

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THÈSE

PRESENTÉE

À L'UNIVERSITÉ ABOUBEKR BELKAD DE TLEMCEM



FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR En CHIMIE PHYSIQUE

PAR

Madame Mesli née BELKACEM Fouzia

*Etude des Propriétés Thermodynamiques, Structurales et
de Transport du Mélange liquide GNL par Dynamique
Moléculaire et Application aux Coumarines*

Soutenue en ... 2010 devant la commission d'examen

Président du jury : Mr Ghalem Said

Professeur à l'UAB de Tlemcen

Directrice de thèse : Mme Mahboub Radia

Maître de Conférence Classe A à l'UAB de Tlemcen

Examineurs : Mr Belaidi Abdelkader

Professeur à l'ENSET d'Oran

Mr Kotbi Mohammed

Professeur à l'UAB de Tlemcen

Mr Bendraoua Abdelaziz

Maître de Conférence Classe A à l'UST d'Oran

Année Universitaire 2009-2010

*A mes chers parents et mes chers
frères et sœurs*

*A toute la famille Mesli
A tous ceux qui utilisent la Science pour le bien et la prospérité de humanité*

Remerciements

« A goal is a dream with a deadline »

J'ai lu cette phrase il y a quelques mois, elle m'a marquée car c'est un peu la définition que je donnerais de ma thèse : un rêve avec une date limite. Je n'étais pas seule dans ce rêve, loin de là ! Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui m'ont permis de rêver et d'atteindre ce but.

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'unité de recherche de Modélisations Numérique de Chimie Physique et quantique de l'Université d'Oran.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Krallafa Abdelghani de l'Université d'Oran , pour son aide efficace et son soutien ainsi que pour la grande confiance et la gentillesse qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail. Je le remercie vivement de m'avoir offert ce thème passionnant de recherche et de m'avoir intégré dans son groupe.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Mahboub Radia Maître de Conférence à l'UAB de Tlemcen. Pour avoir accepté de continuer sur cette thématique ; de m'avoir prodiguée des conseils, tout au long de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et mes remerciements. Elle a suivi avec beaucoup d'objectivité et d'intention l'évolution de toutes les étapes de ce travail et ceci aussi bien de près que de loin.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Ghalem Said de l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse et des discussions constructives que nous avons eues avec lui.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le professeur Belaidi Abdelkader de L'ENSET d'Oran, d'avoir accepté d'examiner ce travail en l'enrichissant par ses remarques hautement scientifiques.

Que Monsieur Bendraoua Abelazziz, Maître de Conférence à l'UST d'Oran, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse

Je remercie également Monsieur Kotbi Mohammed Professeur de L'UAB de Tlemcen d'avoir examiné ce travail et de participer au Jury.

Avec toute mon affection que J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents et mes beaux parents qui m'ont supporté tout au long de ce travail et m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles.

Enfin, Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je remercie tout le personnel administratif et technique de l'université d'Oran qui n'a jamais cessé de m'assister aussi bien dans les démarches administratives.

SOMMAIRE

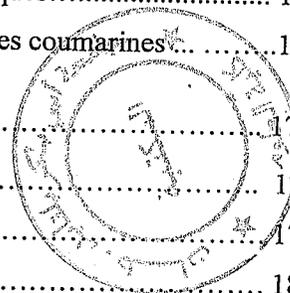
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des symboles

Introduction	1
1- Les propriétés physique et chimiques du méthane	3
2- Les propriétés physique et chimiques de diazote	3
3- Les propriétés physique et chimiques de l'éthane	4
4- Diagramme de phase	5
4-1 Diagramme de phase d'un corps pur	5
4-2 Diagramme binaire et ternaire	6
5- Mélange Liquide – Liquide	8
a- Agitation	8
b- Mélangeur statique	8
6- Position du problème.....	8
7- Motivation et Objectif.....	11
Chapitre I : Liquéfaction du Gaz Naturel	16
I-1 Qualité du gaz naturel.....	18
I-2 Composition du gaz naturel	18
I-3 Origine du gaz naturel	19
I-4 Caractéristiques du gaz naturel.....	19
I-4-1 Extraction et traitement.....	19
I-4-2 Transport	22
I-5 Utilisation du gaz naturel	25
I-5-1 Cogénération	26
I-5-2 Climatisation.....	27
I-5-3 GNV (gaz naturel pour véhicule)	29
I-6 Pouvoir calorifique du gaz naturel	30
I-7 Chaleur latente de vaporisation	31
I-8 Prospection	31
I-9 Propriétés du gaz naturel	32
I-9-1 Réserves de gaz naturel.....	32
I-9-2 Production de gaz naturel	33
I-9-3 Consommation de gaz naturel	34
I-9-4 Réserves et développement	35

I-10	Gaz Naturel Liquéfié.....	35
	Conclusion	36
Chapitre II : Mise en œuvre d'une simulation par Dynamique Moléculaire.....		37
II-1	Description de la simulation en chimie théorique	37
II-2	Importance de la simulation	38
II-3	Puissance d'ordinateur pour la simulation	40
II-4	Développement et technique en simulation	41
II-5	Mécanique statique et simulation numérique	42
II-5-1	Choix de La Méthode.....	42
II-5-2	Moyennes d'ensembles.....	45
a-	Ensemble Microcanonique	45
b-	Ensemble Canonique	46
c-	Ensemble Grand-Canonique.....	47
d-	Ensemble Isobare-Isotherme	49
II-5-3	Systèmes Modèles	50
a-	Moyenne Locale	54
b-	Moyenne Temporelle.....	55
II-6	Méthode de Monté Carlo	56
II-6-1	Introduction	56
II-6-2	Echantillonnage Aléatoire et Pondéré	57
II-6-3	Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre.....	58
II-6-4	Quelques commentaires concernant la mise en place ou l'utilisation d'un algorithme Monte Carlo.....	61
II-6-5	Application : Système Continu.....	63
II-6-5-1	Résultats.....	63
II-6-5-2	Simulation Monte Carlo	64
II-6-5-3	Générateurs de nombres aléatoires.....	65
II-7	Méthode Dynamique Moléculaire.....	67
II-7-1	Introduction.....	67
II-7-2	Équations du mouvement.....	69
II-7-3	Discrétisation. Algorithme de Verlet.....	70
II-7-4	Algorithme Respectant le renversement du temps.....	73
II-7-5	Modèle des sphères dures.....	73
II-7-6	Dynamique Moléculaire dans d'autres ensembles.....	76

II-8	Fonction de corrélation	76
II-8-1	Introduction.....	76
II-8-2	Structure	76
II-8-2-1	<i>Fonction de distribution radiale</i>	76
II-8-2-2	<i>Facteur de structure</i>	79
II-9	Dynamique.....	80
II-9-1	Résultats de la théorie de la réponse linéaire	80
II-9-2	Fonction de corrélation.....	80
II-9-3	Coefficients de transport	82
II-10	Transition de phase.....	83
II-10-1	Introduction	83
II-10-2	Analyse en taille finie	84
II-10-3	Ralentissement critique	85
II-10-4	Méthode de repondération.....	85
Conclusion	87
 Chapitre III : Application de la simulation par DM au système Binaire (CH₄-N₂).....		88
III -1	Description du modèle numérique.....	89
III-1-1	Potentiel d'interaction	89
III-1-1-1	<i>Potentiel de Lennard-Jones</i>	90
III-1-1-2	<i>Potentiel de Buckingham</i>	91
III-1-2	Détail des calculs	98
III-2	Dynamique Moléculaire à température constante (NVT)	101
III-2-1	Propriétés structurales	101
III-2-1-1	<i>Fonctions de corrélations site – site</i>	101
III-2-1-2	<i>Fonction de corrélation du mélange méthane- azote</i>	102
III-2-2	Différentes propriétés thermodynamiques du méthane –azote	109
III-2-3	Différentes propriétés dynamique du méthane –azote.....	118
III-2-3 -1	<i>Fonction d'autocorellation du stress et viscosité dynamique</i>	118
III-2-3- 2	<i>Déplacement quadratique moyen et coefficient de diffusion</i>	122
III-3	Dynamique moléculaire à pression et température constante (NPT).....	126
III-3-1	Propriétés structurales	126
III-3-2	Propriétés thermodynamiques du méthane- azote (NPT).....	128
III-3-3	Différentes propriétés dynamique du méthane –azote	131
III-3-3-1	<i>Fonction d'autocorellation du stress et viscosité dynamique</i>	131
a	<i>Variation de nombre des particules</i>	133

<i>b- Variation de composition des particules</i>	134
III-4 Comparaison des travaux de la simulation avec d'autres travaux et avec l'expérience.	136
<u>Chapitre IV : Application de la simulation par DM au système Ternaire (CH₄-N₂-C₂H₆)</u>	143
IV Dynamique moléculaire dans un ensemble NVT et NPT	145
IV-1 Propriétés structurales	145
IV-2 Propriétés thermodynamiques du méthane -azote- éthane.....	147
IV-3 Propriétés dynamique du méthane -azote- éthane.....	149
IV-4 Erreur statistique	152
IV-5 Etude comparative	156
Conclusion	157
<u>Chapitre IV : Application de la simulation par DM au système Organique: Coumarines</u>	159
Introduction.....	159
V- 1 Obtention du cycle coumarin.....	160
V- 2 Structure-Activité.....	160
V-3 Potentiel de Lennard-Jones.....	161
V-4 Dynamique moléculaire à température et volume constant (NVT).....	164
V-4-1 Propriétés structurales.....	164
V-4-2 Propriétés thermodynamiques de la coumarine.....	166
V-5 Dynamique moléculaire à pression et température constante (NPT).....	168
V-5-1 Propriétés structurales	168
V-5-2 Propriétés thermodynamiques de la coumarine (NPT).....	169
V-6 Comparaison des calculs de simulation avec des analyses spectroscopiques.....	172
V-6-1 Comparaison des différentes propriétés thermodynamiques des coumarines.....	174
Conclusion.....	175
<u>Conclusion Générale et perspectives</u>	176
<u>Appendices</u>	179
<u>Références Bibliographiques</u>	181



Liste des figures

- Figure 1** : compositions du a) Gaz naturel b) GNL p2
- Figure 2** : Diagramme de phase d'un corps pur p6.
- Figure 3** : Diagramme de phase expérimental du méthane (température, densité) p7
- Figure 4** : Procédé de traitement de gaz naturel et de condensas p21
- Figure 5** : Carte des principaux flux de gaz dans le monde en 2003 en milliards de mètres cubes p22
- Figure 6** : Gazoduc de Gasandes, long de kilomètre reliant le réseau argentin à Santiago du Chili à travers la cordillère des Andes p22
- Figure 7** : Etapes d'utilisation de la chaleur et de l'électricité p23
- Figure 8** : Principe de climatisation du gaz naturel p28
- Figure 9** : Chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique p30
- Figure 10** : Réserves de gaz naturel en 2004 p32
- Figure 11** : Pays producteur du gaz naturel Source :BP Amoco, Statistical Review of World Energy Juin 2005 p33
- Figure 12** : Principaux pays consommateurs du gaz naturel. Source : Secrétariat de la CNUCED selon les données de BP Amoco, Statistical Review of World Energy juin 2005 p34
- Figure 13** : Connexions entre l'expérience, la théorie et la simulation p39
- Figure 14** : Schéma calculatoire descriptif des deux méthodes numériques p44
- Figure 15** : Organigramme de construction d'un modèle p50
- Figure 16** : Configuration de particules dans un liquide simple. La grille représente les cellules utilisées pour la moyenne locale. Chaque carré ne peut accepter qu'un centre de particule p53
- Figure 17** : Différentes étapes d'une simulation p69
- Figure 18** : Principe du calcul de la fonction de distribution de paires: a partir d'une particule, on détermine le nombre de paires situées des couronnes successives construites à partir de la discrétisation donnée par l'équation Eq.90 p78
- Figure 19** : L'évolution temporelle de la simulation pour le calcul de la fonction de corrélation de paires: Les diamants de la droite du bas de la figure représentent les différents points d'intégration des équations du mouvement. Les trois segments au-dessus représentent les instants où la fonction de corrélation est calculée p82
- Figure 20** : Histogramme de l'énergie, $D_{\beta}(E)$ pour une simulation Monte Carlo (courbe centrale) à la température inverse β , $D_{\beta_1}(E)$ et $D_{\beta_2}(E)$ sont obtenus par une méthode de repondération p86
- Figure 21** : Séparation site -site du méthane-azote-éthane liquide (interaction des paires) p92
- Figure 22** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-C p94

- Figure 23** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-H p94
- Figure 24** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire H-H p95
- Figure 25** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire N-N p95
- Figure 26** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-N p96
- Figure 27** : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire H-N p96
- Figure 28** : Fonction de distribution radiale pour le point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site du méthane- azote à travers le potentiel de Buckingham p103
- Figure 29** : Fonction de distribution radiale pour le point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site du méthane- azote à travers le potentiel de Lennard- Jones p105
- Figure 30** : Fonction de distribution radiale pour le point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site du méthane- azote à travers les deux modèle de potentiel p106
- Figure 31** : L'évolution de l'énergie interne au cours du temps dans un ensemble NVT p111
- Figure 32** : L'évolution de la température au cours du temps dans un ensemble NVT p111
- Figure 33** : L'évolution de la pression au cours du temps dans un ensemble NVT p112
- Figure 34** : L'évolution de l'Hamiltonien au cours du temps dans un ensemble NVT p113
- Figure 35**: Fonction d'auto corrélation du tenseur de stress pour un mélanges du système CH_4-N_2
a) Potentiel de LJ b) Potentiel de Buckingham p119
- Figure 36** : L'évolution de la viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT du système CH_4-N_2 pour le modèle de potentiel LJ et le Buck pour le point SP_1 p121
- Figure 37**: Déplacement quadratique moyen du mixture CH_4-N_2 dans le MCR pour le point SP_1 p122
- Figure 38** : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT pour le mélange méthane- azote p125
- Figure 39** : Fonction de distribution radiale pour un points SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT à travers le potentiel de Buckingham p126
- Figure 40** : Fonction de distribution radiale pour un point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction méthane- azote dans l'ensemble NPT à travers le potentiel de Lennard-Jones p127
- Figure 41** : Evolution de la pression pour les trois systèmes pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT p128
- Figure 42** : Evolution de l'énergie interne pour les trois systèmes pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT p128
- Figure 43** : Evolution de la température pour les trois systèmes pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT p129
- Figure 44** : Variation du volume pour les deux systèmes pour l'interaction site- site méthane -azote dans l'ensemble NPT p129

- Figure 45 :** Evolution de viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT p131
- Figure46 :** Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT p131
- Figure47 :** Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour un système méthane-N₂ et n-pentane-N₂ p141
- Figure48:** Fonction de distribution radiale pour le mélange CH₄-N₂-C₂H₆ pour l'ensemble NVT p145
- Figure49 :** Evolution de l'énergie interne pour un points du diagramme de phase SP₁ pour l'interaction site - site méthane- azote- éthane pour l'ensemble NVT et NPT p147
- Figure50 :** Evolution de la température pour un points du diagramme de phase SP₁ pour l'interaction site - site méthane- azote- éthane pour l'ensemble NPT et NVT p147
- Figure51 :** Evolution de l'Hamiltonien du système au cours du temps dans les ensembles NPT et NVT pour l'interaction triple p148
- Figure52 :** Variation du volume pour un points du diagramme de phase SP₁ pour l'interaction site-site méthane -azote- éthane dans l'ensemble NPT p148
- Figure 53:** Fonctions d'auto corrélation du tenseur de stress pour le ternaire CH₄-N₂ C₂H₆ p150
- Figure 54 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT du système binaire et ternaire p150
- Figure 55:** Déplacement quadratique moyen du mélange binaire et ternaire pour le point SP₁ p151
- Figure 56 :** Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour un système méthane-N₂ -éthane p152
- Figure 57 :** Structure de 7-hydroxy-4-méthylcoumarine p159
- Figure 58 :** Mécanisme proposé pour la formation du cycle coumarin p160
- Figure 59 :** Dérivés du phénol p161
- Figure 60 :** Séparation sphérique de la coumarine (interaction des paires) p161
- Figure 61 :** boîte de dynamique moléculaire p163
- Figure 62 :** Fonction de distribution radiale pour un point Sp pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées p165
- Figure 63:** Evolution de l'énergie interne du système au cours du temps dans un ensemble NVT p166
- Figure 64:** Evolution de la température du système au cours du temps dans un ensemble NVT p167
- Figure 65:** Evolution de la pression au cours du temps dans un ensemble NVT p168
- Figure 66 :** Fonction de distribution radiale pour un point pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées p168
- Figure 67 :** Evolution de l'énergie interne centre-centre de la coumarine et ses dérivées p170
- Figure 68 :** Evolution de la température centre-centre de la coumarine ses dérivées p170
- Figure 69 :** Evolution de la pression centre-centre de la coumarine et ses dérivées p171
- Figure 70:** Variation du volume pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées p171

Liste des tableaux

- Tableau 1 :** Composition en GNL avec la variation géographique p2
- Tableau 2 :** Illustre que les estimations données par la théorie du champ moyen fournissent toujours une borne supérieure de la température critique et que cette prédiction est d'autant meilleure que la dimension du système est grande et le nombre de coordinance grand p63
- Tableau 3 :** Paramètre de potentiel pour l'interaction site - site p91
- Tableau 4 :** Comparaison entre les valeurs de William's et nos valeurs obtenus par le potentiel de Buckingham pour les interactions C...C, C...H, H...H N...N, C...N et H...N p97
- Tableau 5 :** Comparaison entre les valeurs de William's et les valeurs de Buckingham et les valeurs de Lennard-Jones ^(a) travaux reporté par Williams . ^(b) Ref 69. ^(c) Ref 7 p98
- Tableau 6 :** Points SPx du diagramme de phase considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire NVT et NPT pour le mélange N₂-CH₄ p101
- Tableau 7 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site- site (C...C) du mélange méthane- azote en utilisant les deux modèles de potentiel Buckingham et Lennard Jones p107
- Tableau 8 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site- site (C...H) du méthane- azote en utilisant le potentiel de Lennard-Jones p108
- Tableau 9 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (H...H) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel Buckingham p108
- Tableau 10 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site- site (C...N) du méthane- azote en utilisant le potentiel de Lennard-Jones p108
- Tableau 11 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site -site (H...N) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel Buckingham p109
- Tableau 12 :** Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site- site (N...N) du méthane- azote en utilisant le potentiel Lennard-Jones p109
- Tableau 13 :** Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane- azote, pour différents points du diagramme de phase en unité réduite (voir l'appendice A) .
- NVTB : Potentiel de Buckingham dans un ensemble NVT ; NVTMCRB : réfrigérant à composante multiples pour un système binaire;NVTLJ : Potentiel de Lennard-Jones dans un ensemble NVT p114
- Tableau 14 :** Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane - azote, pour les 9 points du diagramme de phase en unité réelle (voir l'appendice A) p115
- Tableau n° 15 :** Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane - azote dans différents points du diagramme de phase en unité réelle (voir l'appendice A) p117
- Tableau 16 :** Propriétés dynamique calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite (voir l'appendice A) p124
- Tableau 17 :** Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction C...C du mélange méthane- azote p127
- Tableau 18 :** Propriétés thermodynamiques calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite dans l'ensemble NPT (voir l'appendice A) p130

- Tableau 19** : Propriétés dynamiques calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite dans un ensemble NPT (appendice A) p132
- Tableau 20** : Propriétés thermodynamiques et du transport calculé par DM en fonction de la variation du nombre de particule pour l'interaction site - site du méthane- azote.
Pression $P^* = P \sigma^3 / \epsilon$, Energie de configuration $U^* = U / N\epsilon$, Enthalpie $H^* = H / N\epsilon$,
coefficient de diffusion $D^* = D (m/\epsilon)^{1/2} / \sigma$, Viscosité $\eta^* = \eta \sigma^2 / \epsilon (m/\epsilon)^{1/2}$ p133
- Tableau 21** : Propriétés thermodynamiques et du transport calculées par DM en fonction de la variation de composition du mélange pour l'interaction site - site du méthane -azote p134
- Tableau 22** : Résultats de la dynamique moléculaire pour l'interaction site -site (a) [93], Approximation sphérique (b) [3], Résultats expérimentaux (c) [25, 92, 102], Etude quantique des travaux de Sesé [102-25] (d), ^(e) Nos travaux. MCRB : réfrigérant à composante multiple pour le système binaire CH_4-N_2 potentiel de Buckingham . MCRLJ : réfrigérant à composante multiple pour le système binaire CH_4-N_2 en utilisant le potentiel de Lennard-Jones p137
- Tableau 23** : Propriétés thermodynamiques calculées dans les ensembles NVT et NPT, en unités réduites p138
- Tableau 24** : Erreur statistique des propriétés thermodynamique pour les interactions suivantes : site - site du méthane, l'approximation sphérique du méthane, et le mélange méthane azote p141
- Tableau 25** : Erreur statistique des propriétés thermodynamique et du transport pour les interactions suivantes : site - site du méthane, l'approximation sphérique du méthane, et le mélange méthane azote p142
- Tableau 26** : Points SPx du diagramme de phase considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire dans les ensembles NVT et NPT pour $CH_4-N_2-C_2H_6$. Température et densité en unité réelle et réduite p144
- Tableau 27** : Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NVT, pour l'interaction site-site du mélange méthane- azote- éthane p146
- Tableau 28** : Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction site-site du mélange méthane- azote- éthane p146
- Tableau 29** : Position des maxima et minima pour la FDR $g(r)$ c-c obtenus par les calculs (a) Résultats de Magister (interaction site-site) [93], (b) (Approximation sphérique)[3], (c) Résultats expérimentaux [25-98], (d) Travaux de Sesé [25-92-98], (e) Nos Résultats . MCRB: réfrigérant à composante multiples pour un système binaire, MCRT: réfrigérant à composante multiples pour un système tertiaire p146
- Tableau 30** : Propriétés thermodynamiques calculées dans les deux ensembles NVT et NPT, pour le système ternaire $CH_4-N_2-C_2H_6$ p153
- Tableau 31** : Propriétés dynamiques calculées dans les deux ensembles NVT et NPT, pour le système ternaire $CH_4-N_2-C_2H_6$ p154
- Tableau 32** : (a) dynamique moléculaire pour l'interaction site -site) et (b) approximation sphérique, (c) expérimentaux, (d) Etude quantique des travaux de Sesé (92) p156
- Tableau 33** : Points SPx considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire NVT et NPT pour la coumarine et ses dérivées p163
- Tableau 34** : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT, pour l'interaction de la coumarine et ses dérivées p166
- Tableau 35** : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction de la coumarine et ses dérivées p169
- Tableau 36** : Propriétés thermodynamiques calculées pour un points en unité réelle de la coumarine ses dérivées p169
- Tableau 37**: Déplacements chimiques du proton des coumarines substituées p172
- Tableau 38**: fréquences des substituons des coumarines substituées p173
- Tableau 39**: Propriétés thermodynamiques calculées dans différents ensembles NVT et NPT. Les données en unités réduites p174

Liste des symboles et Abréviations

Pour des raisons de lisibilité, la signification d'une abréviation n'est souvent rappelée qu'à sa première apparition dans le texte d'un chapitre. Par ailleurs, puisque nous utilisons toujours l'abréviation la plus usuelle, il est fréquent que ce soit le terme anglais qui soit employé, auquel cas nous l'indiquons en italique ou nous présentons une traduction.

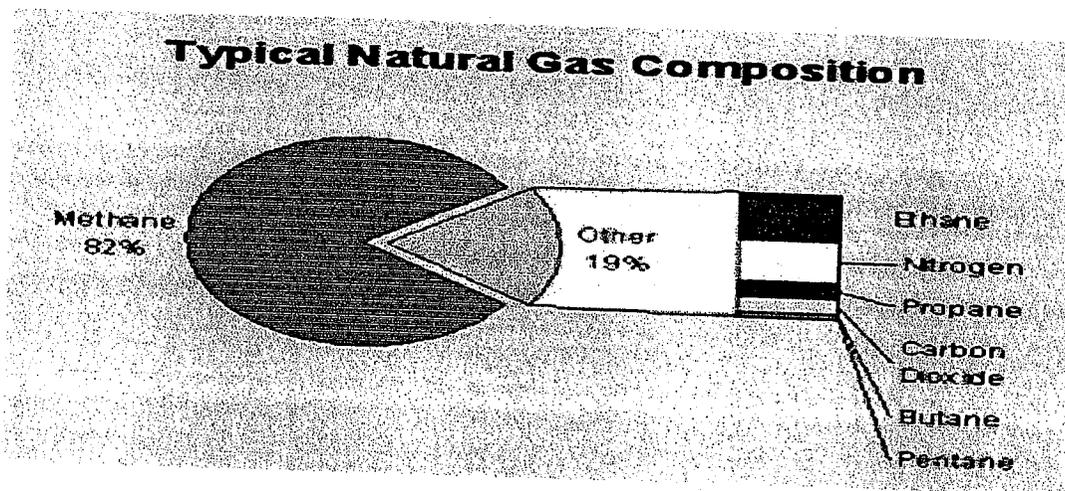
$MSD(t)$	Déplacement quadratique moyen
$S(k)$	Facteur de structure statique
$g(r)$	Fonction de distribution radiale
E_c	Energie cinétique
U	Energie interne
C_v	Chaleur spécifique à volume constant
X	Fonction hyerviriel
Ψ	Fonction du viriel
H	Enthalpie
P	Pression
K_B	Constante de Boltzman
σ	Diamètre de collision
$U(r_{ij})$	Potentiel de paires intermoléculaire
V	Volume du fluide
ρ	Densité moléculaire
P_i	Moment de la particule
Δt	Incrément de temps de l'intégration
r_i	Position de la particule
v_i	Vitesse de la particule
m_i	Masse de la particule
F_i	Somme des forces intérieur et extérieur appliquées à la particule
f_i	Somme des forces intérieur appliquées à la particule
$G.N$	Gaz naturel
$G.N.L$	Gaz naturel liquéfier
D	Coefficient de diffusion
J	Stress tenseur microscopique
η	Viscosité dynamique
F	Energie libre du système

P : Probabilité
N : Nombre moyen de particules
X : Susceptibilité
G : Potentiel de Gibss
V : Volume moyen de système
h : Constante de planck
Δt : Longueur thermique de Broglie
Z : Fonction de partition
<A> : Moyenne thermique
T_c : Température critique
U_{tot} : Potentiel d'interaction total
L : Longueur de la boite
U_{tron} : Potentiel tronqué
NEMD : Non Equilibrium Molecular Dynamics
EMD : Equilibrium Molecular Dynamics
MC : Monté Carlo
DM : Dynamique Moléculaire

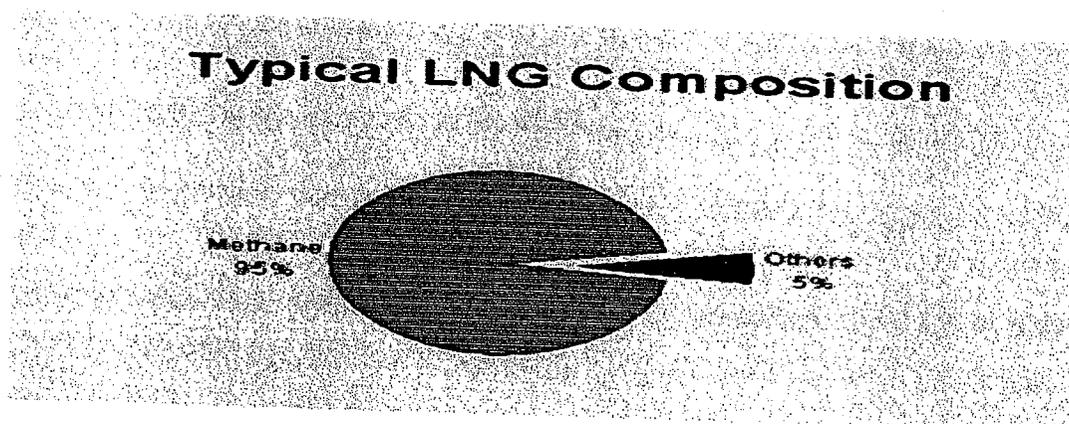
Introduction

Le traitement des gaz bruts permet de récupérer chaque année plusieurs dizaines de millions de tonnes de gazoline et de gaz liquéfiés et de produire environ un quart du tonnage mondial du soufre. Le gaz naturel et ses coproduits constituent des éléments de base appréciée pour l'industrie de l'ammoniac et la pétrochimie (plastiques, caoutchouc et fibres synthétiques). Le gaz naturel a joué un rôle important comme matière première dès les premières années de l'évènement de l'industrie du gaz naturel ; ainsi aux Etats -Unis et en Roumanie, pour la production du noir de fumée, ou en Allemagne pour la production d'acétylène et de produits dérivés.

Les techniques de liquéfaction, de stockage et de transport de gaz naturel à l'état liquide, considérées jusqu'aux années soixante comme expérimentales, ont pris une place de plus en plus grande dans le développement de l'industrie de gaz naturel. La transformation momentanée du gaz naturel par la liquéfaction rend plus économique les opérations de transport maritime et de stockage (1mètre cube de gaz GNL, à -160°C , sous la pression atmosphérique, équivaux à 600 mètre cubes de gaz dans les conditions normales de pression et de température). Les premiers essais de liquéfaction de gaz naturel ont été effectués en 1917 à Chicago. En 1944, deux expériences à petite échelle (40 millions de mètre cubes de gaz naturel par an) ont lieu à Cleveland, puis à Moscou. C'est la mise en service de l'usine de liquéfaction, à Arzew, du gaz saharien de Hassi R'Mel, le 26 septembre 1964, qui marque le démarrage des échanges internationaux de GNL à une échelle commerciales (1.5 milliard de mètres cubes par an). La chimie fondée sur le gaz naturel transforme le méthane mais aussi tous les composants du gaz brut tels l'éthane, le propane, le butane et les essences (fig1).



(a)



(b)

Figure 1: compositions du a) Gaz naturel b) GNL [1, 7]

Des exemples de composition de GNL sont montrés dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition de GNL en fonction de la variation géographique [1, 7]

COMPOSITION DE GNL (Mole %)					
Source	Methane	Ethane	Propane	Butane	Azote
Alaska	99.72	0.06	0.0005	0.0005	0.20
Algeria	86.98	9.35	2.33	0.63	0.71
Baltimore Gas & Electric	93.32	4.65	0.84	0.18	1.01
New York City	98.00	1.40	0.40	0.10	0.10
Sand Diego Gas & Electric	92.00	6.00	1.00	-	1.00

Le GNL est inodore, non corrosif, et non toxique.

1- Propriétés physiques et chimiques du méthane

Les principales caractéristiques du méthane sont :

Formule brute CH_4

Masse moléculaire 16.04g/mole

Masse spécifique 0.7168g/l

Point d'ébullition -161.5°C

Point de fusion -184°C

Le méthane [6] est le composant principal du **gaz naturel**. C'est le principal constituant du **biogaz** issu de la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Le méthane est ainsi le seul hydrocarbure classique qui peut être obtenu grâce à un processus biologique naturel. Nous utilisons principalement du gaz naturel et donc du méthane fossile. Le méthane (en fait, le gaz naturel, constitué à plus de 90% de méthane) est transporté par navires (méthaniers) à une température de -162°C et à une pression voisine de la pression atmosphérique. **Alessandro Volta** découvre le méthane en 1776 en s'intéressant au « gaz des marais » (l'ancien nom du méthane). Le méthane est un hydrocarbure saturé, le plus simple des alcanes. C'est un gaz incolore, sa densité par rapport à l'air est de 0.55 ; il est très soluble dans l'eau. A pression atmosphérique le méthane se liquéfie à 112°K et se solidifie à 90°K .

2- Propriétés physiques et chimiques de diazote

Les principales caractéristiques du diazote sont :

Formule brute N_2

Masse moléculaire 28.0g/mole

Energie de fusion 0.3604KJ/Mol

Point d'ébullition 77.35K

Point de fusion 63.14K

L'azote [16-17-106] désigne un élément chimique de la famille des **pnictogènes**, de symbole N et de numéro atomique 7. Dans le langage courant, l'azote désigne le diazote N_2 . L'azote est le 34^e élément constituant la **croûte terrestre** par ordre d'importance. Le symbole chimique N provient de cette origine. Le terme anglais pour désigner l'azote est nitrogen. Il existe aussi le nom nitrogène en français, mais l'appellation azote est la plus fréquente. Antoine Lavoisier a choisi le nom azote. L'azote a été isolé par Daniel Rutherford en 1772, cependant les composés azotés sont connus depuis l'antiquité. À la pression atmosphérique normale : l'azote se condense (ou se vaporise) à -196°C ; sa viscosité est de $1,75 \times 10^{-5}$ Pas à 20°C ; sa solubilité dans l'eau à pression atmosphérique, égale à $22,0 \times 10^{-6}$ mol/L à 15°C , est la moitié de celle de l'oxygène. Aujourd'hui, l'azote gaz (le diazote) est généralement obtenu par liquéfaction de l'air, dont il est le principal constituant avec une concentration de 78,06 % en volume et de 75,5 % en poids. La production mondiale est d'environ 150 millions de tonnes par an.

3- Propriétés physiques et chimiques de l'éthane

Les principales caractéristiques de l'éthane sont : [17]

Formule brute C_2H_6

Masse moléculaire 30.069 g/mole

Point d'éclair -135°C

Point d'ébullition -88.6 K

Point de fusion -183.3 K

Sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool est meilleure que celle du méthane puisque, à 20°C , celui-ci est de 4.7cm^3 pour 100cm^3 d'eau et de 150cm^3 pour 100cm^3 d'alcool. C'est un gaz combustible, incolore et inodore qu'on peut trouver dans le gaz naturel et aussi dans le raffinage du pétrole.

4- Diagramme de phase

Un diagramme de phase est une expression utilisée en thermodynamique [40] (fig2). Il indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ; les autres variables souvent utilisées sont **l'enthalpie, l'entropie, le volume massique**, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange. Lorsque le système étudié est un mélange de n corps purs, son état physique est défini par les $(n-1)$ proportions indépendantes de ses composants, ainsi que par la température et la pression. Ainsi, un diagramme à deux variables ne peut donc être établi qu'en fixant $(n-1)$ variables du système. C'est un diagramme à l'équilibre qui ne permet pas de décrire un système dans un état métastable comme, par exemple, de l'eau liquide à une température inférieure à 0°C à la pression atmosphérique normale (surfusion).

4-1 Diagramme de phase d'un corps pur

Un corps pur se présente sous une ou plusieurs de ses phases : solide, liquide et gazeuse, en fonction des conditions de pression et de température. Généralement, un corps pur existe sous une seule phase pour une pression et une température données, sauf : au point triple, où les trois phases coexistent à une température et une pression données. Pour le couple (pression, température) correspondant à un changement d'état (ou transition de phase) soit : entre 2 phases solides (transformation entre 2 variétés allotropiques) soit entre une phase solide et une phase liquide (**fusion - solidification**) soit entre une phase solide et une phase vapeur (**sublimation - condensation**) soit entre une phase liquide et une phase vapeur (**vaporisation - liquéfaction**). La courbe de changement d'état liquide- vapeur s'interrompt en un point appelé point critique, au-delà duquel le corps ne présente plus qu'une seule phase fluide. Cette dernière est proche (du point de vue de ses propriétés physiques) d'un gaz aux

pressions inférieures à la pression critique, et proche d'un liquide aux pressions supérieures à la pression critique. Lorsque toutes les phases représentées correspondent à des états physiques différents, on parle parfois de diagramme de changement d'état (fig2).

En règle générale, les courbes de changement d'état sont croissantes dans le diagramme $P=f(T)$. Une exception notable est celle de l'eau, pour laquelle la courbe de fusion-solidification est décroissante (ceci tient au fait que la glace flotte sur l'eau liquide).

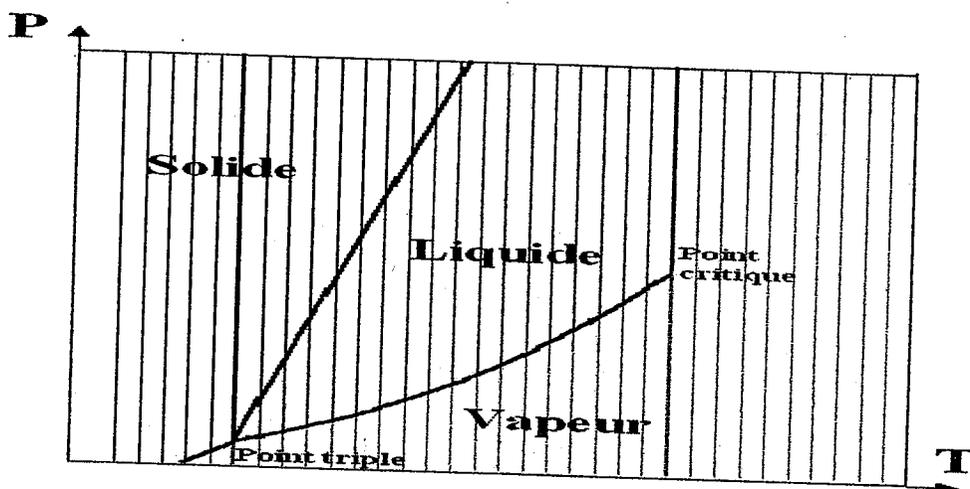


Figure 2 : Diagramme de phase d'un corps pur [5].

4-2 Diagramme binaire et ternaire

Lorsque l'on a un système composé de deux corps purs, le système peut être sous plusieurs formes :

- entièrement solide, chaque corps cristallisant séparément.
- entièrement solide, les deux corps étant parfaitement mélangés sous la forme d'une solution solide ou d'un composé défini, appelé **eutectique**, **eutectoïde**, **péritectique** ou **péritectoïde** selon la manière dont il se décompose en chauffant mélange solide-liquide ;
- entièrement liquide, sous la forme de deux liquides non miscibles (émulsion), ou d'un

seul liquide parfaitement homogène (une seule phase, solution); mélange liquide- gaz (aérosol, ou bien gaz au-dessus d'un liquide); gaz (un gaz est toujours homogène pour de faibles variations d'altitude).

Les états ci-dessus sont composés soit d'une phase unique (par exemple liquides miscibles ou gaz), soit de plusieurs **phases hétérogènes**. On peut tracer de même l'état d'un système en fonction de la pression, de la température et de la composition. Avec n corps purs, nous avons n concentrations, mais seulement $n+1$ paramètres indépendants avec la pression et la température. En effet, la somme des concentrations vaut 100 %, et l'une des concentrations peut se déduire des autres et ne constitue donc pas un paramètre indépendant. Il faudrait donc un diagramme à $n+1$ dimensions pour représenter ces $n+1$ paramètres indépendants (3 dimensions pour deux corps purs, 4 dimensions pour trois corps purs). Pour simplifier la représentation, un nombre suffisant de paramètres est fixé afin de tracer un diagramme à deux dimensions. Le diagramme de phase expérimental représenté dans la figure 3, décrit la variation de la température en fonction de la densité.

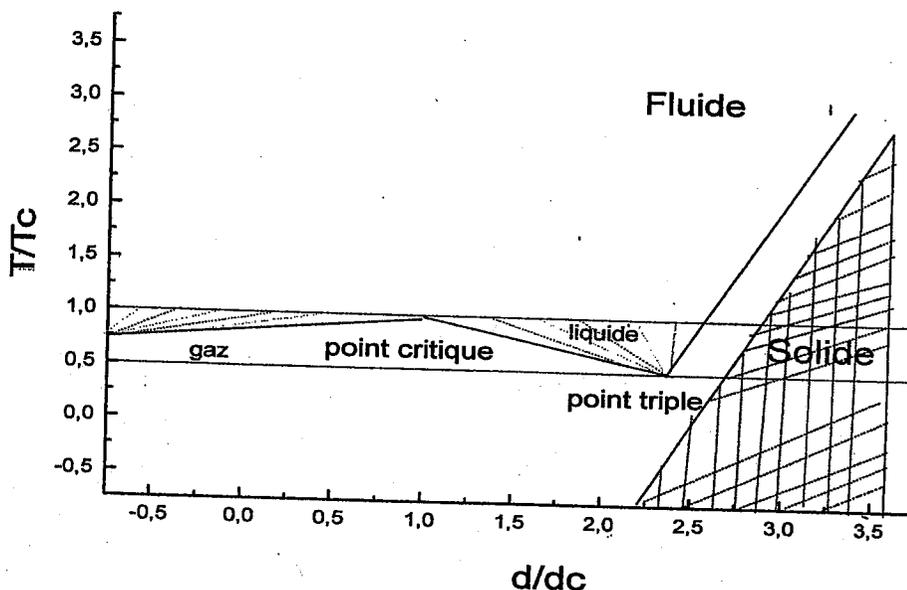


Figure 3 : Diagramme de phase expérimental du méthane (température, densité) [17].

Nous remarquons que le point triple ($T = 91.7\text{K}$ et $\rho = 27.94\text{mole.l}^{-1}$) correspond au point de coexistence des trois états communs de la matière (solide, liquide et gaz). A des températures inférieures à celle du point triple, le solide se transforme en gaz et la phase liquide disparaît. Nous observons aussi le point critique ($T = 190.33\text{K}$ et $\rho = 10.16\text{mole.l}^{-1}$) caractérisé par la coexistence des deux phases et au dessus duquel il n'existe qu'une seule phase fluide.

5- Mélange Liquide – Liquide

Le mélange liquide – liquide peut être réalisé suivant deux techniques :

a- Agitateur : Le rôle de l'agitateur n'est pas le même selon que les liquides sont miscibles ou non. S'ils sont miscibles, on veut une capacité de pompage importante.

Dans le cas contraire, il s'agit de disperser l'une des phases dans l'autre pour provoquer un transfert de masse. Sur le plan chimique, il y a émulsion, dispersion ou mélange. Sur le plan chimique, il y a extraction ou réaction.

On trouve par exemple, des agitateurs dont le mobile peut être une hélice marine à plusieurs pales, simples ou mince. On utilise un agitateur à hélices à pales inclinées pour la neutralisation d'eaux usées.

b- Mélangeur statique : Le principe est exactement le même que pour les mélanges liquide-gaz. On utilise cette technique, pour la correction de pH d'effluent ou pour le conditionnement avant filtration.

6- Position du problème

Les unités de gaz naturel liquéfié (GNL) gaspillent des millions d'argent pour diminuer le boil-off (volume consécutif à la liquéfaction qui se fait d'une manière graduelle de 26°C à -162°C en utilisant le MCR (réfrigérant à composants multiples) qui s'impose afin que la liquéfaction continue normalement. Nous estimons qu'il faut se préoccuper des pertes du GN vers l'atmosphère qui se produit ou GNL2/Z. Cette diminution du volume permet de stocker et de transporter facilement, à la pression atmosphérique, l'oxygène, l'azote, l'argon et

l'hélium, ainsi que l'hydrogène, le méthane et l'éthylène. En effet, la composition du G.N n'étant pas fixe et change selon le puits. Ainsi les propriétés physiques du fluide varient. Le but de notre recherche consiste à faire une étude des propriétés thermodynamiques structurales et de transport du G.N.L.

Nous intéressons dans ce qui suit au mélange liquide d'hydrocarbures saturés. Nous n'évoquerons dans ce travail le mélange méthane- azote et méthane -azote- éthane. Ces derniers possèdent un point triple proche l'un de l'autre. Sachant que le méthane est le principal composant du GNL avec un taux le plus élevé d'environ 87.10%. La stabilité chimique qui caractérise ce corps a limité son usage massif à la fabrication de l'ammoniac et du méthanol. Il intervient également dans de nombreuses réactions industrielles. L'étude et l'optimisation de ses propriétés sont réalisées selon une approche expérimentale indispensable qui est complétée par l'approche théorique basée sur la simulation numérique et la modélisation. Celle-ci est indispensable à toute étude qui se veut complète.

Cette thèse repose sur des calculs de simulation numérique par Dynamique Moléculaire (DM) d'un mélange liquide constitué principalement d'un mélange binaire méthane-azote et un mélange ternaire méthane-azote-éthane. A l'échelle moléculaire, le méthane liquide se révèle être dans une phase compacte partiellement désordonnée. Ces propriétés dépendent fortement de la façon dont l'énergie d'interaction entre deux molécules varie avec leur orientation et leur distance relative. Les interactions site- site entre les molécules d'un mélange sont prises en considération.

Un travail préliminaire a déjà été entrepris au sein laboratoire de modélisation et de simulation numérique, dans lequel cette molécule fut considérée comme étant sphérique [3]. Afin d'approcher le modèle réel la molécule du méthane a été étudiée en interaction site- site [93]. Des meilleurs résultats ont été obtenus par comparaisons aux résultats expérimentaux et théoriques. Etant donnée que le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures et pour approcher

le modèle réel, nous avons simulé dans un premier temps le mélange méthane- azote. Dans une deuxième étape, nous avons étendu notre modélisation à l'étude du système ternaire méthane-azote-éthane. Dans ce cas, l'étude est beaucoup plus complexe.

Pour réaliser cette recherche, nous avons tenu compte de toutes les interactions site- site entre les molécules méthane azote et éthane en se basant sur un modèle de potentiel qui tient compte de l'environnement des liaisons. Donc, il était impératif pour nous de trouver ce modèle. Pour simuler le mélange binaire (méthane- azote), nous avons alors construit un modèle à 5 sites pour le méthane et 2 sites pour l'azote, pour optimisation moléculaire du mélange ternaire (méthane-azote-éthane), nous avons réalisé un modèle à 5 sites pour le méthane 2 sites pour l'azote et 8 sites pour l'éthane. Grâce a notre modèle, nous avons déterminé le coefficient de thermodiffusion les propriétés thermodynamiques et structurale et modélisé les phénomènes de transport du G.N.L.

La molécule du méthane a fait l'objet de plusieurs travaux. Nous citons les travaux de **Mc Donald et Singer [16]** qui ont dérivé une formule empirique de l'énergie libre d'Helmhotz d'un système de particules interagissant suivant un potentiel de Lennard-Jones 12-6 sur la base de calcul de simulation de Monté-Carlo. Les calculs couvrent un nombre défini de point température et pression. Les résultats sont utilisés pour évaluer le modèle de potentiel de Lennard-Jones 12-6 pour des liquides simples (Ar , CH₄ , N₂). Les valeurs des paramètres du potentiel effectif 12-6, qui sont le diamètre de collision et la profondeur de puits de potentiel, sont proposées pour chaque système. Les résultats de calcul de simulation Monté-Carlo dans l'ensemble isothermique-isobarique sont reportés par **Mc Donald [17]** pour une série de mélanges binaires liquides de Lennard-Jones. Dans ce cas, une comparaison a été faite avec des prédictions de plusieurs théories et développées pour les mélanges liquides. Citons les travaux de **Djohara Benyamina [4]** sur le développement et l'implémentation de DM pour la simulation de mélange rigide.

Une étude quantique comparative du méthane liquide en fonction de la température a été réalisée par Sesé [25]. L'intérêt de ce travail est de mettre au point les caractéristiques de transition. Les simulations de Monté-Carlo classique, semi classique (**Wigner-Kirkwood(h2)** [25], **Feynmann-Hibbs**[49] et **path-intégral(PIMC,PIBD)**[91-89] ont été également réalisées. Les résultats de ces études montrent d'une part, l'importance des effets quantiques dans la structure du liquide et d'autre part le potentiel de **Wigner-Kirkwood** [88]) est le modèle de choix pour simuler le système ternaire. Nous citons en particulier les travaux de simulation par la dynamique moléculaire de **Schoen et Hoheisell** [24]. Ces derniers ont étudié le CH₄ liquide et son système binaire CH₄/CF₄. Nous rappelons aussi les recherches de **Habenschuss et al** [2] qui sont basées sur la diffraction par RX de ce fluide à une température de 92°K et une densité égale à 0.01702A⁻³ près du point triples (90.7°K). **Ryckaert et al** ont étudié le système binaire benzène-n-butane [22]. Notons aussi les travaux de **Maghri et al** [94] qui ont étudié le mélange CH₄-N₂ et CH₄-O₂ en approximation sphérique par la méthode inverse.

L'étude site-site est moins étudiée à cause de sa complexité. Nous retrouvons seuls les travaux de **Hammou et al** [105] effectués sur la molécule C60.

7- Motivation et Objectif

Nous entreprenons dans cette recherche une étude complète couvrant neuf points du diagramme de phase, dont certains sont proches du point triple. Nous démontrons que l'approche qui conjugue l'expérience la théorie donne d'excellents résultats au moyen de la simulation par dynamique moléculaire. Il ressort de cette étude que la modélisation par simulation sur ordinateur, est suffisante pour étudier les propriétés d'un mélange liquide en un point quelconque du diagramme de phase. L'étude et la compréhension du comportement de ce type de matériel s'avèrent indispensable pour mener à bien toute entreprise à différents niveaux du processus de liquéfaction et de stockage. Un des objectifs que nous nous sommes

fixés est donc la reproduction fiable de données expérimentales (thermodynamiques, structurales et de transport) du G.N.L en différents points du diagramme de phase du mélange liquide (CH_4, N_2).

L'objectif principal de cette thèse est non seulement l'exécution du nouveau Logiciel commercialisé For Windows (**Molecular Dynamics**), mais aussi le travail est consacré à la simulation et l'expérimentation sur un modèle, permettant le calcul des propriétés structurales, caractérisant ainsi la structure spatiale. De plus, les propriétés dynamiques sont calculées à partir des fonctions d'autocorrélation dépendantes du temps (le coefficient de diffusion et la viscosité dynamique). Ces derniers sont inaccessibles par la méthode de Monte-Carlo. Le logiciel utilisé comporte deux fichiers principaux le fichier data et le fichier d'exécution. Dans le premier fichier, nous avons créé la cellule de dynamique moléculaire contenant un nombre de particule N qui sont placés dans une boîte cubique. Cette boîte de calcul correspond à la cellule unité. Cette boîte est pseudo-infinie par l'application des conditions aux limites périodiques. Dans le second fichier, nous avons traité une simulation par un ensemble de données de calcul soit NPT soit NVT....en introduisant la température, la pression du système, le nombre de pas de l'ordre 400.000. Le modèle de potentiel utilisé est le potentiel de Buckingham caractérisé par ces constantes A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} pour l'interaction site- site choisi par l'ajustement de potentiel de Lennard - Jones. Notre choix est basé sur ce modèle pour simuler les propriétés thermodynamiques, structurales, et de transport du mélange liquide méthane- azote. Ces dernières sont calculées quand le système simulé a atteint l'équilibre thermique. Ces propriétés sont extraits à partir d'un fichier out dit **RESULTS (Output)** comme une moyenne dans le temps.

L'exécution du Logiciel, nous permet de calculer en fonction du temps la viscosité, le coefficient de diffusion la fonction de distribution radiale et les grandeurs thermodynamiques. Les valeurs moyennes de ces propriétés sont calculées à l'équilibre. Dans cette phase la durée

est de l'ordre 50 ps. La phase de production qui se développe à longue durée est de l'ordre 500 ps. Pendant, cette durée le calcul des propriétés du fluide et les fluctuations (voir appendice B) sont résolues avec une grande précision. Nous avons travaillé avec les mêmes points qui sont utilisés pour l'interaction sphérique étudiée par Tchouar et al [90]. Pour cela, nous avons considéré deux ensembles pour l'étude de notre fluide. Le premier ensemble utilisé correspond à un ensemble isochore -isotherme (NVT), dans lequel le volume V et la température T du système sont maintenus constants, ainsi que le nombre de molécule N . Le second ensemble correspond à un ensemble isobare -isotherme (NPT), où la pression, la température du système constant, et le nombre de molécule N sont constants. La simulation procède en une série de pas d'itération. A chaque pas, la force sur chaque particule due aux différentes interactions dans le système doit être évaluée. Cette force est dérivée du potentiel choisi, les vitesses sont attribuées aux N particules de la boîte selon une distribution de Maxwell-Boltzmann. L'algorithme utilisé pour les deux ensembles est celui de Nosé-Hoover. La méthode de dynamique moléculaire est basée sur les lois de la mécanique classique. Elle nous permet aussi de donner des informations sur l'évolution du système dans le temps. Pour cela nous avons choisi un modèle numérique qui spécifie l'interaction des particules. Le modèle de base est le potentiel de Buckingham, c'est un potentiel de choix dans ces simulations. Il est employé pour les deux ensembles: l'ensemble canonique NVT, et l'ensemble NPT; pour évaluer les interactions dans le système. Nous considérons seulement les paires séparées par une distance plus petite que le rayon de coupure r . Ce modèle de potentiel Exp-6 proposé par Buckingham, nous a conduit à d'excellents résultats en comparant avec les travaux récents et l'expérience. Il est comme représentation qualitative satisfaisante du potentiel réel pour les molécules polaires ou non polaires.

Cette thèse comprend les parties suivantes :

Dans le premier chapitre nous avons présenté une étude générale sur la liquéfaction du gaz naturel, tout en détaillant les propriétés physiques et chimiques du méthane, qui est le composé majoritaire du GNL ainsi que le azote et l'éthane. Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit l'approche par dynamique moléculaire la plus appropriée pour faciliter la compréhension. Nous décrivons également les différentes méthodes de la simulation, son importance, les différents algorithmes et potentiels permettant d'exécuter des programmes sur ordinateur. Nous développerons aussi les techniques pour optimiser les propriétés du fluide à étudier. Dans le troisième chapitre, nous présentons en détails les résultats de notre simulation. Celle-ci a été réalisée avec le nouveau modèle de potentiel qui a été choisi en ajustant les nouveaux paramètres au modèle de référence de Lennard-Jones. Nous avons utilisé ce modèle pour des calculs de simulation par Dynamique Moléculaire du système binaire $\text{CH}_4\text{-N}_2$. Pour une meilleure prédiction des valeurs, nous avons choisi neuf points du diagramme de phase (SP_i) dans les deux ensembles NVT et NPT à différentes températures et densités.

