (\text{B.10})$$

L'éq. (B.10) ne dépend cette fois-ci que des coordonnées instantanées des particules et est connue sous le nom de température de configuration. Sachant maintenant [49] que, de façon générale,

$$f_j = -\frac{\partial}{\partial q_j} U(q) \quad (\text{B.11})$$

alors

$$\vec{\nabla}_q U(q) = \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right\} U(q) = -\{f_1, \dots, f_{3N}\} = -\vec{f} \quad (\text{B.12})$$

où $\vec{f}$ est la force généralisée. L'éq. (B.10) s'écrit alors comme

$$k_B T = \frac{\langle |\vec{\nabla}_q U(q)|^2 \rangle}{\langle \nabla_q^2 U(q) \rangle} = - \frac{\langle |\vec{f}|^2 \rangle}{\langle \vec{\nabla}_q \cdot \vec{f} \rangle} \quad (\text{B.13})$$

On obtient finalement, en terme de la force $\vec{F}$ sur chacun des atomes,

$$k_B T = - \frac{\langle \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^2 \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \vec{F}_i \rangle} \quad (\text{B.14})$$

On peut montrer [48] que l'éq. (B.1) sera valide pour un système périodique dans l'ensemble canonique si $\bar{B}(\bar{\Gamma})$ est périodique dans Ω , où Ω représente l'ensemble de toutes les configurations $\bar{\Gamma}$ de l'ensemble canonique. De plus, pour que l'équation soit aussi valide dans l'ensemble canonique MD (c'est à dire où l'impulsion totale est conservée), $\bar{B}(\bar{\Gamma})$ doit demeurer dans Ω_{MD} .

À l'équilibre, les températures moyennes calculées avec les différents champs vectoriels $\bar{B}(\bar{\Gamma})$ coïncident avec la température thermodynamique définie suivant

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{dS}{dE} \right|_v \quad (\text{B.15})$$

Au contraire, lorsque que le système est hors d'équilibre, les différents choix du champ vectoriel ne donneront pas nécessairement la même température moyenne et on ne peut rien conclure des résultats ainsi obtenus.

C. Pression et Viriel

Soit

$$H = K(p) + U(q) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{m_j} + U(q) \quad (C.1)$$

où p et q sont utilisés comme abréviation pour $\{p_k\}$ et $\{q_k\}$ et soit $\langle \dots \rangle$ la moyenne dans le temps, alors

$$-\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \langle q_j f_j \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau q_j f_j dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau q_j m_j \frac{d^2 q_j}{dt^2} dt, \quad j = 1, \dots, 3N \quad (C.2)$$

En intégrant par parties, on trouve

$$-\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left[q_j(t) m_j v_j(t) \right]_0^\tau - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau m_j v_j^2(t) dt \quad (C.3)$$

En supposant que le système soit borné, c'est-à-dire que les positions et impulsions restent finies, alors $q_i(\tau) p_i(\tau) - q_i(0) p_i(0)$ tend vers une constante et le premier terme de l'éq. (C.3) tend donc vers zéro. On trouve alors

$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau m_j v_j^2(t) dt = 2 \langle K_j(t) \rangle = k_B T \quad (C.4)$$

où T est la température moyenne et où le théorème d'équipartition (B.7) est utilisé à la dernière égalité. On a donc

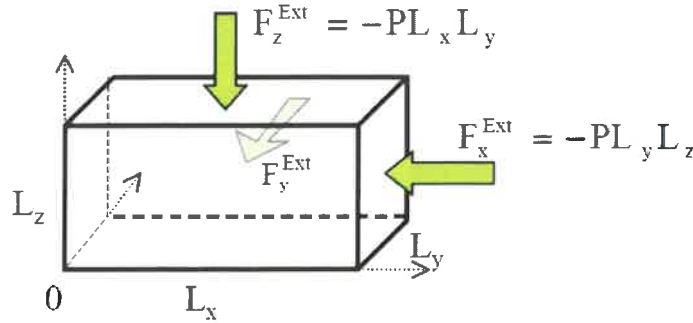
$$\left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T \quad (C.5)$$

d'où

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{tot} \right\rangle = 3Nk_B T \quad (C.6)$$

$\vec{F}_i^{tot}$ ici représente la force totale sur la particule i , donnée par la somme des forces entre particules $\vec{F}_i$ et la force externe $\vec{F}_i^{ext}$. Cette dernière peut être reliée à la pression externe par

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{ext} \right\rangle = L_x (-PL_y L_z) + L_y (-PL_x L_z) + L_z (-PL_x L_y) = -3PV \quad (C.7)$$



Définissons maintenant le viriel W comme

$$W = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (C.8)$$

alors

$$Nk_B T = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{tot} \right\rangle = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{ext} \right\rangle - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = PV - \langle W \rangle \quad (C.9)$$

On en déduit alors que la pression peut être calculée suivant

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (C.10)$$

Remarquons également que, lorsque la somme des forces entre particules est nulle, l'origine des coordonnées n'a pas d'importance. En effet,

$$\sum_{i=1}^N (\vec{r}_i + \vec{c}) \cdot \vec{F}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i + \vec{c} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{F}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (C.11)$$

La formulation (C.8) est cependant problématique lorsque des conditions frontières périodiques sont utilisées. En effet, le vecteur $\vec{r}_i$ n'est alors plus défini de façon unique. Par contre, dans le cas où l'interaction se décrit par paire, c'est-à-dire que la force sur chaque atome est donnée par

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} \quad (C.12)$$

alors

$$\begin{aligned}
3W &= \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ij} \stackrel{(1)}{=} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ij} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{ji}) \\
&\stackrel{(2)}{=} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ij} - \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} F_{ij}
\end{aligned} \tag{C.13}$$

Cette dérivation est valide pour un système à un type de particule seulement. En effet, les particule i et j doivent être les mêmes pour que l'égalité (1) tienne. La loi d'action réaction est utilisée pour écrire l'égalité (2) et le résultat final

$$W = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} F_{ij} \tag{C.14}$$

peut être utilisé dans un système à conditions frontières périodiques. L'éq. (C.10) s'écrit alors

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle \tag{C.15}$$

D. Dynamique Moléculaire Canonique

I. Dynamique de Nosé - Hoover

On veut vérifier que l'algorithme présenté à la section 6.2 génère bien l'ensemble canonique. Débutons avec l'algorithme de Nosé - Hoover traditionnel ($M = 1$) qui est légèrement plus simple. Soit les positions cartésiennes $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ et les impulsions $\vec{p} \equiv \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$. L'ensemble canonique est décrit par la fonction de partition

$$Q(N, V, T) = \frac{C_N}{h^{dN}} \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \quad (\text{D.1})$$

où $H(\vec{r}, \vec{p})$ est l'Hamiltonien du système physique, $\beta \equiv 1/k_B T$, $D(V)$ est le domaine spatial définie par le volume V , C_N est un facteur combinatoire et h est la constante de Planck.

Pour vérifier si la dynamique de Nosé – Hoover génère la distribution canonique, nous suivrons la méthode élaborée à la section 6.1 et dans les références [41] et [42] pour les systèmes non-Hamiltonien. La compressibilité de l'espace des phases définie comme (voir éq. (6.15))

$$\kappa(\vec{\Gamma}, t) = \vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}} \cdot \dot{\vec{\Gamma}} \quad (\text{D.2})$$

où $\vec{\nabla}_{\vec{\Gamma}}$ est le gradient n -dimensionnel de l'espaces des phases et $\vec{\Gamma} = (\vec{r}^N, \vec{p}^N, \xi, p_\xi)$. Elle est dans ce cas-ci donnée par

$$\kappa(\vec{\Gamma}) = \sum_{i=1}^N (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{r}}_i) + \frac{\partial}{\partial p_\xi} \dot{p}_\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \dot{\xi} = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i = -dN \frac{p_\xi}{Q} = -dN \xi \quad (\text{D.3})$$

La métrique est donc donnée par

$$\sqrt{g} = \exp\left(-\int \kappa dt\right) = \exp(dN \xi) \quad (\text{D.4})$$

On doit ensuite identifier toutes les lois de conservations. On a l'éq. (6.39) qui devient, pour $M = 1$,

$$H' = H(\vec{r}, \vec{p}) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi = C_1 \quad (\text{D.5})$$

Assumons d'abord que c'est la seule loi de conservation. La fonction de partition microcanonique pour une certaine température T peut être construite utilisant (D.4) et la condition de conservation de H' comme

$$\Omega_T(N, V, C_1) = \int dp_\xi \int d\xi \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{(dN\xi)} \delta \left(H(\vec{r}, \vec{p}) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) \quad (\text{D.6})$$

Notons maintenant que

$$\int f(x) \delta(g(x)) dx = \sum_{x_i} \int \frac{f(x) \delta(x - x_i)}{|g'(x)|} dx = \sum_{x_i} \frac{f(x_i)}{|g'(x_i)|} \quad (\text{D.7})$$

où x_i sont les pôles de la fonction $g(x)$. Utilisons la fonction δ pour effectuer l'intégration par rapport à ξ . Le seul pôle ici est donné par

$$\xi_a = \frac{\beta}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right) \quad (\text{D.8})$$

de sorte que

$$\int e^{(dN\xi)} \delta \left(H(\vec{r}, \vec{p}) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) d\xi = \frac{\beta}{N_f} e^{\beta \frac{dN}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right)} \quad (\text{D.9})$$

Substituant ce résultat dans l'éq. (D.6) on trouve

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1) &= \frac{\beta}{N_f} \int dp_\xi \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{\beta \frac{dN}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right)} \\ &= \frac{\beta}{N_f} e^{\beta \frac{dN}{N_f} C_1} \int dp_\xi e^{-\beta \frac{dN}{N_f} \left(\frac{p_\xi^2}{2Q} \right)} \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p}) \frac{dN}{N_f}} \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

et $\Omega_T(N, V, C_1) \propto Q(N, V, T)$ pour $N_f = dN$. L'intégration suivant dp_ξ donne un préfacteur qui n'a pas d'importance physique. Ceci démontre que la dynamique de Nosé-Hoover est en mesure de générer la distribution canonique lorsque H' est la seule loi de conservation.

Considérons maintenant le cas où la somme des forces est également nulle. On trouve alors d lois de conservation additionnelles

$$\vec{P}e^\xi = \vec{K} \quad (\text{D.11})$$

où $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$ est l'impulsion totale et $\vec{K}$ est un vecteur constant à d dimensions. En effet,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\vec{P}e^\xi) &= e^\xi \frac{d}{dt} \sum_i \vec{p}_i + \sum_i \vec{p}_i \frac{d}{dt} e^\xi = e^\xi \sum_i (\dot{\vec{p}}_i + \vec{p}_i \dot{\xi}) \\ &= e^\xi \sum_i (\vec{F}_i - \cancel{\vec{p}_i \dot{\xi}} + \cancel{\vec{p}_i \dot{\xi}}) = e^\xi \sum_i \vec{F}_i = 0 \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

Écrivons maintenant les éq. (6.37) suivant un nouvel ensemble de variables relatives $\{\vec{p}', \vec{P}, \vec{r}', \vec{R}\}$. L'éq. (D.11) nous montre que l'orientation de l'impulsion totale ne change pas, contrairement à sa norme. Les composantes de $\vec{P}$ sont alors linéairement dépendantes. On doit éliminer de l'analyse ces variables linéairement dépendantes de sorte qu'on obtient une seule équation à considérer

$$Pe^\xi = e^\xi \sqrt{\sum_\alpha P_\alpha^2} = K = \sqrt{\sum_\alpha K_\alpha^2} \quad (\text{D.13})$$

De plus, le centre de masse $\vec{R}$ n'affecte pas la dynamique du système et doit ainsi être éliminé. On trouve

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i' &= \frac{\vec{p}_i'}{m_i}, & \dot{\vec{p}}_i' &= \vec{F}_i' - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i', & \dot{P} &= -\frac{p_\xi}{Q} P \\ \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q}, & \dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\vec{p}_i'^2}{m_i} + \frac{P^2}{M} - N_f k_B T \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

La compressibilité est dans ce cas-ci donnée par

$$\begin{aligned} \kappa(\vec{r}, t) &= \sum_{i=1}^{N-1} (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i'} \cdot \dot{\vec{p}}_i' + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i'} \cdot \dot{\vec{r}}_i') + \frac{\partial}{\partial P} \dot{P} + \frac{\partial}{\partial p_\xi} \dot{p}_\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \dot{\xi} \\ &= -\sum_{i=1}^{N-1} d \frac{p_\xi}{Q} - \frac{p_\xi}{Q} = -[d(N-1)+1] \frac{p_\xi}{Q} = -[d(N-1)+1] \dot{\xi} \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

La métrique est alors donnée par

$$\sqrt{g} = \exp([d(N-1)+1]\xi) \quad (\text{D.16})$$

et les deux quantités conservées par

$$H' = H(\vec{r}', \vec{p}', P) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi = C_1 \quad (\text{D.17})$$

avec $H(\vec{r}', \vec{p}', P) \equiv H(\vec{r}, \vec{p})$ et

$$Pe^\xi = K = C_2 \quad (D.18)$$

La fonction de partition microcanonique pour une certaine température T peut alors être construite utilisant (D.16) et les conditions (D.17) et (D.18) comme

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \int dp_\xi \int d\xi \int d^{N-1} \vec{p}' \int dP \int_{D(V)} d^{N-1} \vec{r}' e^{[d(N-1)+1]\xi} \\ & \times \delta \left(H(\vec{r}', \vec{p}', P) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) \times \delta(Pe^\xi - C_2) \end{aligned} \quad (D.19)$$

Utilisons alors $\delta(Pe^\xi - C_2)$ pour effectuer l'intégration par rapport à ξ . Le seul pôle est

$$\xi_a = \ln(C_2/P) \quad (D.20)$$

et on trouve alors suivant l'éq. (D.7)

$$\begin{aligned} & \int e^{[d(N-1)+1]\xi} \delta \left(H + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) \delta(Pe^\xi - C_2) d\xi \\ &= \frac{1}{C_2} e^{[d(N-1)+1]\xi_a} \delta \left(H + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi_a - C_1 \right) \\ &= \frac{1}{C_2} e^{[d(N-1)+1]\ln\left(\frac{C_2}{P}\right)} \delta \left(H + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \ln\left(\frac{C_2}{P}\right) - C_1 \right) \\ &= \frac{1}{C_2} \left(\frac{C_2}{P} \right)^{d(N-1)+1} \delta \left(H + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \ln\left(\frac{C_2}{P}\right) - C_1 \right) \end{aligned} \quad (D.21)$$

et (D.19) devient

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \frac{1}{C_2} \int dp_\xi \int d^{N-1} \vec{p}' \int dP \int_{D(V)} d^{N-1} \vec{r}' \left(\frac{C_2}{P} \right)^{d(N-1)+1} \\ & \times \delta \left(H(\vec{r}', \vec{p}', P) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \ln\left(\frac{C_2}{P}\right) - C_1 \right) \end{aligned} \quad (D.22)$$

Utilisons la seconde fonction δ pour effectuer l'intégration sur p_ξ . On a cette fois-ci deux pôles

$$p_{\xi\pm} = \pm \sqrt{2Q} \left(C_1 - H(\vec{r}', \vec{p}', P) - N_f k_B T \ln\left(\frac{C_2}{P}\right) \right)^{1/2} \quad (D.23)$$

qui sont égaux en valeur absolue de sorte que

$$\int \delta \left(H(\bar{r}', \bar{p}', P) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \ln \left(\frac{C_2}{P} \right) - C_1 \right) dp_\xi$$

$$= 2 \times \frac{Q}{p_{\xi+}} = \frac{\sqrt{2Q}}{\sqrt{C_1 - H(\bar{r}', \bar{p}', P) - N_f k_B T \ln(C_2/P)}} \quad (D.24)$$

Ainsi, l'éq. (D.22) devient

$$\Omega_T(N, V, C_1, C_2) = \frac{\sqrt{2Q}}{C_2} \int d^{N-1} \bar{p}' \int dP \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' \frac{(C_2/P)^{d(N-1)+1}}{\sqrt{C_1 - H(\bar{r}', \bar{p}', P) - N_f k_B T \ln(C_2/P)}} \quad (D.25)$$

et le système (6.37) ne génère visiblement pas l'ensemble canonique. Cependant, dans le cas spécial où l'impulsion totale du système est également nulle, la compressibilité (D.15) devient

$$\kappa(\bar{\Gamma}, t) = \sum_{i=1}^{N-1} (\bar{\nabla}_{\bar{p}_i} \cdot \dot{\bar{p}}_i + \bar{\nabla}_{\bar{r}_i} \cdot \dot{\bar{r}}_i) + \frac{\partial}{\partial p_\xi} \dot{p}_\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \dot{\xi} = - \sum_{i=1}^{N-1} d \frac{p_\xi}{Q} = -d(N-1)\xi \quad (D.26)$$

On trouve

$$\Omega_T(N, V, C_1, 0)$$

$$= \int dp_\xi \int d\xi \int d^{N-1} \bar{p}' \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{d(N-1)\xi} \delta \left(H(\bar{r}', \bar{p}', 0) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) \quad (D.27)$$

Utilisons la fonction δ restante pour effectuer l'intégration sur ξ . Le seul pôle est

$$\xi_a = \frac{\beta}{N_f} \left(C_1 - H(\bar{r}', \bar{p}', 0) - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right) \quad (D.28)$$

On trouve, toujours suivant l'éq. (D.7), que

$$\int d\xi e^{d(N-1)\xi} \delta \left(H(\bar{r}', \bar{p}', 0) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi - C_1 \right) = \frac{\beta}{N_f} e^{d(N-1)\xi_a} \quad (D.29)$$

et

$$\Omega_T(N, V, C_1, 0) = \frac{\beta}{N_f} \int dp_\xi \int d^{N-1} \bar{p}' \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{\frac{\beta d(N-1)}{N_f} \left(C_1 - H(\bar{r}', \bar{p}', 0) - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right)}$$

$$= \frac{\beta}{N_f} e^{\frac{\beta d(N-1)}{N_f} (C_1)} \int dp_\xi e^{-\frac{\beta d(N-1)}{N_f} \frac{p_\xi^2}{2Q}} \int d^{N-1} \bar{p}' \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{-\frac{\beta d(N-1)}{N_f} H(\bar{r}', \bar{p}')} \quad (D.30)$$

$\Omega_T(N, V, C_1, 0) \propto Q(N-1, V, T)$ pour $N_f = d(N-1)$. On retrouve ainsi une distribution canonique $(N-1)VT$.