Notre choix de la méthode de calcul par Dynamique Moléculaire, nous a permis de déterminer toutes les propriétés structurales, thermodynamiques et de transport avec une très grande précision. Par ailleurs, nous constatons que l'ensemble isobare-isotherme (NPT) nous a conduit à des résultats précis, avec des fluctuations assez faibles pour les grandeurs thermodynamiques suivantes énergie interne et enthalpie. Le calcul des propriétés structurales a permis de déduire le nombre de proche voisins dont les valeurs sont proches de celles obtenues par expérience [2] pour un point du diagramme de phase proche du point triple dans un ensemble NPT. Les résultats obtenus de notre étude pour les points (sp_1 , sp_4 , sp_8) du diagramme de phase sont comparés aux résultats expérimentaux et aux travaux de Sesé [25]. Nos résultats sont proches des résultats semi-classiques de (Wigner-Kirkwood) pour le système

ternaire (méthane-azote-éthane) et proches à PIMC pour le système binaire méthane-azote. Nos résultats proches des résultats quantiques montrent la fiabilité du modèle numérique et la justesse du modèle de potentiel choisi.

Nous avons consacré le quatrième chapitre à l'étude par Dynamique Moléculaire du système ternaire ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$).

Le dernier chapitre est consacré à vérifier les performances de ce modèle. Ainsi nous l'avons appliqué aux composés organiques et nous avons choisi comme système les coumarines. Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et structurales des dérivés hydroxy,4-méthylcoumarines par la Dynamique Moléculaire. Pour cela, nous avons employé le modèle de potentiel de Lennard-Jones. Cette méthode a pour objectif de confirmer la relation structure-activité de ces composés. Nous avons évalué les propriétés thermodynamiques et structurales dans les deux ensembles NVT et NPT. Notre modèle de simulation nous a permis d'obtenir des résultats précis dans l'ensemble NPT. Notre approche est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Notre objectif principal est de mettre le point sur la fiabilité de la technique à savoir la concordance de différentes propriétés calculées. Nous terminons notre étude par une conclusion et des perspectives.

Ce travail a fait l'objet des publications dans les revues suivantes :

F. BELKACEM¹, A. KRALLAFA¹ and D. BORMANN²

"THERMODYNAMIC, STRUCTURAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF LIQUID METHANE, AN EXTENSIVE MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION STUDY"
J.Soc.Alger.Chim., 2005, 15(1), 35-42.

Fouzia Mesli, Radia Mahboub*

"Evolution of Thermodynamic and Structural Properties of coumarins by Molecular Dynamics Simulation",
Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2010, 1(1), 83-92.

Chapitre I
Liquéfaction du gaz naturel

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connu la plus forte progression depuis les années 70. En effet, elle représente le cinquième de la consommation énergétique mondiale. En raison de ses avantages économiques et écologiques. Le gaz naturel devient chaque jour plus attractif pour beaucoup de pays. Les propriétés de ce produit font l'une des sources d'énergie les plus fiables connues à ce jour. Actuellement, il représente la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole. D'après l'EIA, du département américain de l'énergie, la part du gaz naturel dans la production énergétique mondiale était de 23 % en 1999 et les perspectives de développement de la demande sont excellentes. Il est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme le pétrole l'était lors du siècle précédent et le charbon il y a deux siècles. Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles. Son avantage en matière d'environnement par rapport au charbon ou au pétrole réside dans le fait que les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et que les niveaux d'oxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles [23]. Un des plus grand recours à cette source d'énergie permet notamment de limiter les impacts négatifs sur l'environnement tels que : les pluies acides, la détérioration de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre.

Le but est consacré à l'étude par dynamique moléculaire, des propriétés structurales, thermodynamiques et de transport GNL. Cette recherche montre une connaissance profonde des aspects conceptuels de la dynamique moléculaire, seule susceptible de proposer la structure et le comportement du GNL en tout point du diagramme de phase en particulier dans la zone proche du point critique.

L'analyse repose sur le modèle de potentiel de Buckingham. Ce model fait appel à une interaction site—site entre les molécules du mélange tout en tenant compte des environnements des liaisons alors que l'approche classique se limite à une interaction entre « sphères » Le but de notre étude est d'estimer les propriétés de transport avec une grande

précision pour un système binaire et un système ternaire, afin de contrôler et d'estimer la diffusion du fluide GNL au cours du temps en fonction de la température. Nous pouvons ainsi détecter la variation et le changement de phase au cours du temps grâce à la simulation par dynamique moléculaire.

Une analyse détaillée de la simulation par dynamique moléculaire est menée à bien dans une première approche. Deux ensembles ont été présentés : L'ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme-isobare NPT. Cette recherche est consacrée à la détermination par des calculs de simulation, des propriétés structurales, thermodynamique et de transport du mélange GNL. Le potentiel de Buckingham utilisé fait intervenir un modèle d'interactions site-site pour C...C, C...H, H... H, N...H, N...N, et C...N. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux proposés par Williams lors de ses travaux sur les énergies des réseaux cristallins des hydrocarbures. Les constantes de l'expression analytique du potentiel choisi sont obtenues par un ajustement de ce dernier au potentiel de Lennard-Jones caractérisé par sa profondeur de puits (ϵ) et son diamètre de collision (σ). Les résultats obtenus montrent une corrélation assez nette entre ces deux formes de potentiels.

Le travail présenté dans cette recherche aborde un problème d'actualité, à savoir l'élucidation des propriétés structurales et thermodynamiques d'un mélange au cours du temps. L'objectif principal de ce chapitre est l'étude de la liquéfaction du gaz naturel et l'importance de la présence du méthane azote et éthane dans le GNL. Dans une première étape, nous décrivons la qualité, la composition, l'origine du gaz naturel, ainsi que ces propriétés mis à part l'énergie qui le caractérise. Nous développons aussi le rôle principal du gaz naturel, et ses propriétés qui font l'objet de nos investigations. Dans une deuxième étape, nous décrivons les techniques de traitement du GN pour sa liquéfaction. Pour cela, nous citons des stations de compression spécifique.

I-1 Qualité du gaz naturel

Le gaz naturel se mesure en mètres cube (à une pression de 75 000 Pascal et une température de 15°C) ou en pieds cube (cubic feet) (même pression et même température). En temps normal, la production de gaz à partir de puits et les livraisons aux centrales électriques sont mesurées en milliers ou en millions de pieds cubes (Mcf et MMcf). Les ressources et les réserves sont calculées en milliers de milliards de pieds cubes (Tcf)

I-2 Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est un gaz combustible fossile issu de la décomposition de matériaux organiques. Son composant principal est le méthane CH_4 . Le gaz commercialisé est du méthane presque pur, les autres gaz présents dans le gisement étant retirés. On peut trouver, en quantité extrêmement variables d'un gisement à l'autre : des hydrocarbures plus lourds [11] que le méthane, comprenant de deux à huit atomes de carbone dans leur chaîne (C_2 à C_8), du dioxyde de soufre (SO_2) [68], du sulfure d'hydrogène [23] appelé aussi «gaz acide» $\{\text{H}_2\text{S}\}$ [68], du dioxyde de carbone (CO_2) [68], de l'azote (N_2) [16-17-106] et parfois de petites quantités d'hélium (He). Les alcanes sont des composés chimiques, appartiennent à la famille des hydrocarbures saturés ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). Nous trouvons parmi eux le méthane (70 à 95 du gaz naturel) l'éthane, le propane....Il existe trois sortes d'alcanes :

- Les hydrocarbures légers qui restent gazeux sous la pression atmosphérique et à température ambiante : méthane, éthane, propane, butane [8].
- Les hydrocarbures lourds qui deviennent liquides dans les conditions ordinaires. Ce sont les principaux constituants des carburants (essence, Kérosène, gazole) [11].
- Les hydrocarbures solide au delà de 17 atomes de carbone (paraffine).

I-3 Origine du gaz naturel

Le gaz biogénique résulte de la décomposition, par des bactéries, des matières organiques. Sa composition est sensiblement différente. Le gaz biogénique représente environ 20 % des réserves mondiales. Il s'agit en général de gisements de petite taille à faible profondeur. L'Italie, par exemple, possède beaucoup de gaz de ce type. La décomposition anaérobie de matière organique permet d'obtenir du méthane de façon renouvelable : on parle alors de méthanisation et de biogaz. Le méthane est ainsi le seul hydrocarbure classique qui peut être obtenu grâce à un processus biologique naturel [6]. On peut aussi rattacher au gaz naturel, le méthane présent dans les strates de charbon. Au début du XXI^e siècle, sa récupération est devenue une activité émergente, notamment aux États-Unis et depuis peu au Canada. Ces pays font face à un début de pénurie de gaz naturel et ont d'importantes réserves de charbon.

I-4 Caractéristiques du gaz naturel

Le gaz naturel, essentiellement composé de méthane est fonction du nombre de molécules, la pression, la température et le volume qu'il occupe.

I-4-1 Extraction et traitement

Le gaz naturel et le pétrole brut sont souvent associés et extraits simultanément des mêmes gisements, ou encore des mêmes zones de production. Les hydrocarbures liquides proviennent du pétrole brut pour une proportion moyenne de l'ordre de 80 % ; les 20 % restants, parmi les fractions les plus légères, le propane et le butane sont presque toujours liquéfiés pour en faciliter le transport.

L'exploration (recherche de gisements) et l'extraction du gaz naturel utilisent des techniques à peu près identiques à celles de l'industrie du pétrole. Une grande partie des gisements de gaz connus à travers le monde a d'ailleurs été trouvé au cours de campagnes d'exploration dont l'objectif était de trouver du pétrole. Lors de l'extraction, la détente à la tête

de puits provoque la condensation des hydrocarbures C_5 à C_8 . Les liquides récupérés, appelés « condensas de gaz naturel » ou « liquide de puits de gaz naturel » correspondent à un pétrole extrêmement léger, de très haute valeur (donnant de l'essence et du naphtha). Tout le reste (hydrocarbures C_1 à C_4 , CO_2 , H_2S et He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoduc vers une usine de traitement de gaz. Il faut donc deux réseaux de collecte, un pour le gaz et un pour les condensas.

Dans cette usine (qui peut être proche des gisements, ou proche des lieux de consommation), le gaz subit ensuite une déshydratation par point de rosée, puis les différents composants sont séparés. Les hydrocarbures C_2 à C_4 sont vendus sous le nom de gaz de pétrole liquéfié (GPL, et non pas Gaz naturel liquéfié (GNL)). Le CO_2 est le plus souvent simplement rejeté dans l'atmosphère, sauf s'il y a un utilisateur proche. Parfois, on le réinjecte dans une formation souterraine (séquestration) pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Le gaz acide est vendu à l'industrie chimique ou séquestré. L'hélium est séparé et commercialisé, s'il est présent en quantité suffisante. Dans certains cas, il représente une augmentation très importante aux revenus générés par le gisement condensas et les GPL, ont une telle valeur marchande que certains gisements sont exploités uniquement pour eux, le « gaz pauvre » (méthane) étant réinjecté au fur et à mesure, faute de débouchés locaux. même lorsque l'essentiel du gaz pauvre est vendu, on en réinjecte souvent une partie dans le gisement, pour ralentir la baisse de pression, et récupérer au final une grande partie des condensas et du GPL. L'autre partie (la plus grande) est transportée par gazoduc ou par méthanier vers les lieux de consommation.

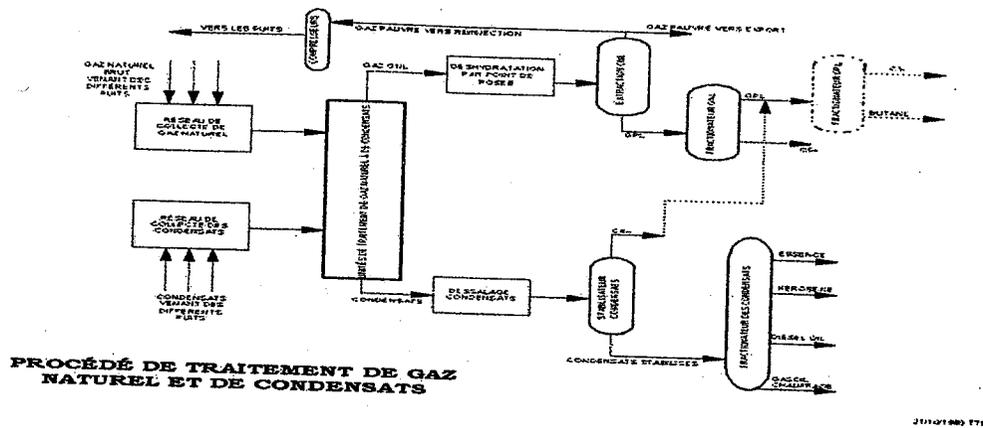


Figure 4 : Procédé de traitement de gaz naturel et de condensats [12-21].

La filière du gaz naturel liquéfié nécessite une taille importante pour être économiquement viable. Il faut donc une forte production à exporter pour justifier la construction d'une usine de liquéfaction et, inversement, d'importants besoin d'importation pour construire un terminal de réception. En 2006, il n'existe aucun projet en dessous de 2 ou 3 millions de tonnes par an pour l'exportation, l'importation. À l'arrivée sur les lieux de consommation, le gaz naturel est fractionné, et séparer de l'éthane, du propane et du butane, puis regazéfié. Ici encore, il faut des investissements énormes pour la réception, le stockage et la regazéification. Pour le traitement, et si l'on veut séparer les GPL avant le transport, à partir des gisements de gaz et de condensats (si ceux-ci sont proches), on installe deux réseaux de collecte, un pour le gaz naturel et un autre pour les condensats [15-29]. Le gaz et les condensats sont dirigés vers des installations de traitement et de désulfurisation. Dans des conditions normales (0°C et 760 mm de Hg), 1 m³ de gaz naturel a un pouvoir calorifique supérieur (PCS) de 8 à 10 thermies suivant son origine (soit 33 à 42 MJ). Pour le gaz de Lacq, dont le gisement est maintenant épuisé, ce PCS était de 9,6 thermies (40 MJ). Le point critique du méthane est caractérisé par une pression de 45,96 bar et une température de -82,7°C. Pour liquéfier le gaz naturel, dont le point critique est proche de celui du méthane, il faut fournir une température inférieure à cette température. Pour le transport du gaz naturel sous forme

liquide à la pression atmosphérique (GNL), il faut maintenir dans les cuves à une température de -162°C [14-95].

I-4-2 Transport

Globalement, les problèmes de transport et de stockage du gaz sont les mêmes que pour le pétrole. Pays producteurs et pays consommateurs sont éloignés et il faut acheminer le gaz des uns vers les autres. Pour le gaz, on privilégie le transport terrestre ou sous-marin par gazoducs (fig5).

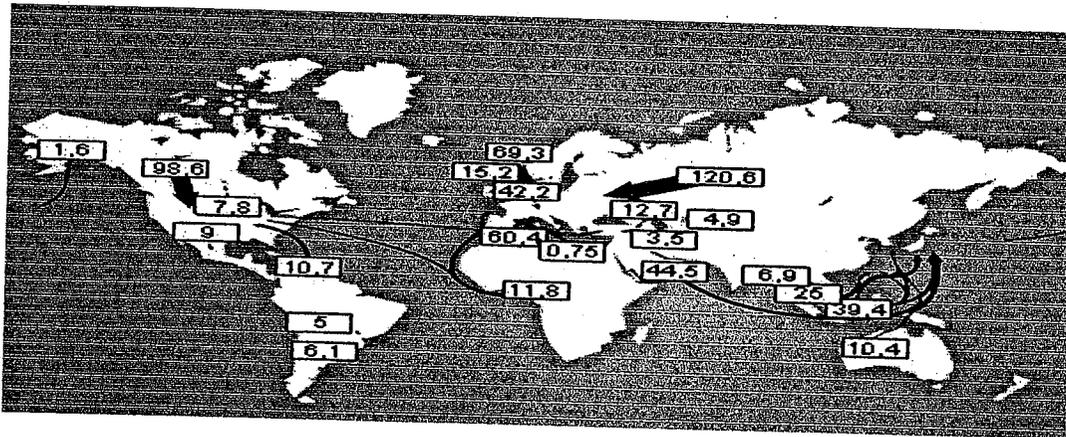


Figure 5: Carte des principaux flux de gaz dans le monde en 2003 en milliards de mètres cubes [12-21].

A la différence du pétrole et comme son nom l'indique, le gaz est à l'état gazeux à la température et à la pression ordinaires. Ce qui signifie que pour une même quantité d'énergie, il occupe 600 fois plus de place que du pétrole. Alors, pas question d'affréter des bateaux pour transporter du gaz à l'état gazeux. Cela coûterait 600 fois trop cher. La méthode de transport la plus courante se fait donc par gazoducs. Il y a des gazoducs sous-marins, comme ceux qui relient les gisements norvégiens aux terminaux européens ou ceux reliant l'Afrique du Nord à la Sicile. Et, bien sûr, des gazoducs terrestres comme ceux qui acheminent le gaz russe vers l'Union Européenne. Le gaz comprimé circule à grande vitesse, grâce à des stations de compression disposées régulièrement tout au long du réseau

(fig6). Dans certains cas, la construction de gazoducs est techniquement impossible ou coûte trop cher, par exemple, pour transporter du gaz nigérian vers l'Europe, ou du gaz qatarie vers le Japon. Pour résoudre ce problème, on met en œuvre une méthode de transport par bateau basée sur la liquéfaction du gaz (GNL: gaz naturel liquéfié).

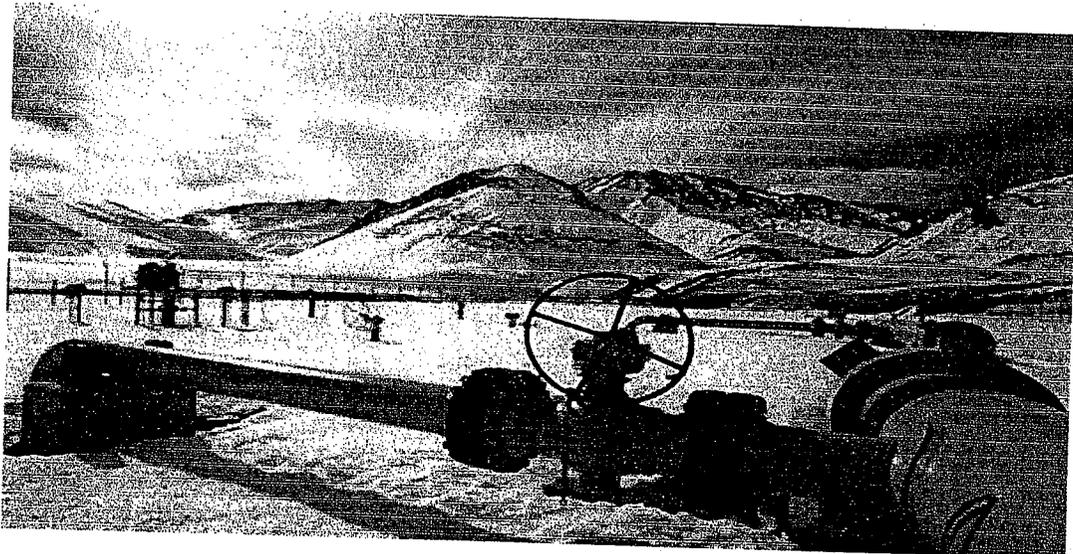


Figure 6 : Gazoduc de Gasandes, longueur reliant le réseau argentin à Santiago du Chili à travers la cordillère des Andes [12-21].

Moins le gaz naturel occupe de volume, plus il est compressé, plus il est facile à transporter. A l'intérieur des gazoducs, on augmente la pression pour diminuer le volume du gaz c'est pourquoi le réseau de transport comporte de nombreuses canalisations sous (H.P) haute pression. On dispose de deux moyens pour le transport du gaz naturel. On peut le transporter sous forme gazeuse par gazoduc (conduites souterraines ou immergées) ; ou sous forme liquéfiée par méthanier. Dans les gazoducs, le gaz naturel circule à haute pression à la vitesse de 30 km/h dans des canalisations pouvant atteindre 1,40 mètre de diamètre. Afin de détecter d'éventuelles fuites de gaz, on plante au dessus des conduites souterraines une végétation qui change d'aspect au contact du gaz. Actuellement, le réseau mondial de gazoducs représente environ 900 000 km de canalisations. La France dispose du premier réseau de transport européen avec plus de 30 000 km de canalisations.

Ces gazoducs permettent d'apporter le gaz naturel directement aux habitations et aux industries. Après son extraction, le gaz est à une pression de 70 bars soit 35 fois celle d'un pneu. Pour pouvoir l'utiliser, on place sur le réseau des détendeurs qui ont pour rôle d'abaisser la pression jusqu' à 4 bars. Et cette pression va encore diminuer en arrivant chez le consommateur pour atteindre 20 mbar. On peut aussi transporter le gaz naturel par méthanier si le lieu d'extraction et le lieu de consommation sont trop éloignés ou s'il n'existe pas de canalisation les reliant. Avec un méthanier, on peut transporter en un voyage la consommation d'une ville de 200 000 habitants. Ce mode de transport est beaucoup plus compliqué que le précédent car pour pouvoir transporter le gaz naturel par bateau, il faut le liquéfier au port d'embarquement afin de réduire son volume. Pour cela, on utilise le procédé inventé par le physicien et chimiste anglais, Michael Faraday : on abaisse sa température à -160°C . Le gaz naturel alors à l'état liquide occupe un volume 600 fois plus petit. Après déchargement, on vaporise le gaz naturel liquéfié GNL et on le renvoie dans le réseau de gazoducs ou on le stocke. Actuellement, 25 % des échanges internationaux sont assurés par les méthaniers.

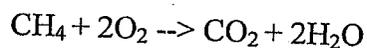
Pour transporter le gaz naturel des gisements vers les lieux de consommation, les gazoducs sont le moyen le plus courant, mais une part croissante du gaz consommé est transportée sous forme liquide, à -162°C et à pression atmosphérique, dans des méthaniers du lieu de production vers les lieux de consommation : c'est ce que l'on appelle le Gaz Naturel Liquéfié (GNL). Sous cette forme liquide, le gaz naturel offre, à volume égal avec le fioul domestique, un pouvoir calorifique qui correspond à plus de la moitié du pouvoir calorifique de celui-ci. Mais cette solution qui permet de « condenser » l'énergie gazeuse sous un volume réduit exige des investissements très lourds, tant pour la liquéfaction que pour le transport. À titre indicatif, le coût d'une usine de liquéfaction, de taille minimale de l'ordre de 45 Gthermies/an (3,5 millions de tonnes de gaz naturel liquéfié) est de l'ordre de 400 à 500 millions USD si on veut doubler cette capacité, il faut ajouter 85 % de plus à ce coût.

Les navires de transports, qui ont des réservoirs cryogéniques, coûtent également très cher. En 2006, plus de 200 millions d'euros pour une capacité de 100 000 tonnes, soit le prix d'un pétrolier de quelques 300 000 tonnes. Vu l'augmentation constante des besoins en énergie de toutes sortes et la flambée du prix du pétrole depuis le début du XXI^e siècle, tous ces investissements sont amplement justifiés.

Le transport du gaz traité : gaz pauvre (presque exclusivement du méthane) est beaucoup plus difficile que le pétrole. Cela montre que, pendant longtemps, les gisements de gaz n'intéressaient les compagnies que s'ils étaient relativement proches des lieux de consommation, tandis que les gisements trouvés dans des endroits isolés n'étaient développés que si leur taille justifiait les infrastructures nécessaires. Sachant que la rentabilité des gisements gaziers s'est considérablement améliorée depuis plusieurs années, plusieurs gisements vus comme « sub-commerciaux » sont maintenant profitables.

I-5 Utilisation du gaz naturel

Le gaz naturel est l'un des moyens énergétiques le moins polluant. En effet, lorsque sa combustion est complète, il n'émet que de l'eau et du dioxyde de carbone :



Comme tous les combustibles fossiles, après combustion, il rejette du gaz carbonique, mais seulement 55 kg par giga joule de chaleur produite, contre 75 pour le pétrole brut, et 100 environ pour le charbon. L'avantage du gaz naturel est encore plus grand si l'on tient compte des émissions sur le cycle complet "du puits au brûleur" et pas seulement de celles résultantes de l'usage final du combustible. En effet, l'extraction et le traitement du gaz naturel consomment beaucoup moins d'énergie. L'utilisation du gaz naturel ne produit pratiquement pas d'oxydes d'azote (NOx) et quasiment aucune pollution locale comme les oxydes de soufre, les poussières, etc [68]. Cet intérêt écologique a une conséquence économique directe : une installation (centrale électrique, chaufferie, cimenterie ou autre) brûlant du charbon a besoin

de dispositifs de dépollution, pour extraire le soufre, les NOx et les poussières des fumées. Ces installations sont très coûteuses à construire et à entretenir. Avec le gaz naturel, ces appareillages sont inutiles, d'où une économie importante. De plus, le gaz naturel ne laisse pas de cendres.

Le gaz naturel est présent quotidiennement. Il est utilisé

- Dans la cuisson : cuisinière, cuisine de restaurant, cantine scolaire, four, four de boulangerie, table de cuisson.
- Pour faire chauffer l'eau par un chauffe-eau au gaz naturel [18].
- pour se chauffer, l'eau qui circule dans les radiateurs est chauffée par une chaudière au gaz naturel (actuellement, un français sur deux est chauffé au gaz naturel dans son habitation principale).
- pour produire de la chaleur : séchage des peintures dans l'industrie automobile, chauffage des bains de teinture pour le textile, le thermoformage des plastiques, le chauffage du verre, des métaux.
- pour climatiser, les bureaux, les centres commerciaux, l'hôtellerie.
- Dans la cogénération : chauffage de l'eau des piscines, chauffage des hôpitaux, chauffage des serres, papeterie, agroalimentaire.
- Pour les transports avec le GNV (Gaz Naturel pour Véhicule) : transport collectif (bus), bennes à ordures.
- Pour produire de l'électricité dans les centrales thermiques à flamme.

Il y a trois nouvelles utilisations du gaz naturel : la cogénération, la climatisation et le GNV.

I-5-1 Cogénération

La cogénération est la production simultanée de l'énergie mécanique et de la chaleur à partir d'un combustible tel que le gaz naturel. L'énergie mécanique produite peut être utilisée pour produire de l'électricité ou pour entraîner des machines tournantes.

Dans une centrale thermique à flamme, c'est la vapeur d'eau sous pression qui produit l'électricité en entraînant des turbines. Cette vapeur d'eau doit être refroidie afin de continuer son cycle. Pour cela, on utilise généralement un circuit de refroidissement qui dissipe et donc perd la chaleur. Avec la cogénération, on utilise cette chaleur pour le chauffage urbain, par exemple. Le circuit de refroidissement est composé de longs tuyaux qui rejoignent les habitations. Il y a alors échange de chaleur entre ces tuyaux et le circuit de chauffage des habitations. Après cet échange, l'eau du circuit de refroidissement retourne à la centrale thermique où elle est à nouveau réchauffée puis repart vers les habitations et ainsi de suite.

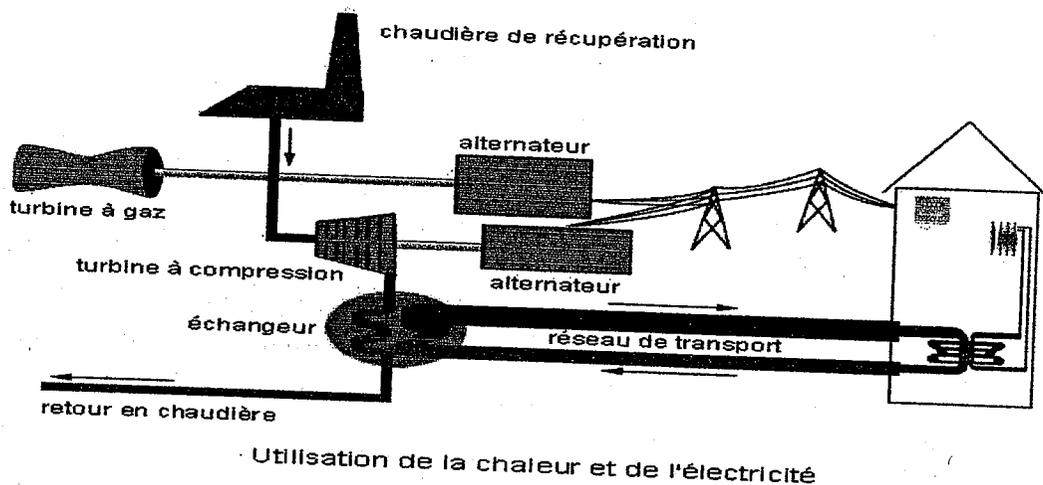


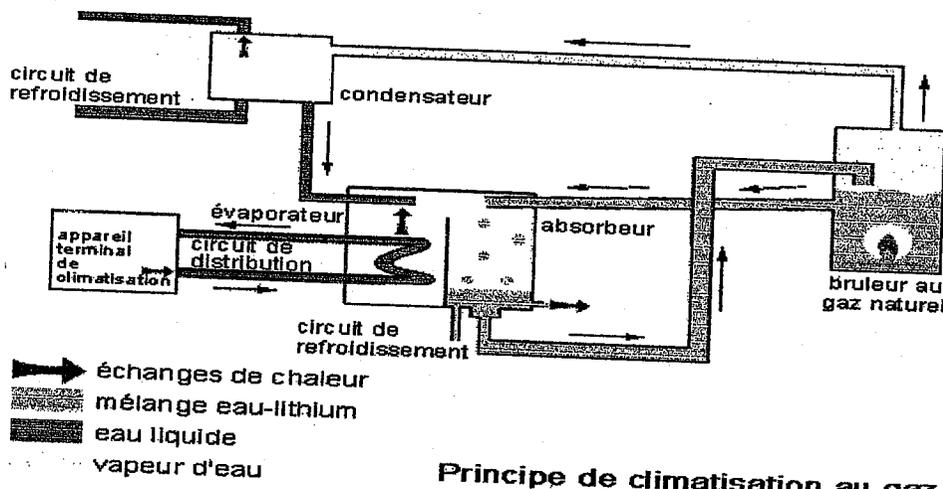
Figure 7 : Etapes d'utilisation de la chaleur et de l'électricité [20-79].

La cogénération permet d'exploiter au maximum le potentiel énergétique du combustible. Son rendement est de 80 à 90 % contre environ 45 % pour une utilisation classique. De plus, elle permet de diminuer la quantité de gaz à effet de serre par quantité d'énergie utilisée.

I-5-2 Climatisation

La climatisation au gaz naturel équipe des bâtiments tels que les bureaux, les hôtels, les hôpitaux, les salles de spectacles... Le principe de la climatisation au gaz naturel peut paraître surprenant puisqu'on utilise une flamme pour produire du froid. En effet, on chauffe,

à l'aide du gaz naturel, une solution d'eau et de bromure de lithium. L'eau se vaporise et est envoyée vers un condensateur sous l'effet de la pression (70 mbar au dessus de la pression atmosphérique). Celle régnant dans l'absorbeur est de 7 mbar au dessus de la pression atmosphérique. Par conséquent, cette différence de pression entre le générateur et l'absorbeur crée un courant d'air du générateur vers l'absorbeur qui entraîne les particules de bromure de lithium vers l'absorbeur. La vapeur d'eau arrive au condensateur où elle redevient liquide par échange de chaleur avec un circuit de refroidissement (tour ou circuit d'eau) puis rejoint l'évaporateur en passant par une fente. Cette fente a pour effet de diminuer la pression. Ainsi l'eau atteint l'évaporateur avec une pression de 7mbars. Dans l'évaporateur, l'eau capte la chaleur du circuit de distribution et se vaporise tandis que l'eau du circuit de distribution se refroidit. Cette vapeur d'eau est alors absorbée par les particules de bromure de lithium. Ce mélange eau-bromure de lithium est refroidi par le circuit de refroidissement et réinjectée dans le générateur.



Principe de climatisation au gaz

Figure 8 : Principe de climatisation du gaz naturel [20-80].

On peut aussi utiliser comme fluide réfrigérant un mélange ammoniac/eau. Dans ce mélange, l'ammoniac circule dans le circuit via le condenseur et l'évaporateur, et il est récupéré dans l'absorbeur par l'eau.

I-5-3 GNV (gaz naturel pour véhicule)

Le GNV est un cousin du GPL (gaz de pétrole liquéfié qui est en fait du butane). Le GNV est du gaz naturel stocké dans les véhicules sous forme gazeuse à une pression minimale de 200 bars [19]. Cette pression élevée permet de réduire le volume occupé par le gaz donc de stocker plus de gaz dans un même volume et de faciliter l'arrivée du gaz au moteur. Il sert de carburant au même titre que l'essence ou le gazole. L'avantage de l'utilisation du gaz naturel comme carburant est qu'il produit moins de gaz à effet de serre; par exemple, les émissions de CO₂ sont réduites de 25 % par rapport aux véhicules à essence et de 10 % par rapport aux véhicules diesel. L'inconvénient de ce carburant est le danger lié à la forte pression de stockage du gaz.

Il est utilisé comme source d'énergie dans l'industrie afin de produire de la chaleur (chauffage, fours,...) et de l'électricité. En 2006, au niveau mondial, plus de 20 % de l'électricité est produite à partir de gaz naturel, et cette part ne cesse d'augmenter. Enfin, depuis quelques années, le gaz naturel comprimé en bouteilles est utilisé en France comme carburant pour les véhicules (GNV). Plus d'un million de véhicules au gaz naturel roulent déjà dans le monde (comme l'Argentine et l'Italie).

Le gaz naturel est aussi la matière première d'une bonne partie de l'industrie chimique et pétrochimique à la quasi-totalité de la production d'hydrogène, de méthanol et d'ammoniac, trois produits de base, qui à leur tour servent dans diverses industries: engrais, résines, plastiques, solvants et raffinage du pétrole.

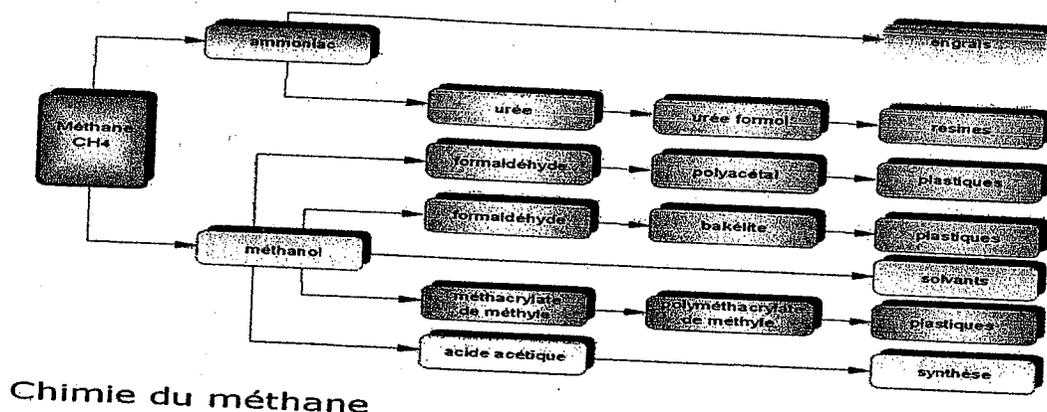


Figure 9 : Chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique [20-78].

C'est aussi à partir du méthane qu'on synthétise l'ammoniac (NH_3) et l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), qui sont le point de départ de l'industrie des engrais.

En 2006, globalement, l'usage du gaz naturel est en expansion. La plupart des pays favorisent son usage accru partout où il peut se substituer au pétrole. Il présente en effet plusieurs avantages en comparaison avec ce dernier : moins cher en général, moins polluant, il permet également une diversification des approvisionnements énergétiques des pays importateurs (géopolitique). Dans certains pays, comme la Russie ou l'Argentine, l'usage du gaz naturel a même dépassé celui du pétrole. Le gaz naturel est devenu une industrie globale, ce qui tranche singulièrement avec l'époque (jusqu'aux années 1950, bien plus tard dans certains pays), où il était avant tout perçu comme un coproduit encombrant et dangereux des puits de pétrole.

I-6 Pouvoir calorifique du gaz naturel

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur exprimée en kWh ou MJ, qui est dégagée par la combustion complète d'un mètre cube normal de gaz sec dans l'air à une pression absolue constante et égale à 1,01325 bar. Le gaz et l'air étant à une température initiale de 0°C (zéro degré Celsius), tous les produits de combustion étant ramenés à 0°C et une pression de 1,01325 bar. On distingue deux pouvoirs calorifiques: $\text{PCS} = \text{PCI} + \text{Chaleur latente d'évaporation}$. Le PCS : est le pouvoir calorifique supérieur. Il se calcule en déduisant

par convention, du PCS la chaleur de condensation (2 511 kJ/kg) de l'eau formée au cours de la combustion et éventuellement de l'eau contenue dans le combustible. L'eau formée pendant la combustion étant ramenée à l'état liquide et les autres produits étant à l'état gazeux.

I-7 Chaleur latente de vaporisation

La combustion d'un produit génère, de l'eau à l'état de vapeur. Pour la vaporisation de 1 kg d'eau, 2 511 kJ/kg sont nécessaires. Cette énergie se perd avec les gaz de combustion évacués par la cheminée à moins de condenser la vapeur d'eau et d'essayer de récupérer la chaleur accumulée. Certaines techniques permettent de récupérer la quantité de chaleur contenue dans cette eau de combustion en la condensant (chaudières à condensation). Le gaz naturel contient cependant plus d'hydrogène, par conséquent, la déperdition d'énergie est plus importante lors de la combustion en raison de la formation de vapeur d'eau évacuée par la cheminée. Environ 10 % de l'énergie disponible est perdue dans ce cas. Le rapport PCI/PCS pour le gaz naturel est environ 0,9 %. Le gaz naturel est le combustible fossile le moins polluant. Ce gaz n'a pas toujours été celui que l'on employait dans les foyers et l'industrie. Auparavant, on utilisait du gaz manufacturé, produit par distillation de la houille. Ce dernier fut remplacé par le gaz naturel car il était trop toxique et chargé de soufre.

I-8 Prospection

La prospection est la recherche de gisements. Pour cela, on recherche les structures géologiques qui pourraient contenir éventuellement du gaz naturel. La méthode généralement utilisée est une méthode sismique. Elle consiste à envoyer des ondes sonores depuis la surface (à l'aide d'un camion si on est sur un continent ou à l'aide d'un bateau si on se trouve en pleine mer). Ces ondes se réfléchissent sur les roches du sous-sol et sont recueillies en surface par le bateau ou par un second camion, enregistrées puis analysées. C'est l'analyse couche par couche qui permet de déterminer la nature du sous-sol donc les roches qui le composent. On peut ainsi supposer la présence éventuelle de gaz. Il faut ensuite réaliser un forage pour

s'assurer de sa présence. En pleine mer, on installe des plates-formes de forage. Ces plates-formes peuvent peser jusqu'à 50 000 tonnes soit environ 7 fois la masse de la Tour Eiffel et dépasser 200 mètres de hauteur. On peut aussi supposer la présence du gaz naturel en réalisant un carottage du sol. Les carottes extraites renseignent sur la nature du sol, la hauteur des strates et les fossiles présents, paramètres qui conditionnent la présence du gaz naturel.

I-9 Propriétés du gaz naturel

Le gaz naturel est un gaz incolore, inflammable et inodore quand on l'extrait du sous-sol [9]. Afin de pouvoir le détecter en cas de fuite, on lui ajoute une odeur caractéristique. C'est le combustible fossile le plus "propre". Sa combustion ne génère ni poussière, ni suie, ni fumée. Elle dégage du dioxyde de carbone CO₂, de la vapeur d'eau, un peu d'oxyde d'azote NO et très peu de dioxyde de soufre.

I-9-1 Réserves de gaz naturel

Les réserves, bien que limitées sont très importantes et les estimations concernant leur taille continuent de progresser à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Les ressources de gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir.

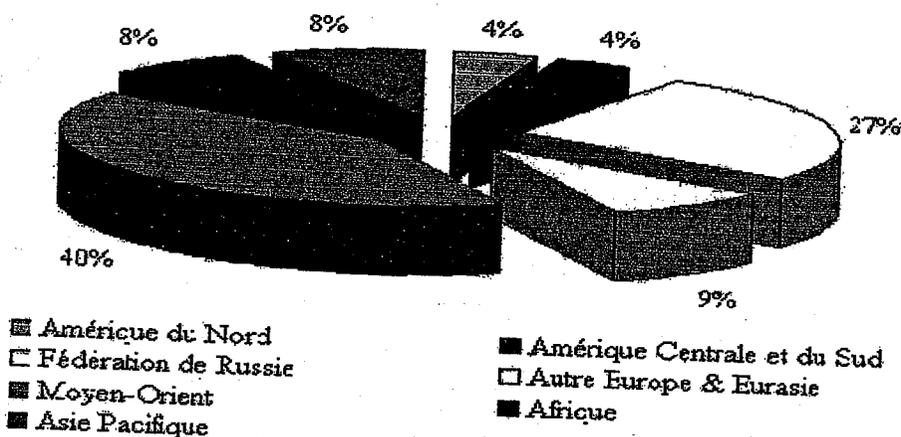


Figure 10: Répartition des réserves de gaz naturel en 2004 [9-20].

Les réserves prouvées sont celles qui pourraient être produites avec la technologie actuelle. L'ex Union soviétique et le Moyen-Orient se partagent à eux deux environ les trois quart des réserves mondiales de gaz naturel (respectivement 38% et 35% du total).

Les réserves mondiales de gaz naturel ont plus que doublé au cours des vingt dernières années. En 2000, elle s'élève à 150,19 trillions de mètres cubes. Le taux mondial des réserves trouvées de gaz naturel par rapport à la production à son niveau actuel est entre 60 et 70 ans. Ceci représente le temps restant avant l'épuisement des réserves en supposant que les taux actuels de production soient maintenus.

I-9-2 Production de gaz naturel

La Production de gaz naturel en milliards de mètres cubes sur la période 1970-2004

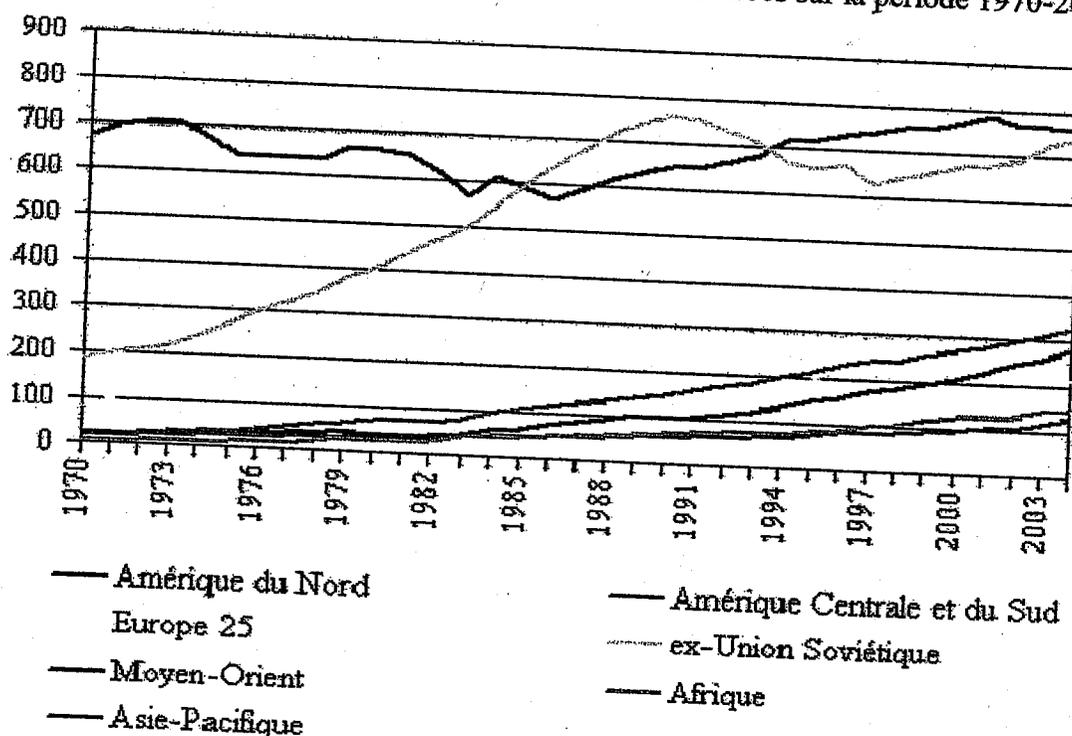


Figure 11 : Pays producteur du gaz naturel Source :BP Amoco, Statistical Review of World Energy Juin 2005 [9-20].

En outre, l'amont algérien recèle des potentiels d'augmentation de la production des hydrocarbures notamment gazeux, à proximité d'un marché demandeur en plein expansion, c'est le cas de l'importante région gazière de Hassi-R'mel ou les réserves prouvées avoisines les 2500 milliards de m³.

I-9-3 Consommation de gaz naturel

Le gaz naturel représente près du quart de la consommation énergétique mondiale. Comme le montre clairement le graphique ci-après, cette consommation a considérablement augmenté au cours des 30 dernières années.

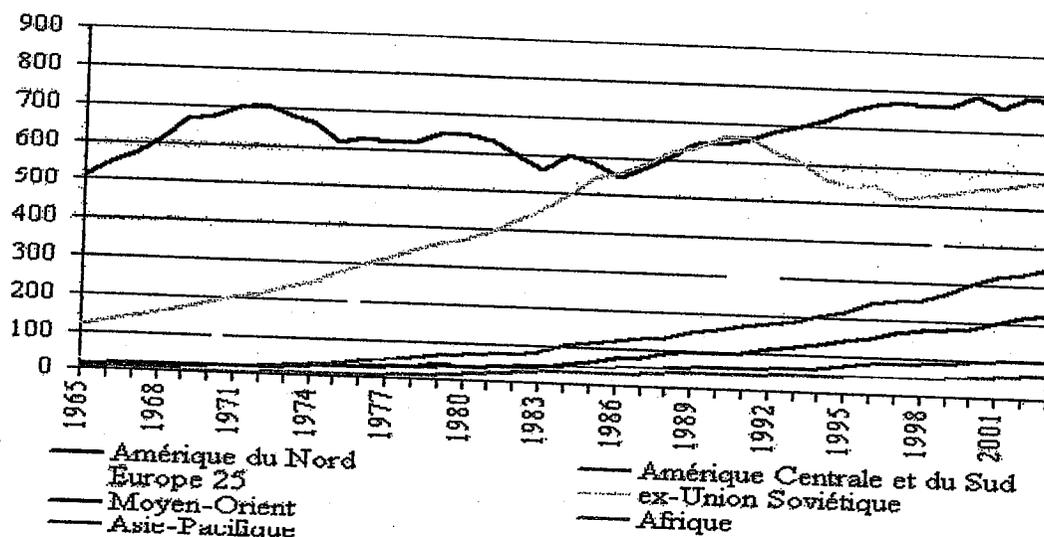


Figure 12 : Principaux pays consommateurs du gaz naturel. Source : Secrétariat de la CNUCED selon les données de BP Amoco, Statistical Review of World Energy juin 2005

[9-20]

Les principaux pays consommateurs de gaz naturel en 2000 étaient les Etats-Unis, avec 27,2% la Fédération de Russie, avec 15,7%. L'Amérique du Nord et l'ex Union soviétique ont consommé ensemble environ 55% du gaz naturel produit. La part de l'Europe dans la consommation totale de gaz naturel était de 19,1%. Ces trois zones représentent à elles seules les trois quart de la consommation globale. La croissance de la consommation était 4,8% en 2000, avec des taux plus élevés en Afrique (12,8%) et en Asie (7,8%). La consommation mondiale totale a représenté 2404,6 milliards de mètres cubes.

Les principales agences énergétiques mondiales prévoient une progression importante de la demande à travers le monde au cours des vingt prochaines années, croissance qui devrait principalement avoir lieu au sein des pays en développement.

I-9-4 Réserves et développement

Les réserves mondiales actuelles représentent plus de 70 ans de consommation au rythme actuel de consommation soit plus de 150 000 milliards de m³. De plus, chaque année, on trouve plus de gaz naturel que l'on en consomme. Aujourd'hui, encore 3 % des quantités de gaz trouvées sont brûlées à la torche dans les pays pétroliers éloignés des grands centres de consommation, faute de débouché. En France, le plus grand gisement est celui de Lacq avec plus de 5 milliards de m³. Sa contenance initiale était de 200 milliards de m³. Dans les années soixante, il répondait à 30 % des besoins nationaux. Il est désormais quasiment épuisé. C'est pourquoi, la France importe environ 95 % du gaz naturel qu'elle consomme, principalement de Norvège, de Russie, d'Algérie et des Pays Bas .

I-10 Gaz naturel liquéfié

Le gaz naturel liquéfié (abrégé en GNL), consiste simplement en du **gaz naturel** (composé essentiellement de **Méthane**) condensé à l'état liquide (réduction du volume original d'environ 1/600)[14]. En effet, lorsque ce gaz est refroidi à une **température** d'environ -161°C à la **pression atmosphérique**, il prend la forme d'un liquide clair, transparent, inodore, non corrosif et non toxique. Le GNL est environ deux fois plus léger que l'eau. Le GNL jouera un rôle de plus en plus important dans l'industrie mondiale de l'énergie, car les réserves mondiales de gaz naturel sont abondantes et son état condensé rend possible son transport sur de longues distances par les voies maritimes, donnant naissance à de véritables chaînes d'approvisionnement incluant les puits producteurs, les usines de traitement, les réseaux de **gazoducs**, les usines de **liquéfaction**, les terminaux de chargement des **méthaniers**, les terminaux d'importation et de stockage, les usines de regazéification et de réinjection au réseau. La liquéfaction s'effectue en faisant refroidir le GN en utilisant le cycle réfrigérant mixte MCR (multi- composant réfrigérant) est composé d'un mélange d'éléments avec un poids moléculaire moyen de 25.20Kg/Kmole et un débit nominale de 386900Nm³/hr.

Ce cycle utilise des flux de propane et de réfrigérant mixtes qui assurent un refroidissement continu a plusieurs niveaux de températures réduisant ainsi les irréversibilités associées au transfert de chaleur et améliorant le rendement thermodynamique globale du cycle. Le GNT arrivant du séparateur est admis dans la section de liquéfaction a température de $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 39 bar, il passe a travers un filtre puis pénètre dans un serpentín de faisceaux situé au fond de l'échangeur principal. A ce stade il est liquéfié par refroidissement au réfrigérant mixte MCR.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique sur le gaz naturel ainsi qu'un développement détaillé sur le gaz naturel liquéfié. Ensuite, nous avons abordé les notions fondamentales concernant la composition et caractérisation du mélange d'hydrocarbures du gaz naturel. Nous avons étudié le méthane élément majoritaire dans le GNL et l'azote qui constitue le principal élément dans l'étude de plusieurs systèmes chimiques et physiques. Ces notions principales nous ont permis de comprendre les mécanismes physiques et chimiques responsables de la détermination des différentes propriétés thermostructurales dans ce fluide. Ces mécanismes sont liés à la cinétique des réactions, à la thermodynamique et à l'hydrodynamique des gaz. Ensuite, nous avons présenté le principe de stockage et de transport du gaz naturel et l'utilité du choix des méthaniers. En effet, le fait que le gaz naturel n'est porté à température élevée que pendant le stockage réduit le bilan thermique et permis la formation d'interfaces abruptes. Les caractérisations du gaz naturel liquéfié ont montré que la température joue un rôle important dans la détermination de la taille du fluide. Cependant, une présence de macles importantes a été constatée pour les mélanges étudiés. Les calculs des propriétés par la dynamique moléculaire montre une réflectivité importante dans le transport du GNL.

Chapitre II
Mise en Ouvre d'une Simulation
par Dynamique Moléculaire

La simulation numérique est un moyen performant d'analyse et de compréhension des phénomènes physiques. Cette méthode est amenée à prendre une part de plus en plus importante en recherche. En effet, pour décrire correctement le comportement de composants dont la taille ne cesse de décroître, il est nécessaire de faire appel à des modèles microscopiques. Ces modèles ne présentent, en général, pas de solution analytique, la méthode numérique doit être employée. Celle-ci permet, soit d'orienter le choix des approximations dans les approches analytiques, soit d'obtenir des résultats directement comparables à ceux de l'expérience. Il s'agit ici d'un apport de la simulation à la compréhension des effets physiques mis en jeu. Une fois cette compréhension établie, la simulation complète de composant apporte une aide déterminante à la conception de nouveaux dispositifs.

Pour une simulation au sens large, ceci peut se faire par la modélisation physique, c'est-à-dire utiliser un autre phénomène physique suivant des lois ayant les mêmes équations (exemple ; simuler les phénomènes thermiques par des circuits électriques). Dans une simulation numérique, on utilise un programme spécifique ou éventuellement un logiciel plus général pour la thermodynamique la cinétique etc...

II-1 Description de la simulation en chimie théorique

Les simulations numériques mettent en œuvre des modèles théoriques souvent complexes de phénomènes réels. Si leur utilisation est généralement plus économique et plus souple que les expériences réelles, des validations sont toujours nécessaires pour garantir leur pertinence. Certains auteurs ont fourni une introduction illustrée des techniques numériques de simulation. Depuis, leurs travaux sont devenus comme des références. Nous citons les travaux de **Barker et Hendersun 1976 [41]**, **Rowlinson et Swinton 1982[53]**, **Hansen et Mc Donald 1986 [54]**, **Allen et Tidesley 1987 [13]**. Ils ont donné une analyse parfaite par la

simulation numérique à l'échelle moléculaire. Or, il se trouve qu'on n'a jamais trouvé d'autre méthode efficace et générale d'étude des cas uniques que la simulation, c'est-à-dire, en particulier, le recours au calcul numérique. La chimie théorique comporte ainsi deux aspects [26] :

Aspect théorique : au sens habituel (recherche de lois générales, c'est ce qui est théorique en chimie).