II. Dynamique de Chaîne Nosé - Hoover

Pour vérifier si la dynamique de Chaîne de Nosé – Hoover génère la distribution canonique, nous suivons la même méthode qu'en *D.I.* Supposons pour commencer que l'éq. (6.39) représente la seule loi de conservation. On remarque que seul ξ_1 et $\xi_c = \sum_{k=2}^M \xi_k$ sont couplées à la dynamique de façon indépendante. Les autres variables de la chaîne sont dites « driven »⁶ et doivent être retirées de l'analyse. La compressibilité de l'espace des phases est dans ce cas-ci donnée par

$$\begin{aligned}\kappa(\bar{\Gamma}, t) &= \sum_{i=1}^N (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{r}}_i) + \sum_{k=1}^M \left(\frac{\partial}{\partial p_{\xi_k}} \dot{p}_{\xi_k} + \frac{\partial}{\partial \xi_k} \dot{\xi}_k \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot (-\dot{\vec{p}}_i \xi_1) + \frac{\partial}{\partial p_{\xi_1}} (-p_{\xi_1} \dot{\xi}_2) + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{\partial}{\partial p_{\xi_k}} (-p_{\xi_k} \dot{\xi}_{k+1}) \\ &= -dN \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_2 - \sum_{k=2}^{M-1} \dot{\xi}_{k+1} = -dN \dot{\xi}_1 - \sum_{k=2}^M \dot{\xi}_k = -dN \dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_c\end{aligned}\quad (D.31)$$

La métrique est ainsi donnée par

$$\sqrt{g} = \exp(dN \xi_1 + \xi_c) \quad (D.32)$$

et la fonction de partition microcanonique pour une certaine température T peut être construite utilisant (D.32) et la condition de conservation de H comme

$$\begin{aligned}\Omega_T(N, V, C_1) &= \int d^M p_{\xi} \int d\xi_1 \int d\xi_c \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{dN \xi_1 + \xi_c} \\ &\quad \times \delta \left(H(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + N_f k_B T \xi_1 + k_B T \xi_c - C_1 \right)\end{aligned}\quad (D.33)$$

mais puisque

$$\int e^{dN \xi_1 + \xi_c} \delta \left(H(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + N_f \frac{\xi_1}{\beta} + \frac{\xi_c}{\beta} - C_1 \right) d\xi_1 = \frac{\beta}{N_f} e^{\beta \frac{dN}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} - \frac{\xi_c}{\beta} \right) + \xi_c} \quad (D.34)$$

alors

$$\Omega_T(N, V, C_1) = \frac{\beta}{N_f} e^{\beta \frac{dN}{N_f} C_1} \int d^M p_{\xi} \int d\xi_c e^{-\beta \frac{dN}{N_f} \left(\sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} \right) - \frac{dN}{N_f} \xi_c + \xi_c} \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{-\beta \frac{dN}{N_f} H(\vec{r}, \vec{p})} \quad (D.35)$$

⁶ Les variable sont dites "driven" lorsqu'elles n'influence pas l'évolution temporelle des variables physiques d'intérêts dans le système et qu'elles ne sont pas couplées à travers une loi de conservation.

et $\Omega_T(N, V, C_1) \propto Q(N, V, T)$ pour $dN = N_f$. Ceci démontre que la dynamique de la chaîne de Nosé - Hoover est en mesure de générer la distribution canonique lorsque H' est la seule loi de conservation. L'avantage de cette nouvelle méthode sur l'algorithme de NH apparaît lorsqu'on ajoute la contrainte (D.18). On trouve alors

$$\kappa(\bar{\Gamma}, t) = -[d(N-1)+1]\dot{\xi}_1 - \dot{\xi}_c \quad (\text{D.36})$$

et

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \int d^M p_\xi \int d\xi_1 \int d\xi_c \int dP \int d^{N-1} \bar{p}' \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{[d(N-1)+1]\xi_1 + \xi_c} \\ & \times \delta\left(H(\bar{r}', \bar{p}', P) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + N_f k_B T \xi_1 + k_B T \xi_c - C_1\right) \times \delta(P e^{\xi_1} - C_2) \end{aligned} \quad (\text{D.37})$$

Utilisons alors $\delta(P e^{\xi_1} - C_2)$ pour effectuer l'intégration sur ξ_1 . Le seul pôle est $\xi_1 = \ln(C_2/P)$, on trouve alors

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \frac{1}{C_2} \int d^M p_\xi \int d\xi_c \int dP \int d^{N-1} \bar{p}' \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' \left(\frac{C_2}{P}\right)^{d(N-1)+1} e^{\xi_c} \\ & \times \delta\left(H(\bar{r}', \bar{p}', P) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + N_f k_B T \ln\left(\frac{C_2}{P}\right) + k_B T \xi_c - C_1\right) \end{aligned} \quad (\text{D.38})$$

Finalement, utilisant la seconde fonction delta pour intégrer suivant ξ_c , on trouve

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \frac{\beta}{C_2} e^{\beta C_1} \int d^M p_\xi e^{-\beta \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k}} \\ & \times \int d^{N-1} \bar{p}' \int dP \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{-\beta H(\bar{r}', \bar{p}', P)} \left(\frac{P}{C_2}\right)^{N_f - d(N-1) - 1} \end{aligned} \quad (\text{D.39})$$

Puisque P est la norme du vecteur impulsion du centre de masse, cette variable est en coordonnée polaire. L'intégration en coordonnée polaire requiert un facteur P^{d-1} de sorte que la dynamique de chaîne Nosé-Hoover est en mesure de générer la distribution canonique lorsque $N_f = dN$. En effet on trouve dans ce cas

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1, C_2) = & \frac{\beta}{C_2^d} e^{\beta C_1} \int d^M p_\xi e^{-\beta \sum_{k=1}^M \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k}} \times \int d^{N-1} \bar{p}' \int dP P^{d-1} \int_{D(V)} d^{N-1} \bar{r}' e^{-\beta H(\bar{r}', \bar{p}', P)} \\ & \propto Q(N, V, T) \end{aligned} \quad (\text{D.40})$$

III. Dynamique GGMT

On veut maintenant vérifier que l'ensemble canonique est bien représenté par le système (6.55). Assumons d'abord que (6.57) est la seule loi de conservation. La compressibilité de l'espace des phases est dans ce cas-ci donnée par

$$\begin{aligned}\kappa(\vec{\Gamma}, t) &= \sum_{i=1}^N \left[\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{r}}_i \right] + \sum_{n=1}^M \left[\frac{\partial \dot{p}_{\xi_n}}{\partial p_{\xi_n}} + \frac{\partial \xi_n}{\partial \xi_n} \right] = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i \\ &= - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}}{Q_n} \sum_{k=1}^n \frac{(k_B T)^{n-k}}{C_{k-1}} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot (S^{k-1} \vec{p}_i)\end{aligned}\quad (\text{D.41})$$

mais

$$\begin{aligned}& \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot (S^{k-1} \vec{p}_i) \\ &= \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \left(\left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right]^{k-1} \vec{p}_i \right) = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right]^{k-1} \cdot \vec{p}_i + \left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right]^{k-1} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \cdot \vec{p}_i \\ &= (k-1) \left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right]^{k-2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right] \cdot \vec{p}_i + dN \left[\sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{m_j} \right]^{k-1} \\ &= (k-1) S^{k-2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{2\vec{p}_i}{m_i} \cdot \vec{p}_i \right) + dN S^{k-1} = 2(k-1) S^{k-2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \right) + dN S^{k-1} \\ &= 2(k-1) S^{k-1} + dN S^{k-1} = [2(k-1) + dN] S^{k-1}\end{aligned}\quad (\text{D.42})$$

de sorte que, posant $N_f = dN$,

$$\begin{aligned}\kappa(\vec{\Gamma}, t) &= - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}}{Q_n} \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{(k_B T)^{n-k}}{C_{k-1}} S^{k-1} [dN + 2(k-1)] \right\} \\ &= - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}}{Q_n} \left\{ dN (k_B T)^{n-1} + \sum_{k=2}^n \frac{(k_B T)^{n-k}}{C_{k-2}} S^{k-1} \right\} = -dN \sum_{n=1}^M \xi_n\end{aligned}\quad (\text{D.43})$$

puisque $C_{k-1} = \prod_{j=1}^{k-1} (dN + 2j) = (dN + 2(k-1)) C_{k-2}$ pour $k > 1$. Ainsi, la métrique est donnée par

$$\sqrt{g} = \exp \left(dN \sum_{n=1}^M \xi_n \right) \quad (\text{D.44})$$

Pour les mêmes raisons qu'observées à la section précédente pour la chaîne de NH, seul $\xi_c = \sum_{n=1}^M \xi_n$ est couplé à la dynamique de façon indépendante. La fonction de partition microcanonique pour une certaine température T peut alors être construite en utilisant (D.44) et la condition de conservation de H' comme

$$\Omega_T(N, V, C_1) = \int d^M p_\xi \int d\xi_c \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{dN \xi_c} \times \delta \left(H(\vec{r}, \vec{p}) + \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}^2}{2Q_n} + N_f k_B T \xi_c - C_1 \right) \quad (\text{D.45})$$

Utilisons la fonction delta pour intégrer suivant ξ_c . La fonction delta possède un seul pôle

$$\xi_c = \frac{\beta}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}^2}{2Q_n} \right) \quad (\text{D.46})$$

donc

$$\begin{aligned} \Omega_T(N, V, C_1) &= \frac{\beta}{N_f} \int d^M p_\xi \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{\left(\beta \frac{dN}{N_f} \left(C_1 - H(\vec{r}, \vec{p}) - \sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}^2}{2Q_n} \right) \right)} \\ &= \frac{\beta}{N_f} e^{\beta \frac{dN}{N_f} C_1} \int d^M p_\xi e^{-\beta \frac{dN}{N_f} \left(\sum_{n=1}^M \frac{p_{\xi_n}^2}{2Q_n} \right)} \int d^N \vec{p} \int_{D(V)} d^N \vec{r} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p}) \frac{dN}{N_f}} \end{aligned} \quad (\text{D.47})$$

et $\Omega_T(N, V, C_1) \propto Q(N, V, T)$ pour $dN = N_f$. Ceci démontre que la dynamique GMT est en mesure de générer la distribution canonique lorsque H' est la seule loi de conservation. Cependant, contrairement aux algorithmes précédents, il n'existe pas de loi de conservation additionnelle lorsque la somme des forces est nulle et le GMT est alors également en mesure de générer la distribution canonique dans cette situation.

E. Rotation des tubes

Dans les simulations où des tubes finis sont étudiés, le tube ou le faisceau peut tourner. On cherche alors à déterminer l'axe d'un tube, pour ensuite pouvoir le pivoter de sorte que cet axe soit toujours parallèle à l'axe des z . La méthode utilisée est fort simple. On se servira en fait de la symétrie des tubes. Un tube (10,10) de 560 atomes par exemple est constitué d'une superposition de 14 cellules primitives, contenant chacune 40 atomes (voir FIGURE 39). Le centre de masse de chacune de ces cellules est calculé et une régression linéaire tridimensionnelle est ensuite effectuée pour trouver l'axe du tube.

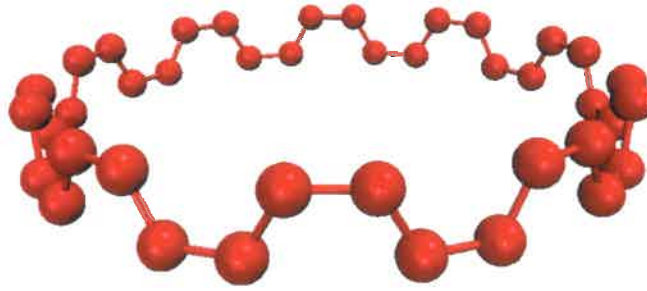


FIGURE 39. Cellule primitive d'un tube (10,10).

Revoyons maintenant la régression linéaire dans $\mathbb{R}^3$. Soit la droite décrite par les équations paramétriques

$$\begin{aligned}x &= x_0 + n_x t \\ y &= y_0 + n_y t \\ z &= z_0 + n_z t\end{aligned}\tag{E.1}$$

où $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ est un point sur la droite et où $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ est le vecteur directeur.

La droite (E.1) est surdéfinie. Posons alors

$$z_0 = 0, \quad n_z = \alpha\tag{E.2}$$

où α est une constante de normalisation. On choisit $n_z = \alpha \neq 0$, ce qui implique que la droite ne se situe pas dans le plan XY . Les équations (E.1) deviennent alors

$$\begin{aligned}x &= x_0 + \tilde{n}_x z \\y &= y_0 + \tilde{n}_y z\end{aligned}\tag{E.3}$$

où $\tilde{n}_x = n_x/\alpha$, $\tilde{n}_y = n_y/\alpha$. On cherche à minimiser la somme des déviations au carré

$$\begin{aligned}\chi_x^2 &= \sum_i \Delta x_i^2 = \sum_i (x - x_i)^2 \\ \chi_y^2 &= \sum_i \Delta y_i^2 = \sum_i (y - y_i)^2\end{aligned}\tag{E.4}$$

On cherche alors $x_0, y_0, \tilde{n}_x, \tilde{n}_y$ tel que

$$\frac{\partial \chi_x^2}{\partial x_0} = \frac{\partial \chi_y^2}{\partial y_0} = \frac{\partial \chi_x^2}{\partial \tilde{n}_x} = \frac{\partial \chi_y^2}{\partial \tilde{n}_y} = 0\tag{E.5}$$

Explicitement on trouve

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi_x^2}{\partial x_0} &= 2 \sum_i \Delta x_i \frac{\partial \Delta x_i}{\partial x_0} = 2 \sum_i \Delta x_i = 0 & \frac{\partial \chi_y^2}{\partial y_0} &= 2 \sum_i \Delta y_i \frac{\partial \Delta y_i}{\partial y_0} = 2 \sum_i \Delta y_i = 0 \\ \frac{\partial \chi_x^2}{\partial \tilde{n}_x} &= 2 \sum_i \Delta x_i \frac{\partial \Delta x_i}{\partial \tilde{n}_x} = 2 \sum_i z_i \Delta x_i = 0 & \frac{\partial \chi_y^2}{\partial \tilde{n}_y} &= 2 \sum_i \Delta y_i \frac{\partial \Delta y_i}{\partial \tilde{n}_y} = 2 \sum_i z_i \Delta y_i = 0\end{aligned}\tag{E.6}$$

et donc

$$\begin{aligned}Nx_0 + S_z \tilde{n}_x - S_x &= 0 & Ny_0 + S_z \tilde{n}_y - S_y &= 0 \\ S_z x_0 + S_{zz} \tilde{n}_x - S_{xz} &= 0 & S_z y_0 + S_{zz} \tilde{n}_y - S_{yz} &= 0\end{aligned}\tag{E.7}$$

où

$$\begin{aligned}S_x &= \sum_i x_i, & S_y &= \sum_i y_i, & S_z &= \sum_i z_i \\ S_{xz} &= \sum_i x_i z_i, & S_{yz} &= \sum_i y_i z_i, & S_{zz} &= \sum_i z_i^2\end{aligned}\tag{E.8}$$

Le système d'éq. (E.7) se découple et s'écrit sous forme matricielle comme

$$\begin{pmatrix} N & S_z \\ S_z & S_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ \tilde{n}_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_a \\ S_{az} \end{pmatrix}\tag{E.9}$$

où $a = x, y$. On résout facilement le système et on trouve

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ \tilde{n}_a \end{pmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} S_{az} S_z - S_a S_{zz} \\ S_a S_z - N S_{az} \end{pmatrix} \quad \text{où } \Delta = S_z^2 - N S_{zz}\tag{E.10}$$

ou encore

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ n_a \end{pmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} S_{az} S_z - S_a S_{zz} \\ \alpha (S_a S_z - N S_{az}) \end{pmatrix}\tag{E.11}$$

Pour une question pratique, on va finalement choisir la constante de normalisation α de sorte que le vecteur $\vec{n}$ soit unitaire, c'est-à-dire

$$1 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \sum_{a=x,y} n_a^2 + \alpha^2 \quad (\text{E.12})$$

d'où

$$\alpha = \left\{ \frac{1}{\Delta^2} \sum_{a=x,y} (S_a S_z - N S_{az})^2 + 1 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{E.13})$$

Nous sommes ainsi en mesure d'obtenir l'axe du tube (voir FIGURE 40). On veut maintenant pivoter le tube de sorte que son axe soit parallèle à l'axe des z . Soit le système orthonormé $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$ dans lequel le tube serait parallèle à l'axe $\hat{z}'$. $\hat{z}'$ est alors donné par $\hat{n}$ et les vecteurs $\hat{x}'$ et $\hat{y}'$ seront dans le plan défini par $\hat{n}$ et un certain point P . L'orientation de ces deux vecteurs dans le plan n'a pas d'importance particulière dans le cas qui nous intéresse. Choisissons donc $\hat{y}'$ perpendiculaire à $\hat{z}'$ de façon arbitraire comme

$$\hat{y}' = N(n_y, -(n_x + n_z), n_y) \quad \text{avec } N = (2n_y^2 + (n_x + n_z)^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{E.14})$$

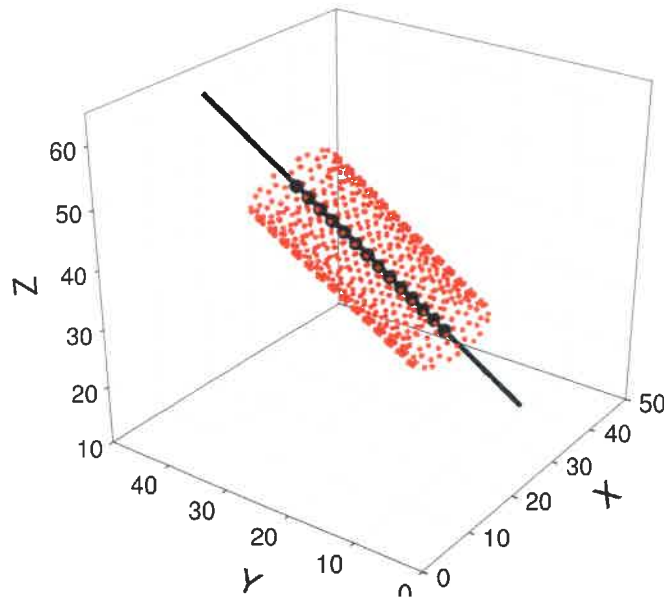


FIGURE 40. Calcul de l'axe d'un tube.

En faisant le produit vectoriel $\hat{y} \times \hat{z}'$ on trouve finalement

$$\hat{x}' = \hat{y} \times \hat{z}' = N \left\{ -\left(1 + n_x n_z - n_x^2\right) \hat{x} + n_y (n_x - n_z) \hat{y} + \left(1 + n_x n_z - n_z^2\right) \hat{z} \right\} \quad (\text{E.15})$$

Maintenant que nous avons défini le système de coordonnées primé, les coordonnées d'un point quelconque $\vec{r} = (x, y, z)$ seront donnés dans ce nouveau référentiel par

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \theta_{11} + y \cos \theta_{12} + z \cos \theta_{13} \\ y' &= x \cos \theta_{21} + y \cos \theta_{22} + z \cos \theta_{23} \\ z' &= x \cos \theta_{31} + y \cos \theta_{32} + z \cos \theta_{33} \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

où $\cos \theta_{11} = \hat{x}' \cdot \hat{x}$, $\cos \theta_{12} = \hat{x}' \cdot \hat{y}$, $\cos \theta_{13} = \hat{x}' \cdot \hat{z}$, etc. (voir [50]).

Notons que lorsqu'on traite des faisceaux, on pourrait être tenté de faire passer un plan moyen par les centres de masse des différents tubes pour ainsi définir l'orientation $\hat{n}$ du faisceau. Cependant, les tubes à l'intérieur d'un faisceau peuvent glisser légèrement les uns sur les autres, ce qui fausse le calcul. L'orientation $\hat{n}$ du faisceau sera plutôt obtenu en prenant l'orientation moyenne de chacun des tubes le constituant.

Finalement, notons qu'une fois la rotation appliquée au système, les conditions frontières périodiques ne sont plus applicables. Pour illustrer ceci, prenons par exemple la cellule périodique rectangulaire illustrée à la FIGURE 41. Soit la cellule 2 obtenue suivant une rotation quelconque de la cellule 1. Lorsqu'on applique les conditions frontières périodiques sur la cellule 2, les parties A, B, C et D sont alors ramenées à l'intérieur de la cellule 1 et sont illustrés en bleu. Dans la nouvelle cellule 1 ainsi obtenue, les parties illustrées en rouge seront vides et en bleu, partiellement empilés par-dessus la partie de la cellule 2 qui n'as pas bougé en appliquant les CFP.