Aspect simulation : est généralement appliquée pour justifier l'ajustement d'un processus observé par une loi théorique ou un modèle fixé à l'avance. Simuler est l'un des meilleurs moyens qui permet de connaître la conception et le fonctionnement des systèmes dont l'étude analytique directe est difficile, ou parfois impossible. Plusieurs simulations sont réalisées sur des liquides diatomiques [42-43], des protéines et des virus [48].

II-2 Importance de la simulation

Des analyses sont nécessaires avant toute simulation pour s'assurer que le résultat soit significatif et permet des interactions constructives avec d'autres domaines, en particulier avec l'expérience. Ainsi, la pratique de la simulation ne peut pas être purement presse-bouton. Elle requiert de maîtriser aussi bien les aspects techniques des méthodes de calcul que leur contenu physique (ou chimique) et les aspects "généraux" des théories de la Chimie. L'origine de la pratique des simulations consiste à chercher dans les changements d'échelle. On ne peut tout simplement pas expliquer ce qui se passe à l'échelle macroscopique en utilisant seulement ce qu'on connaît à l'échelle microscopique. On est obligé d'introduire des hypothèses supplémentaires.

Les approches théoriques font fréquemment appel à des approximations importantes. Les interprétations expérimentales sont souvent délicates à cause de la complexité des systèmes réels. Depuis, il est pratiquement impossible de contrôler tous les paramètres

expérimentaux. La comparaison entre la théorie et l'expérience devient alors une tâche particulièrement ardue, soit du fait que l'observation expérimentale est difficile, soit à cause des modèles théoriques trop simplistes puisqu'il est souvent impossible de réaliser des expériences de laboratoire sur les systèmes idéaux utilisés pour construire les théories, alors que la simulation numérique permet de réaliser des calculs exactes sur ces systèmes.

Le simulateur offre un aperçu aux expérimentateurs, et assiste dans l'interprétation des nouveaux résultats. Les deux rôles de la simulation se traduisent comme un pont entre les modèles et les prédictions théoriques d'une part et entre les modèles et les résultats expérimentaux d'autre part. Ceci est illustré dans la figure 13.

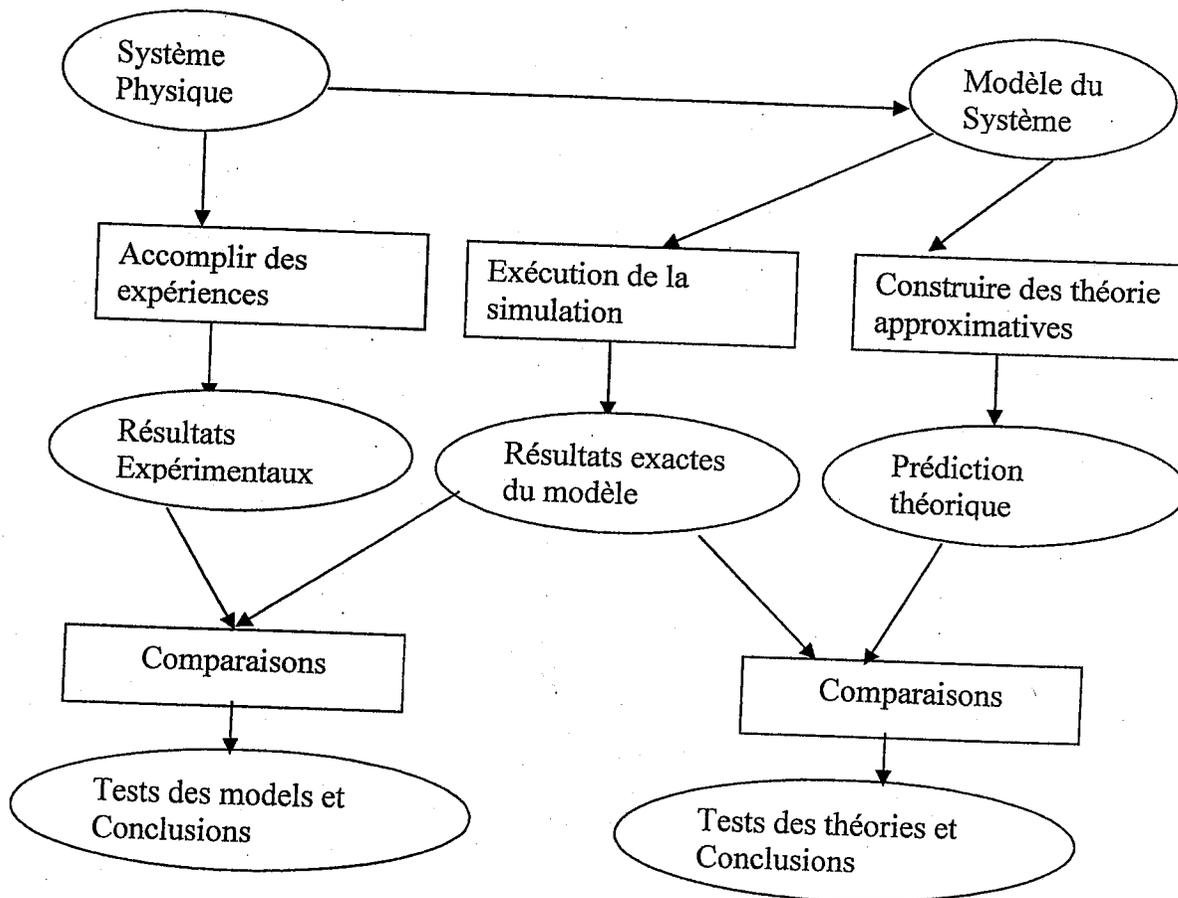


Figure 13: Connexions entre l'expérience, la théorie et la simulation.

II-3 Puissance d'ordinateur pour la simulation

La naissance de la simulation numérique remonte aux débuts des années mille neuf cent cinquante où les premiers ordinateurs purent être utilisés pour un usage civil. En particulier, à Los Alamos [47-50], la machine MANIAC est devenue opérationnelle en 1952. La simulation apporte des informations complémentaires aux outils théoriques. Les domaines de la physique où les approches perturbatrices sont efficaces (gaz dilués, vibrations de solides quasi-harmoniques) ont peu fait appel aux techniques de la simulation [41]. Inversement, la théorie des liquides denses pour laquelle peu de résultats exacts sont connus et dont la qualité des développements théoriques n'est pas toujours clairement établie, ont largement fait appel à la simulation [51]. Durant cette dernière décennie, la progression constante de la puissance des ordinateurs associée à l'abaissement considérable des coûts a ouvert la possibilité de réaliser des simulations numériques sur des ordinateurs personnels. Même si quelques super - ordinateurs restent nécessaires pour des simulations très importantes, il devient possible de faire exécuter des simulations numériques sur des ordinateurs bon marché. Nous citons quelques unes : l'étude des systèmes sphériques dans l'ensemble micro-canonique ont été employés par Alder et Wainwright [32-33-34], effet d'interaction dans le cuivre (Cu) par Gibson, Vineyard et coll [35] et dans la simulation numérique de l'argon à l'état liquide par Rahman [36-44]. Les investigations ont été multiples par Levesque et Verlet [28-39] dans l'étude des hydrocarbures, des protéines [61-62], des liquides diatomiques [63-64], et de l'eau [65]. Pour connaître les performances d'un ordinateur le MFlops (ou million d'opérations de "virgule flottante par seconde"). On emploie comme unité de mesure un PC actuel (par exemple Pentium IV 2.4Gz) peut délivrer une puissance d'environ 2GFlops.

II-4 Développement et technique en simulation

La simulation est une méthode de modélisation permet d'étudier le comportement d'un système au cours du temps [55-56]. La mécanique classique a été développée par **Issac Newton** (1642-1727) dans le but de comprendre les mouvements des planètes. Actuellement un grand nombre de changements d'échelle sont en plein développement en Chimie Physique [46-47]. Ils sont liés à l'étude des molécules complexes, des milieux confinés, des milieux biologiques, des réacteurs chimiques complexes, des ions liquides, des atmosphères planétaires, etc. Dans chaque cas, de nouvelles hypothèses permettent de décrire pratiquement la complexité du système considéré de façon à être vérifiables par un calcul numérique. Développer la science de ces hypothèses consiste à découvrir ou à inventer le programme de la Chimie Théorique. Sa variété et ses implications rendent la Chimie Théorique passionnante. Une fois les hypothèses convenables sont définies, l'expérience montre que La Chimie Théorique en général, et les simulations en particulière, sont d'une très grande efficacité.

Ce chapitre est destiné à donner une introduction à l'usage des méthodes de simulation numérique en mécanique statistique classique. En utilisant le modèle ajusté de **Buckingham** [104] par rapport au modèle simple de **Lennard-Jones** [69], nous présentons dans une première partie les principes généraux de la méthode Monte Carlo et de la Dynamique Moléculaire. Une seconde partie est consacrée à l'introduction des grandeurs microscopiques accessibles par les méthodes de simulation, puis à la description des méthodes permettant l'étude des transitions de phase. Dans une troisième partie, nous abordons l'étude des mélanges liquides en particulier le système méthane-azote du G.N.L, les méthodes caractérisant leur dynamique en particulier, les phénomènes de diffusion.

II-5 Mécanique statique et simulation numérique

II-5-1 Choix de La Méthode

Les méthodes de la mécanique statistique, dominantes auparavant dans l'étude des systèmes microscopiques sont valables seulement aux températures suffisamment élevées. Aux températures basses il y'a des déviations du comportement classique vers la mécanique quantique. Ces méthodes ne peuvent pas avoir un traitement systématique simple. Après la première moitié des années quatre-vingt plusieurs problèmes considérés comme des acquis de cette mécanique sont étudiés par la simulation. La puissance de la mécanique statistique vient en effet des fonctions de distributions et de partitions. Les deux techniques de simulation distinctes : Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire ont été largement développées. La procédure générale de la méthode de Monte-Carlo (MC) est pratiquement basée sur l'algorithme fondamental de **Metropolis [50-51]**. Elle se réfère à l'utilisation des techniques d'échantillonnages au hasard afin d'estimer les moyennes ou les intégrales dans le contexte de la mécanique statistique. Cette méthode mise au point par le groupe de Los Alamos, se ramène à un calcul direct incluant des intégrales dans les moyennes canoniques.

La procédure de MC, étendue à diverses investigations telle que ses applications dans l'étude des fluides, est largement décrite. Utilisant seulement les variables de positions, la méthode de MC exige la génération des séries de configurations de particules du modèle de telle façon que ces configurations soient distribuées dans l'espace selon une certaine densité de probabilité imposée pour évaluer la configuration spatiale moyenne d'équilibre. La méthode de MC évalue les moyennes d'ensembles dans le sens de la mécanique statistique et la qualité de ces ensembles dépend de la densité de probabilité choisie.

La technique générale de la méthode dite de dynamique moléculaire (DM) qui sera décrite en détail dans les prochains paragraphes, se base sur l'algorithme de **Verlet [37-38]**. Elle se caractérise par la résolution des équations dynamiques du mouvement d'un système

constitué de quelques centaines à des milliers de particules (50 et 1000000) en interaction. Les propriétés d'équilibre sont déterminées sur les moyennes de temps et sont prises sur un intervalle suffisamment long. Cette technique est utilisée dans l'étude des systèmes dans un état d'équilibre : EMD (Equilibrium Molecular Dynamics), ou non équilibre : NEMD (Non Equilibrium Molecular Dynamics). En 1953 La première simulation de la Dynamique moléculaire a été effectuée sur le modèle de disques durs en 1956 par **Wainright** [32-33-34]. En 1964 la première Dynamique Moléculaire d'un liquide simple l'argon a été réalisée par **Rahman** [36-44]. La simulation numérique a pris un large domaine d'étude comme les travaux de **Feynman** [87-49]. Il existe une méthode Monte Carlo développée par **M. Creutz** utilisant l'ensemble microcanonique [82]. Elle est utilisée seulement pour les systèmes moléculaires. En revanche, l'ensemble microcanonique est l'ensemble naturel pour la dynamique moléculaire d'un système conservatif puisque son énergie est conservée au cours du temps. Nous donnons le schéma calculatoire descriptif des deux méthodes numériques illustré la figure 14.

Ces deux méthodes, MC et DM, donnent des informations complémentaires des différentes propriétés à l'équilibre. Certains problèmes numériques sont plus simples en MC plus faciles à réaliser et probablement plus efficaces pour le calcul des grandeurs structurales telle que les fonctions de distribution statique et le calcul de certaines propriétés thermodynamiques. Cependant, des difficultés apparaissent dans le calcul du potentiel chimique et l'entropie. L'avantage capital de la DM est sa disponibilité à donner les informations sur les propriétés dépendantes du temps, leurs comportements, la grandeur relative des fluctuations et donc de nombreuses informations sur les propriétés dynamiques et leurs valeurs à l'équilibre.

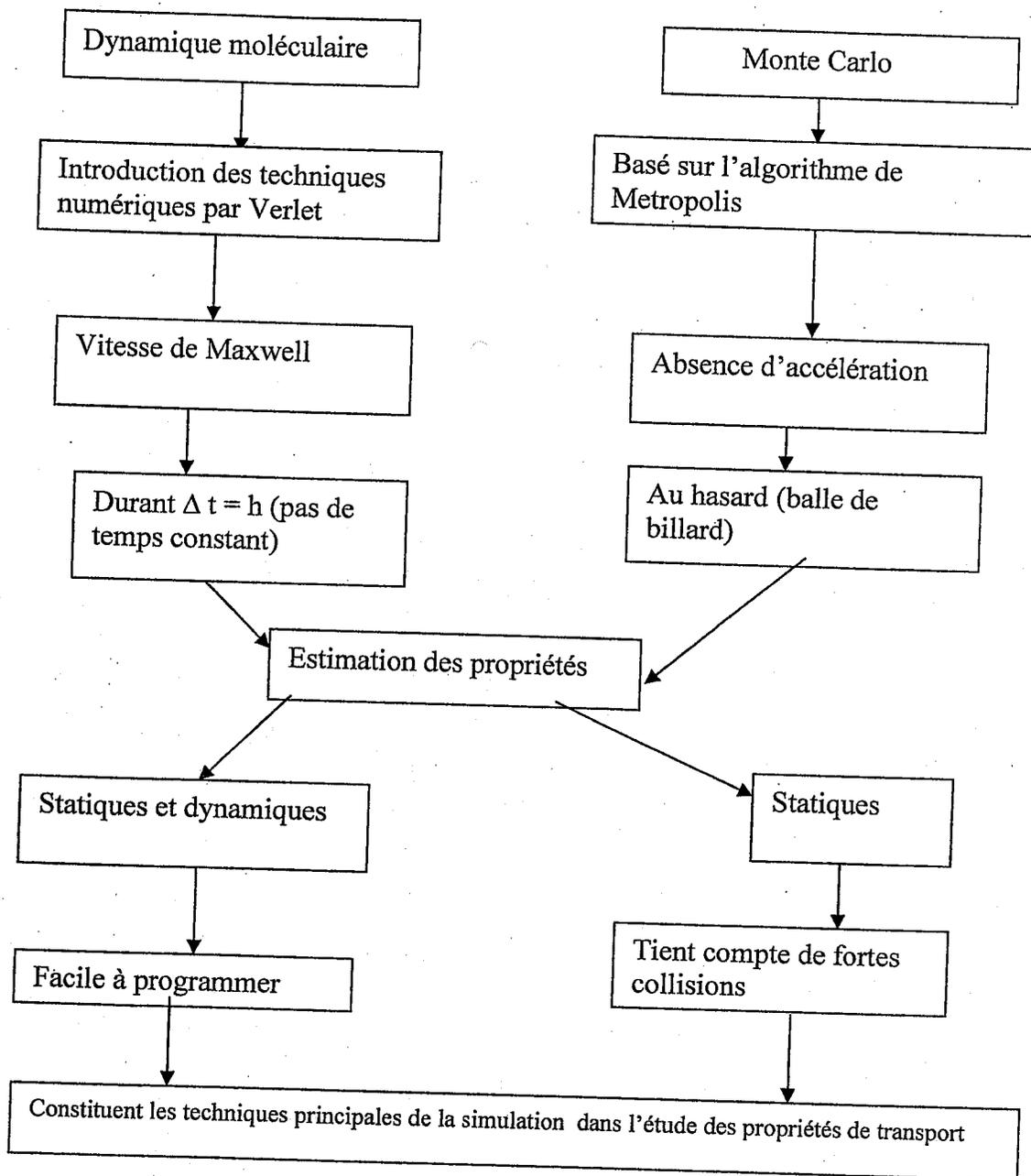


Figure 14: Schéma calculatoire descriptif des deux méthodes numériques.

En résumé la méthode de MC ne tient compte que de fortes collisions qui sont séparées dans l'espace et dans le temps. Ces événements ne sont pas séparés longuement et se produisent simultanément. Elle exige que le système soit bien compris puisqu'elle nécessite un ordre logique et complexe à assurer. La DM est plus facile à programmer et exige peu d'information sur la nature physique du système. Elle permet d'obtenir aussi bien les propriétés statistiques que dynamiques.

II-5-2 Moyennes d'ensembles

Avant la description de la méthode de DM, nous donnons un aperçu sur un ensemble. La simulation produit les moyennes d'ensembles, qui ne sont pas construit de la même façon que l'ensemble de la mécanique statistique. Dans une simulation, par exemple, les équations des mouvements pour une collection de N particules dans un volume V fixe avec une énergie E sont résolues numériquement. C'est l'ensemble NVE. Il est supposé que les propriétés moyennes de temps sont égales à la moyenne des mêmes propriétés de l'ensemble micro-canonique (NVE).

La simulation par DM a longtemps été limitée à l'ensemble micro-canonique. Cependant les contraintes de volume constant et de l'énergie totale constante ne sont pas toujours convenables. Pour certaines situations, il est intéressant d'accomplir des simulations pour des valeurs particulières de température, de pression, d'enthalpie, de potentiel chimique, etc. ou sous des conditions où l'énergie, le volume, la température, etc. peuvent fluctuer. Cette nécessité a permis le développement de nouveaux ensembles qui sont actuellement possible à réaliser. Nous citons parmi ces ensembles les plus importants.

a- Ensemble Microcanonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, l'énergie totale E du système et le nombre N de particules. Cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel pour des observations expérimentales. Pour cela, nous avons les ensembles suivants.

- **L'ensemble isobare-isotherme** : le nombre de particules, la pression P et la température T sont constants, c'est l'ensemble (N, P, T)
- **L'ensemble grand-canonique** : le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont fixes, c'est l'ensemble (μ, V, T)
- **L'ensemble canonique** : le nombre de particules, le volume et la température sont constants, c'est l'ensemble (N, V, T)

Les variables conjuguées aux grandeurs définissant l'ensemble fluctuent. Il s'agit de la pression P (conjuguée de V), de la température T (conjuguée de E), et du potentiel chimique μ (conjugué de N).

b- Ensemble Canonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, la température T et le nombre N de particules. \mathcal{H} l'Hamiltonien du Système [59]

- La fonction de partition s'écrit :

$$Q(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha)) \quad \text{Eq.1}$$

$\beta = 1/k_B T$ (k_B : constante de Boltzmann .La sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations α du système.

- L'énergie libre $F(V, \beta, N)$ du système est égale à :

$$\beta F(V, \beta, N) = -\ln(Q(V, \beta, N)). \quad \text{Eq.2}$$

- La probabilité d'avoir une configuration α est donnée par l'expression suivante :

$$P(V, \beta, N; \alpha) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha))}{Z(V, \beta, N)}. \quad \text{Eq.3}$$

Les dérivées thermodynamiques sont reliées aux moments de cette fonction de probabilité, donnant une interprétation microscopique aux grandeurs thermodynamiques associées. L'énergie interne ainsi que la chaleur spécifique sont données par les relations suivantes :

- L'énergie interne moyenne

L'énergie interne est l'énergie totale du système. Elle correspond la somme de l'énergie potentielle U et l'énergie cinétique de translation et de rotation.

$$U(V, \beta, N) = \frac{\partial(\beta F(V, \beta, N))}{\partial \beta} \quad \text{Eq.4}$$

- La chaleur spécifique : est donnée par la relation suivante

$$C_v(V, \beta, N) = -k_B \beta^2 \frac{\partial U(V, \beta, N)}{\partial \beta} \quad \text{Eq.5}$$

$$= k_B \beta^2 \left(\sum_{\alpha} \mathcal{H}^2(\alpha) P(V, \beta, N, \alpha) - \left(\sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(V, \beta, N, \alpha) \right)^2 \right) \quad \text{Eq.6}$$

$$= k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}^2(\alpha) \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2)$$

c- Ensemble Grand-Canonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, la température T et le potentiel chimique μ .

Soit \mathcal{H}_N le Hamiltonien du système avec N particules

- La fonction de partition s'écrit :

$$E(V, \beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha_N} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N)) \quad \text{Eq.7}$$

où $\beta = 1/k_B T$ (k_B : constante de Boltzmann) et la sommation (discrète ou continue)

parcourt l'ensemble des configurations α_N du système.

Le grand potentiel est égal à :

$$\beta\Omega(V, \beta, \mu) = -\ln(\Xi(V, \beta, \mu)) \quad \text{Eq.8}$$

- La probabilité :

La probabilité d'avoir une configuration α_N (avec N particules) est donnée par l'équation 9 :

$$P(V, \beta, \mu; \alpha_N) = \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N))}{\Xi(V, \beta, \mu)} \quad \text{Eq.9}$$

Les dérivées thermodynamiques s'expriment comme des moments de cette fonction de probabilité.

- Le nombre moyen de particules est donnée comme suit :

$$\langle N(V, T, \mu) \rangle = -\frac{\partial(\beta\Omega(V, \beta, \mu))}{\partial(\beta\mu)} \quad \text{Eq.10}$$

$$= \sum_N \sum_{\alpha_N} N P(V, \beta, \mu; \alpha_N) \quad \text{Eq.11}$$

- La susceptibilité :

$$\chi(V, T, \mu) = \frac{\beta}{\langle N \rangle \rho} \frac{\partial \langle N(V, T, \mu) \rangle}{\partial \beta\mu} \quad \text{Eq.12}$$

$$= \frac{\beta}{\langle N \rangle \rho} \left[\sum_N \sum_{\alpha_N} N^2 P(V, \beta, \mu; \alpha_N) - \left(\sum_N \sum_{\alpha_N} N P(V, \beta, \mu; \alpha_N) \right)^2 \right] \quad \text{Eq.13}$$

La connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à l'ensemble de ses grandeurs thermodynamiques. Nous passons rapidement en revue les

principaux ensembles utilisés en mécanique statistique. Nous supposons que la limite thermodynamique des différents ensembles conduit aux mêmes grandeurs thermodynamiques. Pour des systèmes de taille finie (qui correspondent aux systèmes étudiés en simulation numérique). Il subsiste néanmoins des différences qu'il faut analyser.

d- Ensemble Isobare-Isotherme :

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : la pression P , la température T et le nombre total N de particules [69]. Comme cet ensemble est généralement appliqué à des systèmes moléculaires et non pas à des systèmes sur réseau, on se restreint aux systèmes continus [15].

- La fonction de partition s'écrit :

$$Q(P, \beta, N) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^{\infty} dV \exp(-\beta P V) \int_0^V dr^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad \text{Eq.14}$$

où $\beta = 1/k_B T$ k_B (constante de Boltzmann).

- Le potentiel de Gibbs du système est égal à :

$$\beta G(P, \beta, N) = -\ln(Q(P, \beta, N)). \quad \text{Eq.15}$$

- La probabilité

La probabilité d'avoir une configuration $\alpha_V \equiv \mathbf{r}^N$ (particules repérées par les positions \mathbf{r}^N , du système à la température T et à la pression P) est donnée par :

$$P(P, \beta, \mu; \alpha_V) = \frac{\exp(-\beta V) \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N)))}{Q(P, \beta, N)}. \quad \text{Eq.16}$$

Les dérivées thermodynamiques s'expriment comme des moments de cette fonction de probabilité.

- Le volume moyen du système de particules :

$$\langle V(P, T, N) \rangle = \frac{\partial(\beta G(P, \beta, N))}{\partial \beta P} \quad \text{Eq.17}$$

Cet ensemble est utile pour l'étude des équations d'état. Rappelons qu'un ensemble statistique ne peut pas être défini à partir de trois variables intensives P, T, μ . En effet, nous verrons par la suite qu'une technique dite de l'ensemble de Gibbs se rapproche d'un tel ensemble.

II-5-3 Systemes Modèles

Parfois, il est impossible d'étudier le système directement, du fait qu'il est inaccessible, ou trop coûteux pour que nous puissions faire des expériences directement ou parce qu'il change trop rapidement ou trop lentement. Dans ces cas l'étude est faite par simulation sur un modèle dont la simulation avec le système original est aussi parfaite que l'étude l'exige. Tout modèle choisi comme représentatif du système réel sera tester pour déduire sa validité ou sa crédibilité. Les étapes pour la construction d'un modèle dépend du problème posé, et suit généralement l'organigramme suivant.

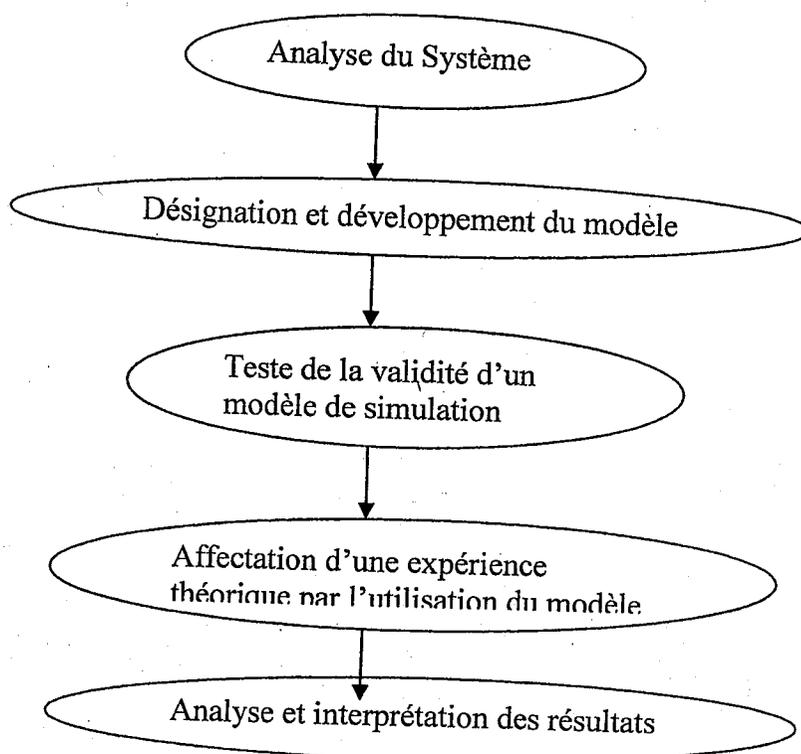


Figure 15 : Organigramme de construction d'un modèle.

Un système est modélisé en général, afin de répondre à une ou plusieurs questions précises. Ceci a pour but de restreindre et d'orienter la procédure d'analyse. Ce modèle doit être représentatif du système réel et permet de refléter au mieux les paramètres sur les quels porte l'étude. La validité du modèle est toujours testée en comparant les résultats de la simulation avec les mesures réelles prises sur le système. Si le modèle est adéquat, nous pouvons explorer le comportement du système réel par un simple changement d'une valeur numérique d'un paramètre et nous notons ce changement. Ainsi, nous pouvons déterminer les facteurs qui contrôlent ce comportement. Pour juger la validité du modèle, nous calculons le coefficient de corrélation. Le coefficient de corrélation empirique indique le pourcentage de la dispersion entre les particules. Nous développons un type du système modèle dans le cas d'un liquide simple.

On appelle liquide simple un système constitué de N particules ponctuelles Numérotées de 1 à N , de masse m , soumises (éventuellement) à un potentiel extérieur $U_1(\mathbf{r}_i)$ et interagissant par un potentiel de paires $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Ce potentiel d'interaction où les particules interagissent deux à deux est additif [71]. Ce potentiel des paires est appelé potentiel effective [72], la contribution du troisième ordre du potentiel est très faible de telle sorte nous pouvons la négliger [44].

- L'hamiltonien de ce système s'écrit :

L'équation de Shrodinger pour un système à N noyau et n électron [73]

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + U_1(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

Eq.18

où \mathbf{P}_i est la quantité de mouvement de la particule i .

Dans l'ensemble grand-canonique

- La fonction de partition $\Xi(\mu, \beta, V)$ s'écrit

$$\Xi(\mu, \beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{(d^d p_i)(d^d r_i)}{h^{dN}} \exp(-\beta(\mathcal{H} - \mu N)) \quad \text{Eq.19}$$

où h est la constante de Planck et d la dimension de l'espace. L'intégrale sur la quantité de mouvement peut être calculée analytiquement, car il y a factorisation de l'intégrale multiple sur les \mathbf{p}_i . L'intégrale simple sur chaque moment est une intégrale gaussienne. En utilisant la longueur thermique de Broglie

$$\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad \text{Eq.20}$$

- La fonction de partition se réécrit alors comme suit :

$$\Xi(\mu, \beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda_T^d} \right)^N Z_N(\beta, N, V) \quad \text{Eq.21}$$

où $Z_N(\beta, N, V)$ est l'intégrale de configuration:

$$Z_N(\beta, N, V) = \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad \text{Eq.22}$$

On note aussi $z = e^{\beta\mu}$ qui est la fugacité.

- Le potentiel thermodynamique associé $\Omega(\mu, \beta, V)$ est :

$$\Omega(\mu, \beta, V) = -\frac{1}{\beta} \ln(\Xi(\mu, \beta, V)) = -PV \quad \text{Eq.23}$$

On note que, pour les systèmes classiques, seuls la partie de la fonction de partition concernant l'énergie potentielle est non triviale. Il y a découplage entre la partie cinétique et la partie potentielle.

- La réécriture du Hamiltonien

Tout d'abord, ré exprimons le Hamiltonien microscopique du **liquide simple** en fonction de la **densité microscopique**

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad \text{Eq.24}$$

où : $\rho(\mathbf{r})$: densité microscopique du système,

$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$: position de la particule par rapport à la position centrale.

En utilisant la propriété de la "fonction" de Dirac :

$$\int f(x) \delta(x - a) = f(a) \quad \text{Eq.25}$$

on obtient :

$$\sum_{i=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \int_V U_1(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^d \mathbf{r} = \int_V U_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^d \mathbf{r} \quad \text{Eq.26}$$

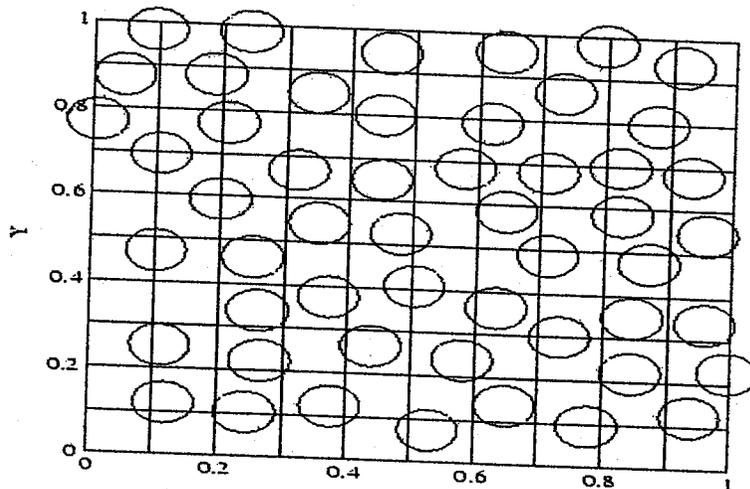


Figure 16: Configuration de particules dans un liquide simple. La grille représente les cellules utilisées pour la moyenne locale. Chaque carré ne peut accepter qu'un centre de particule [29-31].

On distingue alors deux types de moyennes.

a- Moyenne Locale

On divise le volume V du liquide simple en N_c cellules telles que la probabilité de trouver plus d'une particule par cellule soit négligeable (typiquement, cela signifie que la diagonale de chaque cellule est légèrement inférieure au diamètre d'une particule (voir Figure 16)).

- la dimension linéaire de la cellule, s'écrit :

$$\int_V \prod_{i=1}^N a^d \mathbf{r}_i = a^d \sum_{\alpha=1}^{N_c} \quad \text{Eq.27}$$

ce qui donne

$$N_c = V/a^d$$

- L'Hamiltonien sur réseau s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_1(\alpha) n_{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha, \beta}^{N_c} U_2(\alpha, \beta) n_{\alpha} n_{\beta} \quad \text{Eq.28}$$

où n_{α} est une variable entière telle que $n_{\alpha} = 1$ si le centre d'une particule occupe la cellule α , et 0 autrement. Notons que l'indice α de ce nouveau hamiltonien est un entier associé aux cellules alors que l'indice de l'hamiltonien original est un entier associé aux

particules. On a bien évidemment $U(\alpha, \alpha) = 0$, (absence d'énergie propre), car les

particules ne peuvent pas se recouvrir. Dans la mesure où l'interaction $U_2(\mathbf{r})$ est à courte portée limitée, on peut la remplacer par une interaction entre **cellules voisines** et

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_1(\alpha) n(\alpha) + U_2 \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} n_{\alpha} n_{\beta} \quad \text{Eq.29}$$

Le facteur $1/2$ disparaît car la notation $\langle \alpha\beta \rangle$ désigne les paires distinctes.

b- Moyenne Temporelle

Dans les différents ensembles considérés, les moyennes ont un sens purement statique, et sont définies sur l'ensemble des états accessibles au système. Ceci ne correspond pas à la moyenne que l'on effectue dans une expérience, dans une simulation de Dynamique Moléculaire, ou dans une simulation Monte Carlo. Dans ces trois situations, on réalise une série de mesures ou de simulations durant des intervalles de temps finis et on détermine la moyenne sur ces mesures ou simulations. Pour être plus concret, considérons le cas d'un liquide simple.

- la densité locale moyenne obtenue par Dynamique Moléculaire :

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_i)} \int_{t_i}^t dt' \rho(\mathbf{r}, t') \quad \text{Eq.30}$$

Où : i indice qui parcourt un ensemble de conditions initiales et t_i , le temps initial correspondant à l'indice i .

Dans la mesure où l'ensemble des conditions initiales contient des éléments compatibles avec l'ensemble statistique approprié (dans le cas de la Dynamique Moléculaire), il s'agit de l'ensemble microcanonique (N, V, E)), on obtient :

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_i)} \int_{t_i}^t dt' (\rho(\mathbf{r}, t')) \quad \text{Eq.31}$$

Comme la moyenne d'ensemble ne dépend pas de l'instant initial, il y a une équivalence entre la moyenne sur l'instant initial et la moyenne temporelle :

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \quad \text{Eq.32}$$

Ainsi, si le système est capable d'explorer, durant le temps de l'expérience, l'espace des phases de manière à reproduire un ensemble représentatif des conditions initiales de la moyenne d'ensemble, on a équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble.

En pratique, conjointement aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan de la simulation numérique (dans ce dernier cas, la dynamique est une dynamique fictive), l'émergence d'états métastables conduit à une brisure d'ergodicité. Il devient alors très difficile, voire impossible d'échantillonner correctement l'espace des phases.

II-6 Méthode de Monté Carlo

II-6-1 Introduction

Une fois que la modélisation relative à un système physique donné a été choisie, la deuxième étape du travail consiste à déterminer les **propriétés statistiques** du modèle en effectuant une simulation [27]. Si l'on s'intéresse aux propriétés statiques du modèle, il faut que le calcul de la fonction de partition du système se ramène au calcul d'une intégrale ou d'une somme discrète (de configuration) de la forme :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U(i)) \quad \text{Eq.33}$$

où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système. Si l'on prend l'exemple simple d'un modèle de gaz sur réseau tridimensionnel dont la dimension linéaire est **10**, le nombre de configurations est égale à $2^{1000} \approx 10^{301}$, ce qui rend impossible le calcul complet de la somme dans l'équation Eq.1. Pour un système continu, il est nécessaire de discrétiser l'intégrale. En prenant **10** points pour chaque coordonnée de l'espace et avec **100** particules évoluant, dans un espace à **3** dimensions, le nombre de points est alors égal à 10^{300} . Ceci est dû même ordre de grandeur qu'un système sur réseau ayant un nombre de particules beaucoup plus grand. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les intégrales multidimensionnelles. La technique utilisée est la méthode dite de Monte Carlo avec un **algorithme d'échantillonnage** important.

II-6-2 Échantillonnage Aléatoire et Pondéré

Pour comprendre l'utilité d'un échantillonnage pondéré, nous allons tout d'abord considérer l'exemple le plus simple, celui d'une intégrale unidimensionnelle :

$$I = \int_a^b dx f(x). \quad \text{Eq.34}$$

Cette intégrale peut être réécrite sous la forme :

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad \text{Eq.35}$$

où $\langle f(x) \rangle$ représente la moyenne de la fonction sur l'intervalle $[a, b]$. En choisissant aléatoirement et uniformément N_r points le long de l'intervalle $[a, b]$ et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, on obtient une estimation de l'intégrale donnée par l'expression suivante :

$$I \simeq \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i). \quad \text{Eq.36}$$

La convergence de cette méthode peut être estimée en calculant la variance, σ^2 , de la somme I . Or, on a alors :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r^2} \sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=1}^{N_r} (\langle f(x_i) \rangle - \langle f(x_j) \rangle) (\langle f(x_i) \rangle - \langle f(x_j) \rangle). \quad \text{Eq.37}$$

Les points étant choisis indépendamment, les termes croisés s'annulent, et on obtient :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} (\langle f(x_i)^2 \rangle - \langle f(x_i) \rangle^2). \quad \text{Eq.38}$$

La variance de l'estimation devient alors :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \left(\left\langle \left(\frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))} \right\rangle^2 \right). \quad \text{Eq.39}$$

En choisissant la fonction de poids w proportionnelle à f , la variance s'annule. Cette technique n'est possible qu'à une dimension. Une dimension supérieure, le changement de variables dans une intégrale multiple fait intervenir la valeur absolue d'un jacobien. On ne peut pas alors trouver de manière intuitive le changement de variables à effectuer pour obtenir une fonction de poids satisfaisante.

II-6-3 Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre

Reprenons notre problème de mécanique statistique. Nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la **moyenne thermique** d'une grandeur et non directement par la fonction de partition [75]:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z} \quad \text{Eq.40}$$

On peut noter que :

$$P_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad \text{Eq.41}$$

P_i définit la probabilité d'avoir la configuration i à l'équilibre (P_i est toujours positif et $\sum_i P_i = 1$). Si l'on était capable de générer des configurations avec ce poids.

La moyenne thermique de A serait estimée par :

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i \quad \text{Eq.42}$$

où N_r est le nombre de points calculés. On serait alors ramené au calcul de la section précédente. L'idée imaginée par **Metropolis [50-51], Rosenbluth et Teller [76] en 1953** est une méthode générant une dynamique stochastique Markovienne stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre P_{eq} . Avant d'explicitier ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations i , on introduit un temps t prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le

temps réel du système. On appelle $P(i, t)$ la probabilité du système d'être dans la configuration i au temps t .

Reprenons maintenant les termes de la dynamique choisie la dynamique stochastique signifie que le passage d'une configuration à une autre est le choix d'une procédure aléatoire.

Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration j à l'instant $t+1$, sachant que le système était dans la configuration i à l'instant t et ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant t). Cette

probabilité conditionnelle est notée $W(i \rightarrow j)$. L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation principale suivante:

$$P(i, t+1) = P(i, t) + \sum_j (W(j \rightarrow i)P(j, t) - W(i \rightarrow j)P(i, t)) \quad \text{Eq.43}$$

Cette équation traduit le bilan suivant. A l'instant $t+1$, la probabilité du système d'être dans l'état i est égale à celle de l'instant précédent. Elle est augmentée par la possibilité que le système se trouve dans n'importe quelle autre configuration peut aller dans l'état i et elle est diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état i peut aller vers n'importe quelle autre configuration. A l'instant $t=0$, le système est placé dans une configuration initiale i_0 qui s'exprime comme $P(i) = \delta_{i_0, i}$, ce qui signifie que, quel que soit le choix de

cette configuration, le système ne satisfait pas $P(i) = N_i$ qui est la condition recherchée. Afin que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution Eq.43, on obtient l'ensemble des conditions suivantes :

$$\sum_j W(j \rightarrow i)N_j = N_i \sum_j W(i \rightarrow j) \quad \text{Eq.44}$$

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par :

$$W(j \rightarrow i)N_j = W(i \rightarrow j)N_i \quad \text{Eq.45}$$

La relation, Eq.45 est connue sous le nom de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, (ou état d'équilibre si le processus n'a pas engendré une brisure d'ergodicité), la probabilité que le système puisse aller d'un état

d'équilibre i vers un état j est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre j vers un état i . Ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé simultanément que la solution du système d'équations 44 est unique et que l'équation 45 est la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes Monte Carlo repose sur cette solution. L'équation 46 peut être aisément réécrite sous la forme :

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{N_j}{N_i} \quad \text{Eq.46}$$

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad \text{Eq.47}$$

Dans l'algorithme original de **Metropolis** [50-51] et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo, on choisit $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$. Nous nous limitons à ce cas.

Dans ce cas, les équations 47 se ré expriment comme :

$$\frac{\Pi(i \rightarrow j)}{\Pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad \text{Eq.48}$$

La solution choisie par **Metropolis** est :

$$\Pi(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad \text{si } U(j) > U(i) \quad \text{Eq.49}$$

$$= 1 \quad \text{si } U(j) \leq U(i) \quad \text{Eq.50}$$

Cette solution est, dans la plupart des cas, très efficace et simple à mettre en oeuvre. Il existe des méthodes plus élaborées pour l'étude des **transitions de phase**. Il est conseillé de commencer toujours par un algorithme de type **Metropolis** pour simuler un système [50-51]. On obtient ainsi une référence utile avant de mettre en oeuvre des algorithmes plus compliqués.

II-6-4 Quelques commentaires concernant la mise en place ou l'utilisation d'un algorithme Monte Carlo

Le calcul d'une moyenne thermique ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre, c'est à dire quand $P \simeq P_{eq}$. Ainsi dans une simulation Monte Carlo, il y a généralement deux périodes. La première, τ_1 partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre. La seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et où le calcul des moyennes est réalisé. En l'absence de critère précis, la durée de la première période n'est pas facilement prévisible. Pendant longtemps une première technique consiste à suivre l'énergie instantanée du système et considère que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur quasi-stationnaire. Une méthode plus précise consiste à estimer le temps de relaxation de la fonction de corrélation et de choisir un temps nettement supérieur à ce temps pour commencer la deuxième période. Pour des systèmes sans désordre gelé, et pour des températures assez supérieures à une transition de phase, ce critère reste raisonnable, en première approximation. Des critères plus précis sont apparus au cours des vingt dernières années pour déterminer le moment où un système peut être considéré comme équilibré. Nous allons maintenant considérer quelques systèmes modèles et appliquer l'algorithme décrit ci-dessus.

Quelques résultats connus

Soit le modèle d'Ising (ou de manière équivalente un modèle de gaz sur réseau) défini par le Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad \text{Eq.51}$$

où la somme $\langle i, j \rangle$ signifie que l'interaction est limitée aux paires distinctes de plus proches voisins. Si $J > 0$, l'interaction est dite ferromagnétique et si $J < 0$, l'interaction est dite anti-ferromagnétique.

A une dimension, ce modèle possède une solution analytique où on montre que la température critique est la température nulle. A deux dimensions, **Onsager [78]** (1944) a résolu le modèle en champ externe H nul et montré qu'il y a une **transition de phase** à température finie.

Pour le réseau carré, cette température critique vaut :

$$T_c = J \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \quad \text{Eq.52}$$

Ce qui donne numériquement $T_c \simeq 2.269185314 \dots J$

A trois dimensions, le modèle n'a pas été résolu analytiquement, mais les simulations numériques sur ce modèle ont été nombreuses et les estimations numériques de la température critique sont très précises (voir tableau 2). La température critique prédite par la théorie de champ moyen est donnée par la formule où c est le nombre de coordinance.

$$T_c = cJ \quad \text{Eq.53}$$

T_c : Températures critiques du modèle d'Ising pour différents réseaux de 1 à 4 dimensions

Tableau 2 : Illustre que les estimations données par la théorie du champ moyen fournissent toujours une borne supérieure de la température critique et que cette prédiction est d'autant meilleure que la dimension du système est grande et le nombre de coordination est grand [45] .

D	Réseau	T_c/J (exact)	$T_{c,MP}/J$
1		0	2
2	carré	2.269185314	4
2	triangulaire	3.6410	6
2	nid d'abeilles	1.5187	3
3	cubique	4.515	6
3	bcc	6.32	8
3	diamant	2.7040	4
4	hypercube	6.68	8

II-6-5 Application : Systèmes continus

II-6-5-1 Résultats

On rappelle qu'un liquide simple est un système de particules ponctuelles interagissant par un potentiel de paires. Pour déterminer le diagramme de phase constitué de régions où le système est liquide et de régions où le système est gazeux (et éventuellement solide), il est nécessaire que le potentiel d'interaction contienne à la fois une interaction répulsive à courte distance, pour tenir compte de l'impossibilité du recouvrement des atomes, et une interaction attractive à longue distance (de type Van der Waals). Le potentiel satisfaisant ces critères, est longuement étudié, est celui de Lennard-Jones [69].

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq.54}$$

où ϵ fixe l'échelle d'énergie et σ représente le diamètre d'un atome. Comme d'habitude pour une simulation, l'ensemble des grandeurs calculées est exprimé dans un système de coordonnées réduites. La température est alors $T^* = k_B T / \epsilon$ où k_B est la

constante de Boltzmann, la distance est $r^* = r/\sigma$ et l'énergie est $u^* = u/\epsilon$. Ce modèle a un point critique $T_c^* = 1.3$ et $\rho_c^* = 0.3$, et un point triple $T_t^* = 0.6$ et $\rho_t^* = 0.8$

II-6-5-2 Simulation Monte Carlo

Pour un système continu, on génère une configuration en déplaçant aléatoirement une particule, choisie elle-même au hasard parmi l'ensemble des particules. Ainsi, pour le déplacement élémentaire d'une particule évoluant dans un espace tridimensionnel, l'algorithme est le suivant :

$$x_i' \rightarrow x_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad \text{Eq.55}$$

$$y_i' \rightarrow y_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad \text{Eq.56}$$

$$z_i' \rightarrow z_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad \text{Eq.57}$$

où rand désigne un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, choisi dans une distribution uniforme. Δ est une distance de déplacement maximum dans un pas élémentaire, que l'on se donne a priori. Le choix $x_i' \rightarrow x_i + \Delta \text{rand}$ par exemple serait incorrect car il n'autorise que les déplacements positifs et viole le bilan détaillé (voir Eq. 45).

Le calcul de l'énergie d'une nouvelle configuration est plus compliqué que pour des systèmes sur réseau. En effet, toutes les particules interagissent entre elles. Ce calcul requiert la prise en compte de N termes, où N est le nombre de particules contenues dans la boîte. De plus, les conditions aux limites périodiques impliquent que l'on doit sommer sur les potentiels d'interaction contenus dans l'ensemble des autres boîtes

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|) \quad \text{Eq.58}$$

où L est la longueur de la boîte de base et \mathbf{r} un vecteur arbitraire de composantes entières. Dans le cas où le potentiel décroît rapidement (cas du potentiel Lennard-Jones) [66-67-68], à longue distance la densité $\rho(r)$ devient uniforme et on peut estimer cette contribution à l'énergie potentielle moyenne par la formule suivante :

$$u_i = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{\infty} 4r^2 dr u(r) \rho(r) \quad \text{Eq.59}$$

$$\simeq \frac{\rho}{2} \int_{r_0}^{\infty} 4r^2 dr u(r) \quad \text{Eq.60}$$

Cela signifie que l'on remplace le potentiel complet par un potentiel tronqué de la forme suivante:

$$u_{\text{trunc}}(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad \text{Eq.61}$$

Avec ce potentiel de portée finie, le calcul de l'énergie consiste à sommer sur un nombre fini de particules, ce qui rend le temps de calcul simplement proportionnel au nombre total de particules N et non pas au carré N^2 dans le cas d'un potentiel non tronqué. Il faut noter que le potentiel tronqué produit une discontinuité dans le potentiel ce qui donne une contribution "d'impulsion" à la pression. Cette correction peut être ajoutée dans le calcul de la simulation de Monte Carlo, mais n'introduit pas de biais. Pour la Dynamique Moléculaire, ce n'est pas le cas, et nous verrons qu'il est nécessaire de modifier à nouveau la procédure.

II-6-5-3 Générateurs de nombres aléatoires

La simulation Monte Carlo repose sur l'existence d'un générateur de nombres aléatoires dont le prototype doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire à la fois une

infinité de critères, la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme. De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles. Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Dans les premiers temps de l'informatique, les générateurs utilisaient une représentation des nombres sur 8 bits; des périodes étaient très courtes et les résultats systématiquement faux pour les simulations Monte Carlo. Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages. D'autres qualités sont nécessaires, comme l'absence de corrélation entre les séquences de nombres. L'initialisation correcte du générateur reste un point encore trop souvent négligé. Il existe deux grands types d'algorithmes pour obtenir des générateurs de nombres aléatoires.

- **Le premier type est basé sur la congruence linéaire**

Ce type de relation génère une suite (pseudo-aléatoire) de nombres entiers compris entre 0 et $m - 1$. m donne la période du générateur. Parmi les générateurs utilisant cette relation, on trouve les fonctions **randu d'IBM**, **ranf du Cray**, **drand48** sur les machines Unix, **ran de Numerical Recipes (Knuth)**, etc. Les périodes de ces suites de nombres vont de 2^{29} (randu IBM) à 2^{48} (ranf). Sachant que $2^{30} \simeq 10^9$, si on considère un réseau de spins tridimensionnel cubique de 100^3 , cela permet 10^3 tirages par spin ce qui se révèle très insuffisant. Pour un réseau modeste de 10^3 , ce nombre est mille fois plus élevé et devient donc raisonnable pour étudier le diagramme de phase, en dehors de la région critique.

- **La deuxième classe de générateurs**

Est basée sur le déplacement de registre à travers l'opération "ou exclusif". Un exemple est donné par le générateur de **Kirkpatrick et Stoll**. Sa période est grande, 2^{250} , mais il nécessite 250 mots à stocker. Le générateur avec la période la plus grande est sans doute celui de **Matsumoto et Nishimura** connu sous le nom MT19937 (Mersenne Twister générateur). Sa période est de 10^{6000} ! Il utilise 624 mots par générateur.

II-7 Méthode dynamique moléculaire

II-7-1 Introduction

La limitation intrinsèque de la simulation Monte Carlo ne considère pas la dynamique "réelle" du système. Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations de mouvement pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément les propriétés dynamiques (corrélations temporelles) du système à l'équilibre, ces grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Cette méthode permet de calculer aussi les grandeurs statiques à l'équilibre (corrélations spatiales) comme dans une simulation Monte Carlo pour être comparées directement à l'expérience. L'utilisation efficace d'un nouvel outil repose sur la connaissance de ses possibilités. Les ordres de grandeur des systèmes accessibles à la puissance des ordinateurs permettent d'appréhender le type de phénomène que l'on peut étudier grâce à la dynamique moléculaire. Pour un système tridimensionnel, on peut résoudre les équations de mouvement pour des systèmes de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de particules, même pour les plus grands systèmes. Cela signifie que, le long d'une arête de la boîte de simulation, le nombre de

$$(10^4)^{(1/3)} \simeq 21$$

particules est de l'ordre de . Pour des systèmes atomiques en dehors de la région critique, cela est très suffisant, mais se révèle très limitant pour des édifices moléculaires plus complexes (molécules biologiques). En se basant sur un potentiel de Lennard-Jones, le temps obtenu à partir d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système (m la masse d'une particule, σ son diamètre, et ϵ l'échelle

d'énergie du potentiel d'interaction) est donné par l'équation suivante :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad \text{Eq.62}$$

Ce temps représente le temps pour un atome de se déplacer sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Par exemple, pour l'argon, on a

$$\sigma = 3 \text{ \AA}, \quad m = 6.63 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \quad \text{et} \quad \epsilon = 1.64 \cdot 10^{-20} \text{ J}, \quad \text{ce qui donne} \quad \tau = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

Pour une intégration numérique des équations du mouvement, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps τ , typiquement $\Delta t = 10^{-15} \text{ s}$, voire plus petite [81].

Le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique est typiquement de l'ordre de 10^5 à 10^7 . Ceci nous amène à suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va

jusqu'à 10^{-8} s . Pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont très inférieurs à 10^{-8} s et la dynamique moléculaire est un très bon outil.

Dans le cas des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse, on observe des temps de relaxation qui croissent jusqu'à 1000 s et plus. Les changements de conformation des

protéines au contact d'une surface solide se déroulent sur des temps de l'ordre de la milliseconde. Pour ces situations, une simulation microscopique est à l'heure actuelle hors de

portée. Il est alors nécessaire de modifier l'approche: une solution consiste à moyenner sur une partie des degrés de liberté microscopiques et à construire un modèle où le nouveau temps

de la simulation est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs au temps microscopique. La

procédure essentielle de la méthode de dynamique moléculaire consiste à effectuer les opérations suivantes :

- a - affecter les positions et les vitesses initiales aux particules,
- b - calculer la force de chaque particule,
- c - obtenir les nouvelles positions et vitesses,
- d - calculer les propriétés structurales et thermodynamiques.

L'algorithme général peut être schématisé par la figure 17

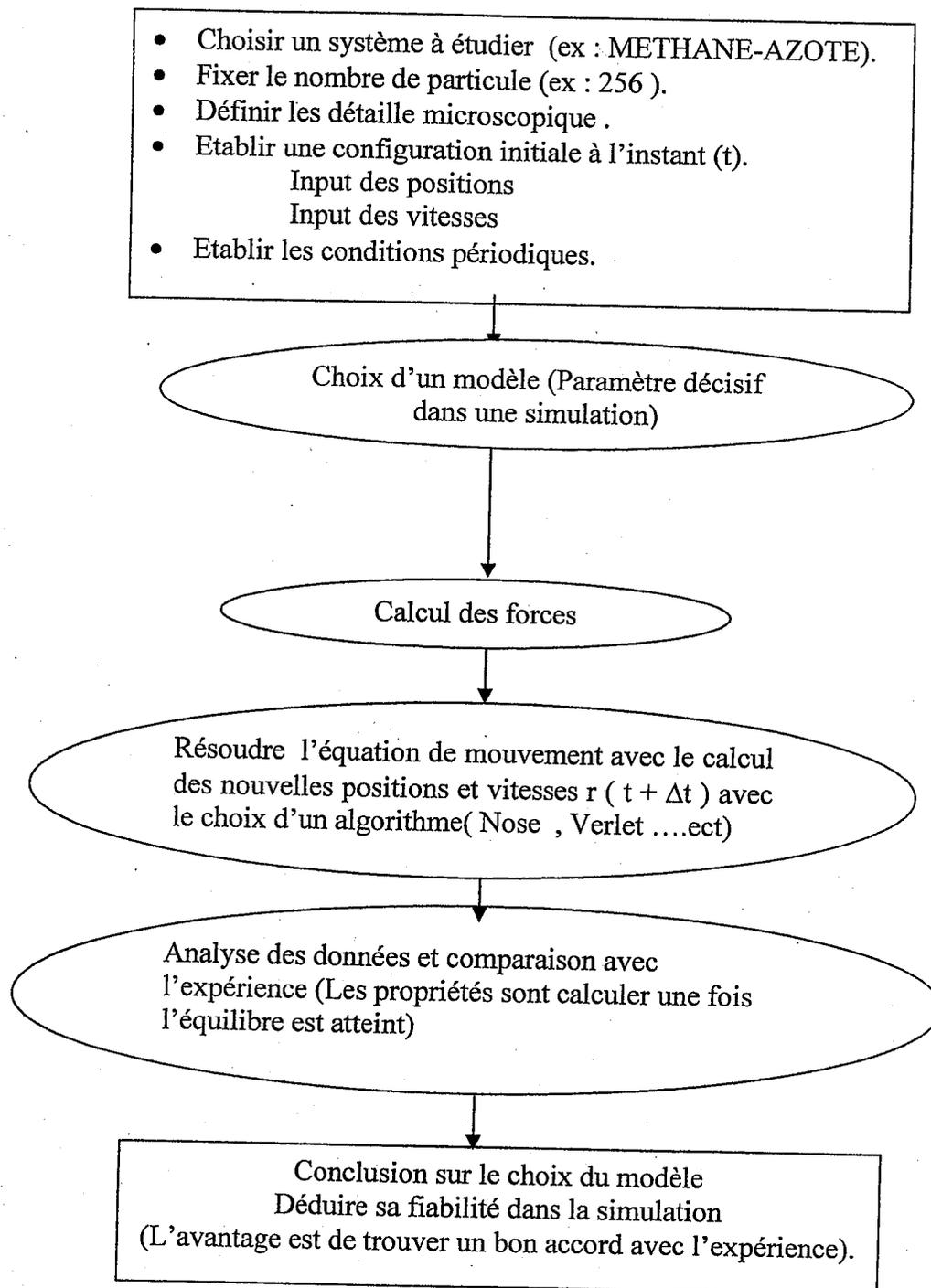


Figure 17 : Différentes étapes d'une simulation.

II-7-2 Équations du mouvement

Nous considérons ci-dessous l'exemple du liquide **Lennard-Jones**. Les équations du mouvement de la i ème particule sont données [60] par :

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_{ij}) \quad \text{Eq.63}$$

Pour simuler un milieu infini, on utilise dans une simulation des conditions aux limites périodiques. Le calcul de la force interagissant entre deux particules i et j se fait souvent entre l'image de j la plus proche de i et non pas entre les deux particules appartenant à la boîte de référence (voir plus haut). Comme dans le cas de la simulation **Monte Carlo**, le calcul de la force agissant sur la particule i nécessite a priori le calcul de $(N-1)$ forces élémentaires provenant des autres particules. L'utilisation d'un potentiel tronqué permet alors de limiter le calcul de la force aux particules entourant la particule i dans une sphère dont le rayon est celui de la troncature du potentiel. Pour que les forces restent finies quelle que soit la distance entre particules.

II-7-3 Discrétisation. Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est a priori possible, mais comme nous allons le voir par la suite, il est très important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps (l'ensemble statistique est microcanonique). L'algorithme proposé par L. Verlet [37-38] est **Predictor - Correcteur** [84]. Historiquement c'est l'un des premiers introduit et le plus utilisé actuellement. Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système conservatif constitué de particules identiques et nous appelons \mathbf{r} , un vecteur à $3N$

composantes: $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, où \mathbf{r}_i désigne le vecteur position de la particule i .

L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme suit :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)). \quad \text{Eq.64}$$

En faisant un développement de Taylor, on a

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad \text{Eq.65}$$

et de manière similaire :

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4). \quad \text{Eq.66}$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4). \quad \text{Eq.67}$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions.

On peut toutefois déterminer celles-ci de la manière suivante :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}((\Delta t)^2) \quad \text{Eq.68}$$

La qualité d'une simulation de la Dynamique Moléculaire est évidemment liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution du programme peut être aussi déterminante. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans une dynamique moléculaire est consommé dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal. La précision du calcul pour l'algorithme de Verlet est grossièrement donnée par:

$$\Delta t^4 N_t \quad \text{Eq.69}$$

où N_t est le nombre de pas de la simulation. Le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par $\Delta t N_t$. Il est intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées des coordonnées à des ordres plus élevés. Il faut savoir que d'une part la quantité d'information à garder en mémoire augmente rapidement, et que d'autre part, la précision du calcul diminue à cause des erreurs arrondis non prises en compte dans l'équation Eq.69. Les algorithmes d'ordres plus élevés ont tendance à fournir une dynamique aux temps

courts de meilleure qualité. L'énergie totale du système tend à changer aux temps longs. L'algorithme de **Verlet** possède au contraire la vertu de conduire à une dérive énergétique faible aux temps longs. Une symétrie particulièrement importante, contenue dans les équations de Newton du système, est la symétrie par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de **Verlet** satisfait cette symétrie. En effet, en changeant

$$\Delta t \rightarrow -\Delta t$$

, l'équation Eq.67 reste inchangée. La conséquence de cette propriété est que, si à un instant t de la simulation on inverse la flèche du temps, la trajectoire de la dynamique moléculaire revient sur ses pas. Les erreurs arrondies accumulées dans la simulation limitent la réversibilité quand le nombre de pas de calcul devient important. En revanche, on peut en utilisant cette propriété de l'algorithme tester l'importance des erreurs arrondies, en inversant le temps dans la simulation pour des temps de plus en plus grands. Les systèmes Hamiltoniens ont la propriété de conserver le volume de l'espace des phases quand le système évolue ainsi on souhaite respecter ceci en Dynamique Moléculaire. Si un algorithme ne possède pas cette propriété, cela implique que l'énergie ne peut pas être conservée au delà des temps courts. Pour que cette propriété soit vérifiée, il est nécessaire qu'entre deux temps le **jacobien** de la transformation entre les nouvelles et les anciennes coordonnées dans l'espace des phases soit égal à 1. Nous allons voir par la suite que cela est vérifié pour l'algorithme de **Verlet**[37-38]. Signalons un algorithme, apparenté à celui de **Verlet**, connu sous le nom d'algorithme **Leapfrog** [85] basé sur le principe suivant: les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Si on définit

les vitesses pour les temps $t + \Delta t/2$ et $t - \Delta t/2$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad \text{Eq.70}$$

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t}, \quad \text{Eq.71}$$

on obtient immédiatement :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad \text{Eq.72}$$

et, de manière similaire :

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t. \quad \text{Eq.73}$$

II-7-4 Algorithme respectant le renversement du temps

Formalisme de Liouville

Dans la formulation de Gibbs, la distribution des points de l'espace des phases est

décrite par une distribution de probabilité $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ où N est le nombre de particules

du système considéré, \mathbf{r}^N représente l'ensemble des coordonnées spatiales du système et \mathbf{p}^N

des quantités de mouvement. Connaissant $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$, on peut calculer la moyenne de quantité microscopique. L'évolution temporelle de cette distribution est donnée par l'équation

de Liouville [86]

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} + \{\mathcal{H}_N, f^{(N)}\} = 0, \quad \text{Eq.74}$$

où \mathcal{H}_N désigne l'hamiltonien du système comprenant N particules, et l'accolade $\{A, B\}$ désigne le crochet de Poisson.

II-7-5 Modèle des sphères dures

Le modèle des sphères dures est défini par l'hamiltonien suivant [52] :

$$\mathcal{H}_N = \sum_i^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right), \quad \text{Eq.75}$$

où

$$u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq \sigma \\ 0 & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > \sigma \end{cases} \quad \text{Eq.76}$$

A partir de l'expression du potentiel, nous remarquons que les facteurs de Boltzmann intervenant dans le calcul de l'intégrale de configuration $\exp(-\beta u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))$ sont égaux à 0 si les deux sphères de diamètre σ se recouvrent partiellement. Dans le cas contraire, leur valeur est 1. Cette intégrale ne dépend pas de la température, mais uniquement de la densité. Comme tous les systèmes ne possédant qu'une interaction répulsive, le modèle des sphères dures ne peut donc pas présenter de transition liquide-gaz. En revanche, une transition liquide-solide existe. Ce modèle a été largement étudié, aussi bien sur le plan théorique que sur le plan numérique. Cet intérêt s'est trouvé renouvelé ces dernières années dans le contexte des milieux granulaires. Quand le milieu n'est pas trop dense, le modèle des sphères dures inélastiques est un bon modèle de référence. Dans ce cas, le potentiel est celui des sphères dures élastiques. Les interactions entre particules correspondent à des collisions instantanées, seules les règles de collisions sont modifiées. Vu la nature singulière des forces entre particules, une étude par Dynamique Moléculaire ne peut pas utiliser l'algorithme de Verlet [37-38]. Ce dernier suppose que les forces entre les particules sont des fonctions continues. Pour des sphères dures, la vitesse des particules ne change qu'au moment des collisions. Entre deux collisions, les particules suivent une trajectoire rectiligne. De plus, comme la collision est instantanée, la probabilité que trois sphères subissent ensemble une collision au même instant est infinitésimale. La dynamique se ramène donc à une suite de collisions binaires. Pour deux sphères de même masse, exprimons la conservation de l'énergie cinétique avant et après la collision.

Soient les vitesses \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 des deux particules considérées avant la collision et \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 les vitesses correspondantes après la collision, nous avons :

$$|\mathbf{v}_1|^2 + |\mathbf{v}_2|^2 = |\mathbf{v}'_1|^2 + |\mathbf{v}'_2|^2. \quad \text{Eq.77}$$

De même, la conservation de la quantité de mouvement donne

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2 \quad \text{Eq.78}$$

En notant $\Delta \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}'_i$, on a donc

$$\Delta \mathbf{v}_1 = -\Delta \mathbf{v}_2. \quad \text{Eq.79}$$

On montre que la composante normale de la vitesse relative est inversée avec la collision

$$(\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1') \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = -(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1), \quad \text{Eq.80}$$

tandis que la composante tangentielle est inchangée. Pratiquement, l'algorithme pour les systèmes de sphères dures est le suivant: à partir d'une configuration, on recherche la première collision entre les particules. Pour cela, on calcule pour chaque paire de particules, le temps de collision, s'il existe et si les deux particules sont isolées. Les trajectoires étant rectilignes entre deux collisions, nous avons entre la particule i et la particule j les équations du mouvement suivantes :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{v}_i t \quad \text{Eq.81}$$

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^0 + \mathbf{v}_j t \quad \text{Eq.82}$$

où \mathbf{r}_i^0 et \mathbf{r}_j^0 sont les positions des particules i et j après la dernière collision. La condition de contact entre les deux particules est donnée par la relation suivante :

$$\sigma^2 = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = (\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)^2 + (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)^2 t^2 + 2(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)t \quad \text{Eq.83}$$

ou la condition nécessaire pour qu'il ait une solution positive pour t .

$$(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) < 0 \quad \text{Eq.84}$$

Si cette condition est satisfaite la solution retenue est celle qui donne le temps le plus court. L'opération effectuée pour chaque paire de particule, on sélectionne le temps le plus court qui correspond à la collision ayant lieu dans le système. L'ensemble des particules évolue jusqu'à l'instant de la nouvelle collision. Le calcul des trajectoires est exacte, car les forces entre particules ne sont que des forces de contact. A l'instant de la collision, on modifie les vitesses des deux particules impliquées, et on recalcule l'instant de la collision suivante. Un tel algorithme calcule les trajectoires avec une précision très grande (limitée seulement par les erreurs arrondies de la précision utilisée dans le programme). Le pas d'intégration n'est pas constant comme dans l'algorithme de Verlet. Cela permet d'avoir une méthode

quasi- exacte. Quand le système devient très dense, le temps moyen entre deux collisions diminue rapidement et l'évolution temporelle du système devient faible pour un nombre important de collisions.

II-7-6 Dynamique Moléculaire dans d'autres ensembles

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la simulation par dynamique moléculaire impose l'utilisation d'un ensemble microcanonique. Des généralisations existent en considérant d'autres ensembles, par exemple l'ensemble canonique. Dans ce cas, notons que l'introduction de forces aléatoires pour représenter le bain thermique conduit généralement à changer la dynamique microscopique du système, qui n'est plus celle observée expérimentalement. La dynamique de ce type de simulation est alors plus proche de celle obtenue par une simulation de type Monte Carlo.

II-8 Fonction de corrélation

II-8-1 Introduction

Avec une simulation Monte Carlo ou une Dynamique Moléculaire, on peut calculer les quantités **thermodynamiques** et aussi les fonctions de corrélations spatiales [69]. Ces fonctions caractérisent la structure du modèle simulé et fournissent des quantités beaucoup plus détaillées que les données thermodynamiques. Elles peuvent de plus être comparées d'une part aux résultats expérimentaux de diffusion de neutrons, et d'autre part aux différentes approximations théoriques qui ont été développées ces dernières décennies (principalement les équations intégrales de la théorie des liquides).

Les fonctions de corrélations dynamiques ne peuvent être comparées que dans le cas d'une simulation par la Dynamique Moléculaire car elle comprend une évolution microscopique réelle. Contrairement, dans une simulation Monte Carlo, la dynamique est donnée par une équation d'évolution stochastique fictive. En utilisant la théorie de la réponse linéaire, la dynamique de retour à l'équilibre est caractérisée par le calcul des fonctions de corrélations temporelles de l'équilibre, et les différents coefficients de transport. Comme la dynamique Monte Carlo est une dynamique stochastique et non pas une dynamique microscopique, elle ne peut pas être utilisée pour une comparaison avec des résultats expérimentaux. Si le modèle est défini à partir d'une dynamique stochastique, on peut utiliser de manière similaire les résultats de la théorie de la réponse linéaire.

II-8-2 Structure

II-8-2-1 Fonction de distribution radiale

Nous dérivons les expressions des fonctions de corrélation à l'équilibre en fonction de la densité locale et nous montrons que cela conduit à une formulation qui se traduit naturellement en termes d'algorithme. De plus, nous intéressons en particulier aux effets de taille finie. En effet, dans la boîte de simulation contenant un nombre fini de particules, les grandeurs présentent des différences avec les mêmes grandeurs à la limite thermodynamique dont il faut tenir compte.

Considérons un système constitué de N particules, défini par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}^N). \quad \text{Eq.85}$$

La fonction de distribution de paires est définie comme :

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}^2) / (\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)). \quad \text{Eq.86}$$

Pour un système homogène (ce n'est pas toujours le cas, les problèmes aux interfaces

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho$$

sont très étudiés), nous avons

La fonction de distribution ne dépend que de la distance relative entre particules:

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{\rho_N^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\rho^2} \quad \text{Eq.87}$$

où $g(r)$ est appelée la fonction de distribution radiale.

Quand la distance $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ est très grande, la fonction de distribution tend vers $1 - \frac{1}{N}$.

A la limite thermodynamique, la fonction de distribution tend vers 1, pour un système de taille finie, il apparaît une correction par rapport à la limite habituelle. La densité de probabilité se ré exprime comme :

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad \text{Eq.88}$$

Dans une simulation avec des conditions aux limites périodiques, on ne peut pas connaître la structure du système au delà d'une distance égale à $L/2$ (pour une boîte à symétrie cubique). Dans ce cas, le système est périodique dans chaque direction principale de la boîte. Le calcul dans ce cas, la fonction de distribution radiale nécessite une discrétisation dans l'espace. Pratiquement, on crée un histogramme basé sur des couronnes sphériques de pas Δr . On intègre l'équation Eq.89 sur la couronne repérée par un indice j d'épaisseur Δr en utilisant la formule approchée suivante:

$$\rho g(\Delta r(j + 0.5)) = \frac{1}{N(V_{j+1} - V_j)} 2N_p(r), \quad \text{Eq.90}$$

où $N_p(r)$ est le nombre de paires distinctes dont la distance entre les centres de particules est comprise entre $j\Delta r$ et $(j+1)\Delta r$ et où $V_j = \frac{4\pi}{3} ((j+1)\Delta r)^3$

La validité de cette formule repose sur l'approximation suivant la fonction $g(r)$ qui ne varie que très peu sur l'intervalle compris entre r et $r + \Delta r$. Une diminution de la largeur du pas permet de vérifier à posteriori que cette condition est satisfaite. Par contre il ne faut pas trop diminuer le pas, car le nombre de paires comprises dans chaque élément d'histogramme devient trop faible et les erreurs statistiques augmentent. Le calcul de cette fonction croît comme le carré du nombre de particules (on somme sur les paires de particules), ceci intrinsèque à la fonction de distribution. Par ailleurs, on peut "couper" le calcul pour une distance inférieure à la demi-boîte quand la fonction recherchée tend rapidement vers zéro, ou quand seule la structure à courte distance nous intéresse.

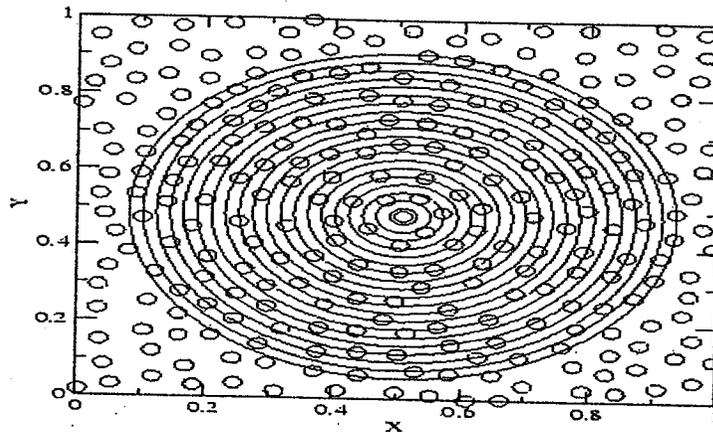


Figure 18 : Principe du calcul de la fonction de distribution de paires à partir d'une particule. On détermine le nombre de paires situées des les couronnes successives construites à partir de la discrétisation donnée par l'équation Eq.90

En réexprimant la fonction de distribution radiale à l'aide de la densité locale, cette fonction peut être définie de manière purement statistique. La moyenne d'ensemble symbolisée par les crochets n'est pas limitée à la seule distribution de Gibbs. Nous verrons par la suite, qu'il est possible de calculer cette fonction pour un système qui obéit à une dynamique d'addition séquentielle aléatoire, pour laquelle il n'existe pas de distribution de Gibbs décrivant le processus.

II-8-2-2 Facteur de structure

Le facteur de structure statique, $S(\mathbf{k})$, est une grandeur accessible expérimentalement par diffusion de neutrons. C'est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Pour un fluide simple, le facteur de structure statique est défini comme suit :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad \text{Eq.91}$$

En utilisant à nouveau les "fonctions" delta, on peut réécrire $S(\mathbf{k})$ comme :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \int \int \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\rangle \quad \text{Eq.9}$$

Ce qui donne :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \int \int \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{Eq.93}$$

Pour un fluide homogène (uniforme et isotrope), nous avons :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\rho^2}{N} \int \int \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{Eq.94}$$

Pour un fluide isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ On obtient alors :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r} \quad \text{Eq.95}$$

II-9 Dynamique Moléculaire

II-9-1 Résultats de la théorie de la réponse linéaire

Pour un système à l'équilibre, la théorie de la réponse linéaire fournit le résultat suivant. La réponse du système et son retour à l'équilibre sont directement reliés à l'aptitude intrinsèque du système à l'équilibre (en l'absence d'une perturbation extérieure) à répondre aux fluctuations (hypothèse de régression des fluctuations d'Onsager). La dérivation de la relation entre fonction de réponse et fonction de corrélation des fluctuations est donnée dans l'appendice A.

II-9-2 Fonction de corrélation

Dans une simulation, il est en général beaucoup plus simple de calculer une fonction de corrélation qu'une fonction de réponse linéaire, pour plusieurs raisons. Le calcul d'une fonction de corrélation se fait pour le système à l'équilibre. On peut donc en pratique calculer simultanément des fonctions de corrélations pour des grandeurs différentes, au cours d'une seule simulation. Si on veut calculer des fonctions de réponse, il est nécessaire d'effectuer autant de simulations indépendantes qu'il y a de fonctions de réponse à calculer. De plus, pour

obtenir la partie linéaire de la fonction de réponse (réponse d'une quantité $B(t)$ à une perturbation ΔF), il faut s'assurer que le rapport $\langle \Delta B(t) \rangle / \Delta F$ est indépendant de ΔF :

cela implique de choisir ΔF petit. Si cette perturbation est trop faible, la fonction $\langle \Delta B(t) \rangle$ sera petite et risque de devenir de l'ordre de grandeur des fluctuations statistiques de la simulation. Nous détaillons maintenant le principe du calcul d'une fonction de corrélation particulière. Celle-ci est définie comme :

$$C_{eq}(t) = \langle v(t)v(0) \rangle. \quad \text{Eq.96}$$

La moyenne d'ensemble dans une dynamique moléculaire (ou même dans une simulation Monte Carlo si on considère que l'évolution temporelle décrit une dynamique relaxant vers l'équilibre) est calculée par une moyenne temporelle, ce qui suppose que l'espace des phases soit exploré de manière quasi-ergodique:

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} dt v_i(t+u)v_i(u). \quad \text{Eq.97}$$

A l'équilibre il y a invariance par translation dans le temps. On peut obtenir un bruit statistique en faisant la moyenne à différents temps. Pour calculer la fonction de corrélation l'équation 23 s'écrit alors comme :

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} v_i(t+t_j)v_i(t_j), \quad \text{Eq.98}$$

où les N_c valeurs t_j sont généralement choisies régulièrement espacées. Le stockage de la fonction $C(t)$ dans un tableau nécessite de choisir un pas de temps; puisque la simulation (Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo) est réalisée pour une succession d'instantanés régulièrement espacés. Le pas de temps choisi pour le calcul de la fonction de corrélation est un multiple du pas de temps de la simulation (mais pas nécessairement celui de la simulation). En effet, le choix "naturel" pourrait sembler être le pas d'intégration du temps de la simulation, mais ce n'est pas le plus adapté car cela nécessite de stocker un tableau de

grande dimension et de calculer un nombre de points trop important. On note Δt_c le pas de temps de la fonction de corrélation que l'on souhaite calculer. On a $\Delta t_c = n_s \Delta t$, où Δt est le pas de l'algorithme de Verlet, et n_s est un entier positif (le calcul de $C(t)$ n'intervient que tous les n_s pas de la simulation). La dimension du tableau pour le stockage de $C(t)$ sera notée N_{tmax} et cela fixe le temps maximum $N_{tmax} \Delta t_c$ au bout duquel la fonction de corrélation est calculée. Il reste à fixer la suite des points t_i que l'on peut choisir comme une suite de points régulièrement espacés définie par la relation $t_i = i n_r \Delta t$. Pour avoir des estimations de la fonction de corrélation sur les instants complètement décorrélés, on doit choisir $n_r \Delta t \sim \tau$, où τ est le temps caractéristique de la relaxation de la fonction de corrélation. Pour éviter que les différentes estimations du calcul de la fonction de corrélation ne soient corrélées entre elles, on doit choisir $n_r \gg 1$. Inversement pour pouvoir calculer la fonction de corrélation durant le temps de simulation, il est nécessaire que :

$$(N_c n_r + N_{tmax}) \Delta t_c < T_{sim} \tag{Eq.99}$$

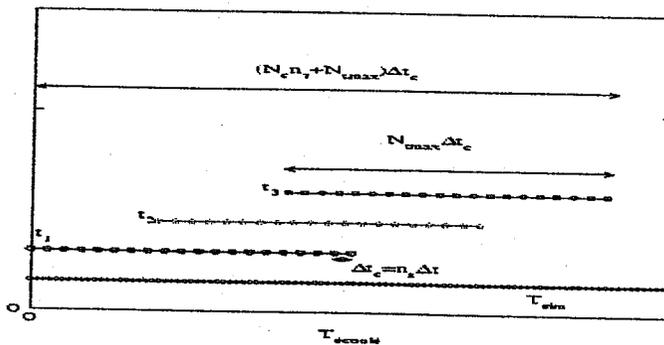


Figure 19 : L'évolution temporelle de la simulation pour le calcul de la fonction de corrélation de paires: Les diamants de la droite du bas de la figure représentent les différents points d'intégration des équations du mouvement. Les trois segments au-dessus représentent les instants où la fonction de corrélation est calculée.

II-9-3 Coefficients de transport

Soit l'Hamiltonien suivant : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - F_x x$ [71] [87], où F_x est une petite perturbation dans la direction x agissant à partir des temps $t > 0$. L'expression phénoménologique définissant μ qui est la mobilité pour la vitesse d'une particule répondant à la perturbation F_x est :

$$\langle v_x(t) \rangle = \mu F_x. \quad \text{Eq.100}$$

A partir de la théorie de la réponse linéaire, on obtient :

$$\langle v_x(t) \rangle = F_x \int_{-\infty}^t dt' \chi_{v_x, x}(t-t') \quad \text{Eq.101}$$

En intégrant par parties et comme à l'instant initial la moyenne $\langle x(0)v(0) \rangle_0$ est nulle, on obtient :

$$\langle v_x(t) \rangle = \beta F_x \int_0^{\infty} dt \langle v_x(0)v_x(t) \rangle_0, \quad \text{Eq.102}$$

ce qui donne pour la mobilité :

$$\mu = \beta \int_0^{\infty} dt \langle v_x(0)v_x(t) \rangle_0. \quad \text{Eq.103}$$

Ainsi en calculant l'intégral de la fonction de corrélation $C(t)$, on obtient la mobilité de la particule.

II-10 Transition de phase

II-10-1 Introduction

Un aspect particulièrement intéressant des simulations est de pouvoir étudier les transitions de phase alors que celles-ci ne peuvent apparaître *stricto sensu* que pour des systèmes de taille infini (c'est-à-dire à la limite thermodynamique). Ce paradoxe peut être levé de la manière suivante. Dans une transition de phase continue (par opposition à une transition de phase du premier ordre), des fluctuations sur des échelles de plus en plus grandes apparaissent quand la température s'approche de la température critique. Dans une

boîte de simulation, les fluctuations sont petites devant la dimension linéaire de la boîte, le système ne se rend pas compte que ses limites sont finies et son comportement (et ses grandeurs thermodynamiques) est très proche de celui d'un système dans la limite thermodynamique. Quand les fluctuations s'étendent sur la totalité de la boîte, le système s'écarte alors du comportement d'un système infini. Une fois la température critique est dépassée, les fluctuations décroissent et le comportement du système fini redevient très proche de celui d'un système infini.

En réalisant cette étude pour des tailles de boîte différentes, on peut utiliser la théorie de l'analyse de taille finie, pour déterminer les exposants critiques du système. La grande majorité des simulations concernant les phénomènes critiques (transitions de phase continues) a été réalisée sur des modèles réseaux. Les études concernant les systèmes continus n'ont été que récemment abordées pour de multiples raisons. D'après la théorie des phénomènes critiques, les transitions de phase sont caractérisées par des lois d'échelle (lois algébriques) dont les exposants critiques sont des nombres universels. Ces dernières, ne dépendent pas de l'existence d'un réseau sous-jacent. Cela résulte du fait que la transition de phase continue est associée à l'existence de fluctuations qui ont lieu à toutes les échelles de longueur. Ainsi, le détail microscopique du système n'intervient pas dans le comportement universel du système à la transition de phase. La dimension de l'espace est par contre importante. La caractérisation de la transition de phase à partir de la détermination des exposants critiques définit des classes d'universalité. Les transitions de phase peuvent être étudiées sur quelques systèmes modèles plus simples. Par exemple, la transition liquide - gaz d'un fluide interagissant par des potentiels de paires appartient à la même classe d'universalité que celle de la transition para-ferromagnétique du modèle d'Ising. Il est nécessaire de réaliser des simulations pour des tailles de boîte différentes, afin d'extraire l'information conduisant à la détermination des exposants critiques. Entre des systèmes définis sur des réseaux et des systèmes définis dans le continu, le temps d'une simulation est toujours plus court pour les premiers. Pour des systèmes continus, il est très difficile de faire varier la taille du système sur plusieurs ordres de grandeur alors que cela est couramment fait sur des réseaux. Notons que pour les systèmes continus comme les fluides, la température critique obtenue par simulation varie généralement peu avec la taille du système alors que pour les systèmes sur réseau. Cette dépendance est généralement importante. Avec un système continu de taille modeste, on peut facilement avoir une bonne estimation de la température critique.

II-10-2 Analyse de la taille finie

Chaleur spécifique

L'examen de configurations de spins illustre simplement que pour un système se rapprochant du point critique les "domaines" correspondants à des spins de même signe ont des tailles de plus en plus grandes [73]. La théorie du groupe de renormalisation a montré que, près d'un point critique, les propriétés thermodynamiques d'un système de taille L à une température réduite t , et un champ réduit h, \dots , sont les mêmes que celles d'un système de taille L/l à une température réduite $t l^{\nu}$ et un champ réduit $h l^{\Delta}$. Ceci donne pour la chaleur spécifique :

$$c_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\nu} D(L|t^{\nu}) \quad \text{Eq.104}$$

La fonction D tend vers zéro quand son argument est grand et elle est toujours positive et finie. Dans la mesure où cette fonction est continue, elle présente donc un maximum pour une valeur finie de son argument noté t_0 , ce qui donne les résultats suivants pour un système de taille finie:

Le maximum de la chaleur spécifique d'un système de taille L est donné par la loi d'échelle

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\nu}. \quad \text{Eq.105}$$

Dans une simulation, l'information est surabondante, la température critique et les deux exposants, une fois connus les autres exposants sont de même compte tenu de la difficulté numérique et des corrections aux lois d'échelle, surtout on a une meilleure détermination des exposants critiques en croisant les résultats. La simulation Monte Carlo, combinée avec l'analyse de la taille finie, offre une méthode extrêmement performante pour calculer les exposants critiques. Elle permet aussi de déterminer avec précision les grandeurs non universelles du modèle étudié comme la température critique, ce que n'offre à ce jour aucun formalisme théorique. Le groupe de renormalisation dans la version courante ne peut donner que les valeurs des exposants critiques, cependant, il ne peut fournir une température critique raisonnable. Seules des approches plus récentes basées sur des méthodes non perturbatrices peuvent donner des résultats de bonne qualité, et généralement au prix d'une résolution numérique très coûteuse.

II-10-3 Ralentissement critique

La méthode adéquate développée dans la section précédente, repose sur l'idée que la méthode Monte Carlo avec un algorithme de type **Metropolis** fonctionne aussi bien au voisinage de la région critique qu'en dehors [50-51]. Ce n'est malheureusement pas le cas. En effet, pour que la distribution relaxe vers la distribution d'équilibre, il est nécessaire que toutes les fluctuations soient bien échantillonnées. Or les échelles sur lesquelles s'étendent les fluctuations à l'approche du point critique et les temps de relaxation correspondants deviennent de plus en plus grands.

II-10-4 Méthode de repondération

Quand on souhaite obtenir un diagramme de phase complet pour un système donné, il est nécessaire d'effectuer une série de simulations pour des températures différentes, voire des champs extérieurs différents. Quand on cherche à localiser précisément une transition de phase, le nombre de simulations à effectuer peut être très important. La méthode de repondération des histogrammes est une technique puissante qui consiste à estimer les propriétés thermodynamiques du système provenant d'une simulation effectuée à une température donnée T , pour un ensemble de températures au voisinage de cette température, $[T - \Delta T, T + \Delta T]$ (ou à un champ extérieur H , pour un ensemble de champs au voisinage de ce champ $[H - \Delta H, H + \Delta H]$). L'histogramme de l'énergie se déplace vers des énergies plus élevées.

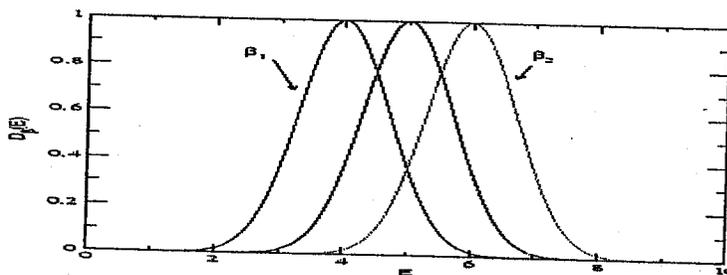


Figure 20 : Histogramme représentant l'énergie, $D_{\beta}(E)$ pour une simulation Monte Carlo (courbe centrale) à la température inverse β ; $D_{\beta_1}(E)$ et $D_{\beta_2}(E)$ sont obtenus par une méthode de repondération.

Dans une simulation Monte Carlo, le nombre de pas est fini. Ceci signifie que pour une température donnée, les énergies, faibles ou grandes que l'énergie moyenne, sont très

faiblement représentées, voir totalement inexistantes. Ainsi l'histogramme doit être repondérer sur des valeurs faiblement échantillonnées, l'erreur statistique augmente exponentiellement. Quand la courbe repondérée a un maximum se trouvent à un écart type du maximum de la courbe, l'estimation devient rapidement très mauvaise. Une analyse théorique des conditions d'utilisation de la méthode de repondération peut être faite en détail, et nécessite des développements légèrement longs. Nous allons plutôt faire une analyse qualitative qui permet de comprendre plus facilement ces conditions d'utilisation. Pour un système ne possédant que des transitions de phase continues (une ou plusieurs),

l'histogramme $D_{\beta}(i)$ a une forme de courbe "en cloche", que l'on peut approximer par une gaussienne en dehors des transitions de phase. Cela représente le fait que, pour une température donnée, l'énergie du système fluctue autour d'une valeur moyenne. En dehors du point critique, la largeur de l'histogramme correspond à celle des fluctuations et est donc

$$1/\sqrt{N}$$

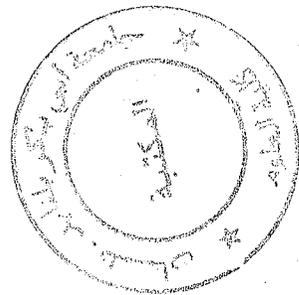
proportionnelle à $1/\sqrt{N}$ où N est le nombre de sites de particules. Cela signifie que l'efficacité de cette méthode de repondération diminue assez rapidement quand la taille du système augmente. Cette méthode permet de connaître avec précision, au voisinage d'une température donnée, les grandeurs thermodynamiques. Par conséquent, on peut reconstituer un diagramme de phase, avec un nombre limité de points de simulation. En combinant plusieurs histogrammes (méthode des histogrammes multiples), on peut améliorer encore l'estimation des grandeurs thermodynamiques sur un domaine plus large de température. Nous avons ainsi exposé la méthode en considérant l'énergie et sa variable conjuguée β . Il est possible de refaire le même raisonnement pour tout couple de variables conjuguées, par exemple l'aimantation m et un champ extérieur uniforme H .

Conclusion

L'étude par simulation des transitions de phase continues utilise conjointement les résultats théoriques de la physique statistique des transitions de phase, via en grande partie ceux de la théorie du groupe de renormalisation, et nécessite des méthodes de déplacements non locaux de particules pour diminuer l'importance du ralentissement critique. En combinant les résultats obtenus avec des méthodes de repondération, la simulation Monte Carlo a permis d'obtenir les exposants de plusieurs classes d'universalité avec une précision très souvent supérieure aux développements théoriques.

Chapitre III

Application de la simulation par DM au système Binaire (CH₄-N₂)



Dans l'utilisation de la simulation l'importance, est d'acquérir une compréhension de la physique fondamentale. La simulation est basée sur certains phénomènes macroscopiques ou sur la comparaison avec les prédictions théoriques. Elle s'efforce d'établir un lien entre les propriétés macroscopiques et les forces intermoléculaires. Ainsi, plus le potentiel d'interaction utilisé est réaliste plus le comportement du modèle est proche du système physique réel. Cependant, nous devons reconnaître que le potentiel d'interaction est seulement un arrangement (empirique, non empirique ou semi- empirique) afin de reproduire certaines propriétés physiques. Dans le choix des fonctions de potentielle, il s'agit d'affecter les propriétés physiques des interactions intermoléculaires aux mouvements des particules. C'est pourquoi les quantités mesurées sont sensibles à cette fonction. Toutefois, les résultats de la simulation doivent être en accord avec les données expérimentales.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats thermodynamiques, structurales et du transport du mélange liquide méthane-azote. Le produit majoritaire dans le gaz naturel liquéfié, est le méthane. Le point triple de l'azote est proche de celui du méthane. Ce dernier est issu des mesures de la fonction d'autocorrélation des sites. Dans une première partie, nous rappelons le modèle de potentiel de **William's** [7], puis nous expliquons les différentes constantes qui le caractérisent, ainsi que les interactions site-site produites par ce modèle. En effet, nous nous sommes basés sur ce modèle de potentiel car il tient compte des interactions atomiques. Pour cela, nous avons développé notre propre modèle en faisant un fitting pour le modèle le plus connu celui de **Lennard- Jones** [69]. La simulation basée sur ce modèle est effectuée par un logiciel commercialisé For Windows qui permet d'étudier et de tester l'optimisation et l'influence de l'algorithme ainsi que le modèle de potentiel choisi.

Par ailleurs, les résultats de la simulation numérique ont permis de déterminer les paramètres affectant la structure du $\text{CH}_4\text{-N}_2$ et la diffusion de ce fluide. Parmi ces paramètres, nous avons retenu le nombre du proche voisin, la profondeur de la diffusion, ainsi que la structure. Une optimisation ainsi qu'une étude comparative simulation- expérience sont présentées. Pour appuyer et démontrer la puissance de la méthode de la dynamique moléculaire, nous avons jugé utile d'étudier le comportement de ce mélange d'une part à pression, et température constantes et d'autre part température et volume constants, Ainsi, l'exécution du programme a été effectué pour les deux ensembles (NVT et NPT). A cet effet, notre intérêt majeur est de mettre le point sur la fiabilité de la technique à savoir la concordance de différentes propriétés calculées.

III -1 Description du modèle numérique

III-1-1 Potentiel d'interaction

Le premier potentiel ayant obtenu un intérêt théorique par sa grande simplicité, est le potentiel répulsif de puissance inverse. **Maghri et coll** ont utilisé ce modèle de potentiel afin de déterminer le coefficient de diffusion des mélanges $\text{CH}_4\text{-N}_2$ et $\text{CH}_4\text{-O}_2$ en approximation sphérique [94]. **Hoover et coll** ont utilisé les potentiels inverses-9,-6, et -4 pour étudier la phase de transition fluide- solide [96]. Après ce potentiel, l'étude théorique s'est orientée vers le potentiel de puits carré. Vu l'insuffisance de ce potentiel, les chercheurs ont utilisé le potentiel idéal proposé par **Lennard- Jones** [69] et le potentiel de **Buckingham** [70-104]. Ce derniers, tient compte des environnements des liaisons. Il est très recommandé pour l'étude très complexe du système. Citons deux autres potentiels. Le potentiel exp (-6) de formule générale m-6 utilisé

par Hoover et coll [96], et le potentiel de Kihara (1953) [72] recommandé pour l'étude des interactions sphériques [97].

III-1-1-1 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel traditionnel et effectif de Lennard-Jones utilisé dans plusieurs travaux de recherches, a montré un bon accord avec les données expérimentales sur les propriétés de l'état liquide des molécules monoatomiques sphériques ; alors que les interactions à plusieurs corps ont été négligées [69].

Les substances pour lesquelles ce potentiel convient s'appellent « les substances (L-J) » ou « les systèmes de L-J ». Leurs propriétés sont déterminées par ce qu'on surnomme « les états de correspondance ». Le potentiel de L-J est le potentiel habituel des simulations. Il reste le plus simple et le plus idéale. Il reflète les caractéristiques frappantes des interactions réelles. Il nécessite juste deux paramètres (σ etc.).

Ce potentiel est la somme de termes d'interactions dipolaires attractives et de répulsions entre les noyaux ioniques à courte distance.

- Terme attractive $U(r) \rightarrow -\varepsilon$ pour $r < r_{\min}$
 $U(r) \rightarrow U(r)$ pour $r_{\min} \leq r$
- Terme répulsive $U(r) \rightarrow U(r) + \varepsilon$ pour $r < r_{\min}$
 $U(r) \rightarrow 0$ pour $r_{\min} \leq r$

Il s'écrit sous la forme :

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq.106}$$

Cette équation nous donne donc l'énergie potentielle entre deux atomes, où r est la distance entre le centre de masse des molécules (distance de séparation). Le terme ε est dit

paramètre d'énergie de **Lennard-Jones** [69]. Il est constant pour un type d'atomes donné, et décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum. Le terme σ qui est aussi une constante, représente la distance entre deux atomes à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. (diamètre de collision).

Les paramètres de potentiel de LJ pour un mélange en interaction site- site sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) / 2, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad \text{Eq.107}$$

Nous reportons dans le tableau 3 les différentes valeurs de potentiel L-J (σ et ϵ) calculées pour les différentes interactions intermoléculaires site-site (C...C, C...H, H...H, N...N, H...N, C...N) pour le mélange binaire CH₄-N₂

Tableau 3 : Paramètre de potentiel pour l'interaction site - site [2].

Paramètre potentiel	C...C	C...H	H...H	N...N	C...N	H...N
σ (Å°)	3.35	3.08	2.81	3.31	3.33	3.06
σ (nm)	0.335	0.308	0.281	0.331	0.333	0.306
ϵ / K_b (K)	50	20.73644	8.6	37.3	43.18	17.91
ϵ (Kcal/mol)	0.0993	0.04121	0.01709	0.07413	0.08581	0.03559

III-1-1-2 Potentiel de Buckingham

Le potentiel intermoléculaire utilisé est le modèle exponentiel -6 site-site proposé par Buckingham [70-104]. Ce modèle est construit à partir de 5 sites pour le méthane et 2 sites l'azote. L'interaction du mélange binaire méthane-azote se traduit par le potentiel de la forme suivante :

$$u(r_{12}) = \sum_{ij} u_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Eq.108}$$

d'où i et j sont les indices de chaque molécule; r_{12} est le vecteur à partir de centre de la molécule 1 au centre de la molécule 2, (distance entre les centres de masses); r_{ij} est la distance entre le site i de la molécule 1 et le site j de la molécule 2.

La séparation site- site est donnée par la relation suivante :

$$r_{i1j2} = |\vec{r}_{i1j2}|$$

$$r_{i1j2} = \vec{r}_{i1} - \vec{r}_{j2}$$

$$r_{i1j2} = \vec{r}_{i2} + \vec{h}_{i1} - \vec{h}_{j2}$$

Eq.109

\vec{h}_{j2} : Vecteur du centre de masse de la molécule 1 vers le site j ; \vec{h}_{i1} : Vecteur du centre de masse de la molécule 2 vers le site i . \vec{r}_{ij} : Vecteur entre les deux centres de masse.

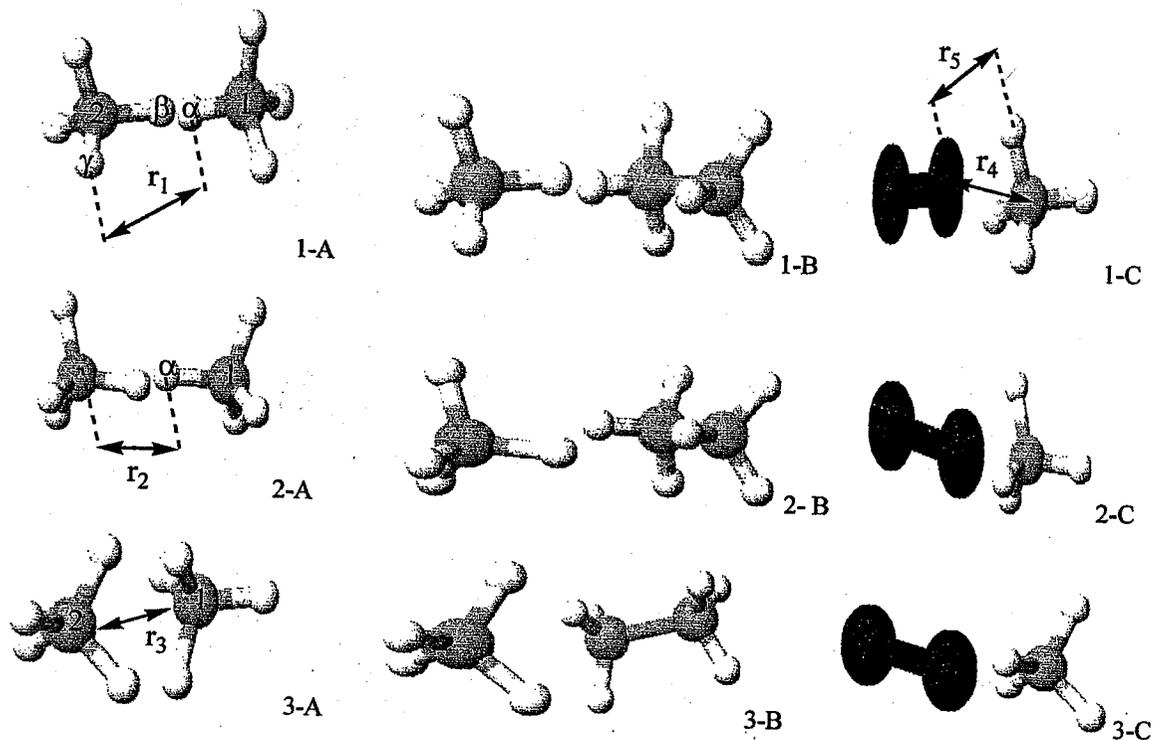


Figure 21 : Séparation site -site du méthane-azote-éthane (interaction des paires): A) $\text{CH}_4\text{-CH}_4$, B) $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$, C) $\text{N}_2\text{-CH}_4$

L'expression analytique de ce potentiel est :

$$U_{Buck}(r) = B_{ij}e^{-C_{ij}r} - \frac{A_{ij}}{r^6} \quad \text{Eq.110}$$

En général, ce type de potentiel est caractérisé par les constantes A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} . Dans la littérature, nous trouvons plusieurs modèles de potentiel. Notre choix est basé sur ce potentiel car il tient compte des environnements des liaisons. Il est très recommandé pour l'étude très complexe puisque il considère toutes les interactions possibles dans un système.

Des études ont été déjà réalisées par **Williams** sur le méthane en interaction site-site. En utilisant ce modèle de potentiel [7], ce chercheur a déterminé les constantes de potentiel A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} pour les différentes interactions intermoléculaires C...C, C...H, H...H, à partir des énergies du réseau cristallin des hydrocarbures. Il a utilisé les caractéristiques suivantes: une profondeur de puit de 142.87K, et un diamètre de collision de 4.01Å. Dans cette recherche, nous avons simulé notre système contenant 256 molécules en interaction site-site. Pour cela nous avons développé notre propre modèle de potentiel. Nous avons pensé réaliser un ajustement par rapport au potentiel de **Lennard-Jones** [69]. Ce dernier est caractérisé par l'existence de deux paramètres : La profondeur du puits de potentiel ϵ et le diamètre de collision σ . A partir de cet ajustement, nous avons estimé les différentes constantes, A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} pour les interactions intermoléculaire C...C, C...H, H...H, N...N, C...N et H...N. Cela est illustré dans les figures suivantes: 21, 22, 23, 24, 25 et 26.

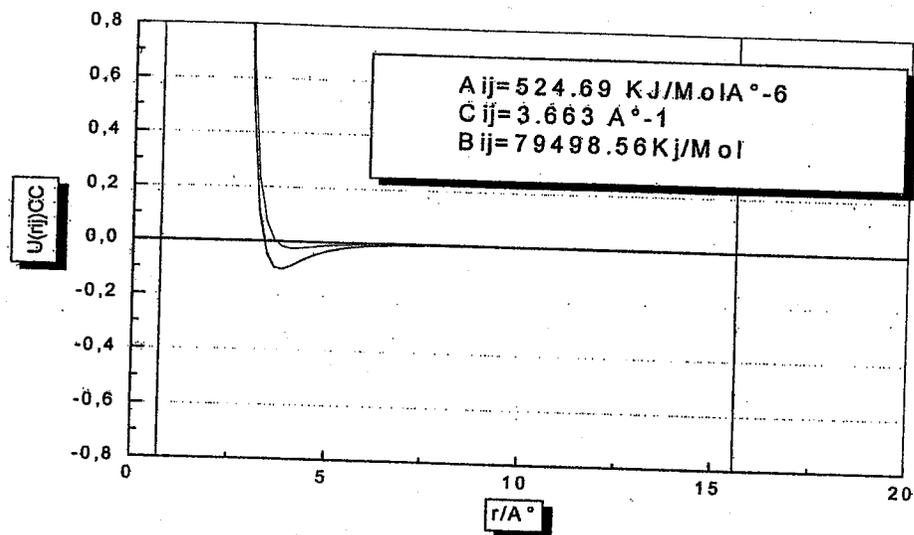


Figure 22 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-C

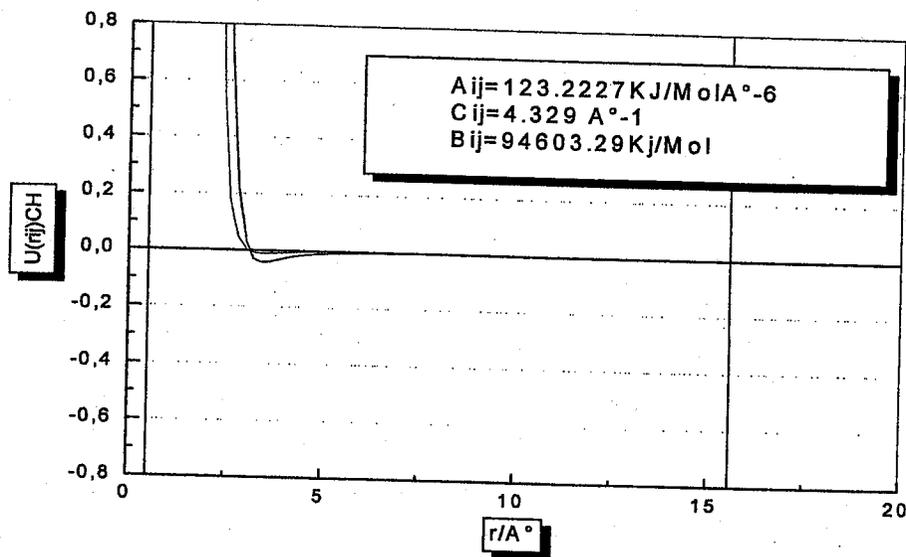


Figure 23 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-H

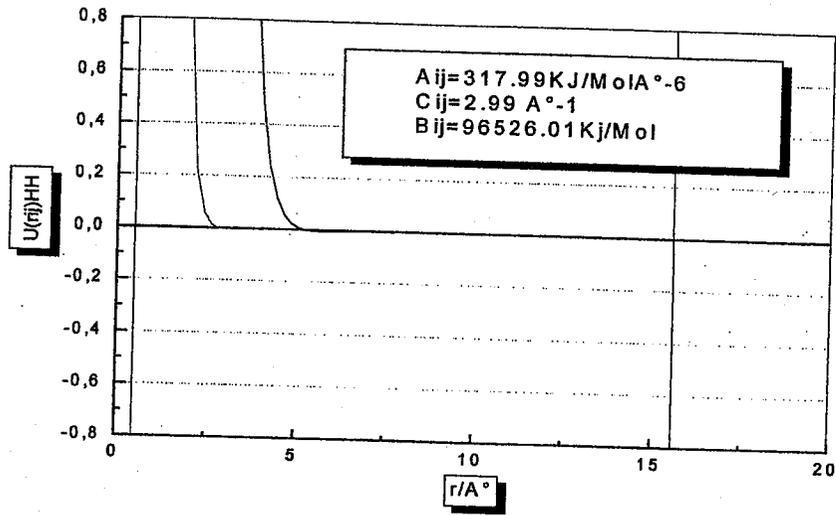


Figure 24 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire H-H

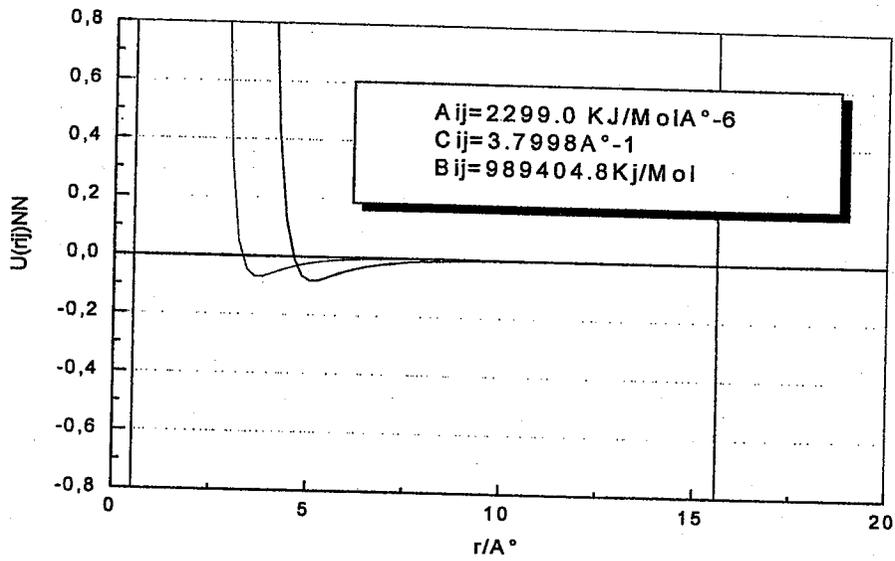


Figure 25 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire N-N

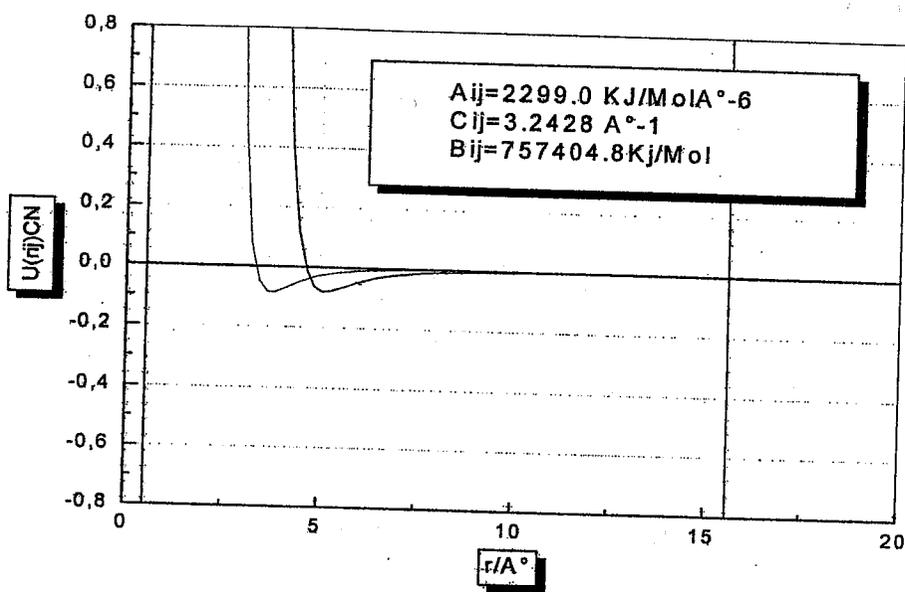


Figure 26 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire C-N

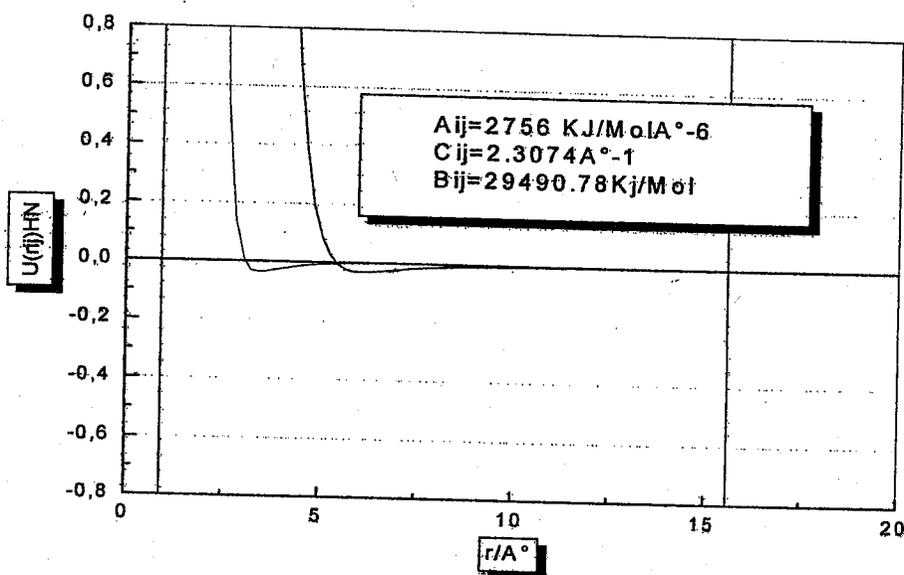


Figure 27 : Ajustement de la courbe du potentiel intermoléculaire de Buckingham et Lennard-Jones, en fonction de la distance intermoléculaire H-N

Pour les six interactions C....C, C....H, H... H N....H, N....N, et C....N, nous constatons des similarités des formes de potentiels. Ces dernières sont attractives à longues distances ; ceci peut être expliqué par le recouvrement entre les nuages électroniques qui couvrent les atomes. En effet à courte distance le potentiel est très répulsif essentiellement dû aux éloignements des atomes. Ainsi le recouvrement S_{ij} est égale 0. Cette similitude laisse penser que les deux potentiels prévoient une description presque analogue des propriétés des fluides.