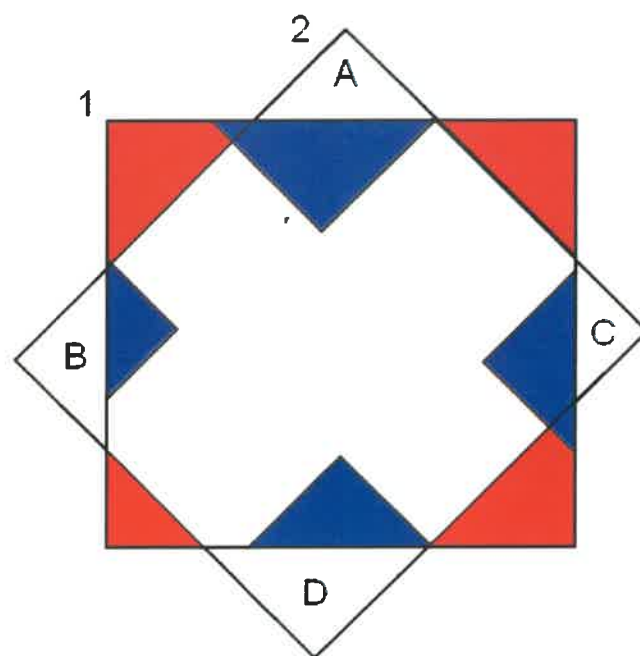


FIGURE 41. Rotation et périodicité.

F. Effet de la surface spécifique d'une nanostructure de carbone sur le stockage de l'hydrogène



Stockage de l'hydrogène sur nanostructures de carbone : Effets de la surface spécifique

P. Lachance et P. Bénard / Institut de recherche sur l'hydrogène, UQTR

Objectifs: ① Étudier le rôle que joue la surface spécifique d'une nanostructure de carbone (C) sur sa capacité à adsorber l'hydrogène moléculaire (H_2). ② Déterminer les géométries optimales d'adsorbants. ③ Évaluer la contribution du carbone à l'adsorption d'hydrogène dans les MOFs (Metal Organic Frameworks), de nouveaux matériaux à surface spécifique élevée.

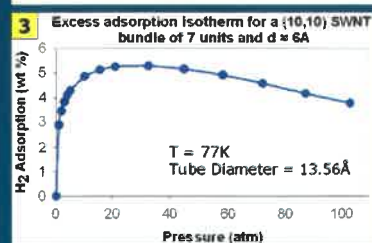
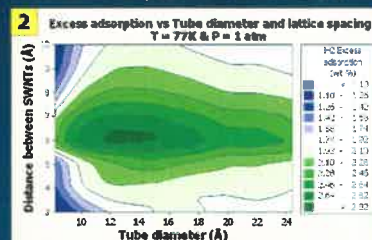
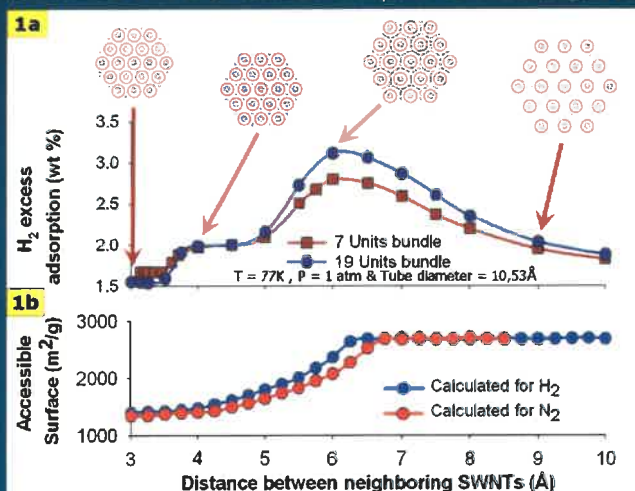
Méthodologie: La densité d'hydrogène adsorbé est calculée par la méthode Monte Carlo Grand Canonique (GCMC). Un potentiel de type Lennard-Jones (LJ) 6-12 est utilisé pour modéliser les interactions H_2 - H_2 et H_2 -C. L'adsorption est calculée pour des faisceaux (bundles) de nanotubes, des feuilles de carbone et différentes configurations d'anneaux de carbone.

Résultats:

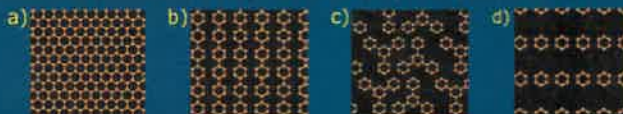
La Fig. 1a illustre des résultats typiques d'adsorption d' H_2 sur des faisceaux de nanotubes de carbone (SWNT) infinis, obtenus par simulation GCMC en fonction de la distance séparant les tubes (Δ). L'adsorption maximale est obtenue pour $\Delta \approx 6 \text{ \AA}$. À cette distance, on constate que le volume entre les tubes est complètement accessible aux molécules adsorbées. Notons ici que l'adsorption en excès est définie comme la différence entre la densité de H_2 mesurée avec et sans adsorbant, à la même température et pression. La Fig. 1b illustre la surface accessible (SA) au H_2 et au N_2 pour un faisceau de 7 tubes. La SA est aussi calculée par méthode Monte Carlo [1] (voir Fig. ci-contre). La SA maximale est obtenue autour de $6.5 \text{ \AA}$. On constate alors qu'entre 3 et $6.5 \text{ \AA}$, l'augmentation de la capacité de stockage est corrélée à l'accès au volume de l'adsorbant et donc, à la SA. Pour des séparations supérieures, la diminution des puits de potentiel résulte en une lente diminution de la densité adsorbée.



La Fig. 2 représente un graphique de contour de la densité adsorbée à 77K et 1 atm , en fonction du diamètre des tubes et de la distance qui les sépare. Les résultats indiquent que le faisceau optimal serait constitué de tubes entre 12 et $14 \text{ \AA}$ de diamètre et séparés de $6 \text{ \AA}$. La Fig. 3 illustre l'isotherme pour un tel faisceau.

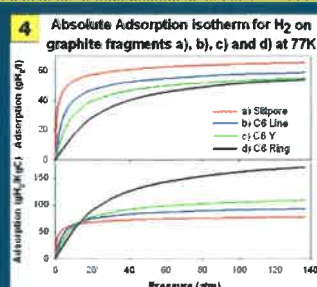


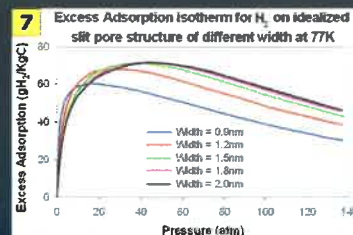
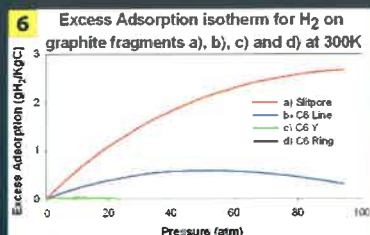
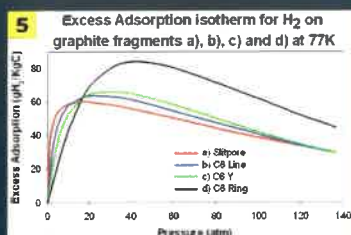
L'effet de la surface accessible sur l'adsorption d' H_2 sur les nanostructures de carbone a aussi été étudié sur 4 fragments de graphite, proposés par Chae et al. [2] :



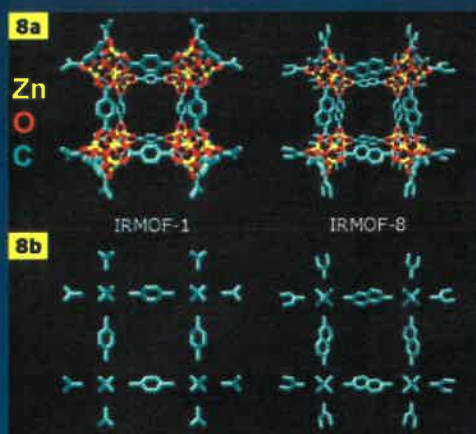
Dans cet ordre, ces structures bidimensionnelles artificielles possèdent une SA qui augmente et une densité qui diminue. Les SA obtenues sont :

Pour le H_2 : a) $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ b) $3650 \text{ m}^2/\text{g}$ c) $4760 \text{ m}^2/\text{g}$ d) $9220 \text{ m}^2/\text{g}$
 Pour le N_2 : a) $2690 \text{ m}^2/\text{g}$ b) $3630 \text{ m}^2/\text{g}$ c) $4710 \text{ m}^2/\text{g}$ d) $9020 \text{ m}^2/\text{g}$





Les différents adsorbants étudiés sont constitués d'un empilement infini et périodique de chacune des structures planaires (a)-(d). Les isothermes d'adsorption absolue et d'adsorption en excès du H_2 à 77 K sur ces structures sont comparés à la Fig. 4 et 5, pour une séparation entre les plans de 9 Å. Les structures (b) et (c) représentent des fragments de carbone typiques qu'on retrouve dans les MOFs (IRMOF-1 et MOF-177 par exemple) tandis que la structure (d) représente le cas extrême. À la Fig. 5, on voit que le maximum d'adsorption (gravimétrique) en excès augmente avec la SA de la structure. En contrepartie, les structures plus denses, donc de plus basses SA, sont de meilleurs adsorbants à faible pression. La Fig. 6 nous indique que le gain obtenu à haute pression pour les structures de SA élevée disparaît à 300 K. Pour compléter, la Fig. 7 illustre le comportement de l'adsorption sur la structure (a) en fonction de la séparation entre les plans.