Dans le tableau 4, nous avons reporté nos valeurs obtenues par cet ajustement ainsi que celles de Williams^(a) [7]. Le mélange CH₄-N₂ est considéré comme rigide. A l'aide de ce modèle ajusté nous avons effectué notre simulation pour les neuf points pris du diagramme de phase.

Tableau 4 : Comparaison entre les valeurs de William's et nos valeurs obtenus par le potentiel de Buckingham pour les interactions C....C, C....H, H...H N...N, C....N et H...N

Paramètre de potentiel	C_{IJ} (Å)	B_{IJ} (KCal/Mol)	A_{IJ} (KCal/Mol Å ⁻⁶)
C....C	3.663	79498.56	524.690
C....C ^(a)	3.60	61900.00	505.00
C....H	4.329	94603	123.23
C....H ^(a)	3.67	11000	128.00
H....H	2.99	96526.01	31.799
H....H ^(a)	3.74	2629.00	32.30
N....N	3.310	236699.52	550.00
C....N	3.330	181197.32	549.76

Avec les nouvelles constantes choisies par fitting, nous avons simulé le système binaire en interaction site- site, à travers deux modèles de potentiel. Le premier est celui de Lennard-Jones [69], et le deuxième est celui de Buckingham obtenu par ajustement. Le but est de tester la fiabilité du choix du modèle de potentiel dans une simulation par dynamique moléculaire, puis pour comparer les résultats obtenus par ces deux modèles et déduire lequel décrit mieux le

système. Evidemment, le modèle proche des résultats expérimentaux et théoriques sera le plus efficace pour l'optimisation et la modélisation du système binaire. L'ensemble des paramètres de potentiel utilisé dans notre simulation sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Comparaison entre les valeurs de William's les valeurs de Buckingham et les valeurs de Lennard-Jones

Paramètre de potentiel	LJ		Buckingham		
	σ_{ij} (Å°)	ϵ_{ij}/k_B (K)	A_{ij} (KCal/Mol Å ⁻⁶)	B_{ij} (KCal/Mol)	C_{ij} (Å ⁻¹)
C...C	3.35 ^(b)	50.00 ^(b)	524.690	79498.56	3.663
C...C ^(a)	-	-	505.000	61900.00	3.600
C...H	3.08 ^(b)	20.73 ^(b)	123.230	94603.00	4.329
C...H ^(a)	-	-	128.000	11000.00	3.670
H...H	2.81 ^(b)	08.60 ^(b)	31.799	96526.01	2.990
H...H ^(a)	-	-	32.300	26290.00	3.740
N...N	3.31 ^(c)	37.30 ^(c)	550.000	236699.52	3.310
C...N	3.33	43.18	549.760	181197.32	3.330
H...N	3.06	17.91	659.330	705500.21	3.040

^(a) travaux reporté par Williams .

^(b) Ref 69.

^(c) Ref 7.

III-1-2 Détails des calculs

La simulation par dynamique moléculaire consiste d'abord à introduire les paramètres d'état, la température et la densité du système ainsi que le nombre de particule N. Dans ce cas, nous avons simulé un mélange contenant 256 molécules en interactions site-site. Ces particules sont piégées dans une boîte de Dynamique Moléculaire pseudo-infini par l'application des conditions aux limites périodiques. Les constantes de potentiels d'interaction déduites par l'ajustement sont introduites dans le programme. La simulation procède en une série de pas d'intégration. A Chaque pas, la force sur chaque particule due à ces interactions avec les autres particules dans le système doit être évaluée. Cette force est la dérivée du potentiel choisi. Les vitesses sont attribuées aux N particules de la boîte selon une distribution de Maxwell-Boltzman.

Nous nous sommes basées sur ce modèle de potentiel pour expliquer les interactions site-site et bien précisément de simuler les propriétés thermodynamique, structurales et du transport du fluide. Ces propriétés sont calculées quand le système atteint l'équilibre thermique. Parmi ces propriétés citons : la pression P , l'énergie de configuration U , l'enthalpie H , et la fonction d'auto corrélations $g(r)$ [13]. Le coefficient de diffusion D est obtenu par intégration du déplacement quadratique moyen MSD au cours du temps à longue durée. La viscosité η est évalué à travers la formule de **Green -Kubo** [77] et obtenue par intégration de la fonction d'auto corrélation du stress suivant les différentes directions spatiales. Dans la phase d'équilibre la durée est de l'ordre de 50 Ps et la phase de production se développe sur une durée s'étale jusqu'à 500Ps. Cette durée de calcul permet d'obtenir les propriétés du fluide avec des fluctuations résolues avec une bonne précision. Nous avons choisi les points analogues à ceux pris par **Tchouar et al** utilisés pour l'interaction sphérique du méthane [3]. Parmi ces points, il y'a ceux qui sont proches du point triple. En réalité le méthane n'est pas sphérique, nous avons alors étudié la même molécule en interaction site-site [93]. Sachant que le méthane est le produit majeur dans le GNL, notre but est de déterminer les propriétés nécessaires du fluide $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (thermodynamiques, structurales) pour le calcul de grandeurs de transport en varions la température et la pression.

Nous avons réalisé une simulation sur les neufs points (Sp_i) pris du diagramme de phase , en utilisant deux modèles de potentiels : le potentiel de **Lennard-Jones** [69], et le potentiel de **Buckingham**[70-104]. Le but est de connaître la fiabilité des modèles et de déduire lequel décrit le mieux l'interaction site-site. Sachant que la composition du gaz naturel n'est pas fixe et change selon l'approvisionnement. La composition dans du MCR nécessaire pour la liquéfaction du gaz naturel varie et donc les propriétés du fluide varient. Pour connaître les effets de compositions du

MCR dans le processus de liquéfaction, nous devons étudier les propriétés thermodynamiques, structurales et du transport de mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$ avant et après le passage dans le réfrigérant à différentes températures et densités. La simulation est effectuée dans deux ensembles. Le premier ensemble correspond à un ensemble isochore -isotherme (NVT) et maintient le volume V , la température T , ainsi que le nombre de molécules N constants. Les équations de mouvement sont résolues avec un pas de temps constant $\Delta t = 5$ fs. Le second ensemble isobare- isotherme (NPT) maintient la pression, la température du système et le nombre de molécules N fixes. L'algorithme utilisé dans l'ensemble NPT est le Prédicteur Correcteur avec un schéma de **Parrinello Rahman** [36-44]. Le Thermostat de Nosé est appliquée afin de maintenir la pression initiale constante au cours du temps. La méthode de la dynamique moléculaire est basée sur la mécanique classique. Elle permet aussi de donner des informations sur l'évolution du système dans le temps, en évaluant les interactions dans le système. Nous considérons seulement les paires séparées par une distance plus petite qu'un certains rayon de coupure r_c .

Les expériences de simulation par la dynamique moléculaire pour un ensemble NVT et NPT pour les neuf points (Sp_i) du diagramme de phase sont données par le tableau 5. Ce dernier englobe les fonctions thermodynamiques densités et températures du méthane et l'azote en unités réduites et réelles. Ces fonctions sont calculées comme suite (voir appendice) :

$$T^* = T K_B / \varepsilon, \rho^* = \rho \sigma^3, \rho = \sum \rho_i X_i, \text{ et } \sum X_i = 1. \quad \text{Eq.111}$$

K_B : constant de Boltzmann, ρ_i : densité du composé i et X_i : fraction molaire du composé i .

Pour le mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$: $X_{\text{CH}_4} = 0.600$ et $X_{\text{N}_2} = 0.400$.

Dans le réfrigérant de composante multiple (MCR): $X_{\text{CH}_4} = 0.42$ et $X_{\text{N}_2} = 0.03$.

Tableau 6 : Points SPx du diagramme de phase considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire dans les ensembles NVT et NPT pour le mélange CH₄ -N₂, la température et densité sont données en unité réduite et réelle.

T/ K °	91.0	99.8	105.4	108.0	110.9	116.5	122.1	125.0	127.6
T*	0.6103	0.6692	0.7069	0.7243	0.7437	0.7813	0.8189	0.8284	0.8558
ρ CH ₄ g/cm ³	0.4495	0.4407	0.4331	0.4263	0.4253	0.4173	0.4091	0.4005	0.4006
ρ N ₂ g/cm ³	0.7401	0.6892	0.6572	0.6346	0.6131	0.5677	0.5076	0.4851	0.4586
ρ N ₂ - CH ₄ g/cm ³	0.2697	0.2644	0.2598	0.5557	0.2551	0.2503	0.2454	0.2403	0.24036
ρ^* CH ₄ -N ₂	0.5310	0.5206	0.5115	0.5034	0.5022	0.4928	0.4831	0.4731	0.4732
ρ N ₂ - CH ₄ MCR	0.2109	0.1889	0.2016	0.1980	0.1970	0.1922	0.1870	0.1827	0.1820
ρ^* CH ₄ -N ₂ MCR	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152	0.4152

III-2 Dynamique Moléculaire à température constante (NVT)

III-2-1 Propriétés structurales

III -2-1-1 Fonctions de corrélations site- site

Quand le système simulé a atteint l'équilibre, il peut être utilisé pour mesurer les propriétés structurales qui permettent la description de la structure en se basant sur les fonctions de distribution radiale G(r).

$$g(r) = \left(\frac{V}{N} \right) \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 dr} = \frac{N(r, r + dr)}{4\pi \rho r^2 \Delta r}$$

N(r, dr) représente le nombre de particules dans la coquille sphérique d'épaisseur r. Le centre est situé à la distance r. Le dénominateur de l'expression sert à normaliser la moyenne de cette



quantité de matière $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$. $g(r)$ représente une densité locale d'atomes. Le calcul de l'air de chaque pic nous permet de déterminer le nombre de proches voisins .

La fonction de corrélation site-site (SCF) $g(r_{\alpha\beta})$ est proportionnelle à la densité de probabilité de trouver le site β pour quelques molécules à une distance $r_{\alpha\beta}$ du site α pour quelque molécules différentes. Nous donnons l'expression de la fonction de corrélation paire angulaire $g(r_{12} w_1 w_2)$ citée dans la référence [10] comme :

$$g(r_{\alpha\beta}) = \langle g(r_{\alpha\beta} + r_{c\alpha 1} - r_{c\beta 2}; w_1 w_2) \rangle_{w_1 w_2} \quad \text{Eq.112}$$

d'ou $r_{\alpha\beta}$ est le vecteur du site α dans la molécule 1 au site β dans la molécule 2 ; $r_{c\alpha i}$ est le vecteur du centre de la molécule 1 au site α et $\langle \dots \rangle_{w_1 w_2} = \iint dw_1 dw_2 (\dots) / 64 \Pi^4$ est une moyenne à travers les orientations moléculaires. L'interprétation physique de l'équation Eq.112 est que $g_{\alpha\beta}$ [13-98-10] est obtenue en faisant une moyenne de $g(r_{12}; w_1 w_2)$ à travers les orientations w_1 et w_2 en prenant $r_{\alpha\beta}$ fixe. Pour connaître la structure du mélange méthane - azote, notre étude a été effectuée pour tous les points du diagramme de phase.

III-2-1-2 Fonction de corrélation du mélange méthane- azote

La fonction de corrélation site- site est représentée dans la figure 28. A partir de l'équation Eq.112, nous constatons que $g(r)$ du mélange est simplement la fonction de corrélation des centres $g(r)$, c'est à dire une moyenne à travers les orientations prises à la distance centre - centre r_{12} fixe. La figure 28 montre qu'elle ne contient pas des résidus du sommet distingué. Ce sommet est très faible et se produit à 0.6σ .

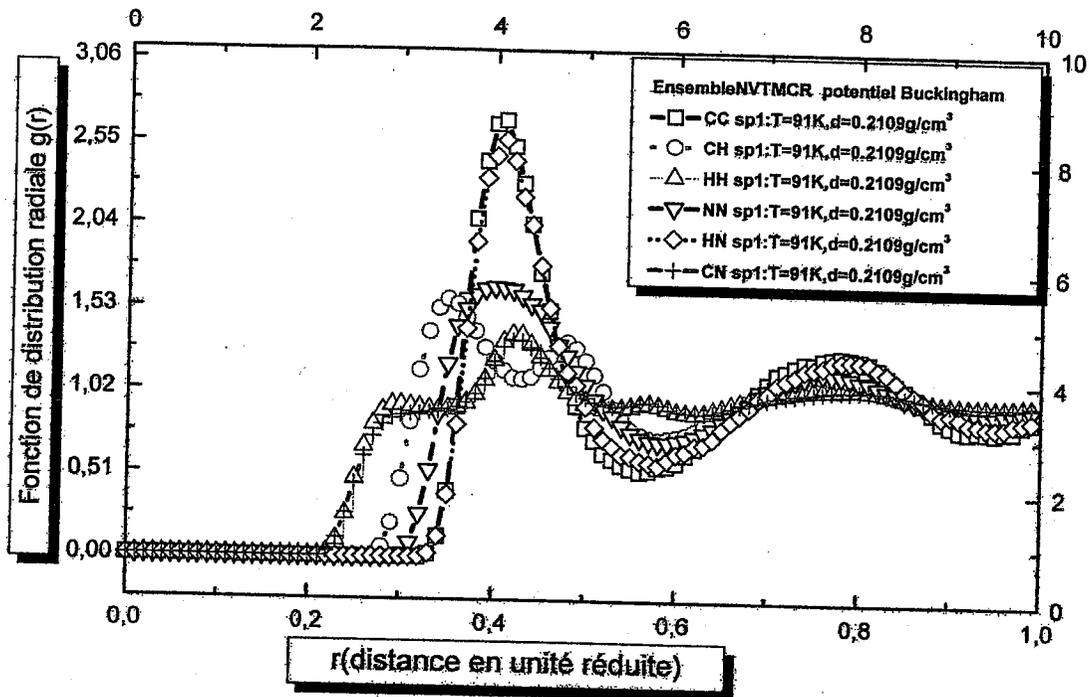


Figure 28 : Fonction de distribution radiale pour le point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site-site du méthane-azote en utilisant le potentiel de Buckingham.

Nous nous sommes intéressées de présenter la courbe du réfrigérant à composants multiple (MCR), pour l'interaction site-site du mélange méthane-azote en utilisant le potentiel de Buckingham pour le point sp_1 , $g(r)$ obtenu est d'abord nulle aux petites valeurs de r . $g(r)$ croît rapidement donnant un pic maximum égale à 0.45σ , puis $g(r)$ diminue à longue portée et tend vers 1 ce qui caractérise l'état liquide (figure 28). La configuration responsable de ces sommets est montrée dans la figure 21.

Pour l'interaction C-C et N-N respectivement deux molécules de méthane ou d'azote sont positionnées afin que deux atomes de carbone 1 et 2 ou d'azote seront en contact.

Pour l'interaction H-H et H-N respectivement deux molécules de méthane ou d'azote sont positionnées afin que deux atomes d'Hydrogène α et β seront en contact. Où un atome d'hydrogène α et un atome d'azote β seront en contact. La distance r_1 , la position du sommet dans $g(r)_{HH}$ est la séparation maximale de l'hydrogène α dans la molécule 1 avec le troisième atome de l'hydrogène γ dans la molécule 2 avec α et β en contact. Dans ce cas, la séparation maximale ce produit quand les trois atomes α , β et γ sont colinéaires. Cette séparation est indépendante de l'orientation de la molécule 1 autour de son atome d'hydrogène α .

Pour l'interaction C-H et C-N respectivement les configurations responsables pour les sommets sont montrées dans la figure 21 (2H en contact) et (2C en contact). Dans cette figure, les distances r_2 et r_3 sont indépendantes de l'orientation de la molécule 1 autour de son site impliqué dans le contact.

Nous notons que dans la fonction de corrélation site-site pour notre modèle, la discontinuité et le sommet ont été adoucis et classés par le potentiel intermoléculaire du Buckingham plus réaliste mais quand même sont distinguées.

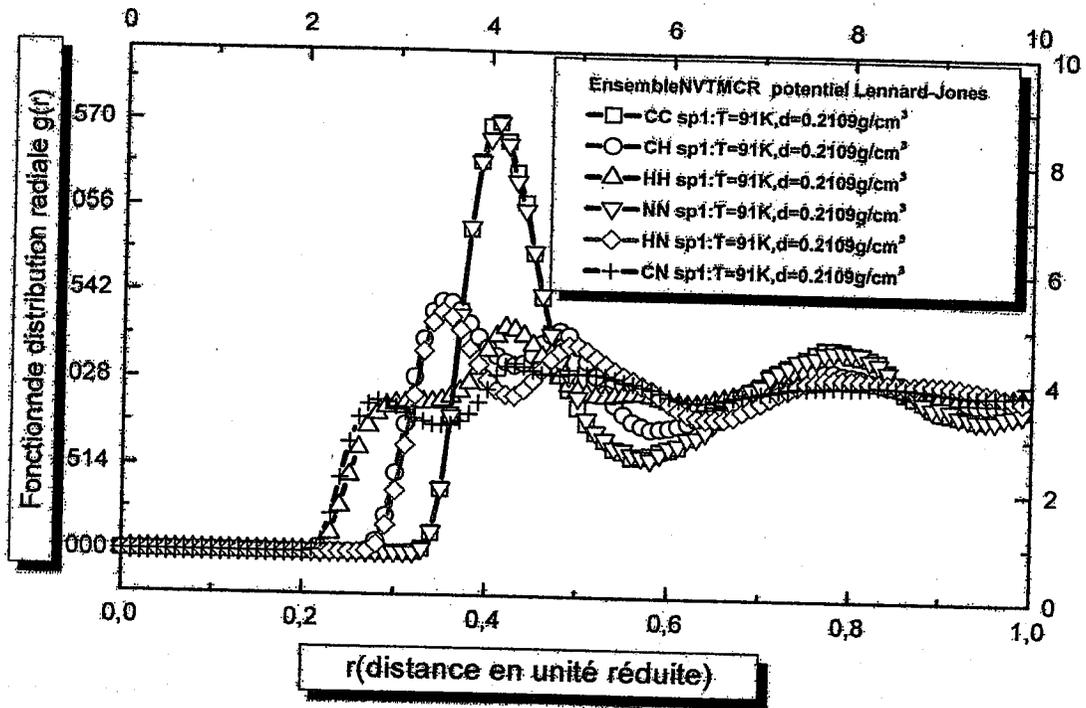


Figure 29 : Fonction de distribution radiale pour le point SP₁ pris du diagramme de phase pour l'interaction site-site du méthane-azote en utilisant le potentiel de Lennard-Jones.

Dans la figure 29, nous remarquons que la fonction de distribution du mélange méthane-azote $g(r)$ croit rapidement jusqu'à un maximum $r = r_{max}$ par rapport au système précédent. Un sommet est très faible et se produit à 0.7σ . La principale caractéristique de $g(r_{CN})$ pour le MCR est le pic fort à proximité de $r = \sigma$. Les fonctions dépendent de la distance d'interaction et les corrélations angulaires. Ces fonctions sont très importantes car elle nous renseigne sur la structure. La fonction $g(r)$ obtenue est nulle aux petites valeurs de r , pour laquelle le recouvrement entre les molécules est nulle ($S_{ij}=0$). Quand la valeur de r devient proche du diamètre de collision, les fonctions de distribution croissent jusqu'à un maximum $r = r_{max}$.

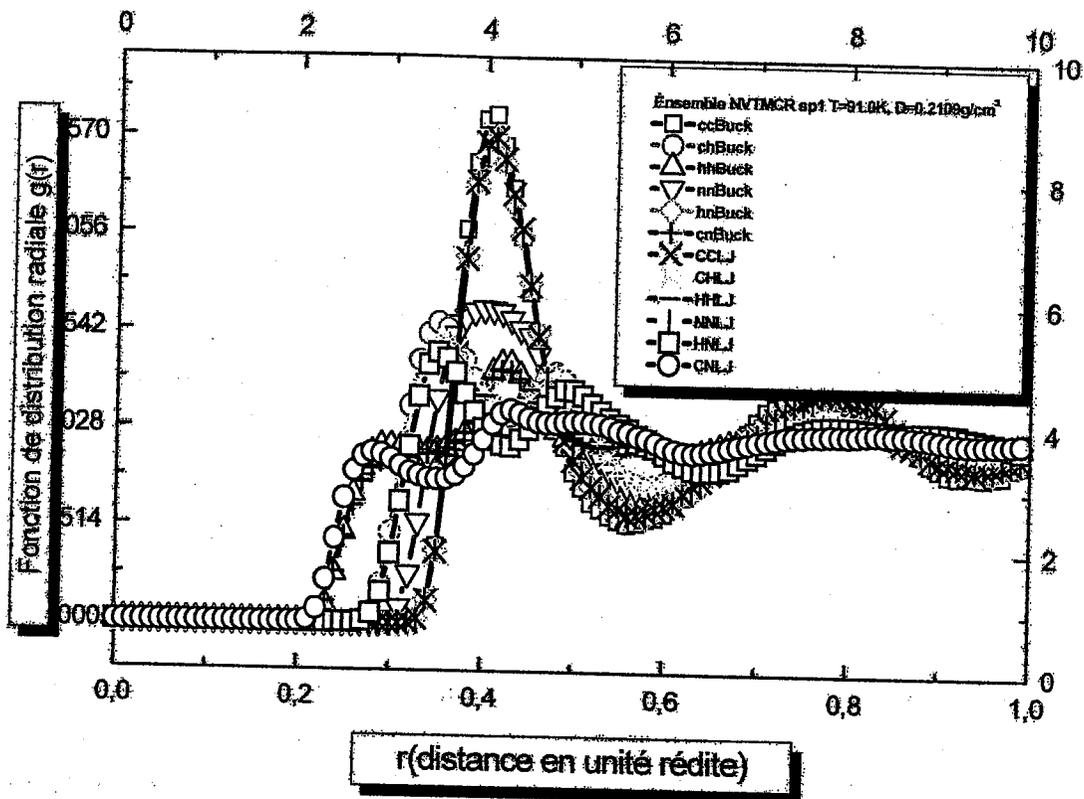
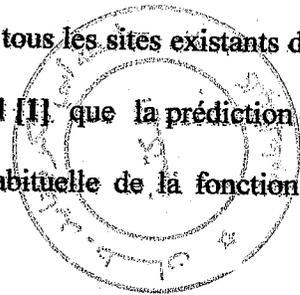


Figure 30 : Fonction de distribution radiale pour le point SP₁ pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site du méthane- azote en utilisant les deux modèle de potentiels.

Dans la figure30, nous avons rassemblé toutes les courbes pour les deux modèles de potentiels. Pour le point sp₁, la fonction g(r) obtenue présente deux bosses avec des pics différents .Un pic large et très intense de premier voisin où la courbe décroît rapidement donnant un pic plus large. Cette oscillation correspond à celle d'un liquide. Nous observons deux bosses intermédiaires ce qui explique que le recouvrement ce fait par tous les sites existants dans le mélange. Nous confirmons ce qui a été reporté par Murad et al [1] que la prédiction des discontinuités et les sommets permettent d'expliquer la forme inhabituelle de la fonction de



corrélations site-site. Le sommet qui apparaît est transformé par le potentiel de Buckingham plus réaliste en pic plus petit.

L'analyse de ces courbes (28,29 et 30), nous permet de calculer le nombre de molécules proches voisins obtenu par intégration de la FDR ($g(r)$) ainsi que la position des différents maxima pour tous les points du diagramme de phase dans le tableau 7. Pour l'interaction site-site C...C les résultats sont reportés dans le tableau 7. Dans les tableaux 8, 9, 10, 11 et 12) sont reportés les résultats des interactions C...H, H...H N...N, C...N et H...N.

Le nombre de proche voisin est donné par :

$$n(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr \quad \text{Eq. 113}$$

Où la limite d'intégration R est prise comme la position successive des minima dans la $g(r)$. ρ est la densité du fluide.

Tableau 7 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site- site (C...C) du mélange méthane- azote en utilisant les deux modèles de potentiel Buckingham et Lennard Jones.

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	4.236	4.236	4.236	4.236	4.236	4.236	4.236	4.236	4.236
RMAX1LJA°	4.125	4.125	4.252	4.125	4.125	4.125	4.125	4.125	4.125
RMAX2BA°	7.354	7.302	7.123	7.354	7.432	7.326	7.433	7.354	7.132
RMAX2LJA°	7.215	7.125	7.021	7.245	7.401	7.124	7.225	7.421	7.214
Nb.P.Nmax1B	56.09	63.93	62.99	66.62	58.20	58.98	56.66	65.459	56.87
Nb.P.Nmax1LJ	56.85	56.25	60.22	60.33	61.25	60.22	60.55	62.55	60.22
Nb.P.Nmax2B	26.62	23.63	23.98	26.27	24.30	26.33	26.52	27.97	29.03
Nb.P.Nmax2LJ	25.55	24.55	24.85	25.55	25.44	26.01	26.44	26.44	27.55
SurfaceB	11.82	14.52	14.02	14.88	14.08	14.6	12.67	14.69	12.32
surfaceLJ	11.55	12.22	12.55	14.11	14.00	13.55	13.55	14.22	11.55

Les résultats obtenus par diffraction X à $T= 92K$ sont similaires aux résultats de nos travaux obtenus par le potentiel de Buckingham. Ils sont différents dans le cas où nous utilisons le modèle de Lennard-Jones, la $g(r)$ mesurée par la diffraction X [2] donne le nombre de proche

voisin du premier pic égal à 12 et le nombre de proche voisin du second pic égal à 55. Nos valeurs sont très proches des valeurs expérimentales. Ceci montre la fiabilité du choix du modèle de potentiel utilisé dans la simulation.

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	3.014	3.014	3.014	3.014	3.014	3.014	3.014	3.014	3.014
RMAX1LJA°	3.001	3.001	3.001	3.225	3.001	3.001	3.001	3.001	3.001
RMAX2BA°	5.241	5.241	5.241	5.241	5.241	5.241	5.241	5.241	5.241
RMAX2LJA°	5.144	5.144	5.144	5.144	5.144	5.144	5.144	5.144	5.144
Nb.P.Nmax1B	54.04	52.12	53.25	55.24	54.65	54.21	54.01	54.03	54.25
Nb.P.Nmax1LJ	55.22	55.44	50.22	54.22	53.33	54.23	54.22	54.33	54.55
Nb.P.Nmax2B	24.24	25.24	24.35	25.55	26.55	25.44	25.43	24.44	25.55
Nb.P.Nmax2LJ	24.22	24.55	25.00	25.45	25.66	24.55	25.44	25.66	26.55
SurfaceB	11.25	11.54	10.25	10.66	10.44	11.55	11.22	11.32	11.44
SurfaceLJ	11.12	11.44	11.22	11.11	10.22	10.55	10.88	11.87	11.99

Tableau 8 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (C....H) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel de Lennard-Jones

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	4.355	4.355	4.355	4.355	4.355	4.355	4.355	4.355	4.355
RMAX1LJA°	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215	4.215
RMAX2BA°	7.554	7.544	7.566	7.522	7.533	7.544	7.422	7.585	7.252
RMAX2LJA°	7.425	7.253	7.421	7.425	7.524	7.542	7.352	7.425	7.325
Nb.P.Nmax1B	57.25	58.22	60.22	60.33	60.44	60.56	60.55	60.56	60.44
Nb.P.Nmax1LJ	57.22	57.44	59.88	60.00	61.22	60.22	60.11	60.44	60.32
Nb.P.Nmax2B	29.01	28.55	27.55	25.66	28.22	28.55	27.55	25.66	28.66
Nb.P.Nmax2LJ	28.58	28.55	27.44	26.55	27.55	27.55	27.44	25.55	26.55
SurfaceB	12.22	12.55	14.55	14.56	14.55	14.65	14.66	14.58	14.33
SurfaceLJ	12.00	12.44	13.22	13.22	13.11	12.55	12.66	13.00	13.55

Tableau 9 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (H....H) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel Buckingham

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
RMAX1LJA°	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22
RMAX2BA°	5.254	5.236	5.441	5.124	4.552	5.524	5.214	5.263	5.856
RMAX2LJA°	5.124	5.245	5.423	5.123	5.421	5.142	5.321	5.423	5.142
Nb.P.Nmax1B	53.26	54.66	53.96	53.44	56.55	55.66	56.66	54.66	55.44
Nb.P.Nmax1LJ	53.55	53.88	54.22	53.22	54.11	54.11	54.66	54.22	53.66
Nb.P.Nmax2B	23.55	23.66	25.66	24.55	25.55	24.21	23.15	24.11	25.58
Nb.P.Nmax2LJ	25.44	24.55	25.68	25.00	25.40	24.44	23.55	24.55	25.44
SurfaceB	10.55	10.55	10.44	10.45	11.23	11.1	11.35	12.22	12.44
SurfaceLJ	10.44	10.55	10.35	10.40	10.88	11.00	11.45	12.55	12.33

Tableau 10 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (C....N) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel de Lennard-Jones

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	4.254	4.254	4.254	4.254	4.254	4.254	4.254	4.254	4.254
RMAX1LJA°	4.133	4.133	4.133	4.133	4.133	4.133	4.133	4.133	4.133
RMAX2BA°	5.256	5.263	5.245	5.754	5.654	5.456	5.956	5.642	5.213
RMAX2LJA°	5.123	5.124	5.245	5.425	5.623	5.421	5.986	5.754	5.421
Nb.P.Nmax1B	53.24	54.25	55.62	55.01	54.023	54.236	54.21	55.23	55.23
Nb.P.Nmax1LJ	53.254	53.66	55.44	55.23	54.22	54.122	54.22	54.25	55.23
Nb.P.Nmax2B	29.04	29.56	29.84	28.44	28.56	29.01	29.04	28.77	28.65
Nb.P.Nmax2LJ	28.55	28.56	29.11	28.42	27.55	28.55	28.77	28.44	27.55
SurfaceB	12.33	12.54	12.66	11.55	11.54	12.55	12.45	12.55	12.66
SurfaceLJ	12.22	12.44	12.55	12.00	11.66	12.52	12.42	12.23	12.44

Tableau 11 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (H....N) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel Buckingham

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1BA°	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
RMAX1LJA°	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
RMAX2BA°	5.231	5.214	5.124	5.632	5.865	5.457	5.248	5.465	5.986
RMAX2LJA°	5.245	5.142	5.014	5.425	5.652	5.142	5.142	5.425	5.875
Nb.P.Nmax1B	56.09	63.93	62.99	66.62	58.20	58.98	56.66	65.459	56.87
Nb.P.Nmax1LJ	55.44	58.66	60.22	64.23	60.22	57.55	55.44	62.22	60.22
Nb.P.Nmax2B	29.01	28.55	28.54	28.44	27.44	27.54	28.56	28.96	28.55
Nb.P.Nmax2LJ	28.55	28.44	27.88	27.56	26.77	26.55	26.44	25.44	25.66
SurfaceB	9.88	9.45	9.89	10.25	10.25	10.45	10.32	10.55	10.65
SurfaceLJ	9.55	9.53	9.80	10.00	10.22	10.33	10.22	10.50	10.74

Tableau 12 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT pour l'interaction site-site (N....N) du mélange méthane- azote en utilisant le potentiel Lennard-Joones

III-2-2 Différentes propriétés thermodynamiques du méthane –azote

A l'aide d'une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques au cours du temps. L'énergie interne est l'énergie totale du système. Elle correspond la somme de l'énergie potentielle U et de l'énergie cinétique de translation EKT et de rotation EKR . Elle est illustrée par la formule suivante :

$$ET = (EKT + EKR) + U \quad \text{Eq.114}$$

$$EKT = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \left(m_i \frac{v_i^2}{2} \right) \right] \quad \text{Eq.115}$$

$$E_{KR} = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \left(I \frac{w_i^2}{2} \right) \right] \quad \text{Eq.116}$$

$$U = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \sum (U(r_{ij})) \right] \quad \text{Eq.117}$$

$$E_T = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \frac{m_i v_i^2}{2} + \sum I \frac{w_i^2}{2} + \sum \sum (U(r_{ij})) \right] \quad \text{Eq.118}$$

Où m_i la masse de la particule i , v_i la vitesse, I moment d'inertie, w_i angle angulaire.

C'était nécessaire de calculer l'énergie totale, car elle permet de vérifier la précision de l'algorithme et surtout de tester l'évolution du système à l'équilibre [74].

La température est obtenue à partir des vitesses instantanées des particules (Théorème d'équipartition) selon la formule suivante :

$$T = \frac{1}{3NK_B} \sum \left[\frac{1}{N} \sum (m_i v_i^2) + (I w_i^2) \right] \quad \text{Eq.119}$$

Où m_i la masse de la particule i , v_i la vitesse de la particule i , N : nombre de particule,

K_B : constante de Boltzmann, I moment d'inertie, w_i angle angulaire.

La pression est calculée par le théorème de viriel à partir de l'équation suivante :

$$P = \frac{1}{3V} (2E_c - \Psi) \quad \text{Eq.120}$$

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \sum \left(r \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U(r_{ij}) \right) \right] \quad \text{Eq.121}$$

$$P = \frac{2}{3V} E_c - \frac{1}{3VN} \sum \left[\sum \sum \left(r \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U(r_{ij}) \right) \right] \quad \text{Eq.122}$$

Ψ : Le viriel est simplement le produit de la force d'interaction par le rayon d'interaction.

V : Le volume total.

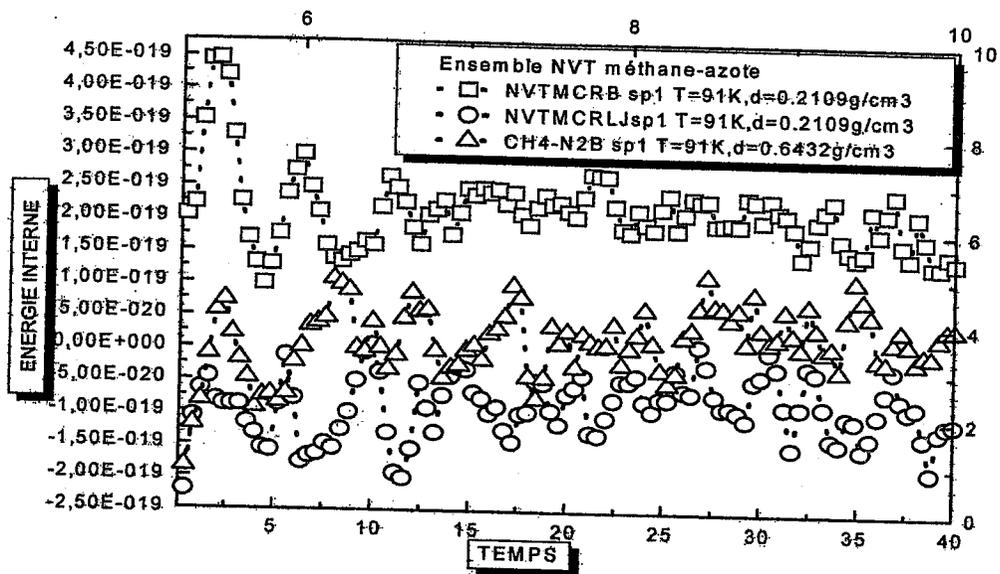


Figure 31 : Evolution de l'énergie interne au cours du temps dans l'ensemble NVT.

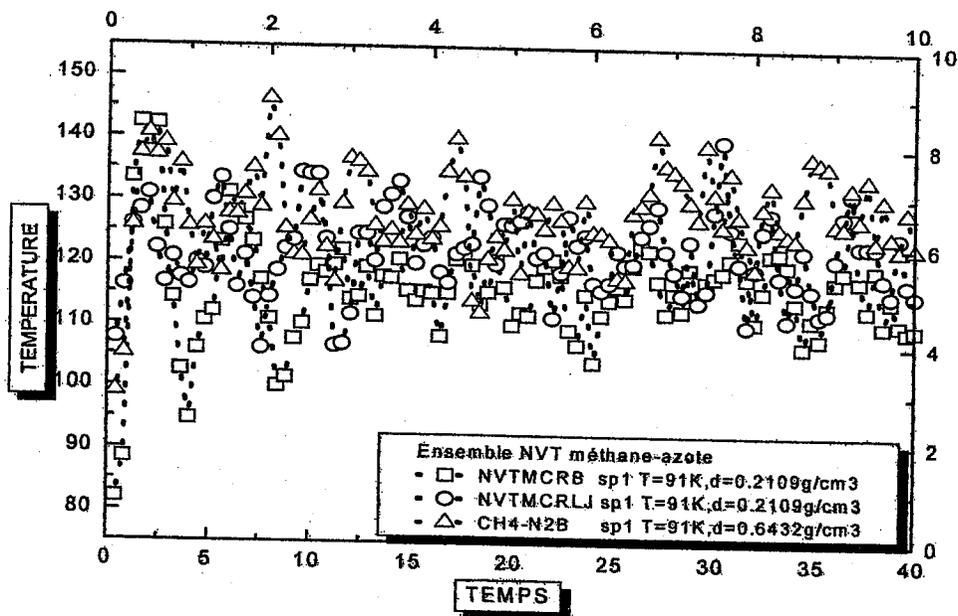


Figure 32 : Evolution de la température au cours du temps dans l'ensemble NVT.

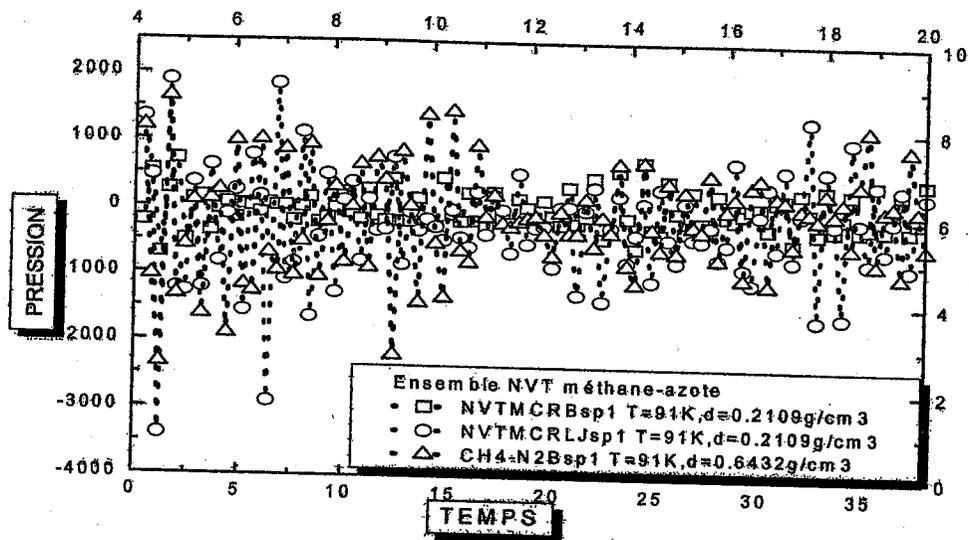


Figure 33 : Evolution de la pression au cours du temps dans l'ensemble NVT.

Afin d'obtenir les caractéristiques essentielles sur les propriétés thermodynamiques du mélange liquide méthane-azote, nous avons tracé leur évolution au cours du temps. Nous pouvons constater que l'énergie interne du mélange méthane-azote est conservée et fluctue autour d'une valeur moyenne, après avoir atteint son état d'équilibre à partir d'une structure CFC (fig31). Ainsi la représentation graphique de l'énergie interne du système en fonction du nombre d'itérations reste constante au cours du temps pour le point sp1. Cette valeur tourne autour d'une valeur fixe égale à une valeur moyenne $U^*=0.0324$ (unité réduite) pour le système dans le réfrigérant dans l'ensemble NVT. La température reste constante le long de la simulation et fluctue autour d'une valeur moyenne $T^*=0.8186$ (unité réduite). En s'éloignant du point triple plus on augmente la température, plus les fluctuations diminuent. L'équilibre est atteint plus rapidement à de faibles densités et à des températures élevées. Nous pouvons conclure que les paramètres de thermostat de Nosé [57-58] sont maintenus constants au cours du temps. Ceci est représenté dans les figures précédentes.

Le système de thermostat est équilibré (figure32). Concernant l'évolution de la pression est irrégulière au cours du temps, cela peut être expliquer par le choc et l'interaction existant entre les atomes du fluide qui change par la variation de la température. L'agitation augmente par augmentation de la température dans la boîte de D.M. (figure 33).

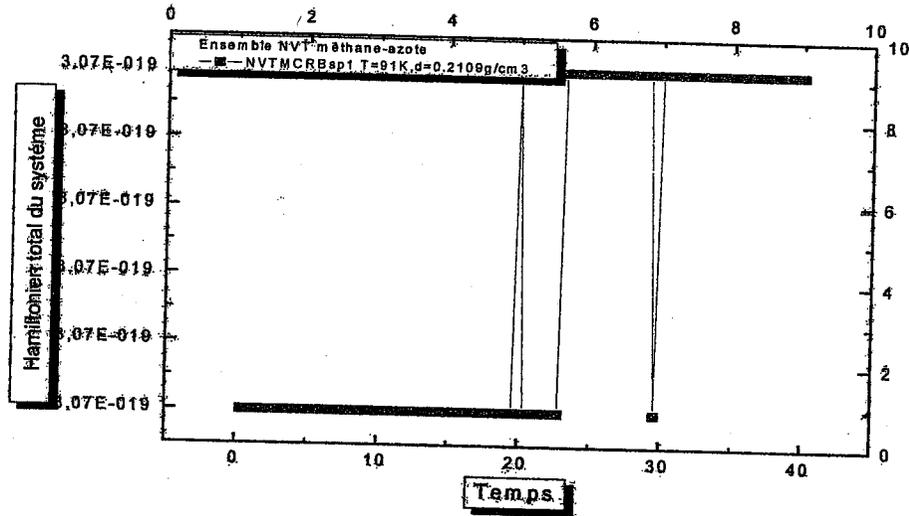


Figure 34 : Evolution de l'Hamiltonien au cours du temps dans l'ensemble NVT.

L'ensemble des résultats thermodynamiques obtenus est rassemblé dans le tableau 13 en unité réduite et dans le tableau n°14 en unité réelle. Nous avons estimé aussi l'erreur statistique sur chaque point d'état du diagramme de phase (voir l'appendice A).

L'Hamiltonien est nettement stable. Ainsi le système a atteint de l'équilibre

Tableau 13 : Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane- azote, pour différents points du diagramme de phase en unité réduite (voir l'appendice A).
 NVTB : Potentiel de Buckingham dans un ensemble NVT ; NVTMCRB : réfrigérant à composante multiples pour un système binaire;NVT LJ : Potentiel de Lennard-Jones dans un ensemble NVT

Point d'état	Méthode	P*	U*	H*
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3256±0.040	-5.6520±0.0060	-6.24500±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3201±0.040	-6.7450±0.0060	-7.7456±0.0650
	NVTMCRB	0.0804±0.931	-5.305±0.042701	-6.01240±0.0600
	NVTMCR LJ	0.3452±2.456	-6.8546±0.06450	-7.84520±0.0640
SP ₂	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.301±0.0455	-6.1450±0.0600	-6.1450±0.062
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.302±0.040	-6.8542±0.0600	-7.6520±0.060
	NVTMCRB	0.0117±0.833	-6.0426±0.0560	-6.0182±0.026
	NVTMCR LJ	0.2450±3.325	-6.9542±0.06420	-7.7546±0.062
SP ₃	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3250±0.040	-6.0220±0.0600	-6.0858±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.215±0.040	-6.7542±0.0630	-6.6542±0.062
	NVTMCRB	0.0003±0.694	-6.07020±0.0600	-6.0170±0.058
	NVTMCR LJ	0.3426±2.523	-6.8754±0.0632	-6.6542±0.062
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.288±0.054	-6.8757±0.0550	-6.0740±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.355±0.040	-6.7552±0.0630	-7.4221±0.0602
	NVTMCRB	0.0001±0.858	-7.0175±0.0630	-6.0190±0.045
	NVTMCR LJ	0.324±2.526	-6.8452±0.0632	-7.5421±0.042
SP ₅	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3452±0.041	-6.7452±0.0500	-6.057±0.055
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3114±0.040	-6.6212±0.0600	-6.7505±0.060
	NVTMCRB	0.0111±0.659	-6.0098±0.0620	-6.0201±0.020
	NVTMCR LJ	0.3014±2.541	-6.7412±0.0642	-6.985±0.0420
SP ₆	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.245±0.044	-7.1425±0.0550	-6.1452±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3415±0.04	-6.2141±0.064	-6.42526±0.06
	NVTMCRB	0.0052±0.918	-7.0148±0.0630	-7.0231±0.058
	NVTMCR LJ	0.3485±2.685	-7.4021±0.0641	-6.4526±0.0642
SP ₇	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.4211±0.040	-7.1250±0.0500	-6.1125±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.355±0.040	-7.4015±0.0600	-6.8016±0.064
	NVTMCRB	0.0757±0.791	-6.0188±0.0640	-7.0260±0.056
	NVTMCR LJ	0.365±2.471	-7.4215±0.0642	-6.8456±0.064
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.4012±0.041	-6.7546±0.060	-6.0242±0.060
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3550±0.040	-7.2201±0.0620	-6.706±0.0640
	NVTMCRB	0.1020±0.842	-6.0211±0.055	-7.0270±0.042
	NVTMCR LJ	0.3698±0.241	-7.231±0.0621	-6.456±0.0640
SP ₉	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3520±0.040	-6.5524±0.0600	-6.0200±0.063
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	0.4443±0.040	-6.985±0.0600	-6.4564±0.065
	NVTMCRB	0.087±0.8115	-6.0259±0.0540	-6.0291±0.046
	NVTMCR LJ	0.4523±3.521	-7.0215±0.0654	-6.3564±0.065

Tableau 14 : Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane - azote, pour les 9 points du diagramme de phase en unité réelle (voir l'appendice A).

Point d'état	Méthode	$\langle U \rangle$ J/ mol	$\langle H \rangle$ J/ mol	$\langle T \rangle$ K
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	-7004.410	-7739.303	89.8625
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8358.943	-9598.223	
	NVTMCRB	-6574.380	-7450.551	90.8041
	NVTMCRLJ	-8494.025	-9722.151	
SP ₂	NVTCH ₄ -N ₂ B	-7615.375	-7615.375	99.2915
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8494.025	-9482.970	
	NVTMCRB	-7487.729	-7458.234	99.77634
	NVTMCRLJ	-8617.953	-9609.377	
SP ₃	NVTCH ₄ -N ₂ B	-7462.944	-7541.018	103.753
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8370.097	-8246.169	
	NVTMCRB	-7522.429	-7456.747	106.213
	NVTMCRLJ	-8520.05	-8246.169	
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8520.05	-7527.386	107.283
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8371.336	-9197.936	
	NVTMCRB	-8696.027	-7459.226	107.835
	NVTMCRLJ	-8482.871	-9346.649	
SP ₅	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8358.943	-7506.318	110.808
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8205.272	-8365.14	
	NVTMCRB	-7446.833	-7460.465	111.840
	NVTMCRLJ	-8353.986	-8656.370	
SP ₆	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8850.937	-7615.375	115.930
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-7700.885	-7962.374	
	NVTMCRB	-8692.309	-8703.463	116.927
	NVTMCRLJ	-9173.150	-7995.834	
SP ₇	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8829.870	-7574.479	121.7834
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-9171.911	-8428.343	
	NVTMCRB	-7457.987	-8707.181	121.139
	NVTMCRLJ	-9196.696	-8482.871	
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8370.097	-7465.422	124.717
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8947.601	-8310.611	
	NVTMCRB	-7461.704	-8708.420	125.336
	NVTMCRLJ	-8961.233	-8000.791	
SP ₉	NVTCH ₄ -N ₂ B	-8119.762	-7460.465	127.734
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ	-8656.370	-8000.791	
	NVTMCRB	-7466.662	-7471.619	127.528
	NVTMCRLJ	-8701.604	-7876.863	

D'après les résultats obtenus dans les tableaux 13 et 14, nous remarquons qu'on passant du premier point sp₁ au dernier point sp₉, qu'une augmentation de température entraîne une

augmentation irrégulière de l'enthalpie moyenne H , et de l'énergie potentielle U au cours du temps. De plus nous pouvons remarquer que les fluctuations tournent autour d'une valeur constante. Seulement ils sont très remarquables dans le cas du calcul de l'enthalpie. Cela est expliqué par le fait que l'enthalpie moyenne est une somme de deux fonctions : l'énergie interne et le produit PV . Concernant la pression, les résultats sont irréguliers entre sp_1 et sp_2 , et dues à la variation de la température. Les valeurs de la pression sont très importantes est égales à 180.41atm et 154.77atm pour les points d'états sp_1 , et sp_3 . (Co- existence des trois corps proches du point triple). Elle chute à une valeur très faible pour sp_7 . Dans le cas d'un système de réfrigérant MCR, la pression faible à basse température pour les points sp_1 et sp_2 . Ces deux points sont très proches du point triple ($T= 90.7K^\circ$). Nous constatons une augmentation au fur et à mesure que nous éloignons du point triple ceci explique l'évolution du système au cours du temps.