L'adsorption sur les structures de carbone du IRMOF-1 (MOF-5) et IRMOF-8 [3] a finalement été évaluée (voir Fig. 8a et 8b). Les résultats expérimentaux de Yaghi et al. [4] à 1 atm et 77 K sont présentés et comparés aux résultats de nos simulations dans le Tableau 1. Les simulations (utilisant un potentiel LJ seulement) n'incluent que la contribution des atomes de carbone à l'adsorption. Les contributions de l'oxygène et du zinc sont négligées. Les simulations montrent alors que le carbone contribue pour moins de 15% à l'adsorption totale de H_2 mesurée sur ces 2 structures.

	Absolute adsorption (gH ₂ /Kg)		Excess adsorption (gH ₂ /Kg)	
	[4]	[This work]	[4]	[This work]
IRMOF-1	13.2	1.67	12.66	1.12
IRMOF-8	15.0	2.22	14.29	1.49

Tableau 1: Comparaison entre les résultats expérimentaux et nos simulations à 1 atm et 77 K.

Conclusions:

- Les simulations GCMC d'adsorption de H_2 sur des faisceaux de SWNT en fonction du rayon des tubes et de la séparation ont démontrées l'existence d'une configuration optimale ($R \approx 13$ Å, $\lambda \approx 6$ Å à 1 atm et 77 K). La surface accessible peut être corrélée à la densité adsorbée jusqu'à $\lambda \approx 6.5$ Å où la SA maximale est atteinte, après quoi l'augmentation de la séparation ne fait que diminuer le potentiel d'adsorption.
- Notre étude de l'effet de la SA montre qu'à basse pression, l'adsorption sur les structures de carbone augmente avec la densité. La situation est inversée à haute pression. Ceci présente un avantage pour la conception de système de stockage passif à basse température, qui aurait ainsi une faible densité résiduelle à 1 atm mais offrirait une grande capacité de stockage à plus haute pression. Cet effet dépend de la température.
- Finalement, il a été démontré (en utilisant un potentiel LJ pour modéliser les interactions H_2 -C et H_2 - H_2) que la structure de carbone des IRMOF-1 et IRMOF-8 ne contribue que très peu (moins de 15%) à l'adsorption totale de H_2 observée expérimentalement. Ainsi, le rôle du carbone dans les MOF semble être de contrôler la dimension des pores plutôt que de contribuer directement à l'adsorption.

Remerciements:

Les auteurs tiennent à remercier le CRSNG, NRCAN, le Centre d'excellence Auto 21 et NATEQ (Réseau PACH2 de recherche sur les piles à combustibles et l'hydrogène) pour leur support financier.

Références:

- [1] Thomson & Gubbins, *Langmuir*, **16**, p.5761 (2000)
- [2] Chae et al., *Nature*, **427**, p.523 (2004)
- [3] Yaghi et al., *Science*, **295** p.469 (2002)
- [4] Yaghi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, p.5666 (2004)

SPECIFIC SURFACE EFFECTS ON THE STORAGE OF HYDROGEN ON CARBON NANOSTRUCTURES

P. Lachance and P. Bénard,
Hydrogen Research Institute,
Department of Physics, Université du Québec à Trois-Rivières, G9A 5H7
Philippe_Lachance@UQTR.Ca, Pierre_Benard@UQTR.Ca

ABSTRACT

We present a study of the effects of the specific surface on the adsorption of hydrogen on various graphene fragment geometries and nanotube bundles as a function of their specific surface. The sorption process is investigated using grand canonical Monte Carlo methods in terms of the gravimetric and volumetric storage densities, as a function of radius, lattice spacing and temperature.

INTRODUCTION

The use of hydrogen as a transportation fuel is being proposed to reduce the level of CO₂ emissions in the atmosphere and eliminate harmful emissions to the urban environment. Electrical vehicles using hydrogen fuel cells constitute, in the mid to long term, the only means to completely eliminate the harmful emissions of the transportation sector while satisfying market concerns on vehicle range and speed of refuelling. The predominance of gasoline as the automotive fuel of choice is largely based on its storage efficiency. Its liquid state allows convenient storage in thin and light tanks which yield superior range, as well as fast and simple refuelling of the vehicles. Because of its low volumetric energy density, hydrogen requires improvements in energy storage in order to compete with established hydrocarbon-based fuels. An electric vehicle powered by a hydrogen fuel cell will require 3.1 kg of hydrogen to achieve a range of 500 km. This amount, when stored in a typical gasoline tank, would correspond to a hydrogen density of 65 kg/m³ (including the storage system) and 6.5 % wt. At the moment, only liquid hydrogen (LH₂) systems are close to this target. However, the cost of using LH₂ as a transportation fuel is significantly larger than that of gaseous hydrogen (GH₂), due to the liquefaction process, increased fuel transportation costs and a more

complex manipulation of the fuel. Compression storage at the high pressures required to achieve significant ranges for vehicles raises safety concerns, and inherently reduces the overall energy efficiency of using hydrogen in the transportation sector. The storage of hydrogen thus represents one of the main obstacles to its introduction on the energy market.

Physisorption on activated carbon offers a promising avenue for lowering the storage pressure of compressed gas fuels such as natural gas and hydrogen. For example, the storage density of adsorbed natural gas can be 3/4 of compressed natural gas at 1/6 the gas pressure, in addition to the advantage of allowing the use of on-board conformable tanks, and this at room temperature. However for hydrogen, the temperature must be lowered in order to attain this level of gain if currently available activated carbons are used [1]. Experiments show that at 77 K and 35 bars, a storage density of 25 kg/m³ and 5.8 % (wt) can be achieved, compared to 14 kg/m³ and 3.1 % for hydrogen compressed to 250 bars at 293 K [1]. At room temperature however, the storage capacity falls to 0.3% at 30 bars [2]. A cryosorption storage system using a high specific surface activated carbon could achieve a storage density representing 35 % of the liquid density at low pressure, without the overhead associated with hydrogen liquefaction.

In addition to activated carbon, various carbon nanostructures have been proposed as adsorbents for hydrogen storage. Single wall nanotubes (SWNT) are closed cylindrical fullerenes structures often organized in bundles which can be opened through chemical and mechanical treatment. The preliminary experimental investigations of these structures as adsorbents for hydrogen showed important storage densities (of the order of 5 to 10% hydrogen stored by

weight) under ambient conditions [3]. More recent work now shows that the storage densities are of the order of 3% (wt) at 77 K and 1 atmosphere [4]. Activated carbon remains the most interesting of carbon structures for adsorption storage of hydrogen. It is inexpensive and the measurement of its storage density is reproducible [2]. Interest remains in SWNTs as such structures interact more strongly with hydrogen than activated carbon, which could lead to lower boil-off in cryogenic storage applications. It now seems clear that the sorption mechanism of hydrogen on carbon nanostructures (such as single walled nanotubes) is physisorption, and that differences between the various carbon-based adsorbents lie in their structure, particularly as it pertains to the specific surface and the characteristic adsorption energy. The object of this paper is to study the effect of the structure of the adsorbent on the adsorption density of hydrogen in order to find optimal carbon nanostructure geometries for hydrogen adsorbent, and correlate the storage density to global properties of the adsorbent such as the specific surface. The excess adsorption of hydrogen on nanotube bundles was estimated using Monte Carlo simulations for SWNT and graphene fragments of varying accessible surface over a wide range of tube diameters and lattice spacing at 77 K and 1 atm and correlated to the accessible surface.

METHODOLOGY

The adsorbed density was calculated with the Grand Canonical Monte Carlo method (GCMC) using a Lennard-Jones (LJ) 6-12 potential to model the H₂-H₂ and H₂-C intermolecular interactions. The Lennard-Jones parameters used in the simulations were $\sigma_{C-H_2} = 3.19$ Å, $\epsilon_{C-H_2} = 30.5$ K, $\sigma_{H_2-H_2} = 2.97$ Å, $\epsilon_{H_2-H_2} = 33.3$ K. Periodic boundary conditions were employed in all directions in each simulations. Interaction cutoff was set to 16 Å and long range correction was used. Johnson et al. [5] have shown that quantum effects are important for hydrogen adsorption at 77 K and for adsorption in narrow interstices at 298 K. Quantum effects were not taken into account in the present work. It is expected that such effects will mainly impact the adsorbed density profile of hydrogen in the narrow interstices. We do not expect quantum corrections to affect the overall trends observed with classical simulations, although they will affect the crossover regions. A Monte Carlo based algorithm proposed in reference [6] was used to calculate the accessible surface, which we take as an estimate of the BET specific surface. In this approach, a carbon atom is randomly chosen in the carbon structure and an adsorbate test molecule was placed at the van der Waals gap σ_{C-X_2} in a random direction. The insertion is accepted if the minimum distance to any

neighboring carbon atom is greater than σ_{C-X_2} . The accessible surface (AS) is obtained from the following expression:

$$AS = 4\pi(\sigma_{C-X_2})^2 v$$

where v is the fraction of accepted insertions.

RESULTS

Typical results of GCMC simulations of H₂ adsorption on infinite Single Wall Carbon Nanotube bundles of 7 and 19 units are shown in Figure 1a as a function of lattice spacing (Δ). Maximum adsorption was obtained for $\Delta \sim 6$ Å. At this distance, the volume between the SWNTs becomes fully accessible to the adsorbed molecules. The excess adsorption is defined in this context as the difference between the measured density of H₂ with and without the adsorbent at the same pressure and temperature. Figure 1b shows the H₂ and N₂ accessible surface (AS) of a 7 units bundle. The accessible surface for N₂ was also calculated for comparison purposes with BET experimental measurements. The plateau observed in Figure 1 for lattice spacing ranging between 4 and 5 Å is associated with the potential well between the interstices, which is lowered as the distance between the SWNT in the bundle is increased. The maximum accessible surface for hydrogen was found to be about 6.5 Å. Figure 1a and 1b shows that for distances between 3 to 6.5 Å, the increase is correlated to the accessible surface. For bundle lattice spacing larger than 6.5 Å, a decrease in the overall adsorption well depth resulted in a smooth decrease of the adsorbed density.

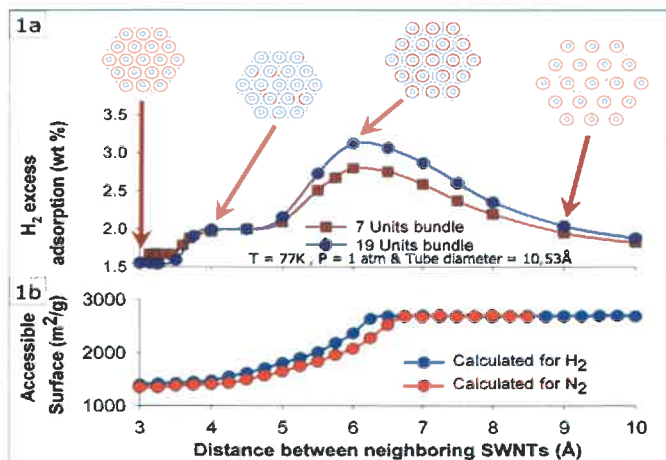


Figure 1. (a) Excess density at 77 K and 1 atm as a function of distance between SWNT for two bundle sizes (7 units and 19 units). (b) Accessible surface area as a function of distance calculated for a SWNT bundle of 7 units for both hydrogen and nitrogen.

Figure 2 is a 2D contour plot of the adsorbed density at 77 K and 1 atm as a function of diameter and lattice spacing for a bundle of 7 SWNTs. The results show that the optimal bundle would have a diameter of 12 to 14 Å and spacing of about 6 Å. Figure 3 shows the excess adsorption isotherm for this optimized bundle.

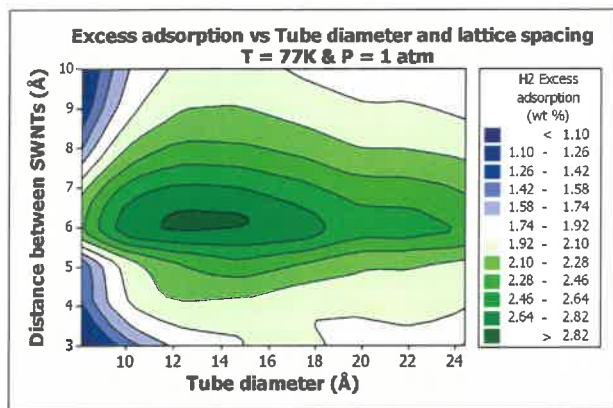


Figure 2. Contour plot of excess density adsorbed as a function of SWNT diameter and lattice spacing at 77 K and 1 atm (bundle of 7 units).

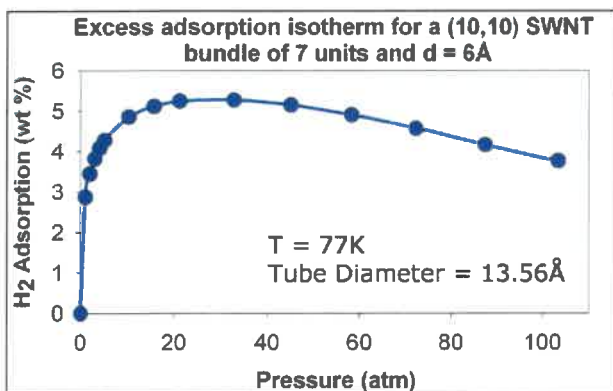


Figure 3. Excess adsorption isotherm at 77 K for a (10,10) SWNT bundle and a lattice spacing of 6 Å.

In order to establish general trends of the effects of the accessible surface of a carbon nanostructure on the adsorption of H₂ molecules, the adsorption isotherms for 4 different graphite fragments proposed by Chae et al. [7] (Figure 4) were also measured. Structures (b) and (c) represent networks of typical carbon linker configurations of Metal Organic Framework structures (inspired by IRMOF-1 & MOF-177 for example). These structures have increasing AS and decreasing density. The AS obtained for hydrogen (H₂) and nitrogen (N₂) are given in Table 1. The excess and the absolute adsorption isotherms for H₂ at 77 K on structures (a)-(d) (Figure 4) are compared in Figure 5 and 6 for a layered structure (slit-pore) separated by 9 Å. Figure 5 shows the

volumetric and gravimetric adsorption density obtained for the structures. The low pressure (less than 10 bars) gravimetric storage density shows that the denser the structure, the greater the adsorbed density. In this pressure regime, the isotherm is dominated by the interaction between the adsorbate molecule and the surface (as expected from Henry's law). This is because a denser structure is expected to interact more strongly with the adsorbate, and the adsorbate-adsorbate interactions are less of a factor (low coverage limit). At high pressure however, the trend is completely reversed and the adsorption process is dominated by specific surface effects (high coverage limit). Figure 6 illustrates the corresponding excess adsorption isotherms. In Figure 6, the maximum gravimetric excess adsorption density increases with the AS of the structure. Figure 6 shows that the maximum excess adsorption density is obtained at 40 bars for the structure with the largest specific surface (8% by weight at 40 atmospheres and 77 K). Note that this structure had, however, the lowest excess adsorbed density at low pressure.

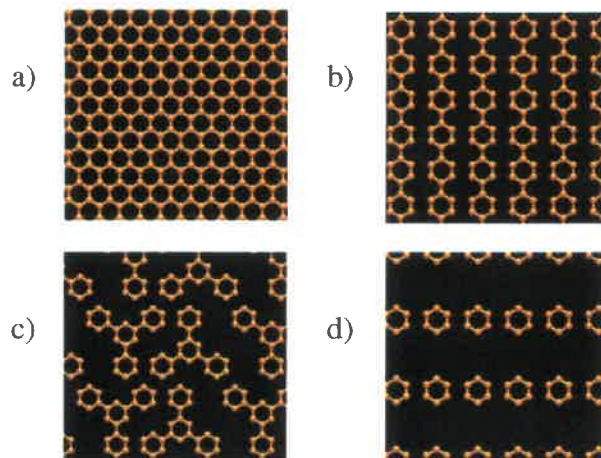


Figure 4. Layered carbon nanostructure configurations used in the simulations: (a) slit pores (graphene layers), (b) C6 lines, (c) C6 ring triads (or Y structures) and (d) isolated C6 rings.

Table 1. Accessible surface of the carbon structures described in Fig. 4 for H₂ and N₂.

Adsorbate	Accessible surface (m ² /g)			
	Slit pores	C6 lines	C6 triads	Isolated C6 rings
H ₂	2700	3650	4760	9220
N ₂	2690	3630	4710	9020

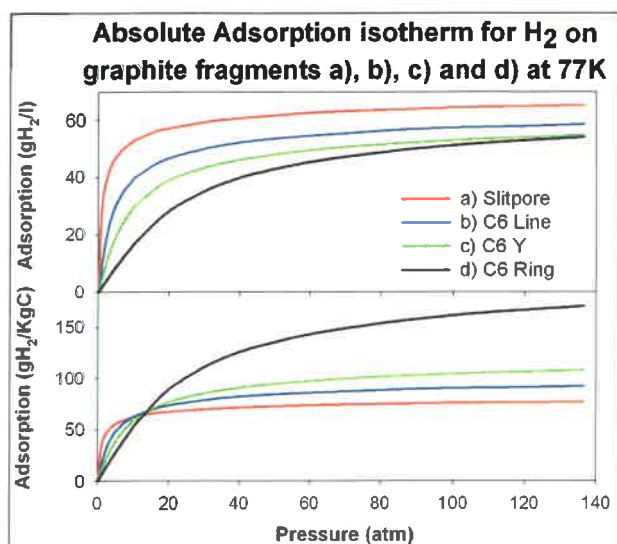


Figure 5. Absolute adsorption isotherms at 77 K for the graphite fragments shown in Figure 4.

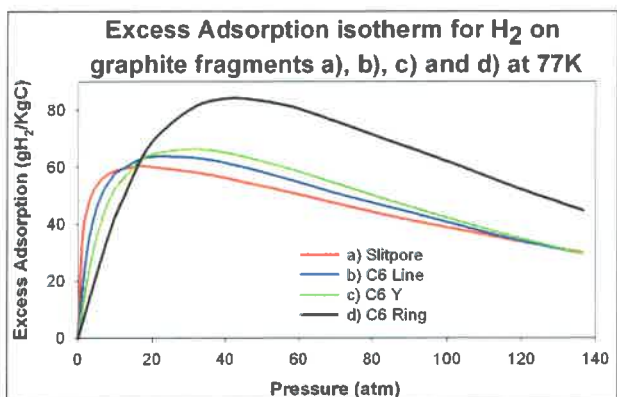


Figure 6. Excess adsorption isotherms at 77 K for the graphite fragments shown in Figure 4.

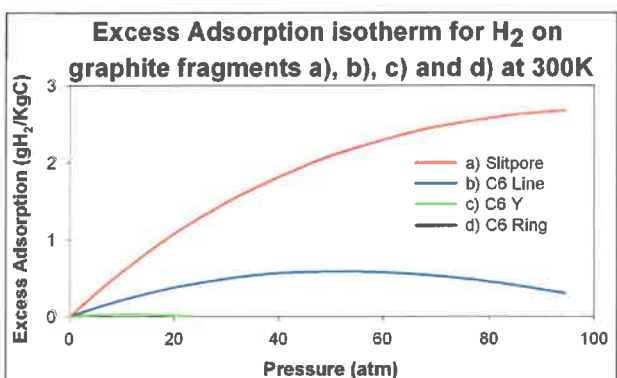


Figure 7. Excess adsorption isotherms at 300 K for the graphite fragments shown in Figure 4.

Figure 7 shows that the high pressure gain of the high AS structures at 77 K disappears at 300 K. Well depth decreasing with increasing accessible surface have to be combined with low temperature and high

pressure to increase gravimetric or excess adsorption.