Les caractéristiques générales observées sont les fluctuations pour tous les points d'états. Ces fluctuations tournent autour d'une valeur constante. La valeur moyenne de la pression entre les deux points proches du point triple est de $P=0.18535$ (unité réduite), ainsi que la valeur de la pression dans le MCR et de l'ordre $P= 0.04605$. Les fluctuations sur l'énergie interne sont faibles et tournent autour d'une valeur constante. Les fluctuations sur l'enthalpie sont très importantes à basse température par rapport aux fluctuations sur les énergies. Les fluctuations sur la température restent constantes au cours du temps ; sa valeur moyenne est égale à $T^*=0.8186$ (unité réduite).

Tableau n° 15 : Propriétés thermodynamiques calculées du mélange liquide méthane – azote dans différents points du diagramme de phase en unité réelle (voir l'appendice A)

Point d'état	Méthode	T (K)	ρ (g/cm ³)	<P > (atm)
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	91.0	0.2697	89.862
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			75.885
	NVTMCRB			-32.188
	NVTMCRLJ			-30.521
SP ₂	NVTCH ₄ -N ₂ B	99.8	0.2644	58.442
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			54.213
	NVTMCRB			-4.7182
	NVTMCRLJ			-3.526
SP ₃	NVTCH ₄ -N ₂ B	105.	0.2598	180.411
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			165.230
	NVTMCRB			-0.1273
	NVTMCRLJ			-1.2350
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	108.0	0.2557	59.555
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			60.235
	NVTMCRB			0.1245
	NVTMCRLJ			0.07244
SP ₅	NVTCH ₄ -N ₂ B	110.9	0.2551	154.772
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			162.23
	NVTMCRB			5.2360
	NVTMCRLJ			4.4536
SP ₆	NVTCH ₄ -N ₂ B	116.5	0.2503	-3.859
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			-2.532
	NVTMCRB			2.1134
	NVTMCRLJ			2.5635
SP ₇	NVTCH ₄ -N ₂ B	122.1	0.2454	-248.070
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			-185.45
	NVTMCRB			30.3145
	NVTMCRLJ			27.2365
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	125.0	0.2403	-120.096
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			-100.256
	NVTMCRB			40.80340
	NVTMCRLJ			38.2565
SP ₉	NVTCH ₄ -N ₂ B	127.6	0.24036	-175.175
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ			-150.210
	NVTMCRB			35.1092
	NVTMCRLJ			33.2562

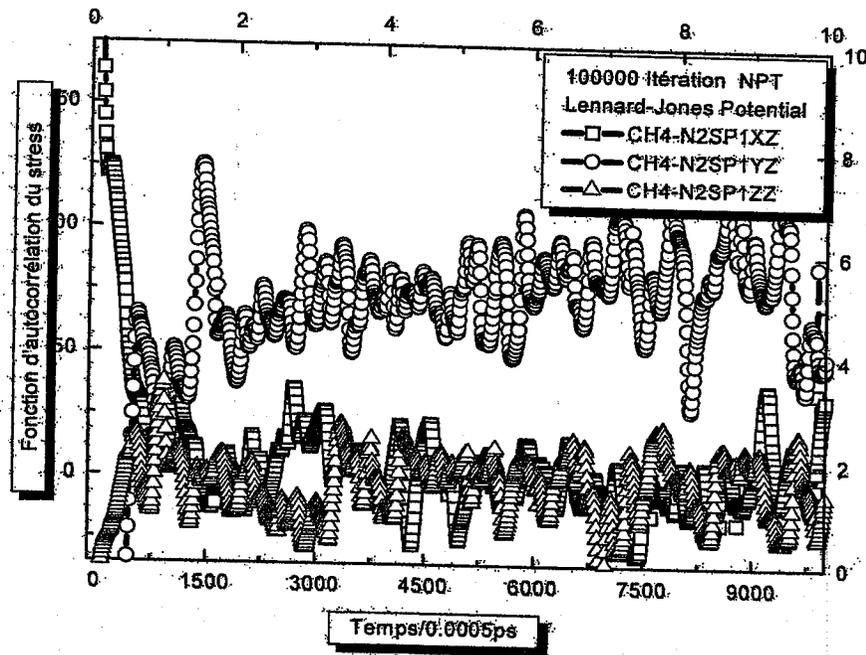
III-2-3 Différentes propriétés dynamique du méthane -azote

III-2-3 -1 Fonction d'autocorrelation du stress et la viscosité dynamique

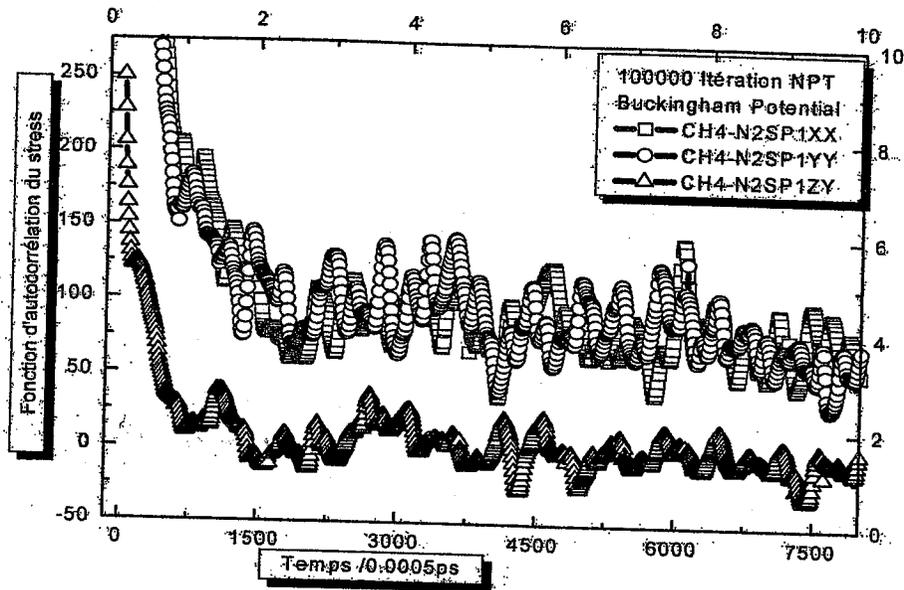
Les fonctions d'auto-correlation du stress calculées permettent d'obtenir la viscosité dynamique du milieu. Ces fonctions sont illustrées dans les figures 35 suivant les 3 directions de l'espace. La fonction du stress est obtenue à partir des éléments de la non-diagonale suivant l'équation ci-dessous :

$$\eta(t) = \frac{\rho}{3K_B T N} \sum \langle J_{\alpha\beta}(0) J_{\alpha\beta}(t) \rangle \quad \text{Eq.123}$$

ρ est la densité du fluide, T est la température, N est le nombre de particule et K_B est la constante de Boltzmann.



a



b

Figure 35: Fonctions d'auto corrélation du tenseur de stress pour le mélange binaire $\text{CH}_4\text{-N}_2$.
 a) Suivant le potentiel LJ b) Suivant le potentiel de Buckingham

A partir de ces Figures suivant, nous pouvons évaluer le choix du modèle de potentiel pour les fonctions d'auto corrélation du stress. Les résultats montrent pour le point spI et dans le cas du modèle de potentiel de Lennard-Jones, que la fonction d'autocorrélation du stress devient négative pour le déplacement des molécules suivant les axes YZ et ZZ. Cette situation montre que l'allure de la courbe manifeste un caractère instable à courte durée. Cette corrélation pour le point spI indique qu'il s'agit peut être d'une transition de phase à travers un autre état. Par contre dans le cas d'une simulation par le potentiel de Buckingham, le même point spI se manifeste par un caractère stable au cours du temps. Ceci explique la fiabilité de ce modèle qui tient compte des interactions site-site.

Afin d'illustrer les propriétés de transport reliées aux corrélations collectives, nous considérons la viscosité dynamique comme l'intégral sur la fonction d'auto corrélation du stress.

La viscosité massique est calculée à partir de la relation suivante :

$$\eta = \frac{V}{10 K_B T} \int_0^{\infty} \langle P(t)P(0) \rangle dt \quad \text{Eq.124}$$

Où V est le volume du système, T est la température, K_B est la constante de Boltzmann. et P le tenseur pression de translation symétrique [99-100].

La viscosité dynamique est calculée à partir de l'intégration de la fonction d'auto corrélation du stress. Pour la précision du calcul, la viscosité est calculée par la moyenne des résultats du tenseur de stress :

$$\eta = \frac{\rho}{3K_B TN} \int_0^{\infty} \langle J(t)J(0) \rangle dt \quad \text{Eq.125}$$

Où ρ est la densité du fluide, T est la température, et K_B est la constante de Boltzmann.

J est la fonction d'auto corrélation du stress. Cette dernière somme toutes les particules dans la boîte de dynamique moléculaire. Cowling démontre que cette relation est composée d'une partie cinétique et une partie potentielle [103].

$$J_{\alpha\beta} = m_i \sum_i v_{i\alpha} v_{j\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N r_{ij\beta} F_{ij\alpha} \quad \text{Eq.126}$$

Où m est la masse moléculaire, v est la composante de la vitesse d'une molécule i, r est la composante du vecteur pour les molécules séparées i et j et F est la composante de la force exercée sur la molécule i par la molécule j et N est le nombre total de particule du système.

Nous considérons le stress tenseur microscopique J donné par :

$$J = \begin{bmatrix} j_{xx} & j_{xy} & j_{xz} \\ j_{yx} & j_{yy} & j_{yz} \\ j_{zx} & j_{zy} & j_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.127}$$

Chaque élément $J_{\alpha\beta}$ mesure le taux de transport des particules.

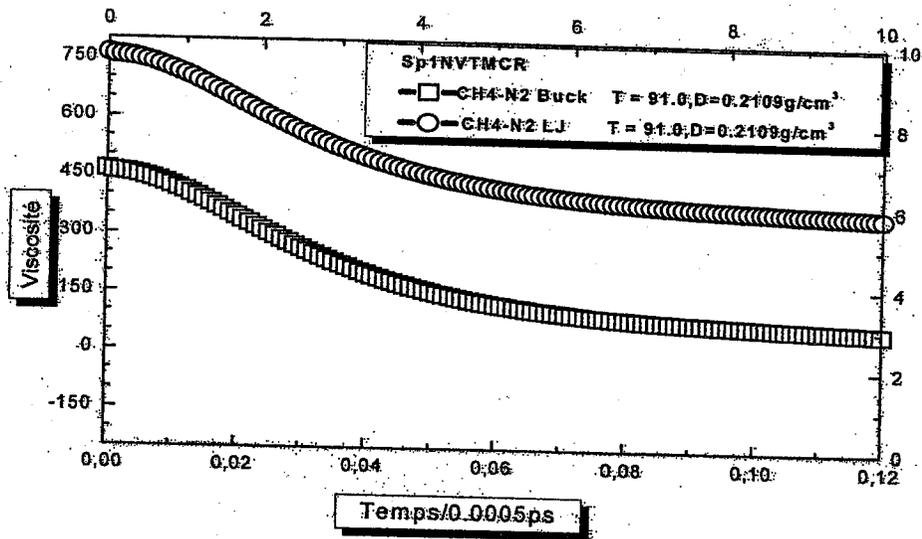
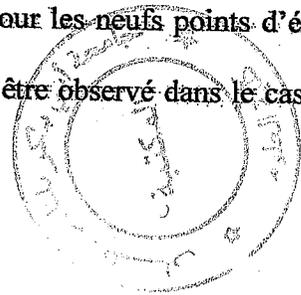


Figure 36 : Evolution de la viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT du système CH₄-N₂ pour le modèle de potentiel LJ et le Buck pour le point SP₁

Nous observons plus que la température augmente plus les valeurs de la viscosité sont faibles. Le liquide devient moins visqueux et son coefficient de diffusion sera important avec l'augmentation de la température. Les fluctuations sur la viscosité pour les neuf points d'états augmentent avec la diminution de la température. Ce résultat n'a pu être observé dans le cas de l'approximation sphérique [3].



III-2-3-2 Déplacement quadratique moyen et le coefficient de diffusion

La fonction d'autocorrélation de position permet de décrire le déplacement des molécules du système en interaction site -site. La figure 37 représente la fonction d'auto corrélation de position MSD (t) pour le point sp1 pris du diagramme de phase [76].

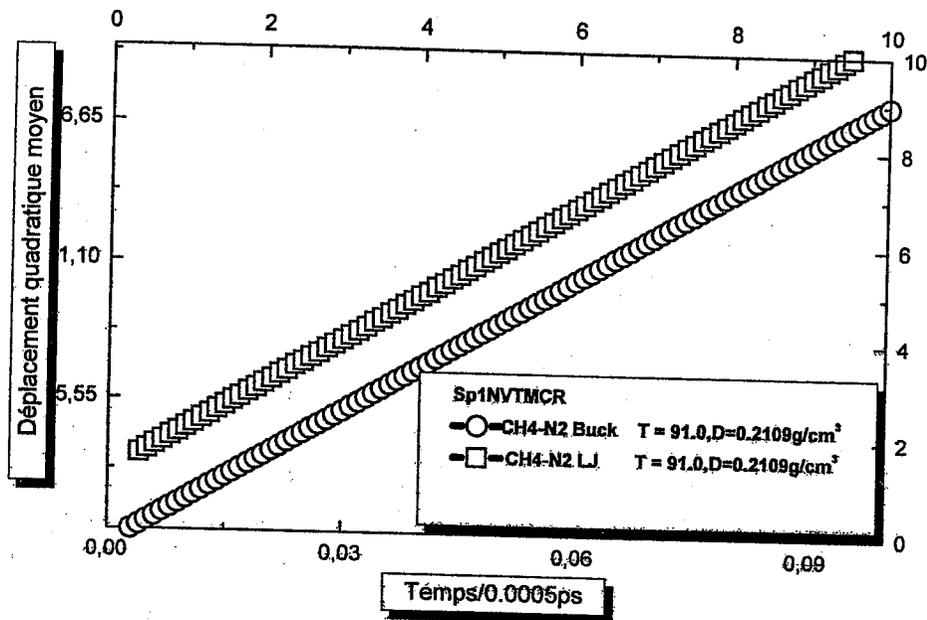


Figure 37: Déplacement quadratique moyen du mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$ dans le MCR pour le point SP_1

La fonction d'auto corrélation de position permet de décrire le déplacement des molécules en fonction du temps avec une température et densité constantes. Ce déplacement est en corrélation avec le temps. Plus on augmente le nombre d'itération, plus le déplacement des molécules dans la boîte de dynamique moléculaire est important jusqu'à l'équilibre thermique. L'allure de la courbe est stable pour le système $\text{CH}_4\text{-N}_2$ pour les deux modèles, de plus elle est linéaire. Un déplacement avec beaucoup de précision est constaté à travers le modèle de Buckingham. Ce déplacement est très long par rapport au déplacement des molécules à travers le

modèle de Lennard –Jones. Ceci montre que le premier modèle tient compte de l'environnement des liaisons et donne un déplacement long au cours de la simulation. Ce dernier est meilleur dans le cas où la température et la pression sont fixes. (Ensemble NPT).

Le coefficient de diffusion donne l'information sur le taux avec lequel la molécule diffuse à travers le liquide. Le coefficient de diffusion d'un liquide est de l'ordre de 10^{-9} et 10^{-10} m²/s, par rapport à l'état solide, cela représente un mouvement rapide. A haute température les molécules possèdent une énergie cinétique importante qui provoque une diminution de diffusion à travers le liquide.

Le coefficient de diffusion d'un mélange liquide est obtenu à partir du déplacement quadratique moyen (MSD) à longue durée selon la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_i^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle \quad \text{Eq .128}$$

Où $r_i(t)$ sont les positions de particule à l'instant t .

Le coefficient de diffusion D_{ij} défini par Green-Kubo [99-100] pour un mélange à plusieurs composantes, est développé par Zhou and Miller [101]. Nous avons utilisé cette équation dans nos calculs.

$$D_{ij} = \frac{V}{3N W_i W_j m_i m_j} \int_0^{\infty} \langle J_i(t) J_j(0) \rangle dt \quad \text{Eq .129}$$

V : volume d'un système, N : nombre totale de molécules, W_i : fraction massique, m_i : masse moléculaire, et J_i : flux d'une masse pour la composante i .

Les valeurs du coefficient de diffusion et la viscosité sont reportées dans le tableau 16, ainsi que l'erreur statique pour les neuf points d'états.

Tableau 16 : Propriétés dynamique calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite (voir l'appendice A).

Point d'état	Méthode	T *	ρ^*	ρ^*MCR	D*	η^*
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.6103	0.5310	0.4152	0.300±0.0060	6.902±0.0305
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.4356±0.006	5.7452±0.030
	NVTMCRB				0.172±0.0053	5.642±0.035
	NVTMCRLJ				0.4456±0.006	5.8452±0.043
SP ₂	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.6692	0.5206	0.3719	0.287±0.0061	6.845±0.046
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.42512±0.062	6.7455±0.040
	NVTMCRB				0.174±0.0062	5.544±0.033
	NVTMCRLJ				0.3412±0.062	6.865±0.041
SP ₃	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.7069	0.5115	0.3969	0.245±0.0065	5.568±0.044
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.35245±0.06	5.8562±0.040
	NVTMCRB				0.165±0.0523	5.1150±0.032
	NVTMCRLJ				0.3745±0.006	5.9842±0.042
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.7243	0.5034	0.3898	0.2440±0.006	5.402±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3752±0.062	5.720±0.042
	NVTMCRB				0.235±0.0240	4.7740±0.022
	NVTMCRLJ				0.3612±0.062	5.7560±0.042
SP ₅	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.7437	0.5022	0.3878	0.1895±0.065	4.865±0.044
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3551±0.061	6.7500±0.041
	NVTMCRB				0.356±0.124	4.6520±0.043
	NVTMCRLJ				0.3701±0.061	6.7551±0.041
SP ₆	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.7813	0.4928	0.3784	0.17504±0.05	4.650±0.044
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3751±0.061	6.7514±0.042
	NVTMCRB				0.214±0.056	4.6720±0.031
	NVTMCRLJ				0.3851±0.061	6.7814±0.042
SP ₇	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.8189	0.4831	0.3682	0.1045±0.060	4.514±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3416±0.062	5.525±0.040
	NVTMCRB				0.425±0.2563	3.8750±0.034
	NVTMCRLJ				0.3786±0.062	5.675±0.0410
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.8384	0.4731	0.3597	0.348±0.005	4.6045±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.38401±0.06	6.5243±0.041
	NVTMCRB				0.425±0.231	3.7520±0.031
	NVTMCRLJ				0.3401±0.062	6.743±0.0410
SP ₉	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.8558	0.4732	0.3583	0.225±0.231	3.865±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ				0.4256±0.006	5.4526±0.042
	NVTMCRB				0.231±0.214	2.5260±0.030
	NVTMCRLJ				0.4256±0.006	5.456±0.042

Nous avons utilisé une simulation par Dynamique Moléculaire pour déterminer le coefficient de diffusion du mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$ pour les deux modèles de potentiel et à travers l'ensemble qui maintient la température et le volume fixe NVT. Nous avons pris le point sp1 qui représente le point sensible car il est proche du point triple. L'évolution du diffusion est illustrée suivant la figure 38.

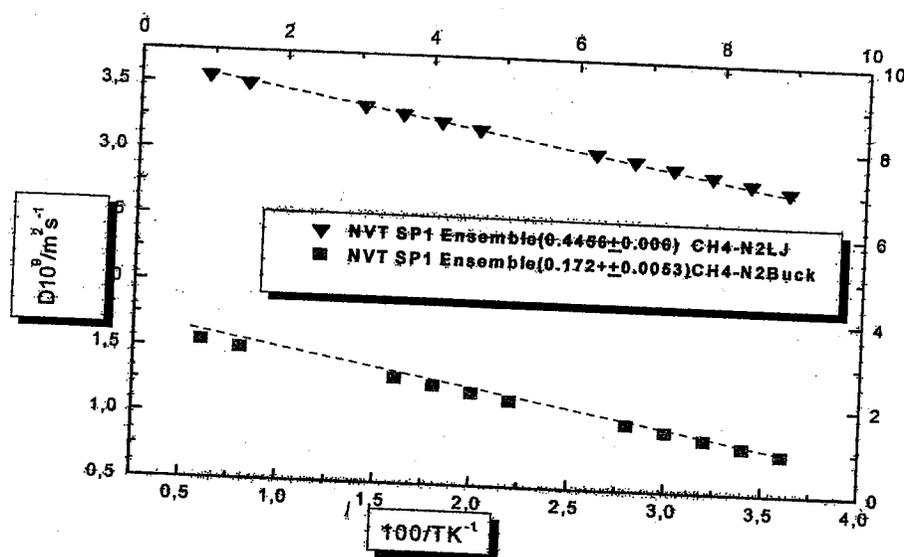


Figure 38 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT pour le mélange méthane- azote .

Différentes observations peuvent être discutées. L'augmentation de la température de sp1 à sp9 provoque une augmentation de coefficient de diffusion. Donc, les molécules possèdent une énergie cinétique de translation et de rotation importante pour augmenter la diffusion à travers le liquide. Nous confirmerons bien que nous sommes à l'état liquide. Nos résultats sont d'ordre $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Les fluctuations sur les coefficients de diffusion pour les neufs points d'état tournent autour d'une valeur constante de 0.450 ± 0.061

III.3 Dynamique Moléculaire à pression et à température constante (NPT)

III.3.1 Propriétés structurales

La description de la structure des liquides se base sur les fonctions de distributions radiale $G(r)$ qui sont reportées dans les figures 39. et 40. pour une expérience de simulation dans un ensemble NPT.

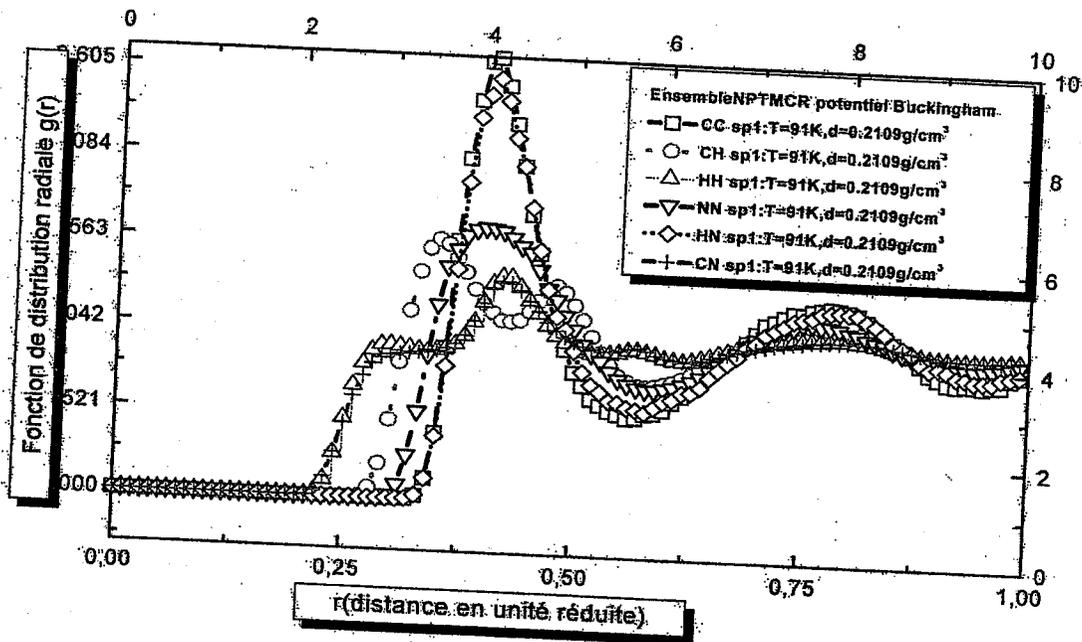


Figure 39: Fonction de distribution radiale pour le point SP_1 pris du diagramme de phase pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT à travers le potentiel de Buckingham.

Ces deux figures montrent que la fonction de distribution radiale manifeste un caractère liquide. De plus nous remarquons la présence de recouvrement entre les atomes pour les interactions : C...C, C...H, H...H, N...N, C...N et H...N dans le mélange binaire ce dernier est caractérisé par l'existence des bosses dans cette fonction : une large bosse se produit à 0.75 et un pic fort à 0.47 (unité réduite).

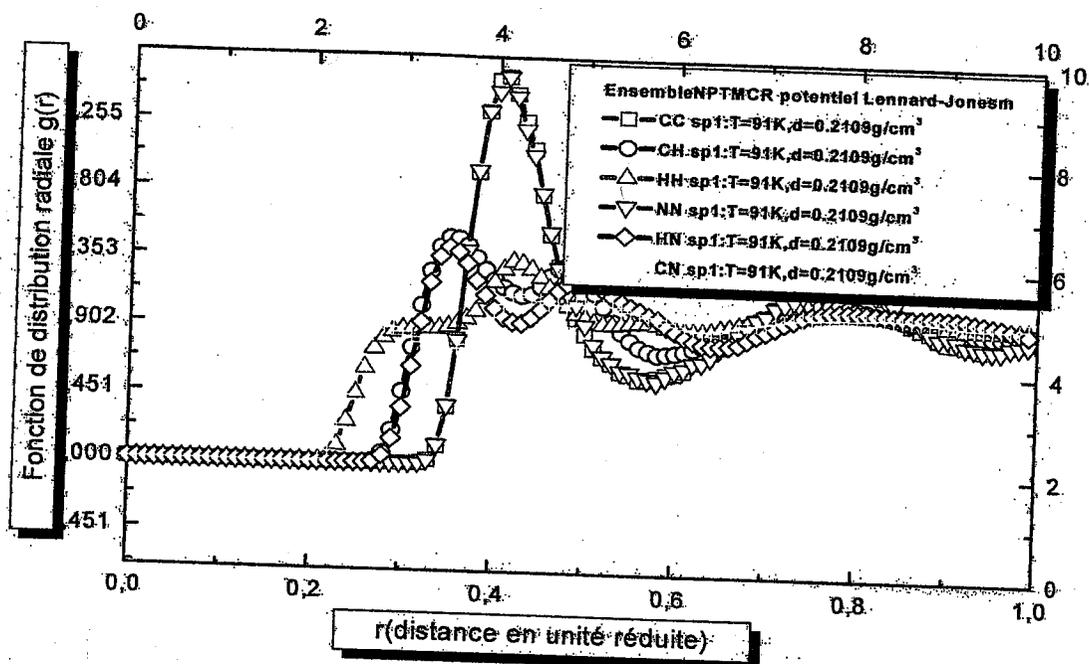


Figure 40 : Fonction de distribution radiale pour les points SP₁ pris du diagramme de phase pour l'interaction site-site méthane-azote dans l'ensemble NPT à travers le potentiel de Lennard-Jones.

L'analyse de ces courbes, nous permet de calculer le nombre de molécules proches voisins obtenu par intégration de la FDR ainsi que la position des différents maxima et minima pour l'interaction (site-site). Les résultats sont reportés dans le tableau 17 pour le mélange méthane-azote.

Tableau 17 : Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction C...C du mélange méthane-azote.

NPT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1A° Site-Site	4.236	4.345	4.326	4.236	4.356	4.365	4.356	4.236	4.256
RMAX2A° Site-Site	7.354	7.302	7.123	7.354	7.432	7.326	7.433	7.354	7.132
Nb.Pr Vo. Nmax1 Site-Site	56.09	63.93	62.99	66.62	58.20	58.98	56.66	65.459	56.87
Nb.Pr Vo. Nmax2	26.62	23.63	23.98	26.27	24.30	26.33	26.52	27.97	29.03
Area Site-Site	11.82	14.52	14.02	14.88	14.08	14.6	12.67	14.69	12.32

III.3.2 Propriétés thermodynamiques du méthane- azote (NPT)

A l'aide d'une optimisation moléculaire par dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques au cours du temps.

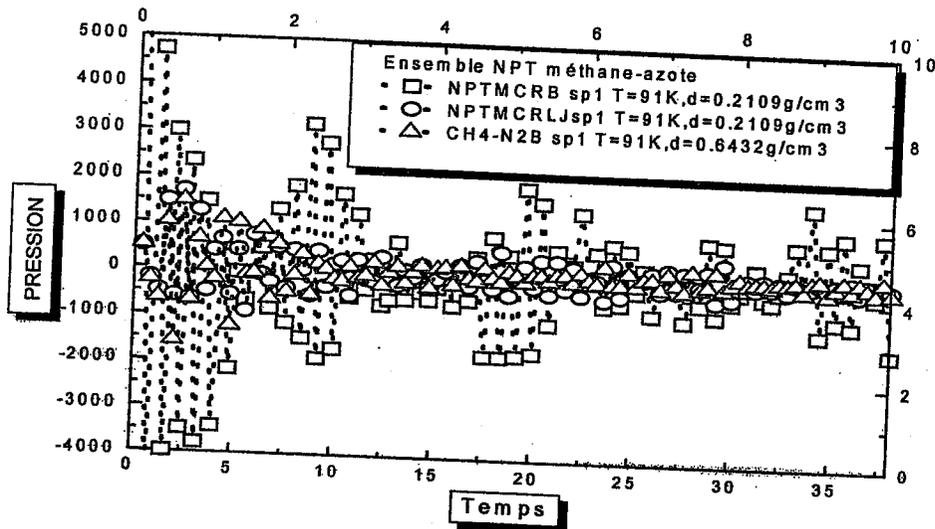


Figure 41 : Evolution de la pression pour les trois systèmes pour l'interaction site- site méthane-azote dans l'ensemble NPT.

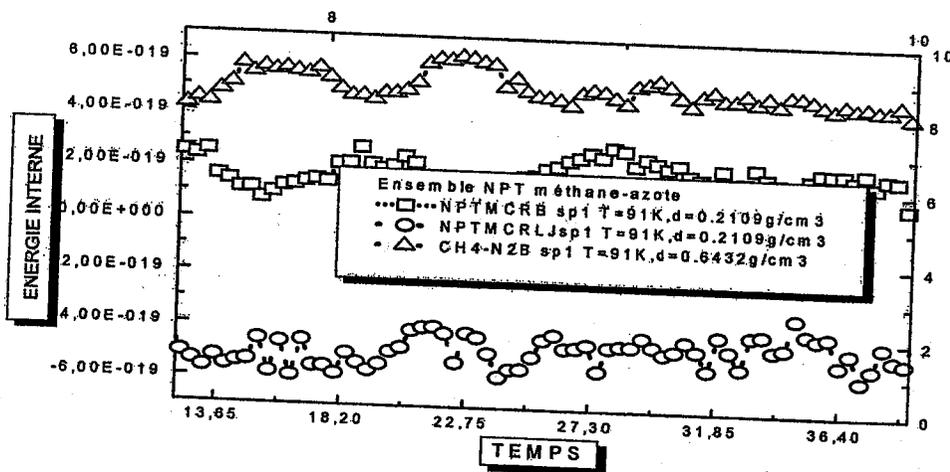


Figure 42 : Evolution de l'énergie interne pour les trois systèmes pour l'interaction site - site méthane- azote dans l'ensemble NPT.

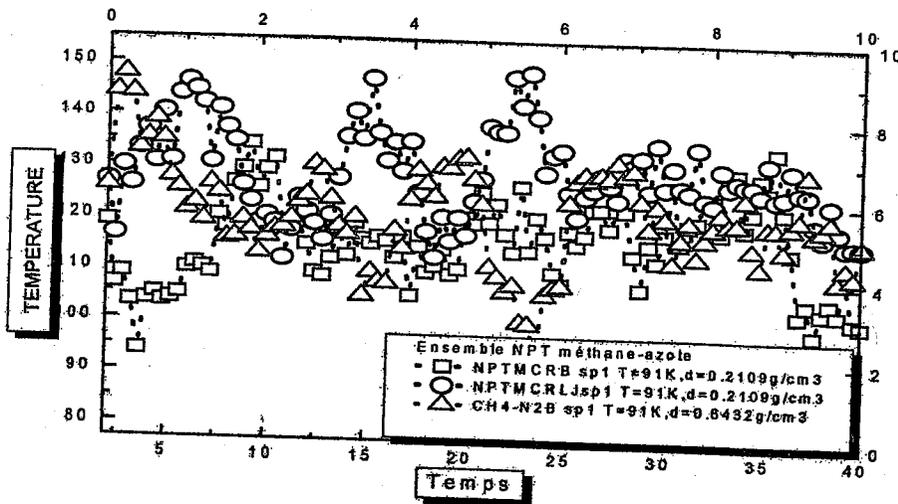


Figure 43 : Evolution de la température pour les trois systèmes pour l'interaction site- site méthane- azote dans l'ensemble NPT.

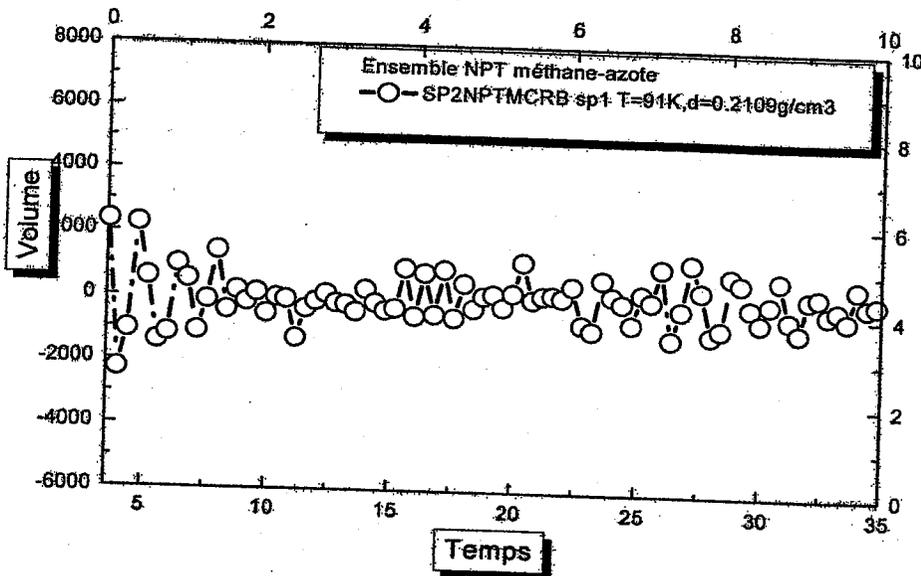


Figure 44 : Variation du volume pour le système binaire pour l'interaction site- site méthane - azote dans l'ensemble NPT.

Nous pouvons conclure que l'évolution des propriétés thermodynamiques au cours du temps sont importantes. Nous pouvons constaté que les fluctuations de la pression sont très faibles, par rapport au volume ce qui explique bien que nous somme dans un ensemble qui maintient la

pression et la température fixes NPT. Nous avons regroupés les propriétés thermodynamiques dans le tableau 18.

Tableau 18 : Propriétés thermodynamiques calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite dans l'ensemble NPT (voir l'appendice A).

Point d'état	Méthode	P*	U*	H*
SP ₁	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.4010±0.030	-5.0450±0.0050	-6.1452±0.0550
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.2321±0.030	-6.5420±0.050	-7.4250±0.0600
	NPTMCRB	0.456±0.9319	-5.123±0.0427	-6.01790±0.0130
	NPTMCRLJ	0.2450±1.254	-6.6240±0.063	-7.52310±0.0600
SP ₂	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.352±0.030	-6.0152±0.055	-6.01452±0.050
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.212±30.031	-6.7425±0.0550	-7.0124±0.060
	NPTMCRB	0.2633±3.699	-5.0451±0.0780	-6.0082±0.012
	NPTMCRLJ	0.2145±3.885	-6.8540±0.06523	-7.25647±0.05
SP ₃	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.215±0.040	-5.7425±0.0060	-5.0521±0.052
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.2012±0.030	-6.7245±0.0650	-6.52460±0.060
	NPTMCRB	0.1317±4.812	-5.64027±0.0070	-5.0521±0.082
	NPTMCRLJ	0.2145±3.842	-6.7452±0.0651	-6.52460±0.016
SP ₄	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.155±0.0630	-6.9550±0.0630	-6.0251±0.050
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.225±0.030	-7.4502±0.0500	-6.56359±0.060
	NPTMCRB	0.123±0.8582	-6.2350±0.0632	-6.0361±0.022
	NPTMCRLJ	0.2018±3.741	-7.5235±0.06235	-6.42159±0.01
SP ₅	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.2936±0.060	-6.5653±0.0600	-6.1301±0.050
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3356±0.030	-7.3225±0.065	-6.52567±0.06
	NPTMCRB	0.1936±4.176	-6.0353±0.0077	-6.0301±0.012
	NPTMCRLJ	0.3256±3.524	-7.425±0.06523	-6.32567±0.021
SP ₆	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.255±0.060	-6.4106±0.06006	-6.4212±0.050
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3206±0.04	-6.7214±0.064	-6.5254±0.050
	NPTMCRB	0.1295±3.927	-6.0346±0.0676	-7.0122±0.018
	NPTMCRLJ	0.3256±3.841	-6.8562±0.0642	-6.8754±0.042
SP ₇	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.208±0.060	-6.8504±0.0700	-6.8500±0.054
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.2225±0.04	-6.52531±0.06	-6.74014±0.04
	NPTMCRB	0.0868±0.992	-6.0104±0.0715	-7.0280±0.054
	NPTMCRLJ	0.2145±3.254	-6.2531±0.0654	-6.45214±0.04
SP ₈	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.4003±0.060	-6.62249±0.065	-6.0105±0.011
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3012±0.040	-6.9901±0.0600	-6.62135±0.042
	NPTMCRB	0.0143±3.188	-6.6249±0.065	-6.0076±0.011
	NPTMCRLJ	0.3012±3.451	-6.841±0.0685	-6.2135±0.042
SP ₉	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.222±0.0.60	-5.8570±0.0550	-6.0311±0.024
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ	0.3220±0.040	-6.5540±0.0500	-6.60213±0.06
	NPTMCRB	0.122±0.8426	-5.3570±0.0555	-6.0311±0.024
	NPTMCRLJ	0.12450±3.32	-6.2540±0.0542	-6.54213±0.06

Des remarques importantes peuvent être faites à partir du tableau 18. Plus on augmente la température, plus l'énergie interne augmente. Les fluctuations sont grandes pour U^* et E^* et faibles pour P^* et H^* . Nous pouvons conclure que l'hypothèse de Nosé est bien vérifiée, car la pression initiale donnée pour l'ensemble NVT est presque stable pour l'étude de la variation de la pression et de la température. Dans ce cas le volume fluctue et la pression reste fixe.

III-3-3 Différentes propriétés dynamique du méthane - azote

III-3-3-1 Fonction d'autocorrelation du stress et de la viscosité dynamique

La simulation d'un système binaire, conduit à des résultats précis par l'approche d'une méthode de calcul très développée (D.M). Cela est données dans les figures suivantes.

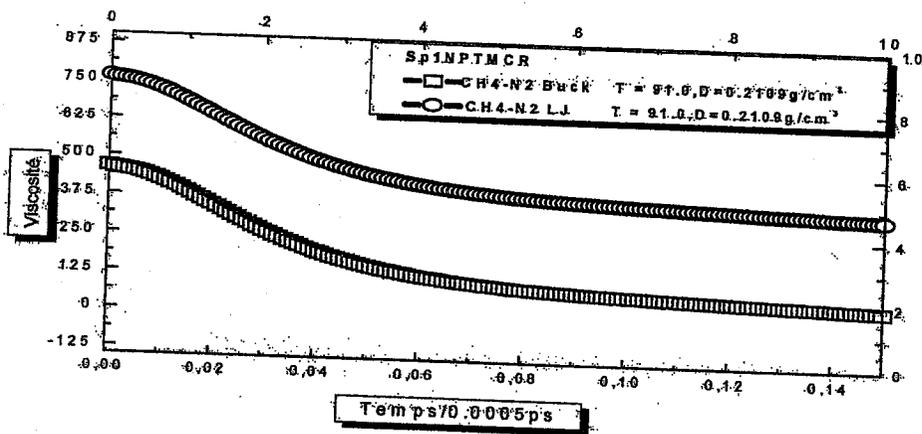


Figure 45 : Evolution de viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT.

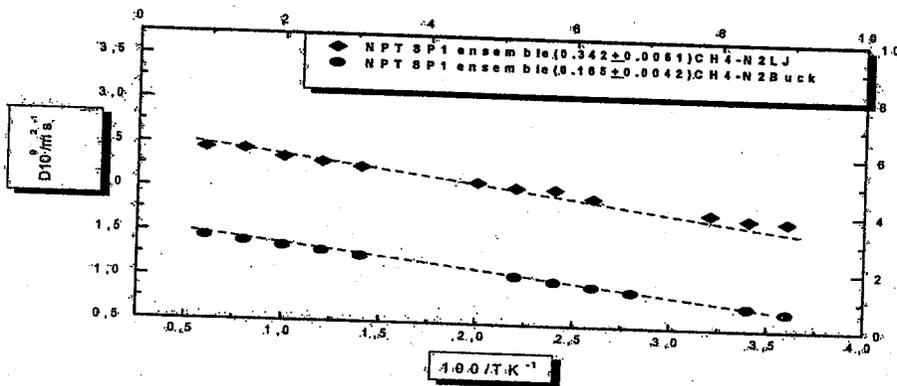


Figure 46 : Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT.

Tableau 19 : Propriétés dynamiques calculées pour le mélange méthane - azote, en unité réduite dans un ensemble NPT (appendice A).

State point	Méthode	T *	ρ^*	ρ^*MCR	D*	η^*
SP ₁	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.6103	0.5310	0.4152	0.256±0.0055	6.1250±0.020
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3550±0.006	5.5421±0.020
	NPTMCRB				0.165±0.0042	5.554±0.025
	NPTMCRLJ				0.3420±0.0061	5.7420±0.030
SP ₂	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.6692	0.5206	0.3719	0.254±0.0050	5.425±0.0200
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.2451±0.006	5.7454±0.020
	NPTMCRB				0.166±0.0054	5.350±0.023
	NPTMCRLJ				0.311±0.006	5.8124±0.03
SP ₃	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.7069	0.5115	0.3969	0.232±0.0054	4.752±0.020
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.342±0.0052	5.5621±0.030
	NPTMCRB				0.165±0.0054	4.8567±0.025
	NPTMCRLJ				0.359±0.0052	5.7421±0.034
SP ₄	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.7243	0.5034	0.3898	0.2044±0.055	4.7527±0.020
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3552±0.005	5.6214±0.030
	NPTMCRB				0.2154±0.032	4.7527±0.013
	NPTMCRLJ				0.3742±0.015	5.7124±0.030
SP ₅	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.7437	0.5022	0.3878	0.222±0.0504	4.5117±0.020
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.3880±0.005	5.5514±0.030
	NPTMCRB				0.256±0.154	4.5127±0.024
	NPTMCRLJ				0.3980±0.015	5.7014±0.030
SP ₆	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.7813	0.4928	0.3784	0.3555±0.050	4.5557±0.024
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.4610±0.016	5.564250±0.03
	NPTMCRB				0.236±0.245	4.5427±0.024
	NPTMCRLJ				0.4510±0.016	5.64250±0.03
SP ₇	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.8189	0.4831	0.3682	0.278±0.050	4.2227±0.022
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.4552±0.006	6.501±0.030
	NPTMCRB				0.345±0.2455	3.4577±0.022
	NPTMCRLJ				0.4752±0.006	6.742±0.0300
SP ₈	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.8384	0.4731	0.3597	0.3321±0.050	4.50087±0.02
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.39605±0.0	6.5012±0.030
	NPTMCRB				0.321±0.214	2.5487±0.022
	NPTMCRLJ				0.4905±0.006	6.8562±0.030
SP ₉	NPTCH ₄ -N ₂ B	0.8558	0.4732	0.3583	0.313±0.123	3.5277±0.027
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ				0.4556±0.006	6.0126±0.031
	NPTMCRB				0.213±0.123	1.5277±0.027
	NPTMCRLJ				0.4256±0.006	6.526±0.031

D'après le tableau 19, différentes observations peuvent être discutées. L'augmentation de la température de sp1 à sp9 provoque une augmentation de coefficient de diffusion. Donc, les molécules de ce fluide possèdent une énergie cinétique de translation et de rotation importante qui permettent augmenter la diffusion des molécules à travers le liquide. Les fluctuations sur les coefficients de diffusions pour chaque point d'état tournent autour d'une valeur constant (exemple sp1).

L'importance de la simulation, nous a amenée à étudier le système en fonction de la variation du nombre de particules N, et en fonction de la proportion du mélange au cours du temps.

a) Variation de nombre des particules:

Tableau 20 : Propriétés thermodynamiques et du transport calculé par DM en fonction de la variation du nombre de particule pour l'interaction site – site du méthane- azote.

Pression $P^* = P \sigma^3 / \epsilon$, Energie de configuration $U^* = U / N\epsilon$, Enthalpie $H^* = H / N\epsilon$,
coefficient de diffusion $D^* = D (m/\epsilon)^{1/2} / \sigma$, Viscosité $\eta^* = \eta \sigma^2 / \epsilon (m/\epsilon)^{1/2}$

point d'état	Méthode	N	P^*	U^*	H^*	D^*	η^*
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	64	0.081±0.930	-5.304±0.042	-6.012±0.060	0.169±0.006	5.641±0.035
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.455±0.931	-5.120±0.042	-6.017±0.013	0.162±0.005	5.553±0.025
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.345±2.456	-6.854±0.064	-7.846±0.064	0.442±0.007	5.844±0.043
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.244±1.254	-6.625±0.063	-7.524±0.060	0.338±0.007	5.741±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	256	0.080±0.931	-5.305±0.042	-6.012±0.060	0.172±0.005	5.642±0.035
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.456±0.931	-5.123±0.042	-6.017±0.013	0.165±0.004	5.554±0.025
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.345±2.456	-6.854±0.064	-7.845±0.064	0.445±0.006	5.845±0.043
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.245±1.254	-6.624±0.063	-7.523±0.060	0.342±0.006	5.742±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	2000	0.080±0.931	-5.300±0.042	-6.012±0.060	0.176±0.007	5.640±0.035
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.454±0.931	-5.124±0.042	-6.017±0.013	0.169±0.006	5.552±0.025
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.342±2.456	-6.855±0.064	-7.845±0.064	0.449±0.008	5.843±0.043
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.245±1.254	-6.622±0.06	-7.523±0.060	0.346±0.008	5.740±0.030
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	64	0.0002±0.858	-7.017±0.063	-6.018±0.045	0.232±0.025	4.772±0.022
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.121±0.858	-6.234±0.063	-6.036±0.022	0.212±0.033	4.750±0.013
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.325±2.526	-6.845±0.063	-7.543±0.042	0.357±0.063	5.754±0.042
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.201±3.741	-7.523±0.060	-6.422±0.010	0.370±0.016	5.710±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	256	0.0001±0.858	-7.017±0.063	-6.019±0.045	0.235±0.024	4.774±0.022
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.123±0.8582	-6.235±0.063	-6.036±0.022	0.215±0.032	4.752±0.013
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.324±2.5260	-6.845±0.063	-7.542±0.042	0.361±0.062	5.756±0.042
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.2018±3.741	-7.523±0.062	-6.421±0.01	0.374±0.015	5.712±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	2000	0.0003±0.858	-7.017±0.063	-6.019±0.045	0.239±0.026	4.770±0.022
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.124±0.8580	-6.235±0.063	-6.036±0.022	0.220±0.034	4.748±0.013
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.320±2.5260	-6.845±0.063	-7.542±0.042	0.365±0.064	5.750±0.042
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.201±3.7410	-7.2300.062	-6.4216±0.01	0.378±0.017	5.709±0.030
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	64	0.101±0.842	-6.0221±0.055	-7.028±0.042	0.422±0.232	3.750±0.031
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.014±3.188	-6.6247±0.065	-6.008±0.011	0.317±0.215	3.546±0.022
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.369±0.241	-7.233±0.0621	-6.455±0.064	0.337±0.063	4.744±0.041
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.300±3.451	-6.840±0.0685	-6.214±0.042	0.486±0.007	5.454±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	256	0.102±0.842	-6.0211±0.055	-7.027±0.042	0.425±0.231	3.752±0.031
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.014±3.188	-6.6249±0.065	-6.007±0.011	0.321±0.214	3.548±0.022
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.369±0.241	-7.231±0.0621	-6.456±0.064	0.340±0.062	4.743±0.041
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.301±3.451	-6.841±0.0685	-6.213±0.042	0.490±0.006	5.458±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ B	2000	0.103±0.842	-6.0212±0.055	-7.025±0.042	0.429±0.233	3.749±0.031
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.014±3.188	-6.6248±0.065	-6.006±0.011	0.325±0.216	3.544±0.022
	NVT CH ₄ -N ₂ LJ		0.369±0.241	-7.230±0.0621	-6.454±0.064	0.345±0.064	4.740±0.041
	NPT CH ₄ -N ₂ LJ		0.301±3.451	-6.840±0.0685	-6.215±0.042	0.494±0.008	5.457±0.030

b) Variation de composition des particules:

Tableau 21 : Propriétés thermodynamiques et du transport calculées par DM en fonction de la variation de composition du mélange pour l'interaction site – site du méthane –azote.

Point d'état	Méthode	X _{CH₄/N₂} (%)	P*	U*	H*	D*	η*
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	90/10	0.214±0.04	-5.645±0.042	-6.145±0.040	0.641±0.005	5.742±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.124±0.040	-5.541±0.040	-6.014±0.040	0.645±0.005	5.521±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.245±0.060	-6.745±0.060	-7.145±0.060	0.325±0.006	6.701±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.412±0.060	-6.541±0.060	-7.014±0.060	0.310±0.006	5.740±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	80/20	0.201±0.042	-5.745±0.040	-5.845±0.040	0.415±0.004	6.645±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.224±0.041	-5.625±0.040	-5.415±0.040	0.325±0.004	5.701±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.341±0.060	-6.845±0.060	-6.455±0.061	0.215±0.006	6.712±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.305±0.060	-6.741±0.060	-6.851±0.061	0.201±0.006	6.450±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	70/30	0.254±0.044	-5.540±0.040	-5.754±0.040	0.301±0.005	6.854±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.287±0.042	-5.415±0.040	-5.540±0.040	0.214±0.004	5.742±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.352±0.060	-6.542±0.060	-6.412±0.060	0.105±0.006	6.255±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.214±0.061	-6.541±0.060	-6.452±0.060	0.152±0.006	6.987±0.040
NVTCH ₄ -N ₂ B	60/40	0.3256±0.040	-5.6520±0.006	-6.24500±0.060	0.300±0.0060	6.682±0.0305	
NPTCH ₄ -N ₂ B		0.4010±0.030	-5.0450±0.005	-6.1452±0.0550	0.236±0.0055	6.5850±0.020	
NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.3201±0.040	-6.7450±0.006	-7.7456±0.0650	0.4356±0.006	6.8452±0.030	
NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.2321±0.030	-6.5420±0.050	-7.4250±0.0600	0.3550±0.006	6.7021±0.020	
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	90/10	0.145±0.004	-6.745±0.040	-6.355±0.040	0.765±0.004	5.252±0.032
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.135±0.004	-6.142±0.040	-6.251±0.040	0.555±0.004	5.454±0.032
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.245±0.005	-6.845±0.060	-6.985±0.060	0.456±0.006	6.521±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.232±0.005	-6.541±0.060	-6.851±0.060	0.315±0.006	5.077±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	80/20	0.254±0.004	-6.754±0.040	-5.525±0.040	0.562±0.004	6.555±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.212±0.004	-6.855±0.040	-5.325±0.040	0.425±0.004	5.651±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.322±0.060	-6.745±0.060	-6.325±0.061	0.398±0.006	6.452±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.311±0.060	-6.721±0.060	-6.511±0.061	0.287±0.006	6.325±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	70/30	0.354±0.040	-5.785±0.040	-5.625±0.040	0.451±0.005	6.256±0.031
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.387±0.040	-5.655±0.040	-5.621±0.040	0.365±0.005	5.314±0.031
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.452±0.060	-6.422±0.060	-6.552±0.061	0.285±0.007	6.055±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.314±0.060	-6.321±0.060	-6.401±0.061	0.184±0.007	6.857±0.040
NVTCH ₄ -N ₂ B	60/40	0.288±0.054	-6.8757±0.055	-6.0740±0.060	0.3440±0.006	5.402±0.030	
NPTCH ₄ -N ₂ B		0.155±0.0630	-6.9550±0.063	-6.0251±0.050	0.2744±0.055	4.7527±0.020	
NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.355±0.040	-6.7552±0.063	-7.4221±0.0602	0.4752±0.062	5.720±0.042	
NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.225±0.030	-7.4502±0.050	-6.56359±0.060	0.3872±0.005	5.4214±0.030	
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	90/10	0.265±0.041	-5.555±0.042	-6.245±0.040	0.841±0.005	4.542±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.251±0.041	-5.521±0.040	-6.144±0.040	0.645±0.005	4.421±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.345±0.060	-6.014±0.060	-7.255±0.060	0.525±0.006	4.741±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.312±0.060	-6.001±0.060	-7.144±0.060	0.410±0.006	4.740±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	80/20	0.225±0.042	-5.210±0.040	-5.755±0.040	0.615±0.004	5.864±0.030
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.222±0.041	-5.325±0.040	-5.655±0.040	0.5325±0.004	5.501±0.030
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.311±0.060	-6.256±0.060	-6.365±0.061	0.315±0.006	5.012±0.040
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.301±0.060	-6.012±0.060	-6.950±0.061	0.301±0.006	5.450±0.040
	NVTCH ₄ -N ₂ B	70/30	0.223±0.044	-5.015±0.042	-5.954±0.040	0.501±0.005	5.0862±0.031
	NPTCH ₄ -N ₂ B		0.245±0.044	-5.001±0.042	-5.670±0.040	0.414±0.004	5.857±0.022
	NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.304±0.061	-6.125±0.060	-6.542±0.062	0.305±0.006	5.453±0.041
	NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.208±0.061	-6.320±0.060	-6.451±0.062	0.252±0.006	5.412±0.030
NVTCH ₄ -N ₂ B	60/40	0.4012±0.041	-6.7546±0.060	-6.0242±0.060	0.2548±0.005	4.5045±0.030	
NPTCH ₄ -N ₂ B		0.4003±0.060	-6.6224±0.065	-6.0105±0.011	0.3321±0.050	4.10087±0.02	
NVTCH ₄ -N ₂ LJ		0.3550±0.040	-7.2201±0.062	-6.706±0.0640	0.4951±0.06	5.243±0.0410	
NPTCH ₄ -N ₂ LJ		0.3012±0.040	-6.9901±0.060	-6.62135±0.042	0.4605±0.001	5.5002±0.030	

D'après le tableau 21, différentes observations peuvent être discutées pour les trois points d'états. Nous confirmons bien que nous sommes à l'état liquide, car nos résultats sont d'ordre 10^9 m²/s en unité réelle. L'augmentation de la température d'un point d'état à un autre provoque une augmentation de diffusion. Donc, les molécules de ce fluide sont en mouvement permanent (Agitation thermique maximale) et augmentent la diffusion à travers le liquide. Nous avons constaté que le coefficient de diffusion est peu sensible à l'interaction attractive [34]. Par conséquent, nous attribuons la déviation croissante dans le mélange aux effets de la taille stérique et à la forme des interactions des mélanges moléculaires.