CONCLUSIONS

We have presented the results of grand canonical Monte Carlo simulations of the adsorption of hydrogen on various carbon nanostructures as a function of structural parameters and of their specific heat. Specifically, hydrogen sorption on SWNT bundles was studied as a function of radius and bundle lattice spacing. An optimal configuration was observed, corresponding to a SWNT diameter of about 13 Å and a lattice spacing of the SWNTs in the bundles of about 6 Å at 1 atm and 77 K. The accessible surface can be correlated to the adsorbed density up to distances of 6.5 Å at which point the maximum accessible surface is reached. Increasing the bundle lattice spacing beyond this point weakens the overall adsorption potential without increasing further the accessible surface, leading to a decreasing adsorbed density. In addition, hydrogen adsorption on layers of various carbon fragments was investigated as a function of pressure, temperature and the accessible surface of the adsorbent. At low pressures, adsorption of hydrogen on carbon was observed to increase with density. The situation reversed itself at high pressures. A maximum excess density (8% by weight) was observed at about 40 atmospheres at 77 K for isolated benzene (C6) carbon rings. As expected from the low density of the structure, the weaker adsorption potential lead to a strong dependence on temperature. This structure exhibits the advantage of a low residual density for the design of passive sorption storage systems at low temperature, while offering a large storage capacity at higher pressures. For physisorbed hydrogen, these results confirm that maximizing the specific surface of the adsorbent seems to remain the optimal strategy for the design of materials for hydrogen storage. However the operating pressure and temperature are far from ambient conditions for carbon materials, and the gain is highly temperature dependent.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the support of NSERC, Hydro-Québec and of the Auto 21 Network of Centres of Excellence.

REFERENCES

- [1] Bénard, P. and R. Chahine, 2001. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 849-855.
- [2] Bénard, P. and R. Chahine. 2001. Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons above the critical temperature of the adsorbate over wide temperature and pressure ranges. *Langmuir*, 17 :1950-1955.
- [3] Dillon A.C., T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben. 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377.
- [4] Poirier E., R. Chahine, P. Bénard , D. Cossement, L. Laffi, É. Canonique, T.K. Bose, S. Désilets. 2004. Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. *Applied Physics A*. 78:961-967.
- [5] Wang, Q. and J.K. Johnson. 1999. Molecular simulation of hydrogen adsorption on single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *Journal of Chemical Physics*, 110:577-586.
- [6] Thomson K.T. and K.E. Gubbins. 2000. Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse Monte Carlo. *Langmuir*, 16:5761.
- [7] Chae H., D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi. 2004. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals. *Nature*. 427:523.

11. Références

- [1] Melançon, É., « *Étude théorique de la contribution de la physisorption sur l'adsorption d'hydrogène à basse pression sur des nanostructures de carbone* », Mémoire présenté à l'UQTR, Juillet 2003.
- [2] Thomas, A.A.II, « *Physical properties of Carbon nanotubes* », <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/>, en ligne Janvier 2005.
- [3] Poirier, É., « *Étude de l'adsorption d'hydrogène sur des nanostructures de carbone* », Mémoire présenté à l'UQTR, Décembre 2000.
- [4] Shi, W., Johnson, J.K., « *Gas adsorption on heterogeneous single-walled carbon nanotube bundles* », Phys. Rev. Lett. 91 (1), 015504, 2003.
- [5] Maruyama, S., « *Nanotube coordinate generator with a viewer for Windows* » <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/wrapping3/wrapping.html>, [en ligne] Janvier 2005.
- [6] Simonyan, V.V., Johnson, J.K., « *Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers* », J. of Alloys and Compounds 330-332, pp659, 2002.
- [7] Dillion, A.C. *et al.*, « *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes* », Nature 386, pp377, 1997.
- [8] Darkrim, F., Levesque, D., « *Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes* », J. Chem. Phys. 109 (12), pp4981, 1998.
- [9] Wang, Q., Johnson, J.K., « *Optimization of carbon nanotube arrays for hydrogen adsorption* », J. Phys. Chem. B 103, pp4809, 1999.
- [10] Rzepka, M. *et al.*, « *Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes* », J. Phys. Chem. B 102, pp10894, 1998.
- [11] Yin, Y. *et al.*, « *Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays* », Langmuir 16, pp10521, 2000.
- [12] Darkrim, F., Levesque, D., « *High Adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77K* », J. Phys. chem. B 104, pp6773, 2000.
- [13] Williams, K.A., Eklund, P.C., « *Monte Carlo simulation of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes* », Chem. Phys. Letters 320, pp352, 2000.
- [14] Simonyan, V.V., Diep, P., Johnson, J.K., « *Molecular simulation of hydrogen adsorption in charged single-walled carbon nanotubes* », J. Chem. Phys. 111 (21), pp9778, 1999.
- [15] Wang, Q., Johnson, J.K., « *Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores* », J. Chem. Phys. 110 (1), pp577, 1999.
- [16] Maruyama, S., Kimura, T., « *Molecular dynamics simulation of hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes* », 2000 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exhibit, Orland, November 5-11, 2000.

- [17] Calbi, M.M. *et al.*, « *Dilatation and intercalation of gases within carbon nanostructures* », J. of Low Temp. Phys. 126 (1-2), pp179, 2002.
- [18] Garberoglio, G., Vallauri, R., « *Single particle dynamics of molecular hydrogen in carbon nanotubes* », Phys. Lett. A 316, pp407, 2003.
- [19] Cheng, H., Pez, G.P., Cooper, A. C., « *Mechanism of hydrogen sorption in single-walled carbon nanotubes* », J. Am. Chem. Soc. 123, pp5845, 2001.
- [20] Tersoff, J., « *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon* », Phys. Rev. Lett. 61, 2879, 1988.
- [21] Brenner, D.W., « *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films* », Phys. Rev. B 42, 9458, 1990.
- [22] Marks, N.A., « *Generalizing the environment-dependant interaction potential for carbon* », Phys. Rev. B (63), 035401, 2000.
- [23] Allen, M.P., Tildesley, D.J., « *Computer simulation of Liquids* », Clarendon Press, 1987.
- [24] Marks, N.A., « *Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential* », J. Phys.: Condens. Matter (14), pp2901, 2002.
- [25] Marks, N.A. *et al.*, « *Comparison of density-functional, tight-binding, and empirical methods for the simulation of amorphous carbon* », Phys. Rev. B (65), 075411, 2002.
- [26] Fortin, A., « *Analyse Numérique pour ingénieurs* », Presses Internationales Polytechnique, 2^{ème} édition, 2001.
- [27] Frenkel, D., Smit, B., « *Understanding molecular simulation* », Academic Press, second edition, 2002.
- [28] Ercolessi, F., « *A molecular dynamics primer* », 1997.
- [29] Rapaport, D.C., « *The art of molecular dynamics simulation* », Cambridge, 1995.
- [30] Tuckerman, M., Martyna, G.J., « *Understanding modern molecular dynamics: Techniques and Applications* », J. Phys. Chem. B 104, pp.159, 2000.
- [31] Martyna, G.J. *et al.*, « *Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics* », J. Chem. Phys. 97 (4), pp2635, 1992.
- [32] Tuckerman, M.E., Liu, Y., « *Generalized Gaussian moment thermostatting; A new continuous dynamical approach to the canonical ensemble* », J. Chem. Phys. 112 (4) pp1685, 2000.
- [33] Myers, A.L., Monson, P.A., « *Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment* », Langmuir, 18, pp10261, 2002.
- [34] Myers, A.L., « *Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials* », AIChE Journal, 48 (1) , pp145, 2002.
- [35] GNU Scientific Library (GSL), <http://www.gnu.org/software/gsl/>.
- [36] Stan, G., Cole, M.W., « *Hydrogen adsorption in nanotubes* », J. of Low Temp. Phys. 110 (1-2), pp539, 1998.

- [37] Bishop, M., Frinks, S., « *Error analysis in computer simulations* », J.Chem.Phys. 87 (6), pp.3675, 1987.
- [38] Fincham, D. *et al.*, « *Computer simulation of molecular liquid mixtures. I. A diatomic Lennard-Jones model mixture for CO₂/C₂H₆* », J.Chem.Phys. 84 (8), pp.4539, 1986.
- [39] Tuckerman, M.E., Parrinello, M., « *Integrating the Car-Parrinello equations. I Basic integration techniques* », J. Chem. Phys. 101 (2) pp1302, 1994.
- [40] Suzuki, M., « *General theory of fractal path integrals with applications to many-body theories and statistical physics* », J. Math. Phys. 32 (2) pp400, 1991.
- [41] Tuckerman, M.E. *et al.*, « *On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems* », Europhysics Letters, 45, pp149, 1999.
- [42] Tuckerman, M.E. *et al.*, « *Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems* », J. chem. phys., 115 (4), pp1678, 2001.
- [43] Hoover, W.G., Holian, B.L., « *Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution* », Phys. Lett. A 211 pp253, 1996.
- [44] Martyna, G.J. *et al.*, « *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics* », Mol. Phys. 87 (5) pp1117, 1996.
- [45] Voir EPAPS Document No. E-JCPSA6-112-513948. <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>
- [46] Tobias, D.J. *et al.*, « *Molecular dynamics simulations of a protein in the canonical ensemble* » J. Chem. Phys. 97, pp12959, 1993.
- [47] Poirier, É., Isotherme d'adsorption d'hydrogène sur SWNTB à 77K obtenus par communication privée.
- [48] Jepps, O.G. *et al.*, « *Microscopic expressions for the thermodynamic temperature* », Phys. Rev. E, 62 (4), pp4757, 2000.
- [49] Lanczos, C., « *The variational principles of mechanics* », Dover publications, 4^{ième} édition, 1986.
- [50] Goldstein, H., Poole, C., Safko, J., « *Classical mechanics* », Addison Wesley, 3^{ième} édition, 2001.