Les fluctuations sur les coefficients de diffusions pour chaque point d'état tournent autour d'une valeur constant (exemple sp1 dans l'ensemble NPT et dans l'ensemble NVT). L'ensemble NPT décrit mieux le système et que le thermostat est bien appliqué pour notre système. La viscosité n'est pas très sensible aux interactions à travers les espèces car celle-ci est une prévision approximative pour le mélange par rapport aux composants purs [39]. Pour les deux ensembles, la viscosité diminue avec la diminution de la température. Avec la diminution du coefficient de diffusion le système devient moins visqueux. En conclusion le coefficient de diffusion et la viscosité varient d'une manière irrégulière pour les points SP₁ et SP₄ à travers le modèle de LJ. Ces points sont proches du point triple.

D'après le tableau 19, nous pouvons conclure que le changement du nombre d'atome n'a pas une grande influence sur les propriétés thermodynamiques et du transport, cependant, le changement de composition du mélange influe sur l'ensemble des propriétés. Avec une composition maximale du méthane dans le système binaire ($X_{CH_4/N_2} = 90/10$ %), le coefficient du diffusion est remarquable par rapport à la viscosité. La variation de composition dans le mélange binaire provoque la variation des propriétés du système.

Nous pouvons remarquer que les calculs thermodynamiques obtenus pour le système $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (Exemple, énergie de configuration U^* , et enthalpie H^*) sont différents pour l'ensemble NVT et NPT. La situation est la même pour le mélange binaire $\text{CH}_4\text{-N}_2$ pour les points SP_1 , SP_4 et SP_8 . Nous pouvons conclure que l'énergie de configuration est contrôlée au cours du temps et reste invariable pendant toute la simulation. La température et la pression sont fixes dans l'ensemble isothermique-isobarique. Plus on augmente la température plus l'énergie interne augmente. Donc, Les fluctuations sont grandes pour la pression et faibles pour l'énergie interne et l'enthalpie. Nous pouvons conclure que l'hypothèse de Nosé [57-58] est bien vérifiée (la pression initiale donnée par l'ensemble NVT est presque stable).

En conclusion, le modèle de potentiel de Buckingham est très adaptable pour une interaction site- site par rapport au modèle de potentiel de Lennard-Jones. Le premier modèle tient compte de toutes les interactions existantes dans l'environnement des liaisons.

III-4 Comparaison des travaux de la simulation avec d'autres travaux et l'expérience

Il est nécessaire d'avoir dans la littérature des études réalisées sur le mélange binaire et d'avoir des résultats expérimentaux plus diversifiés afin de pouvoir valider notre modèle. Il ressort de notre étude qu'une approche classique est suffisante pour étudier les propriétés thermodynamiques, structurales et du transport pour un point quelconque du diagramme de phase. Une étude complète de l'ensemble de ces propriétés peut être entreprise dans un ensemble NPT compte tenu de nos résultats. Afin de démontrer la fiabilité de notre modèle, nous avons entrepris une étude comparative avec une approche quantique de Sesi. En générale nos calculs établis par l'utilisation de modèle de potentiel de Buckingham sont en parfait accord avec ceux obtenus par Sesi [102-25]. Pour les points sp_1 et sp_4 les résultats sont comparables à ceux trouvés par la mécanique quantique par l'approche de Wigner-Kirkwood (WK) [86]. Cependant pour le point sp_1 nous avons noté des différences. Nos résultats sont légèrement différents par rapport

aux autres résultats. Ceci est dû au fait que ce point est très sensible. Vu qu'il est proche du point triple. Dans ce cas, nous avons une transition de phase passage de l'état gazeux à l'état liquide (la première exécution de notre programme). Pour les points sp1, sp4 et sp8, les résultats sont reportés en unité réduite dans le tableau 22.

Tableau 22 : Résultats de la dynamique moléculaire pour l'interaction site-site (a) [93], Approximation sphérique (b) [3], Résultats expérimentaux (c) [25, 92, 102], Etude quantique des travaux de Sesé [102-25] (d), (e) Nos travaux. MCRB : réfrigérant à composante multiple pour le système binaire CH₄-N₂ potentiel de Buckingham. MCRLJ : réfrigérant à composante multiple pour le système binaire CH₄-N₂ en utilisant le potentiel de Lennard-Jones.

Point d'état	Méthode	U*	E*	P*
SP ₁	MD Buck ^(a)	-6.901 ± 0.09600	-5.530 ± 0.098	0.053 ± 0.3440
	MD LJ. Jb ^(b)	-6.460 ± 0.05900	-5.541 ± 0.112	0.024 ± 0.2450
	Exp ^(c)	-	-5.526	-
	MC LJ. Ja ^(d)	-6.493 ± 0.06400	-5.577 ± 0.064	0.190 ± 0.3340
	WK (h2) ^(d)	-6.316 ± 0.06400	-5.434 ± 0.080	0.200 ± 0.2790
	QFH ^(d)	-6.405 ± 0.06700	-5.405 ± 0.071	0.413 ± 0.3480
	PIMC ^(d)	-6.408 ± 0.06100	-5.413 ± 0.278	0.396 ± 0.4300
	MD MCRB ^(e)	-5.123 ± 0.04275	-	0.456 ± 0.9319
MD MCRLJ ^(e)	-6.6240 ± 0.06310	-	0.245 ± 1.2540	
SP ₄	MD Buck ^(a)	-6.825 ± 0.1010	-4.894 ± 0.1025	0.102 ± 0.1470
	MD LJ. Jb ^(b)	-6.049 ± 0.0240	-4.962 ± 0.0290	0.099 ± 0.1160
	Exp ^(c)	-	-4.989	-
	MC LJ. Ja ^(d)	-6.040 ± 0.0670	-4.954 ± 0.067	0.122 ± 0.3480
	WK (h2) ^(d)	-5.925 ± 0.0710	-4.861 ± 0.086	0.214 ± 0.3120
	QFH ^(d)	-6.003 ± 0.0670	-4.851 ± 0.069	0.301 ± 0.3380
	PIMC ^(d)	-6.000 ± 0.0650	-4.853 ± 0.331	0.315 ± 0.4840
	MD MCRB ^(e)	-6.235 ± 0.0632	-	0.123 ± 0.8582
MD MCRLJ ^(e)	-7.5235 ± 0.06235	-	0.2018 ± 3.741	
SP ₈	MD Buck ^(a)	-6.580 ± 0.2507	-4.424 ± 0.230	0.160 ± 0.0230
	MD LJ. Jb ^(b)	-5.606 ± 0.0260	-4.348 ± 0.026	0.162 ± 0.0860
	Exp ^(c)	-	-4.416	-
	MC LJ. Ja ^(d)	-5.604 ± 0.0710	-4.347 ± 0.071	0.069 ± 0.3450
	WK (h2) ^(d)	-5.517 ± 0.0730	-4.274 ± 0.086	0.145 ± 0.3110
	QFH ^(d)	-5.593 ± 0.0680	-4.284 ± 0.071	0.104 ± 0.3320
	PIMC ^(d)	-5.583 ± 0.0700	-4.281 ± 0.375	0.170 ± 0.4960
	MD MCRB ^(e)	-6.6249 ± 0.065	-	0.0143 ± 3.118
MD MCRLJ ^(e)	-6.841 ± 0.0685	-	0.3012 ± 3.451	

A l'aide d'une approche par simulation numérique, nous avons évalué les différentes propriétés thermodynamiques dans les deux ensembles NVT et NPT.

Tableau 23 : Propriétés thermodynamiques calculées dans les ensembles NVT et NPT, en unités réduites.

Point d'état	Méthode	P*	U*	H*
SP ₁	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.2246±0.038	-5.4477±0.00720	-6.01700±0.0001
	NVTMCRB	0.0804±0.931	-5.305±0.042701	-6.01240±0.0600
	NPTMCRB	0.456±0.9319	-5.123±0.042750	-6.01790±0.0130
	NVTMCRLJ	0.3452±2.456	-6.8546±0.06450	-7.84520±0.0640
	NPTMCRLJ	0.2450±1.254	-6.6240±0.06310	-7.52310±0.0600
SP ₂	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.1461±2.755	-6.0466±0.0670	-6.0079±0.072
	NVTMCRB	0.0117±0.833	-6.0426±0.0560	-6.0182±0.026
	NPTMCRB	0.2633±3.699	-5.0451±0.0780	-6.0082±0.012
	NVTMCRLJ	0.2450±3.325	-6.9542±0.06420	-7.7546±0.062
	NPTMCRLJ	0.2145±3.885	-6.8540±0.06523	-7.25647±0.05
SP ₃	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.4510±3.069	-6.03170±0.0520	-6.0498±0.060
	NVTMCRB	0.0003±0.694	-6.07020±0.0600	-6.0170±0.058
	NPTMCRB	0.1317±4.812	-5.64027±0.0070	-5.0521±0.082
	NVTMCRLJ	0.3426±2.523	-6.8754±0.0632	-6.6542±0.062
	NPTMCRLJ	0.2145±3.842	-6.7452±0.0651	-6.52460±0.016
SP ₄	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.1488±2.316	-7.0337±0.0450	-6.0307±0.060
	NVTMCRB	0.0001±0.858	-7.0175±0.0630	-6.0190±0.045
	NPTMCRB	0.123±0.8582	-6.2350±0.0632	-6.0361±0.022
	NVTMCRLJ	0.324±2.526	-6.8452±0.0632	-7.5421±0.042
	NPTMCRLJ	0.2018±3.741	-7.5235±0.06235	-6.42159±0.01
SP ₅	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3869±3.022	-6.0352±0.0070	-6.0309±0.047
	NVTMCRB	0.0111±0.659	-6.0098±0.0620	-6.0201±0.020
	NPTMCRB	0.1936±4.176	-6.0353±0.0077	-6.0301±0.012
	NVTMCRLJ	0.3014±2.541	-6.7412±0.0642	-6.985±0.0420
	NPTMCRLJ	0.3256±3.524	-7.425±0.06523	-6.32567±0.021
SP ₆	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.0096±0.696	-7.0154±0.0470	-7.0222±0.060
	NVTMCRB	0.0052±0.918	-7.0148±0.0630	-7.0231±0.058
	NPTMCRB	0.1295±3.927	-6.0346±0.0676	-7.0122±0.018
	NVTMCRLJ	0.3485±2.685	-7.4021±0.0641	-6.4526±0.0642
	NPTMCRLJ	0.3256±3.841	-6.8562±0.0642	-6.8754±0.042
SP ₇	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.6201±2.088	-6.0720±0.0380	-7.0675±0.060
	NVTMCRB	0.0757±0.791	-6.0188±0.0640	-7.0260±0.056
	NPTMCRB	0.0868±0.992	-6.0104±0.0715	-7.0280±0.054
	NVTMCRLJ	0.365±2.471	-7.4215±0.0642	-6.8456±0.064
	NPTMCRLJ	0.2145±3.254	-6.2531±0.0654	-6.45214±0.04
SP ₈	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.3002±2.411	-6.0346±0.042	-6.0156±0.060
	NVTMCRB	0.1020±0.842	-6.0211±0.055	-7.0270±0.042
	NPTMCRB	0.0143±3.188	-6.6249±0.065	-6.0076±0.011
	NVTMCRLJ	0.3698±0.241	-7.231±0.0621	-6.456±0.0640
	NPTMCRLJ	0.3012±3.451	-6.841±0.0685	-6.2135±0.042
SP ₉	NVTCH ₄ -N ₂ B	0.4379±1.944	-6.0104±0.0420	-6.0169±0.063
	NVTMCRB	0.087±0.8115	-6.0259±0.0540	-6.0291±0.046
	NPTMCRB	0.122±0.8426	-5.3570±0.0555	-6.0311±0.024
	NVTMCRLJ	0.4523±3.521	-7.0215±0.0654	-6.3564±0.065
	NPTMCRLJ	0.12450±3.32	-6.2540±0.0542	-6.54213±0.06

D'après le tableau 23, nous pouvons constater que l'ensemble des propriétés thermodynamiques est significatif. L'énergie interne tourne autour d'une valeur fixe au cours du temps. Donc, nous sommes dans un ensemble qui maintient la pression et la température constantes (Ensemble isotherme isobare). Plus on augmente la température plus l'énergie interne augmente. Les fluctuations sont grandes pour la pression et faibles pour l'énergie interne et l'enthalpie. Les valeurs du coefficient de diffusion dans l'ensemble NPT sont remarquables par rapport à ceux trouvés dans l'ensemble NVT. Le volume fluctue dans l'ensemble NPT, les molécules diffusent avec un taux important à travers le liquide (LNG) tout en maintenant la pression fixe au cours du temps de simulation.

Dans la littérature, nous avons retenu des résultats obtenus pour le mélange azote-N-pentane selon deux méthodes : AUA (anisotropy united atom) et OPLS (optimised potentials for liquid simulation) [37]. Il existe une différence qualitative entre ces deux derniers. Le modèle OPLS considère l'approximation est sphérique pour le modèle de LJ et centrée au centre le carbone avec un important diamètre. Par contre le modèle AUA considère l'interaction site-site et l'emplacement d'interaction est au centre géométrique des électrons de valence du groupe de CH [96]. Afin de comparer nos valeurs, nous avons simulé notre système ($\text{CH}_4\text{-N}_2$) à la même température et densité que les deux méthodes AUA et OPLS citées précédemment [41]. La température est égale à 325.25K° et la densité est égale $0.711.13\text{g/cm}^3$. Nous pouvons remarquer à partir de la figure 47 que la droite que nous avons obtenu se situe entre les deux représentations des méthodes AUA et OPLS.

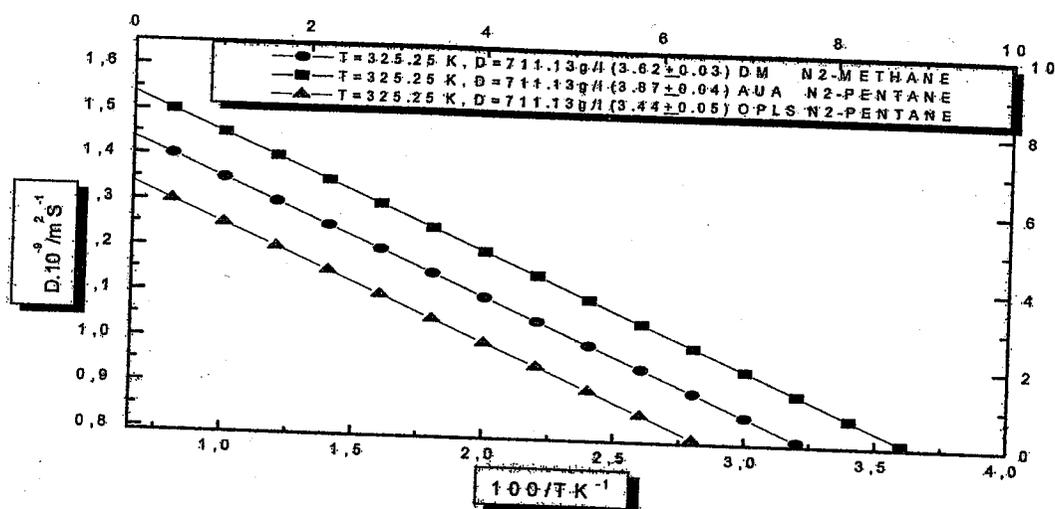


Figure 47 : Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour les systèmes méthane-N₂ et n-pentane-N₂

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenus par OPLS et AUA [41] sont respectivement $(3.44 \pm 0.05) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $(3.87 \pm 0.04) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, et ceux pour la viscosité sont respectivement $(0.39 \pm 0.02) \text{ (mPa s)}$ et $(0.31 \pm 0.02) \text{ (mPa s)}$. Nos résultats donne pour le coefficient de diffusion une valeur de $(3.62 \pm 0.03) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et la valeur de la viscosité est égale à $(0.2572 \pm 0.045) \text{ (mPas)}$. Nous pouvons noter que nos résultats pour la diffusion sont intermédiaires entre ceux obtenus par les méthodes OPLS et AUA. Par contre, la valeur de la viscosité obtenue pour le mélange N₂-CH₄ est moins importante par apport au mélange N₂-n-C₅H₁₂. Nous concluons que nos résultats sont précis. Le pentane est plus dense que le méthane ainsi son coefficient de diffusion est important. Nous avons regroupés dans les tableaux 24 et 25 toutes les propriétés calculées pour : méthane en interaction sphérique, le méthane en interaction site-site, et également pour le mélange binaire méthane-azote. Nous avons estimé l'erreur statique sur chaque point du diagramme de phase, pour toutes ces grandeurs.

Tableau 24 : Erreur statistique des propriétés thermodynamique pour les interactions suivantes : site – site du méthane, l'approximation sphérique du méthane, et le mélange méthane azote.

Point d'état	DM	T*	ρ^*	E*	U*	H*
SP ₁	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.6103	0.8851	-5.530±0.098	-6.901±0.0963	-5.380±0.213
			0.5310	-5.541±0.112	-6.460±0.059	-5.513±0.349
			0.4152		-5.4477±0.0072	-6.017±0.0001
SP ₂	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.6692	0.8678	-4.942±0.099	-6.830±0.0985	-4.865±0.205
			0.5206	-5.275±0.082	-6.282±0.034	-5.197±0.206
			0.3719		-6.0466±0.067	-6.0079±0.072
SP ₃	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.7069	0.8528	-4.849±0.113	-6.828±0.1038	-4.846±0.120
			0.5115	-5.092±0.026	-6.154±0.024	-5.096±0.153
			0.3969		-6.0317±0.052	-6.0307±0.060
SP ₄	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.7243	0.8394	-4.894±0.1025	-6.825±0.1010	-4.821±0.1023
			0.5034	-4.962±0.029	-6.049±0.024	-5.080±0.164
			0.3898		-7.0337±0.045	-6.0307±0.060
SP ₅	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.7437	0.8375	-4.812±0.0983	-6.814±0.0965	-4.956±0.0993
			0.5022	-4.900±0.023	-6.016±0.020	-4.949±0.154
			0.3878		-6.0352±0.007	-6.0309±0.047
SP ₆	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.7813	0.8217	-4.716±0.1130	-6.780±0.103	-4.6037±0.125
			0.4928	-4.705±0.025	-5.879±0.028	-4.791±0.163
			0.3784		-7.0154±0.047	-7.0222±0.060
SP ₇	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.8189	0.8056	-4.496±0.1025	-6.700±0.2075	-4.524±0.122
			0.4831	-4.506±0.027	-5.735±0.029	-4.610±0.165
			0.3682		-6.0720±0.038	-7.0675±0.060
SP ₈	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.8384	0.7887	-4.424±0.230	-6.580±0.2507	-4.568±0.132
			0.4731	-4.348±0.026	-5.606±0.026	-4.554±0.134
			0.3597		-6.0346±0.042	-6.0156±0.060
SP ₉	Site- Site Sphérique CH ₄ -N ₂ GNL NVTB CH ₄ -N ₂ MCRNVTB	0.8558	0.7888	-4.312±0.026	-6.410±0.1045	-4.482±0.124
			0.4732	-4.312±0.026	-5.596±0.025	-4.482±0.157
			0.3583		-6.0104±0.042	-6.0169±0.063
					-6.0259±0.054	-6.0291±0.046

Tableau 25 : Erreur statistique des propriétés thermodynamique et du transport pour les interactions suivantes : site – site du méthane, l'approximation sphérique du méthane, et le mélange méthane azote.

Point d'état	DM	T*	ρ^*	P*	CV*	η^*
SP ₁	Site-Site Sphérique	0.6103	0.8851	0.053±0.344	1.070	5.41± 1.87
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.5310	0.024± 0.245	0.944	5.44± 1.69
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.4152	0.2246± 0.0387 0.0804±0.931		6.902±0.0305 5.642±0.035
SP ₂	Site-Site Sphérique	0.6692	0.8678	0.085±0.370	1.027	5.21± 1.54
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.5206	0.068± 0.139	0.942	5.40± 1.23
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3719	0.1461± 2.7553 0.0117± 0.833		6.845±0.046 5.544±0.033
SP ₃	Site-Site Sphérique	0.7069	0.8528	0.135± 0.215	1.0228	4.83± 0.75
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.5115	0.002± 0.109	0.936	3.55± 0.40
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3969	0.4510± 3.069 0.0003± 0.694		5.568±0.044 5.1150±0.032
SP ₄	Site-Site Sphérique	0.7243	0.8394	0.102± 0.147	0.989	4.821± 0.57
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.5034	0.099± 0.116	0.938	2.94± 0.39
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3898	0.1488± 2.316 0.0001± 0.858		5.402±0.030 4.7740±0.022
SP ₅	Site-Site Sphérique	0.7437	0.8375	0.076± 0.127	0.9916	4.792± 0.51
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.5022	0.041± 0.108	0.934	2.77± 0.30
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3878	0.386± 3.0227 0.0111± 0.659		4.865±0.044 4.6520±0.043
SP ₆	Site-Site Sphérique	0.7813	0.8217	0.049± 0.117	1.0281	4.019± 0.50
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.4928	0.070± 0.112	0.930	2.47± 0.11
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3784	0.0096± 0.6965 0.0052± 0.918		4.650±0.044 4.6720±0.031
SP ₇	Site-Site Sphérique	0.8189	0.8056	0.101± 0.143	1.0553	3.234± 0.401
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.4831	0.083± 0.112	0.940	1.90± 0.04
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3682	0.6201± 2.0888 0.0757± 0.791		4.514±0.040 3.8750±0.034
SP ₈	Site-Site Sphérique	0.8384	0.7887	0.160± 0.023	1.0678	2.590± 0.241
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.4731	0.162± 0.086	0.937	2.07± 0.14
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3597	0.3002± 2.411 0.102± 0.8426		4.6045±0.030 3.7520±0.031
SP ₉	Site-Site Sphérique	0.8558	0.7888	0.143± 0.104	1.0761	1.838± 0.254
	CH ₄ -N ₂ GNL NVTB		0.4732	0.134± 0.103	0.942	2.26± 0.20
	CH ₄ -N ₂ MCRNVTB		0.3583	0.4379± 1.944 0.0877± 0.811		3.865±0.040 2.5260±0.030

Chapitre IV

***Application de la simulation par DM au
système Ternaire (CH₄-N₂-C₂H₆)***

Afin, de compléter cette thématique, nous avons pensé d'élargir le travail, en traitant le mélange ternaire composé majoritaire du GNL. Il s'agit donc d'une étude très complexe et construire un modèle à 5 sites pour le méthane, 2 sites pour l'azote et 8 sites pour l'éthane afin de déterminer le coefficient de thermodiffusion et de modéliser les phénomènes de transport dans les fluides. Les simulations sont réalisées à travers un programme de modélisation en se basant sur la méthode pseudo-expérience dite méthode de Dynamique Moléculaire et sur des températures et des densités prises du diagramme de phase, comme paramètre de départ pour notre programme. Les expériences DM sont conduites sur un système ternaire à 256 molécules interagissant à travers un potentiel de Buckingham. A cet effet, nous avons calculé les constantes de ce modèle en faisant un ajustement par rapport au modèle de Lennard-Jones cité précédemment dans le chapitre III. Rappelons, que la fonction LJ se caractérise par un petit nombre de paramètres : le diamètre de collision σ qui est la séparation pour laquelle $U(r)=0$, la séparation r_m au minimum de la fonction $U(r)$ et la valeur ϵ de l'énergie à ce minimum. Les conditions périodiques autour de la boîte cubique centrale avec la troncation de l'image minimum ont été implémentées dans les calculs. Les corrections à longues portées ont été incluses. La phase d'équilibre se développe sur une durée de 100ps et la phase de production des données s'étend sur une période de 100ps allant jusqu'à 500ps pour augmenter la précision sur les fonctions d'autocorrelation collectives.

Les points proches des points triples présentent des difficultés dans la simulation des mélanges ternaire. Nous avons commencé à simuler par un état liquide à faible densité et haute température, puis nous avons procédé à la compression du liquide et à l'abaissement de la température pour atteindre ces points là. Deux modèles numériques correspondent à des ensembles thermodynamiques différents ont été développés Le premier ensemble correspond à un ensemble isochore-isotherme, il maintient le nombre de molécules, le volume et la température

du système constant. Le second ensemble isobare-isotherme, maintient le nombre de molécules, la pression et la température du système constant. Pour le premier ensemble les équations sont résolues avec un pas d'intégration constant et la température est maintenue constante par la méthode de contrainte. Pour le second ensemble les équations du mouvement sont résolues en utilisant l'algorithme Gear Predictor. Enfin, nous réalisons les expériences de simulation par dynamique moléculaire pour les ensembles NVT et NPT pour les neuf points du diagramme de phase. Les résultats sont donnés dans le tableau 26. Ce dernier englobe les densités et les températures du mélange méthane-azote-éthane.

Pour le mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$: $X_{\text{CH}_4} = 0.500$, $X_{\text{N}_2} = 0.200$ et $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.300$.

Dans le réfrigérant du composante multiple (MCR): $X_{\text{CH}_4} = 0.55$, $X_{\text{N}_2} = 0.03$ et $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.42$

Tableau 26 : Points SPx du diagramme de phase considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire dans les ensembles NVT et NPT pour le mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$. Température et densité en unité réelle et réduite

State Point	SP1 [25]	SP2	SP3	SP4 [25]	SP5	SP6	SP7	SP8 [25]	SP9
T/K °	91.0	99.8	105.4	108.0	110.9	116.5	122.1	125.0	127.6
T*	0.6103	0.6692	0.7069	0.7243	0.7437	0.7813	0.8189	0.8284	0.8558
ρ_{CH_4} g/cm ³	0.4495	0.4407	0.4331	0.4263	0.4253	0.4173	0.4091	0.4005	0.4006
ρ_{N_2} g/cm ³	0.7401	0.6892	0.6572	0.6346	0.6131	0.5677	0.5076	0.4851	0.4586
$\rho_{\text{C}_2\text{H}_6}$ g/cm ³	0.6537	0.6160	0.6363	0.6334	0.6291	0.6224	0.6182	0.6124	0.6101
$\rho_{\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6}$ g/cm ³	0.5688	0.5429	0.5387	0.6342	0.5239	0.5088	0.4914	0.4809	0.4750
$\rho^*_{\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6}$	1.1199	1.0689	1.0607	1.2487	1.0315	1.0018	0.9675	0.9468	0.9352
$\rho_{\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{MCR}}$	0.5439	0.5216	0.5251	0.5194	0.5164	0.5079	0.4998	0.4919	0.4902
$\rho^*_{\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{MCR}}$	1.0708	1.0269	1.0338	1.0226	1.0167	0.9999	0.9840	0.9684	0.9651

IV Dynamique Moléculaire dans les ensembles NVT et NPT

IV-1 Propriétés structurales

Dans ce cas, nous étudions l'évolution du système ternaire dans les ensembles NVT. Nous avons tracé la fonction de distribution radiale pour l'interaction C...C dans le cas du point sp1 en utilisant le modèle de potentiel de Buckingham performé. Les fonctions de corrélation site-site obtenues sont données dans la figure 48.

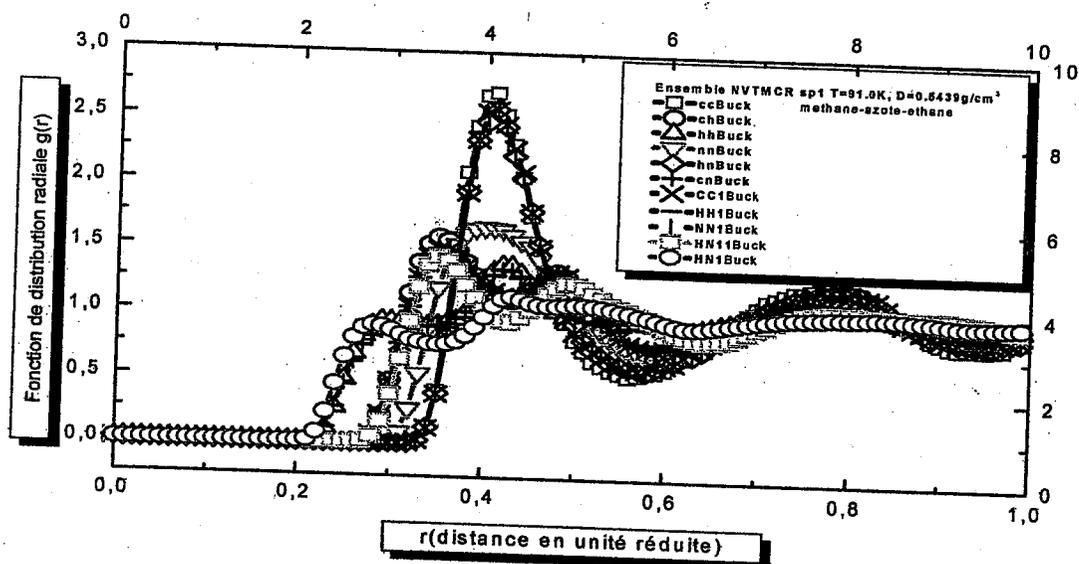


Figure 48: Fonction de distribution radiale pour mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ pour l'ensemble NVT.

La forme de la fonction de distribution radiale montre que notre système est à l'état liquide. D'après les figures précédentes, nous constatons que nos travaux sont similaires à ceux prédit par Murad [1]. L'analyse de ces courbes, nous permis de calculer le nombre de molécules proches voisins obtenus par intégration de la FDR, ainsi que la position des différents maxima pour tous les points du diagramme de phase. Les résultats sont reportés dans les tableaux 27 et 28 pour le mélange ternaire méthane-azote-éthane.

Tableau 27 : Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NVT, pour l'interaction site-site du mélange méthane- azote- éthane.

NVT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1A° Site-Site	4.445	4.445	4.445	4.445	4.445	4.445	4.445	4.445	4.445
RMAX2A° Site-Site	7.775	7.775	7.775	7.775	7.775	7.775	7.775	7.775	7.775
Nb.Pr Vo. Nmax1 Site-Site	5855	57.52	55.23	57.54	57.85	57.47	57.65	56.55	56.58
Nb.Pr Vo. Nmax2	29.03	28.56	28.54	28.77	29.02	29.05	28.77	28.86	28.55
AREA SITE-SITE	14.55	14.03	14.55	14.65	14.57	13.55	12.59	13.55	12.55

Tableau 28 : Position des pics et nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction site-site du mélange méthane- azote- éthane.

NPT	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₅	SP ₆	SP ₇	SP ₈	SP ₉
RMAX1A° Site-Site	4.025	4.025	4.025	4.025	4.025	4.025	4.025	4.025	4.025
RMAX2A° Site-Site	7.556	7.556	7.556	7.556	7.556	7.556	7.556	7.556	7.556
Nb.Pr Vo. Nmax1 Site-Site	57.55	57.52	55.33	57.54	57.55	57.55	57.68	56.78	55.55
Nb.Pr Vo. Nmax2	28.14	28.55	28.45	28.56	28.58	29.14	29.12	29.22	29.23
Surface Site-Site	13.55	13.25	13.56	13.88	13.52	13.42	12.41	12.32	12.14

Les résultats obtenus pour les deux systèmes binaires et ternaires sont très proche aux résultats expérimentaux et théoriques. Les calculs du Rmax sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 29 : Position des maxima et minima pour la FDR $g(r)$ c-c obtenus par les calculs (a) Résultats de Magister (interaction site-site) [93], (b) (Approximation sphérique)[3], (c) Résultats expérimentaux [25-98], (d) Travaux de Sesé [25-92-98], (e) Nos Résultats . MCRB: réfrigérant à composante multiples pour un système binaire, MCRT: réfrigérant à composante multiples pour un système tertiaire.

State points	RMAX1(Å)	RMIN1(Å)	RMAX2 (Å)
SP1, SP4, SP8 (a)	4.1	5.70-5.75	7.70
SP1, SP4, SP8 (b)	4.05	5.75-5.85	7.75
SP1, SP4, SP8 (c)	4.05	5.75-5.85	7.75
SP1, SP4 SP8 (d)	1.05		1.75
SP1, SP4, SP8 (e) MCRB	4.236	5.456-5.542	7.354
SP1, SP4, SP8 (e) MCRT	4.025	5.652-5.765	7.556

V-2 Propriétés thermodynamiques du méthane-azote-éthane

A l'aide d'une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques au cours du temps (fig 49).

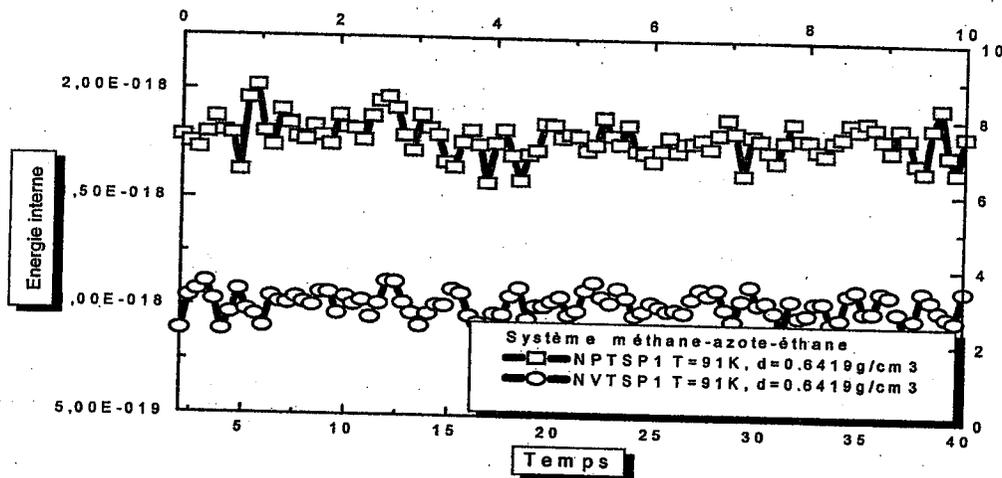


Figure 49 : Evolution de l'énergie interne pour le point SP₁ pour l'interaction site - site du mélange méthane- azote- éthane pour les ensembles NVT et NPT.

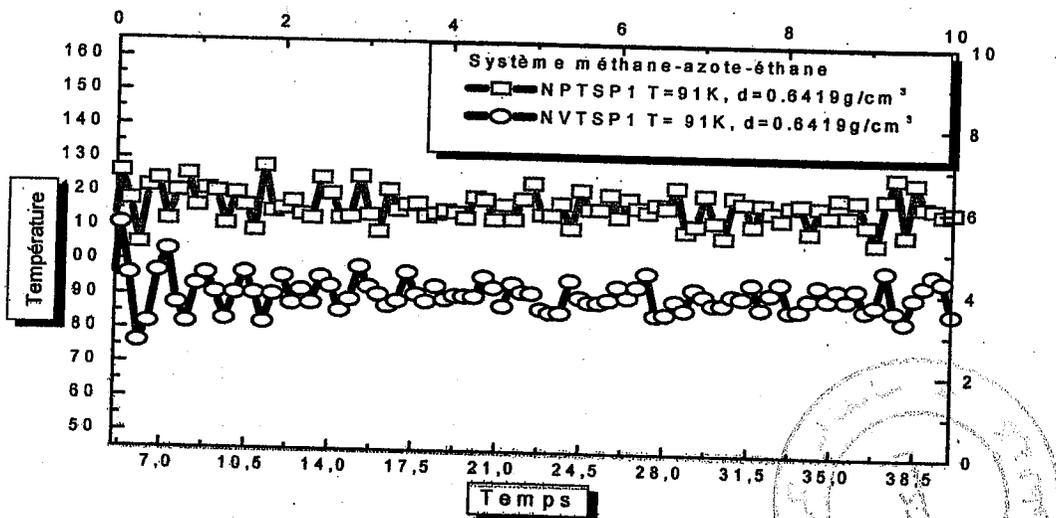


Figure 50 : Evolution de la température pour le point SP₁ pour l'interaction site - site du mélange méthane- azote- éthane pour les ensembles NVT et NPT.

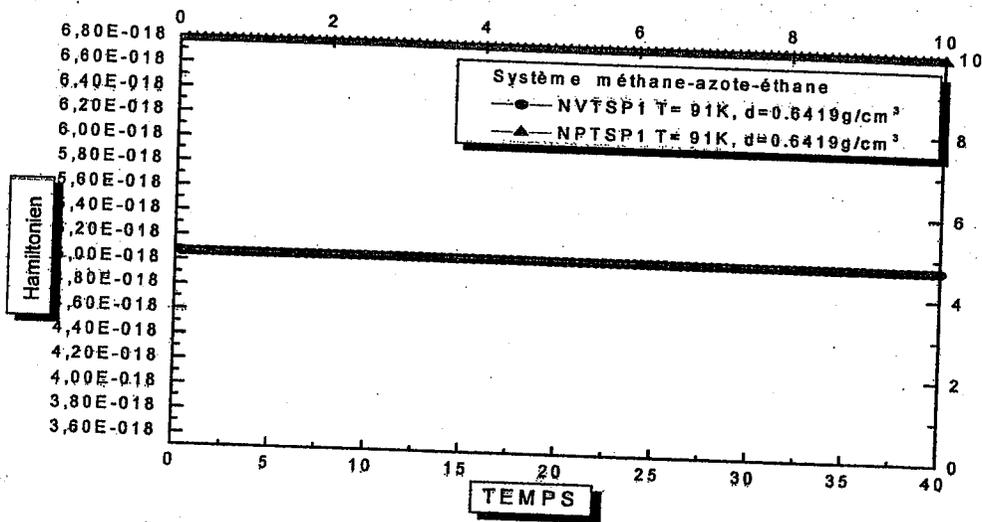


Figure 51 : Evolution de l'Hamiltonien du système au cours du temps dans les ensembles NPT et NVT pour l'interaction triple.

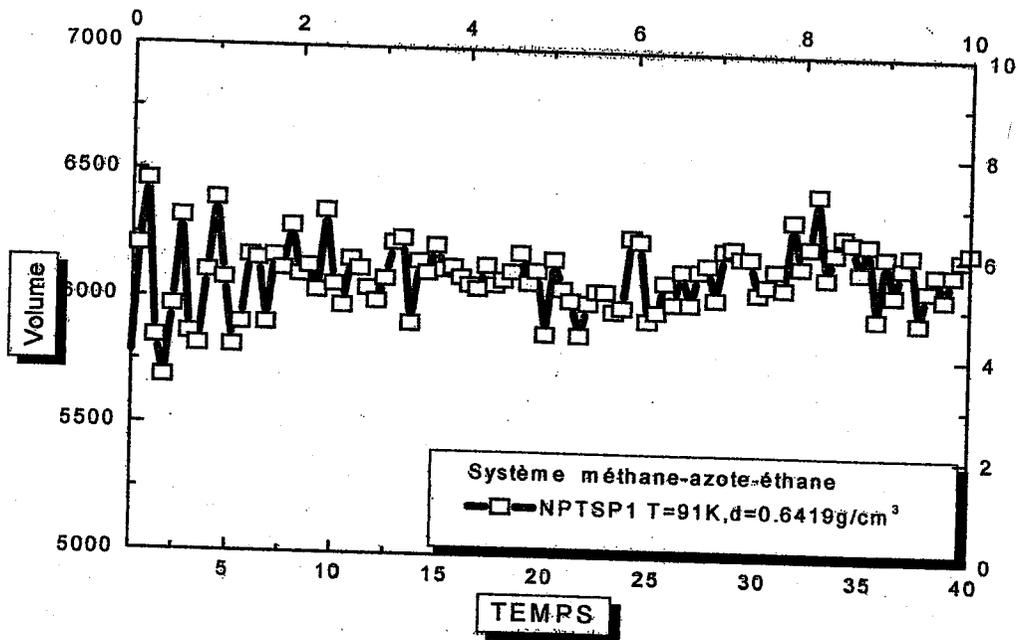


Figure 52 : Variation du volume pour le point SP₁ pour l'interaction site-site du mélange méthane – azote-éthane dans l'ensemble NPT

Les fluctuations sur les propriétés thermodynamiques tournent autour d'une valeur fixe. L'oscillation est nettement stable au cours du temps. Nous notons une meilleure stabilité du système ce qui explique que notre fluide a atteint l'équilibre (figure 49, 50,51). Les fluctuations sur la pression sont importantes dans l'ensemble NPT en comparant à l'ensemble NVT (figure51). Les fluctuations sur le volume sont variables. Le changement de la densité du fluide influe car le système est dans l'ensemble NPT (figure53). L'Hamiltonien est d'ordre $6.80E^{-18}$ J/mol pour l'ensemble NPT est égale $5.00E^{-18}$ J/mol (figure52). Nous constatons une nette stabilisation de la température au cours du temps (conservation de la température de translation et de rotation) (figure50). Dans le cas où la pression et la température sont fixes le volume fluctue cela peut être envisagé d'après la figure53. De plus, nous avons estimé l'erreur statique sur chaque point d'état. Cette dernière est constante pour chaque propriété calculée. Ce calcul a été effectué en utilisant la formule donnée dans l'appendice B.

IV-3 Propriétés dynamique du méthane-azote- éthane

Cette fonction d'auto corrélation somme toutes les particules dans la boîte de dynamique moléculaire. **Cowling** démontré que cette relation est composée d'une partie cinétique et une partie potentielle [81]. Les corrélations collectives d'un système ternaire sont calculées avec moins de précision que les corrélations d'un système binaire car la précision statistique ne se fait pas sur la moyenne des N particules mais elle se fait sur le système entier. (figure 53,54)

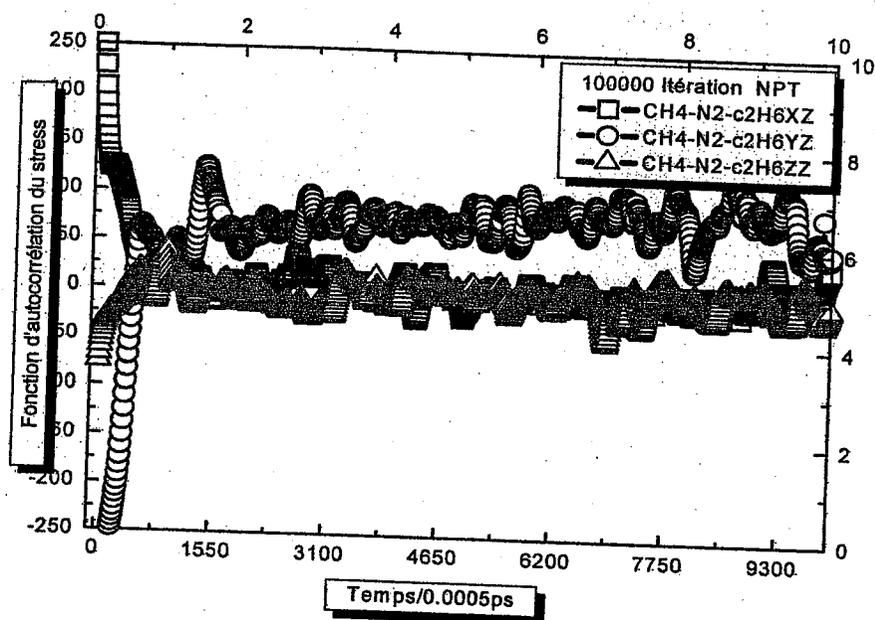


Figure 53: Fonctions d'auto corrélation du tenseur de stress pour le mélange ternaire $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$

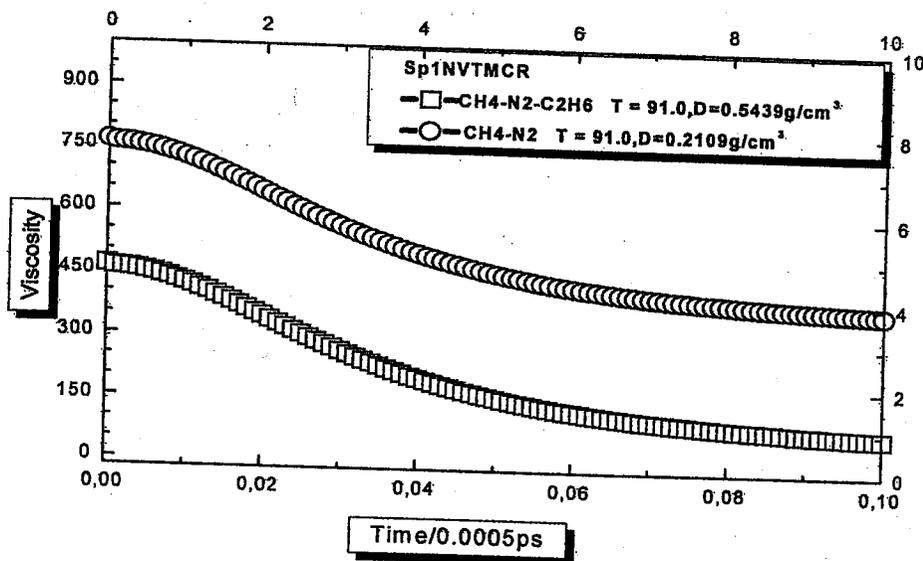


Figure 54 : Evolution de la viscosité en fonction du temps pour une expérience de simulation dans un ensemble NVT du système binaire et ternaire .

Le calcul du coefficient de la diffusion par DM réalisé par Green-Kubo a été cité dans les articles précédents [99-100]. Les auteurs ont calculé le coefficient d'intra-diffusion D_q comme suite:

$$D_q = \frac{1}{3N_a} \int_0^{\infty} dt \sum_{i \in \alpha} \langle v_i(t) v_i(0) \rangle \quad \text{Eq.140}$$

N_a : nombre totale de molécules au temps t , v_i : vitesse des particules.

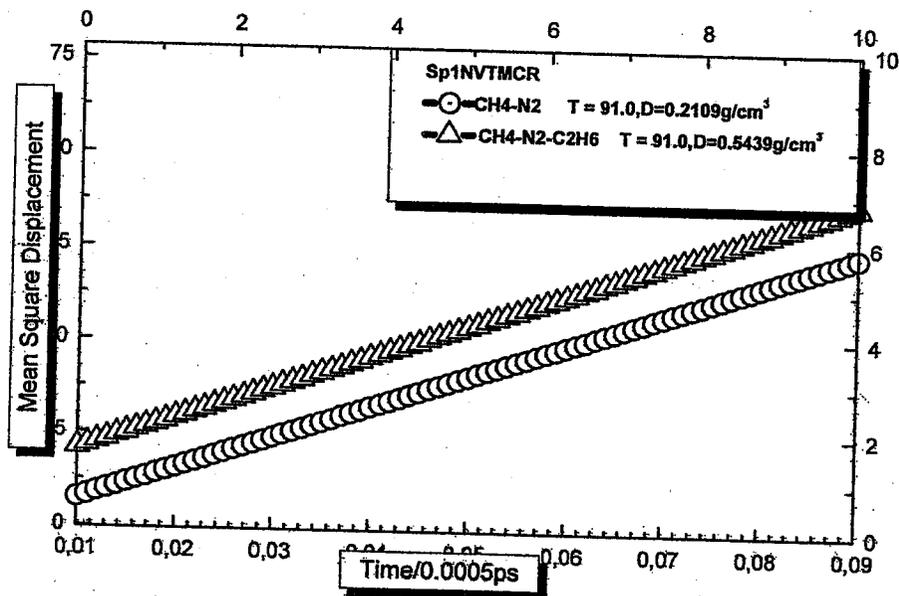


Figure 55: Déplacement quadratique moyen du mélange binaire et ternaire pour le point SP_1

La méthode de Dynamique Moléculaire est basée sur les lois de la mécanique classique. Elle nous permet aussi de donner des informations sur l'évolution du système dans le temps. Pour cela, nous avons calculé les propriétés de transport qui sont sensibles et les plus importantes puisqu'elles caractérisent la diffusion du fluide à travers le liquide.

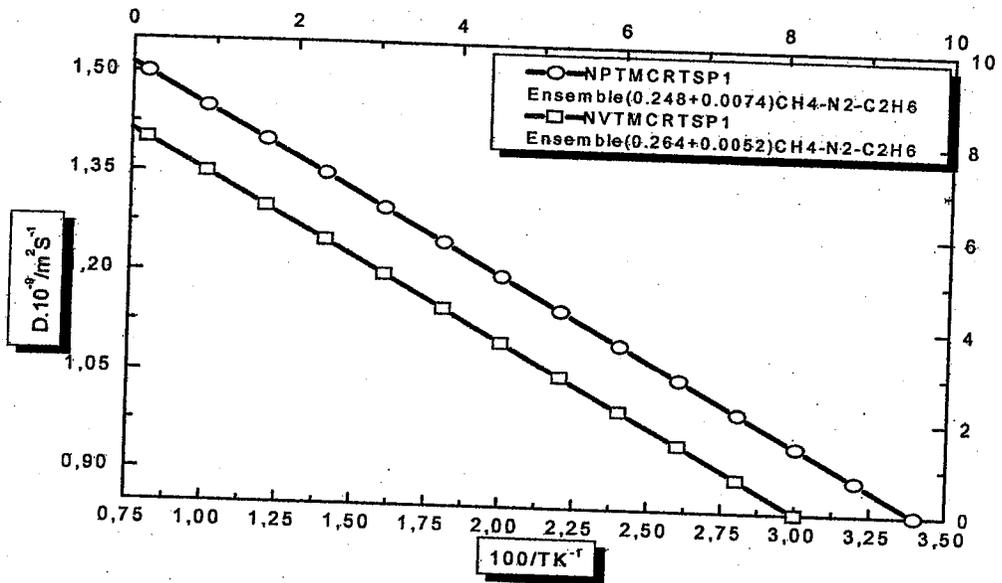


Figure 56 : Variation de coefficient de diffusion en fonction de la température pour un système méthane-N₂-éthane.

IV-4 Erreur statistique

A l'aide d'une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques et du transport du CH₄-N₂-C₂H₆ au cours du temps, dans les deux ensembles NVT et NPT pour les 9 points d'états (voir tableau 30 et tableau 31).

Tableau 30 : Propriétés thermodynamiques calculées dans les deux ensembles NVT et NPT, pour le système ternaire CH₄-N₂-C₂H₆.

DMBUCK		U*	H*	P*
SP ₁	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.856±0.012500	-5.45900±0.0137	0.371±3.0059
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.701±0.012570	-5.30425±0.0600	0.371±3.0059
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.755±0.0440	-755659±0.065	0.6420±0.059
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.542±0.0300	-6.7560±0.06	0.5540±0.050
SP ₂	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.5060±0.0190	-5.0082±0.012	1.106±3.0460
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.6060±0.0137	-5.0437±0.077	0.1869±3.178
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.8700±0.040	-6.524±0.0650	1.023±0.0550
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.6216±0.0305	-6.540±0.060	0.4150±0.055
SP ₃	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.50670±0.0156	-5.0521±0.083	0.1922±3.235
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.46350±0.0130	-5.0350±0.016	0.0117±3.608
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.7556±0.044	-6.5650±0.065	1.012±0.0550
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.524±0.030	-6.412±0.060	0.712±0.0620
SP ₄	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.7220±0.0147	-5.0361±0.022	0.217±3.5128
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.7850±0.0147	-5.0339±0.010	0.217±3.5128
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.5422±0.042	-6.631±0.066	0.527±0.0550
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.4525±0.032	-6.4412±0.060	0.524±0.060
SP ₅	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.40278±0.042	-5.0301±0.012	0.3828±2.076
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.3678±0.0106	-5.0267±0.021	0.0010±2.637
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.4550±0.044	-6.9541±0.065	0.4520±0.050
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.322±0.0330	-6.856±0.0620	0.42560±0.060
SP ₆	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.3920±0.0076	-6.0122±0.018	1.7386±2.705
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.2068±0.0092	-6.0230±0.042	0.0909±2.637
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.444±0.0440	-55236±0.056	1.01256±0.050
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.255±0.0330	-48653±0.055	0.5269±0.060
SP ₇	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.0104±0.0668	-6.0280±0.054	1.7101±2.945
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.1076±0.0797	-6.0179±0.047	0.2025±3.408
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.223±0.0445	-5.2360±0.062	1.4125±0.050
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.111±0.0330	-4.4562±0.052	0.4256±0.060
SP ₈	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.3682±0.020	-6.0076±0.011	1.108±3.0410
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.1075±0.073	-6.0168±0.042	0.2175±3.470
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.5502±0.044	-6.423±0.055	1.231±0.050
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.100±0.030	-5.266±0.055	0.4215±0.060
SP ₉	NVT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.3116±0.0670	-5.0310±0.024	1.5640±2.642
	NPT MCR CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.2150±0.0200	-5.0116±0.067	1.108±3.0410
	NVT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.4526±0.044	-6.253±0.0604	0.4258±0.050
	NPT LNG CH ₄ -N ₂ -C ₂ H ₆ B	-5.0015±0.030	-5.0010±0.055	0.5214±0.060

Tableau 31 : Propriétés dynamique calculées dans les deux ensembles NVT et NPT, pour le système ternaire $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$.

Point d'état	DMBUCK	T*	ρ^*	$\rho^*\text{MCR}$	D*	η^*
SP ₁	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.6103	1.1199	1.0708	0.248±0.0074	5.975±0.048
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.264±0.0052	5.824±0.041
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.756±0.0066	6.152±0.040
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5243±0.006	6.250±0.030
SP ₂	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.6692	1.0689	1.0269	0.254±0.0054	5.701±0.032
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.2671±0.045	5.701±0.032
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.6523±0.0070	6.050±0.044
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5653±0.006	6.100±0.030
SP ₃	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.7069	1.0607	1.0338	0.2645±0.004	5.1250±0.042
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.285±0.0032	5.0141±0.032
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.4256±0.005	5.700±0.040
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.500±0.006	5.970±0.033
SP ₄	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.7243	1.2487	1.0226	0.345±0.0050	5.0420±0.042
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.3721±0.004	4.9860±0.030
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.4564±0.006	5.601±0.040
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5856±0.006	5.552±0.030
SP ₅	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.7437	1.0315	1.0167	0.385±0.124	4.9560±0.033
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.432±0.012	4.8561±0.030
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5256±0.006	5.5650±0.040
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.655±0.006	5.4320±0.030
SP ₆	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.7813	1.0018	0.9999	0.4255±0.012	4.8920±0.034
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.4855±0.012	4.7010±0.035
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5339±0.006	5.230±0.030
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.6743±0.006	5.4240±0.040
SP ₇	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.8189	0.9675	0.9840	0.442±0.0012	4.3260±0.033
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.490±0.0011	4.541±0.0125
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.583±0.0062	5.102±0.0440
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.6803±0.006	4.2563±0.030
SP ₈	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.8384	0.9468	0.9684	0.471±0.004	4.2220±0.030
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.5055±0.05	3.5241±0.015
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.610±0.006	4.5236±0.041
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.700±0.006	4.236±0.030
SP ₉	NVT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B	0.8558	0.9352	0.9651	0.508±0.012	3.1250±0.027
	NPT MCR $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.560±0.011	2.5264±0.031
	NVT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.644±0.0062	3.225±0.040
	NPT LNG $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ B				0.744±0.006	2.556±0.030

A partir de ces tableaux, nous pouvons conclure que la diminution de la densité de $sp1$ à $sp9$ provoque une augmentation de coefficient de diffusion. Donc, les molécules de mélanges ternaires possèdent une énergie très importante pour augmenter la diffusion des particules à travers le liquide. D'après la forme de la courbe de la fonction de distribution radiale, nous confirmons que l'état de notre système est liquide. Les fluctuations sur le calcul des propriétés de transport (viscosité, et coefficient de diffusion) pour chaque point d'état tournent autour d'une valeur constante dans l'ensemble NPT.

Les valeurs de l'énergie interne sont fixes en optimisation moléculaire. Les conditions aux limites sont bien appliquées au cours du temps. Cette conservation de l'énergie confirme bien que quand une particule quitte une face du cube, une autre particule entre par la face opposée. Elle est donc autorisée à se mouvoir sous l'influence des autres particules et son mouvement est calculé en utilisant un algorithme précis avec une incrémentation de temps Δt . Plus on diminue la densité plus l'énergie interne augmente. Ainsi l'énergie de translation et de rotation sera importante.

Les fluctuations sont significatives pour la pression et faibles pour l'énergie interne et l'enthalpie. Nous pouvons conclure que le système est stable et que nous avons obtenu les valeurs moyennes des propriétés une fois l'équilibre atteint.

IV-5 Etude comparative

Tableau 32 : (a) dynamique moléculaire pour l'interaction site-site) et (b) approximation sphérique, (c) expérimentaux, (d) Etude quantique des travaux de Sesé (92).

Point d'état	Méthode	U*	E*	P*
SP ₁	MD Buck (a)	-6.901 ± 0.09600	-5.530 ± 0.098	0.053 ± 0.3440
	MD LJ. Jb (b)	-6.460 ± 0.05900	-5.541 ± 0.112	0.024 ± 0.2450
	Exp (c)	-	-5.526	-
	MC LJ. Ja (d)	-6.493 ± 0.06400	-5.577 ± 0.064	0.190 ± 0.3340
	WK (h2) (d)	-6.316 ± 0.06400	-5.434 ± 0.080	0.200 ± 0.2790
	QFH (d)	-6.405 ± 0.06700	-5.405 ± 0.071	0.413 ± 0.3480
	PIMC (d)	-6.408 ± 0.06100	-5.413 ± 0.278	0.396 ± 0.4300
	MD MCRB (e)	-5.123 ± 0.04275	-	0.456 ± 0.9319
	MD MCRT (e)	-5.701 ± 0.01257	-	0.371 ± 3.0059
SP ₄	MD Buck (a)	-6.825 ± 0.1010	-4.894 ± 0.1025	0.102 ± 0.1470
	MD LJ. Jb (b)	-6.049 ± 0.0240	-4.962 ± 0.0290	0.099 ± 0.1160
	Exp (c)	-	-4.989	-
	MC LJ. Ja (d)	-6.040 ± 0.0670	-4.954 ± 0.067	0.122 ± 0.3480
	WK (h2) (d)	-5.925 ± 0.0710	-4.861 ± 0.086	0.214 ± 0.3120
	QFH (d)	-6.003 ± 0.0670	-4.851 ± 0.069	0.301 ± 0.3380
	PIMC (d)	-6.000 ± 0.0650	-4.853 ± 0.331	0.315 ± 0.4840
	M DMCRB (e)	-6.235 ± 0.0632	-	0.123 ± 0.8582
	MD MCRT (e)	-5.785 ± 0.0147	-	0.217 ± 3.5128
SP ₈	MD Buck (a)	-6.580 ± 0.2507	-4.424 ± 0.230	0.160 ± 0.0230
	MD LJ. Jb (b)	-5.606 ± 0.0260	-4.348 ± 0.026	0.162 ± 0.0860
	Exp (c)	-	-4.416	-
	MC LJ. Ja (d)	-5.604 ± 0.0710	-4.347 ± 0.071	0.069 ± 0.3450
	WK (h2) (d)	-5.517 ± 0.0730	-4.274 ± 0.086	0.145 ± 0.3110
	QFH (d)	-5.593 ± 0.0680	-4.284 ± 0.071	0.104 ± 0.3320
	PIMC (d)	-5.583 ± 0.0700	-4.281 ± 0.375	0.170 ± 0.4960
	MD MCRB (e)	-5.357 ± 0.0555	-	0.122 ± 0.8426
	MD MCRT (e)	-5.215 ± 0.0201	-	1.108 ± 3.0410

Nous pouvons affirmer que nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la simulation quantique de Sesé [92]. Pour les points sp4 et sp8, nos résultats obtenus par dynamique moléculaire pour le système ternaire sont proches de ceux obtenus par la méthode de path-intégral PIMC, cependant, pour le système binaire, nos résultats sont proches des résultats obtenus de l'approche quantique de Wigner-Kirkwood WK [86]. A l'exception du point sp1 les résultats sont décalés légèrement car c'est un point très sensible et proche du point triple. Sachant que la première exécution du programme à permet d'obtenir un liquide, nous sommes alors dans

la phase de transition c-à-d le passage d'un état gazeux à un état liquide. Ce changement de phase se traduit par le déséquilibre du système et donc nos résultats converge.

Conclusion

Dans ces deux derniers chapitres, nous avons rappelé le modèle de potentiel de Wiliiam's ainsi que les constantes qui le caractérise. Ensuite, nous avons présenté le modèle de potentiel de Buckingham et nous l'avons reparamétrisé en l'ajustant par apport au potentiel de référence de Lennard -Jones. L'aspect structurale du mélange méthane - azote, ainsi que du mélange ternaire méthane- azote- éthane a nécessité le calcul des fractions molaires du mélange pour les neufs point du diagramme de phase dans le GNL. Le même calcul a été effectué pour le fluide dans le MCR (réfrigérant à composantes multiples). Nous avons présenté la fonction de distribution radiale des interactions site-site. La simulation numérique des structures a été effectuée en utilisant notre modèle de potentiel. Les résultats issus de cette simulation nous ont permis de déterminer certaines propriétés importantes dans le GNL. Ces propriétés sont : la structure, en particulier les nombres du proche voisins, la profondeur de la diffusion, la pression du fluide et la température du système au cours du temps. L'effet de ces paramètres sur le GNL et le rendement quantique interne ont montré q'une structure du GNL permettent d'obtenir un rendement de conversion théorique optimal de 10%. Toutefois, nous avons montré l'intérêt que joue la diffusion préférentielle du GNL dans la passivation du volume de la structure. L'utilisation du logiciel, nous a permis d'évaluer les propriétés du système avec précision. Par ailleurs, l'étude comparative des résultats de la simulation numérique et de l'expérience a permis la validation du notre modèle reparamétrisé en montrant sa capacité dans la simulation du GNL. Ce choix du modèle de potentiel Buckingham pris comme ajustement de potentiel de référence L-J et la

puissance de la méthode de D.M ont conduit tous les deux à des résultats précis. L'étude des propriétés thermodynamiques dans une simulation par D.M pour un ensemble NPT est meilleure, et conduit à des résultats bien précis et proche de l'expérience. Les résultats thermodynamiques du mélange méthane azote dans le MCR sont meilleurs par rapport aux résultats du système pris du G.N.L. Le système à trois corps constitue une fonction de distribution propre au liquide. A partir de nos résultats, nous confirmons que la méthode de Nosé est bien vérifiée [57-58] dans notre simulation. Nous pouvons élargir notre compréhension à l'étude du comportement de ce fluide avec tous les composés du G.N.L.

Chapitre V
Application de la simulation par DM au
système Organique :Les Coumarines

Pour appuyer et démontrer la puissance de la méthode de dynamique moléculaire, nous avons jugés utile d'étudier le comportement des coumarines substituées d'une part en maintenant la pression, la température fixes et d'autre part en maintenant la température et le volume constants. Ainsi l'exécution du programme a été effectuée pour les deux ensembles (NVT/NPT). A cet effet notre intérêt majeur est de mettre le point sur la fiabilité de la technique à savoir la concordance de différentes propriétés calculées. Nous nous sommes intéressées à développer l'étude pour le traitement des composés organiques et nous avons choisi comme exemple la molécule de la coumarine. Dans cette étude, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques et structurales à l'aide de la dynamique moléculaire. L'intérêt du travail est d'étudier différentes propriétés thermodynamiques et structurales de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine et de la 5,7-dihydroxy-4-méthylcoumarine. Connaissant, les activités respectives, nous souhaitons vérifier par cette étude la relation structure-activité pour ce type de motifs. Nous espérons dans le futur étudier le système organique dans un solvant [108].p

Introduction

L'utilisation des dérivés coumarins a connu un grand succès dans la synthèse organique. Cette approche revêt un intérêt tout particulier dans les domaines des antibactériens, antifongiques, antiparasitaires et antitumoraux [109-110]. Actuellement, les motifs coumariniques sont utilisés dans le domaine des biotechnologies (sondes fluorescentes) [111] et susceptibles de posséder des effets biologiques très variés. La 7-hydroxy-4-méthylcoumarine est ainsi utilisée comme ligand fluorescent [112] et comme produit de départ pour la préparation de dérivé insecticide de Hymérocromone [113] (figure 57).

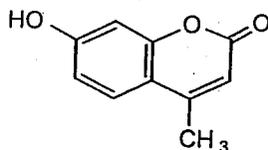


Figure 57 : Structure de 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

V-1 Obtention du cycle coumarin

Plusieurs méthodes de synthèse sont employées pour la préparation des coumarines. Nous retrouvons dans la littérature les réactions suivantes : Perkin [114], Pechmann [115], Knoevenagel [116], Reformatsk [117], et Wittig [118]. Le cycle coumarin le plus simple est obtenu principalement par la réaction de Pechmann. Cette dernière consiste en trois étapes : Réaction de transestérification, suivie d'une réaction d'hydroxyalkylation intramoléculaire et se termine par une réaction de déshydratation. Comme la réaction est catalysée, les acides les plus employés sont de Bronsted. Nous proposons ci-dessous un mécanisme de la littérature [119] (figure 58).

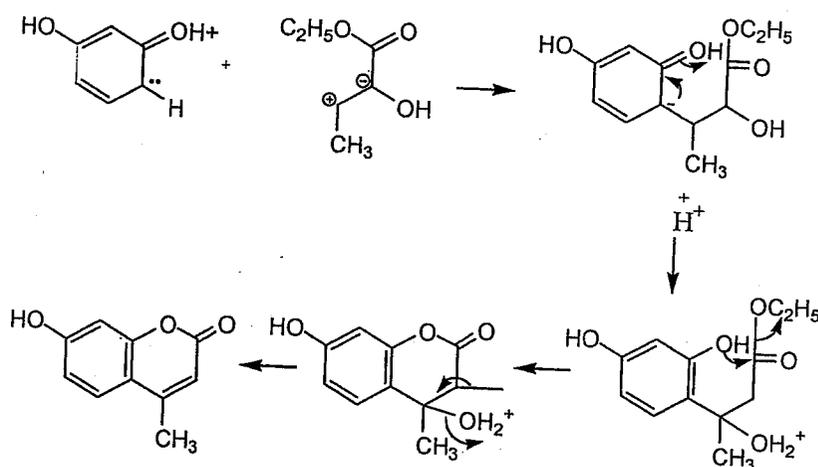


Figure 58 : Mécanisme proposé pour la formation du cycle coumarin.

V-2 Structure-Activité

En nous référant à la littérature, nous notons que la réaction du 1,3,5-trihydroxybenzène avec l'acétate d'éthyle est plus rapide ($t = 4$ à 5 min). Ainsi, la présence de 3 groupes hydroxyles contribue à l'activation du noyau aromatique et facilite la réaction d'hydroxyalkylation [120-121]. Par ailleurs, l'isomère 1,2,3-trihydroxybenzène réagit moins vite que précédemment (15-25 min) [122]. Ainsi, la réaction est ralentie suite à la gêne stérique des 3 groupes OH à proximité (figure 59).

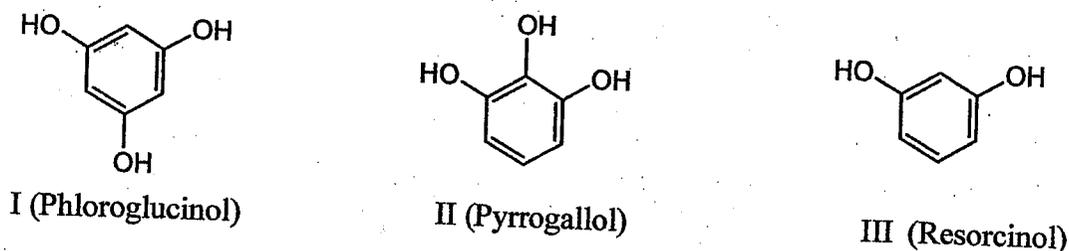


Figure 59 : Dérivés du phénol.

Nous notons que cette activité diminue de plus en plus avec l'isomère 1,3-dihydroxybenzène ($t = 77-143$ min) [122-123]. Les deux groupes OH sont en positions méta l'un vis à vis de l'autre. Ces mêmes résultats, nous les retrouvons au niveau de l'activité biologique. L'isomère I est plus actif que l'isomère III [124].

V-3 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel utilisé pour l'étude de la dynamique de la coumarine et ces dérivés est celui de Lennard-Jones. Nous avons considérés dans ce cas l'approximation sphérique de notre fluide étant donnée que la molécule est très complexe. Ce dernier a montré un bon accord avec les données expérimentales sur les propriétés de l'état liquide des molécules du cycle coumarin; nous avons négliger les interactions à trois corps. Les molécules sont piégées dans une boîte de DM dans une coquille sphérique.

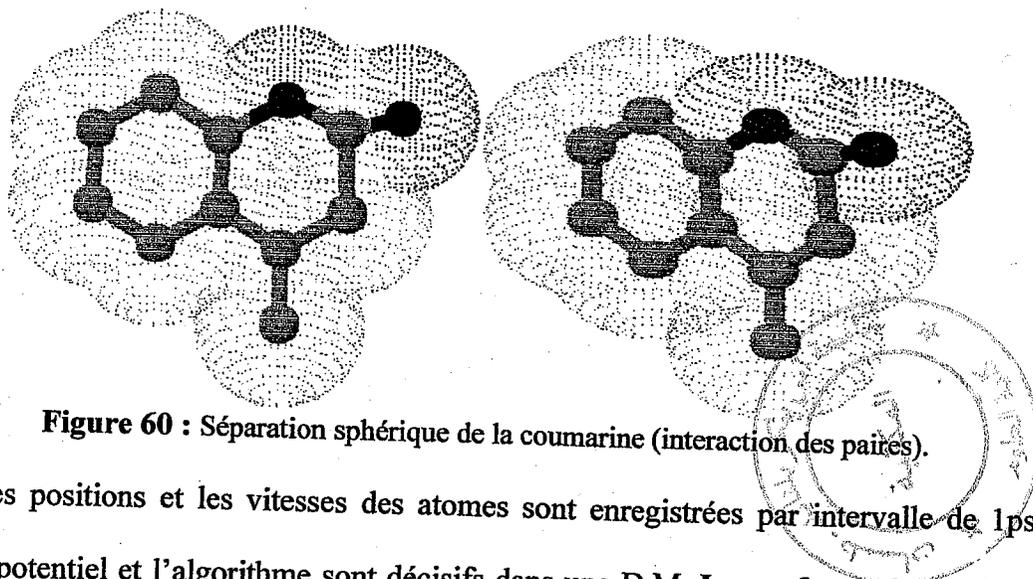


Figure 60 : Séparation sphérique de la coumarine (interaction des paires).

Les positions et les vitesses des atomes sont enregistrées par intervalle de 1ps. Le choix de potentiel et l'algorithme sont décisifs dans une D.M. La conformation présentant l'énergie potentielle minimale durant la dynamique est choisie et son énergie potentielle

minimisée. Une telle simulation à haute température est nécessaire pour fournir au système suffisamment d'énergie pour dépasser les barrières entre minima locaux. A la fin de la procédure de relaxation, une dynamique est calculée dans l'ensemble statistique NPT.

Les interactions à distance sont représentées par l'intermédiaire d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6. Il se met sous la forme [69]: Cette équation déjà citée dans le chapitre 3.

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{EQ. 106}$$

La simulation basée sur ce modèle est effectuée par un logiciel commercialisé For Windows permettons d'étudier et de tester l'optimisation et l'influence de l'algorithme Gear Predictor ainsi que le modèle de potentiel choisi. Par ailleurs, les résultats de la simulation numérique ont permis de déterminer les Paramètres affectant la structure du la coumarine et sa stabilité au cours du temps. Parmi ces paramètres, nous avons retenu le nombre du proche voisin, l'énergie de configuration, ainsi que la structure. Une optimisation ainsi q'une étude comparative simulation- expérience sont présentées. Le but de cette thématique est de tester la méthode de Dynamique moléculaire pour un système organique, étant donné que cette dernière nous a permis d'avoir des meilleurs résultats pour le mélange d'hydrocarbure. Le choix était sur l'évolution de la molécule de la coumarine et la coumarine substituées au cours du temps. Dans ce cas, la simulation est opérée dans un ensemble qui maintient la pression, la température fixes et d'autre part en maintenant la température et le volume constants. La température et maintenue constante grâce au thermostat d'Andersen qui couple les vitesses des atomes avec un bain extérieur avec une constante de relaxation de 0.1ps. A cet effet notre intérêt majeur est de comparée nos résultats obtenus par DM a ceux obtenus par Infra rouge et R.M.N.

Les expériences de simulation par dynamique moléculaire pour un ensemble NVT et NPT sont données par le tableau 1 englobant la température de fusion et la composition de la coumarine et ses dérivés en unités réelles. Les compositions sont calculées à partir des fractions molaires de chaque composé.

Tableau 33 : Points SPx considérés dans les expériences de Dynamique Moléculaire NVT et NPT pour la coumarine et ses dérivées.

	$C_9H_6O_2$	$C_{10}H_8O_3$	$C_{10}H_8O_4$
Température de fusion Tf(°C)	69-71	183-186	282-285
Composition	0.3425	0.5632	0.7851
Masse Molaire g/mol	146.15	176.17	192.17

Cette thématique repose sur des calculs de simulation numérique par Dynamique Moléculaire : DM de la coumarine et ses dérivées. Nous considérons les interactions entre molécules comme sphériques. Afin d'optimiser la coumarine et ses dérivées, nous avons pris 20 molécules en interaction entre elles. Ces molécules sont piégées dans une boîte dite boîte de DM. Les interactions ainsi étudiées sont des interactions intermoléculaires du type sphère-sphère de la même molécule (figure 61).

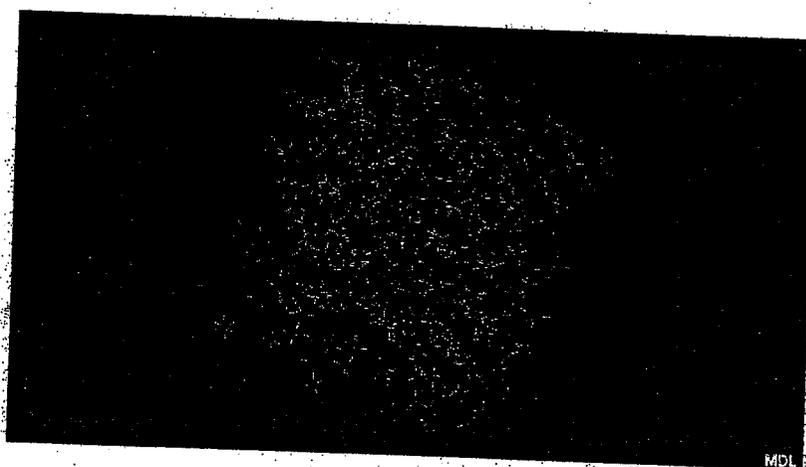


Figure 61 : boîte de dynamique moléculaire.

Les conditions périodiques autour de la boîte cubique centrale avec la troncation de l'image minimum ont été implémentées dans les calculs. Les corrections à longues portées ont

été incluses. La configuration initiale est celle d'un solide de structure cubique à face centrée (CFC) pour les positions des molécules. Les vitesses initiales sont affectées à chaque molécule selon une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. La phase d'équilibre se développe sur une période de 50ps. La phase de production des données s'étend sur une période de 50ps allant jusqu'à 250ps pour augmenter la précision sur les fonctions d'autocorrélation collectives. Bien que les résultats que nous avons obtenus tiennent compte des corrections à longues portées, nous avons jugé nécessaire de calculer les fluctuations sur les propriétés thermodynamiques durant les 50ps après l'équilibre de la simulation.

V-4 Dynamique Moléculaire à température et volume constant (NVT)

Les expériences de simulations par DM sont réalisées pour un ensemble NVT

V-4-1 Propriétés structurales

Quand le système simulé a atteint l'équilibre, plusieurs propriétés peuvent être calculées. Nous nous intéressons aux calculs de la fonction de distribution radiale $G(r)$. Qui permet de valider l'état du système après exécution du programme (figure61). Cette équation déjà citée dans le chapitre III.

$$g(r) = \left(\frac{V}{N} \right) \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 dr} = \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad \text{Eq.107}$$

Nous avons simulé 20 particules en interaction sphérique d'épaisseur r . le centre est situé à la distance r , le dénominateur de l'expression sert à normaliser la moyenne de cette quantité de matière quand $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$, $g(r)$ représente une densité locale d'atomes, le calcul de la surface de chaque pic nous permet de déterminer le nombre de proches voisins.

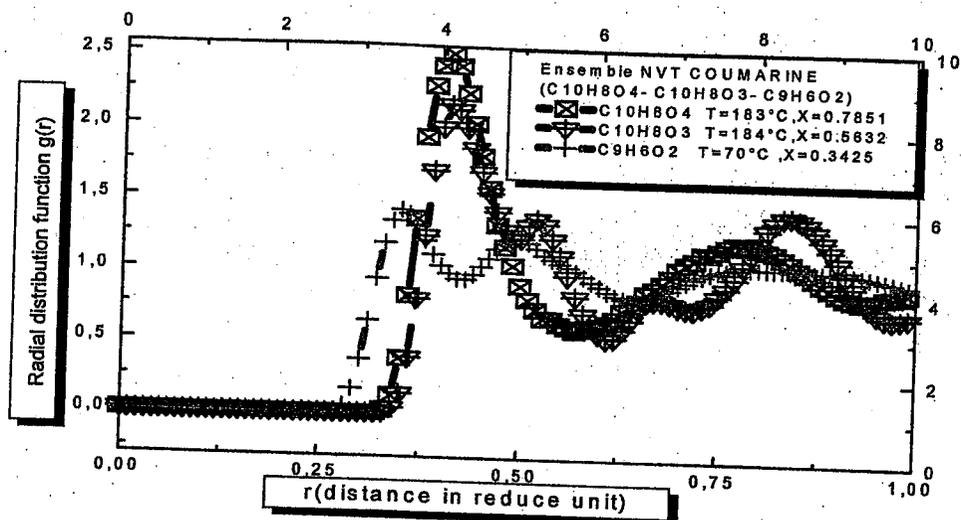


Figure 62 : Fonction de distribution radiale pour un point S_p pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

Pour le point S_p , la fonction de distribution radiale $g(r)$ obtenue est d'abord nulle aux petites valeurs de r . Celle-ci croît rapidement donnant un pic maximum égale à 0.57σ , puis elle diminue à longues portées et tend vers 1. Cette situation caractérise l'état liquide.

Pour la molécules trisubstituée $C_{10}H_8O_4$ donne un pic fort se qui explique l'existence de deux effet attracteurs (OH) et un effet donneur (Me). Ce pic diminue avec le nombre de groupement substitué : la molécules $C_{10}H_8O_3$ donne un pic à 0.47σ , et la coumarine non substituée donne un pic minima à 0.37σ .

L'analyse de ces courbes, nous permet de calculer les nombres de molécules proches voisins obtenus par intégration de la FDR, ainsi que la position des différents maxima et minima pour tous les deux points reportés dans le tableau 2 pour la coumarine et ses dérivées.

Le nombre de proche voisin est donné par :

$$n(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr \quad \text{Eq.108}$$

Tableau 34 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NVT, pour l'interaction de la coumarine et ses dérivées.

NVT	RMAX1 DM	NMAX1 DM	Area
$C_9H_6O_2$	1.20	55.02	14.86
$C_{10}H_8O_3$	1.31	42.06	09.53
$C_{10}H_8O_4$	1.45	38.45	08.42

Pour un ensemble NVT, l'interaction centre-centre entre les molécules au cours de simulation donne la position maxima de molécule voisines par apport à la molécule centrale. Nos résultats par Dynamic Molecular DM donnent le premier maximum égal à 1.20 pour la molécule $C_9H_6O_2$, un pic maximum de 1.31 pour la molécule $C_9H_6O_3$ est enfin le Rmax pour la molécule $C_{10}H_8O_3$ égale à 1.45. Ces résultats obtenus justifient la fiabilité du potentiel ainsi que le bon choix de l'algorithme pour modéliser ce type du système.

V-4-2 Propriétés thermodynamiques de la coumarine

A l'aide d'une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques au cours du temps (figure 63). L'énergie interne c'est l'énergie totale du système, elle correspond la somme de l'énergie potentielle U et l'énergie cinétique de translation et de rotation cela peut être illustrer par la forme citée dans le chapitre3.

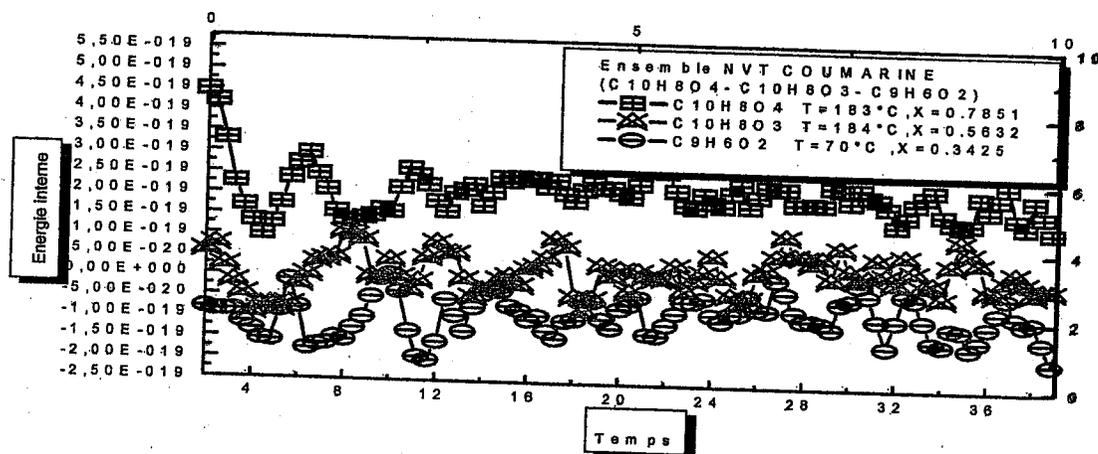


Figure 63: Evolution de l'énergie interne du système au cours du temps dans un ensemble NVT.

On remarque que l'énergie interne de la coumarine est conservée et fluctue autour d'une valeur moyenne après avoir atteint son état d'équilibre à partir d'une structure CFC. Donc la représentation graphique de l'énergie interne du système en fonction du nombre d'itérations restent similaires pour le même points $U = 0.0324$ en unité réduite. Dans l'ensemble NVT, Cette énergie est beaucoup plus marquée dans le cadre où la molécule est substituée $C_{10}H_8O_4$. Ainsi, plus la coumarine est substituée, plus la molécule est moins stable et son énergie est importante (figure 63).

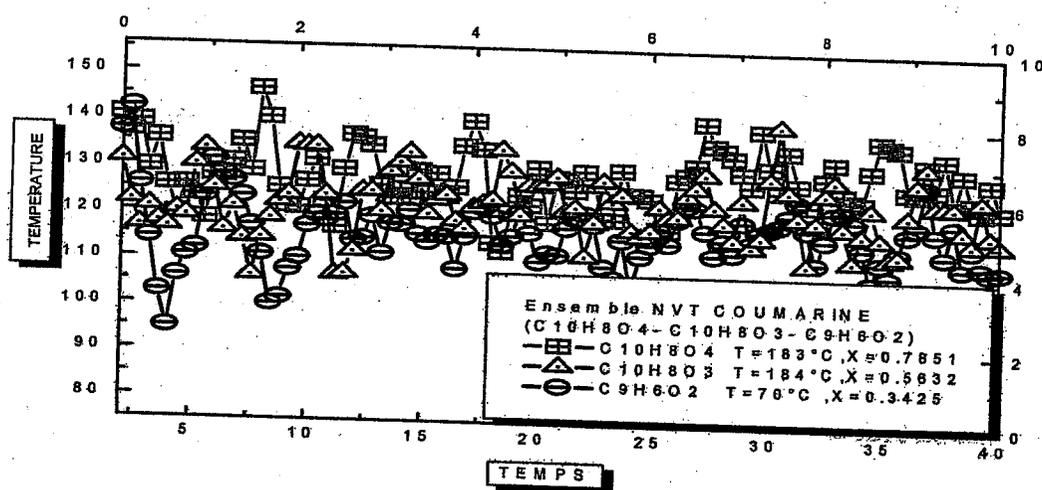


Figure 64: Evolution de la température du système au cours du temps dans un ensemble NVT.

La température reste constante le long de la simulation et fluctue autour d'une valeur moyenne $T = 0.6287$ en unités réduites. En s'éloignant du point triple, les fluctuations diminuent par élévation de la température. L'équilibre est atteint plus rapidement à de faibles densités et à des températures élevées (figure 64). La température est obtenue à partir des vitesses instantanées des particules (Théorème d'équipartition), d'après la formule citée dans chapitre 3.

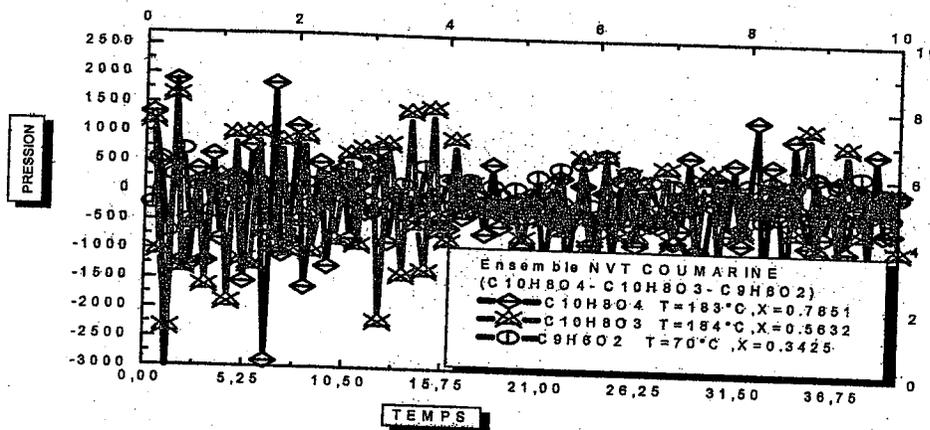


Figure 65: Evolution de la pression au cours du temps dans un ensemble NVT.

La pression a tendance à se stabiliser pour les trois composés à la température indiquée (figure 65). La pression est calculée par le théorème de viriel à partir de l'équation citée dans chapitre 3.

V-5 Dynamique Moléculaire à pression et température constante (NPT)

Les expériences de simulations par DM sont réalisées pour un ensemble NPT

V-5-1 Propriétés structurales

Les mêmes expériences de simulation sont réalisées dans le cas où le nombre de molécules, la pression et la température sont fixées (NPT).

Les fonctions de distributions radiales $G(r)$ sont reportées dans la figure 66 pour une expérience de simulation dans un ensemble NPT.

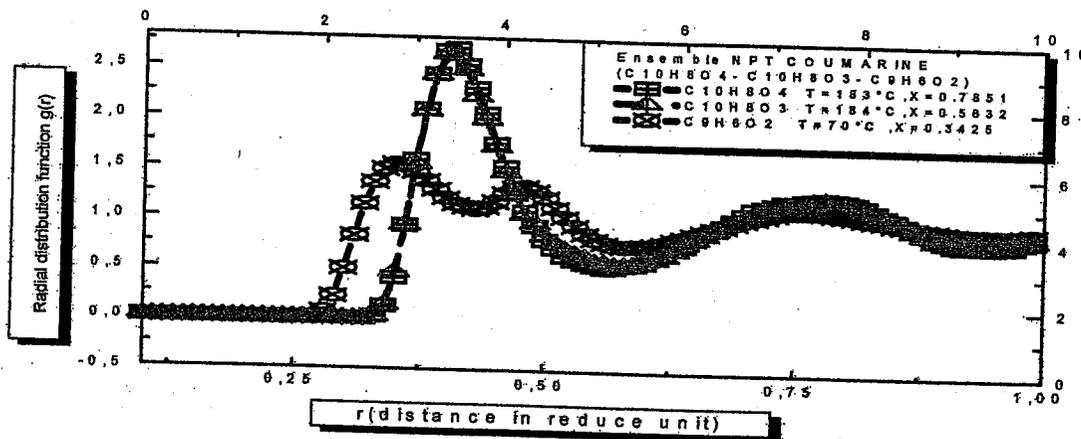


Figure 66 : Fonction de distribution radiale pour un point pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

A partir de la figure 66, nous remarquons l'existence de deux maximums aussi bien pour la coumarine trisubstituée que les coumarines di et mon substituées. Comme nous avons maintenu deux grandeurs fixes (P et T), le système est plus stable que précédemment, et la probabilité de trouver les molécules est plus significative. Ainsi, les fonctions de distribution radiale $G(r)$ révèlent des résultats plus précis dans ce système vis à vis du système NVT.

Tableau 35 : Position des pics et le nombre de proche voisins dans une simulation NPT, pour l'interaction de la coumarine et ses dérivées.

NPT	RMAX1 DM	NMAX1 DM	Area
$C_9H_6O_2$	1.55	55.02	14.86
$C_{10}H_8O_3$	1.33	42.06	09.53
$C_{10}H_8O_4$	1.40	38.45	08.42

V-5-2 Propriétés thermodynamiques de la coumarine (NPT)

Pour une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 en unité réelle. Nous calculons aussi l'erreur statistique sur chaque state point d'état.

Tableau 36 : Propriétés thermodynamiques calculées pour un points en unité réelle de la coumarine ses dérivées.

Sp	$\langle U \rangle$ J/MOL	$\langle H \rangle$ J/MOL	$\langle T \rangle$ /K
$C_9H_6O_2$	0.0324	2.4250	290.64
$C_{10}H_8O_3$	0.0764	3.5862	285.63
$C_{10}H_8O_4$	0.1204	5.8652	287.05

Nous constatons en passant pour le premier point sp1, qu'une augmentation de température entraîne une augmentation irrégulier de l'enthalpie moyenne H, et l'énergie potentielle U au cours du temps. Nous pouvons remarquer que les fluctuations tournent autour d'une valeur constante, seulement ils sont très remarquables dans le cadre du calcul de l'enthalpie. Ce résultat est dû au faite que l'enthalpie moyenne est une somme de deux fractions : l'énergie interne et le produit PV.

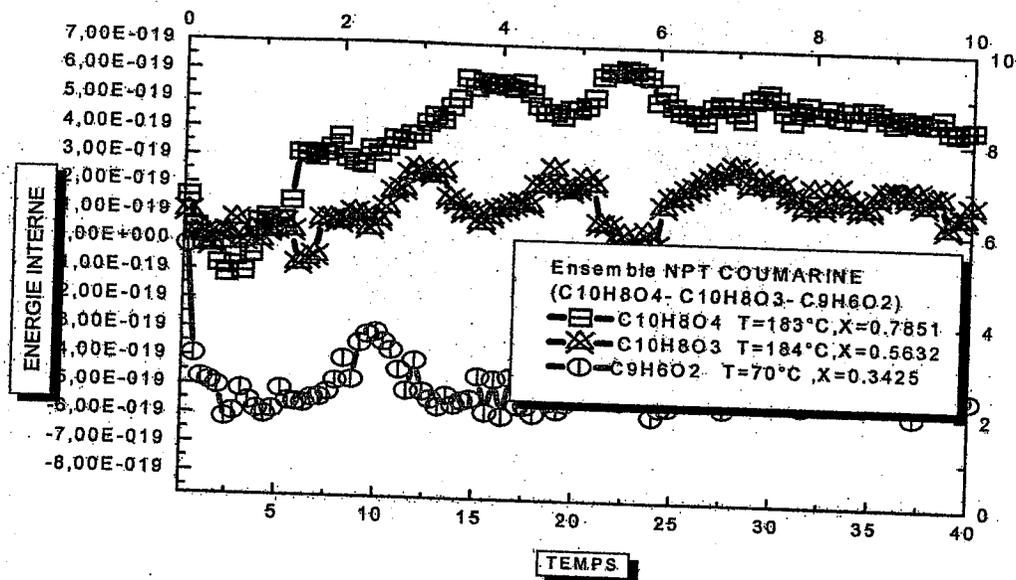


Figure 67 : Evolution de l'énergie interne pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

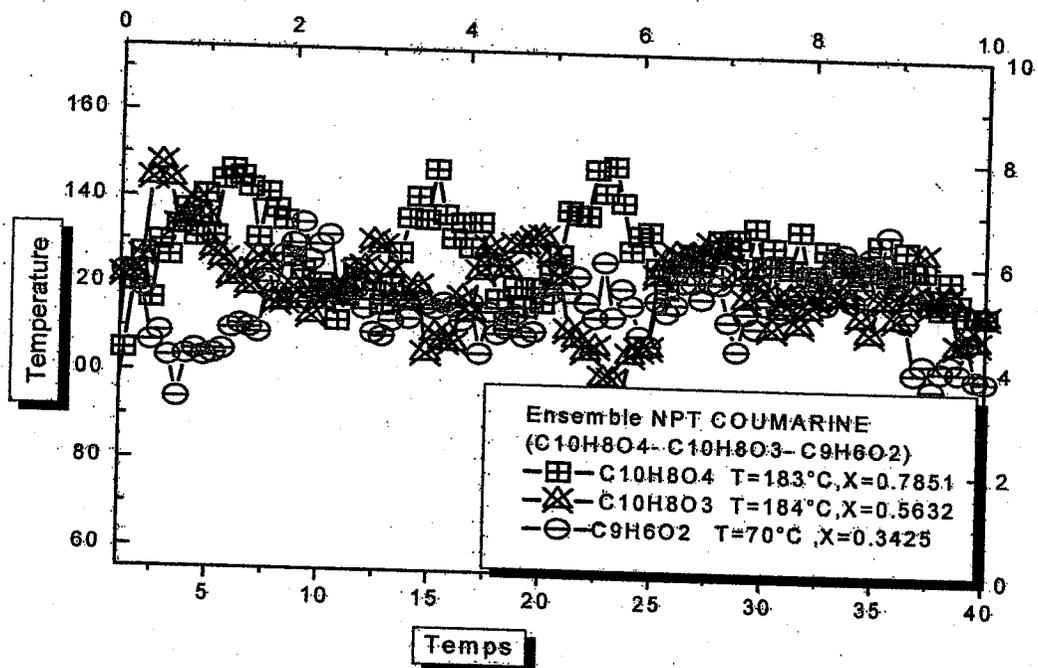


Figure 68 : Evolution de la température pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

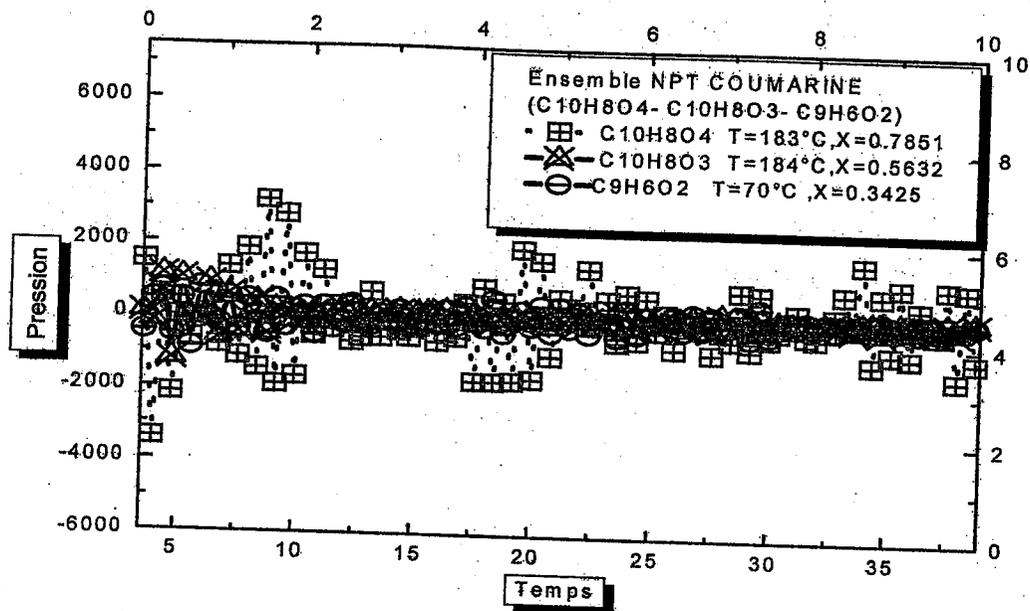


Figure 69 : Evolution de la pression pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

La pression est irrégulière et change en fonction de la température pour la coumarine simple. Pour les isomères substitués, la pression se stabilise au cours du temps.

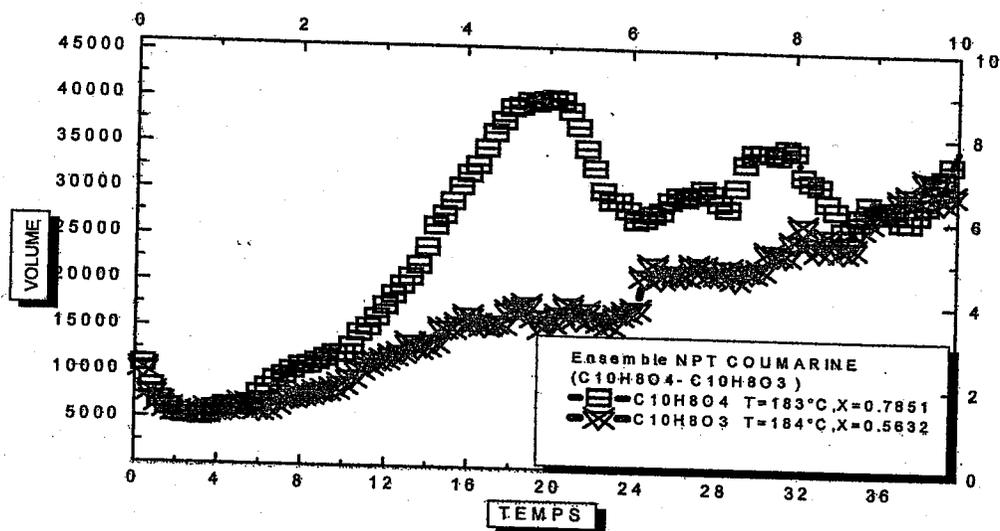


Figure 70: Variation du volume pour l'interaction centre-centre de la coumarine et ses dérivées.

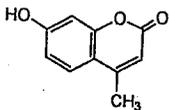
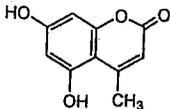
Dans la figure 70, nous notons que le volume varie progressivement pour la coumarine C₁₀H₈O₄, tandis que pour l'isomère C₁₀H₈O₃ la variation passe par deux maximums et se

stabilise. Ainsi, les interactions centre-centre de la première molécule deviennent très importantes et significatives au cours du temps.

V-6 Comparaison des calculs de simulation avec des analyses spectroscopiques

Les déplacements chimiques du proton des coumarines substituées sont comparés avec d'autres travaux expérimentaux, et regroupés dans le tableau 37.

Tableau 37: Déplacements chimiques du proton des coumarines substituées.

Composé	RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹ H (δ ppm)	Δ (ppm)
	(Expérimentales)	(estimées)*	
	A 300 MHz (DMSO-d ₆):		
	10.56 [s, 1H, OH];		
	7.59 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H5];	7.46 [1H, H5];	+0.13
	6.80 [dd, 1H, JHH = 8.6 Hz, H6];	6.69 [1H, H6];	+0.11
	6.70 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H8];	6.67 [1H, H8];	+0.03
	6.12 [s, 1H, H3];	6.23 [1H, H3];	-0.11
	2.36 [s, 3H, CH ₃] ¹²⁴ .	1.71 [3H, CH ₃].	+0.65
	A 400 MHz (Acétone-d ₆):		
	9.50 [s, 1H, OH];		
	7.59 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H5];	7.46 [1H, H5];	+0.13
6.84 [dd, 1H, JHH = 8.6 Hz, 2.3 Hz, H6];	6.69 [1H, H6];	+0.15	
6.72 [d, 1H, JHH = 2.3 Hz, H8];	6.67 [1H, H8];	+0.05	
6.06 [s, 1H, H3];	6.23 [1H, H3];	-0.17	
2.41 [s, 3H, CH ₃] ¹²⁵ .	1.71 [3H, CH ₃].	+0.70	
	A 200 MHz (DMSO-d ₆):		
	10.5 [s, 1H, OH, H7];		
	10.3 [s, 1H, OH, H5];		
	6.30 [s, 1H, H8];	6.23 [1H, H8];	+0.07
	6.20 [s, 1H, H6];	6.16 [1H, H6];	+0.04
	5.90 [s, 1H, H3];	6.23 [1H, H3];	-0.33
	2.50 [s, 3H, CH ₃] ¹²¹ .	1.71 [3H, CH ₃].	+0.79

*Valeurs calculées par CS ChemDraw software.

Δ (ppm) = δ(¹H expérimentale) - δ(¹H estimée).

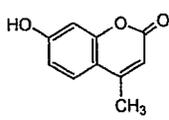
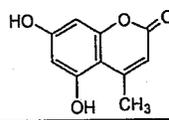
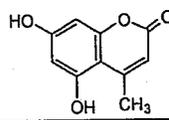
A partir de ce tableau, nous remarquons que les valeurs obtenues de δ révèlent une nette diminution pour l'isomère le plus substitué sauf pour les protons méthyles. Ce dernier est un groupe volumineux, situé à proximité d'un groupe riche en électron (OH) et attracteur,

qui exerce un effet de faible blindage plus important. Ainsi, la valeur δ est augmentée vers les champs faibles (de 2.41 à 2.50 ppm).

Par ailleurs, les protons H6 et H8 se voient modifiés. Pour la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine, le H6 subit l'effet du courant du cycle et l'anisotropie qui augmentent son déplacement chimique. Dans le cas de la 5,7-dihydroxy-4-méthylcoumarine, H6 est soumis aux deux effets électroniques des orbitales non liantes des oxygènes des groupes OH ; H8 est uniquement sous l'effet du courant de cycle. Pour H6, cela se traduit par un effet stérique qui diminue son déplacement.

Quant à Δ , nous remarquons que les différences les plus importantes sont celles obtenues pour le groupe méthyle. Ceci est dû aux interactions qui tiennent compte de la forme sphérique et du volume de ce groupe. La présence d'une forme énol en équilibre avec la cétone donne des Δ négatives et plus importantes pour le H3 (-0.33) de la 5,7-dihydroxy-4-méthylcoumarine.

Tableau 39: fréquences des substituons des coumarines substituées.

Composé	Exp-IR (vcm^{-1}) (with KBr)	Calculated (vcm^{-1}) (B3LYP/6-311G**) $\nabla(\text{cm}^{-1})$	$\nabla(\text{cm}^{-1})$
	3013(Ar-H) str.	3125(Ar-H)	-112
	2858(CH ₃) str.	2768(CH ₃)	+90
	1679(C=O) str.	1670(C=O);	+09
	1068(C-O) bend ¹²⁴ .	1015(C-O)	+53
	3119 (Ar-H) str.	3042(Ar-H),	+77
	3500 (OH) str.	3450 (OH),	+50
	2816(CH ₃) str.	2789(CH ₃),	+27
	1670 (C=O) str.	1670 (C=O),	00
	1075(C-O) bend ¹²⁵ .	1175(C-O)	+100
	3159 (O-H) str.	3245 (O-H),	-86
	1670 (C=O) str ¹²¹ .	1546 (C=O)	+124

$$\nabla(\text{cm}^{-1}) = \text{Exp-IR} (\text{cm}^{-1}) - \text{Calculated} (\text{vcm}^{-1})$$

*Valeurs calculées par CS ChemDraw software.

Nos résultats par **B3LYP/6.311G**(Calculer)** obtenus pour le calcul du fréquences des substituons des coumarines, sont très similaire à ceux obtenu par **FT-IR** substituées[126]. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 39.

V-6-1 Comparaison des différentes propriétés thermodynamiques des coumarines

A l'aide d'une approche par simulation numérique de la dynamique moléculaire, nous avons étudié l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques au cours du temps, pour les deux ensembles NVT et NPT. Les résultats de cette étude sont regroupés au tableau 38 [127].

Tableau 38: Propriétés thermodynamiques calculées dans différents ensembles NVT et NPT. Les données en unités réduites.

DMLJ	U*	H*	P*
SP1			
NVTC10H8O4	-0.0687±0.00726	-0.0178±0.0001	0.4256±1.5845
NVTC10H8O3	-0.2546±0.12560	-0.3560±0.1356	0.2536±1.2360
NVTC9H6O2	-0.1526±0.14256	-0.2563±0.1526	0.1250±1.2156
NPTC10H8O4	-0.0452±0.1236	-0.0562±0.0256	0.3256±1.52365
NPTC10H8O3	-0.1986±0.1522	-0.2458±0.0524	0.1560±1.12450
NPTC9H6O2	-0.0526±0.0256	-0.1562±0.2540	0.0255±1.14520

Nous remarquons que l'évolution de l'énergie change en fonction de l'augmentation de la température. Ainsi, l'éloignement du point triple (qui est le plus sensible) peut produire la variation spontanée des énergies. Par ailleurs, l'augmentation des énergies est importante pour le dérivé trisubstitué, ce qui confirme la stabilité de cette molécule substituée vis-à-vis des deux autres. Nous notons également que l'énergie interne est plus significative pour le système NPT. Les mêmes remarques s'appliquent pour la variation de l'enthalpie sauf pour le dérivé C₁₀H₈O₄ où la situation est inversée. La pression est irrégulière et change en fonction du changement de la température. Sa valeur varie et augmente avec la substitution de la molécule, et devient importante pour l'ensemble NVT.

Conclusion

Le choix du modèle de potentiel de référence L-J et la puissance de la méthode de D.M ont conduit tous deux à des résultats précis. L'utilisation du logiciel nous a permis d'évaluer les propriétés de la coumarine et ses dérivés avec précision. Pour cela, une implémentation algorithmique a été développée pour entreprendre des investigations de différents points (T,p) de la coumarine et ses dérivées. L'étude des propriétés thermodynamiques dans une simulation par D.M pour un ensemble NPT est meilleure et conduit à des résultats bien précis et proches de l'expérience. Nous pouvons élargir notre compréhension à l'étude du comportement du mélange entre coumarines et/ou la coumarine dans un solvant approprié.

Conclusion Générale

Ce travail de recherche a été consacré à l'étude et à la modélisation des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport de mélange liquide binaire et ternaire pour différents points de diagramme. La méthode utilisée consiste en une simulation par Dynamique Moléculaire.

Dans le chapitre 1, nous avons présenté le gaz naturel, ainsi que l'intérêt potentiel du gaz naturel liquéfié. Nous avons abordé les notions fondamentales concernant le transport qui nous a permis de comprendre les mécanismes physiques et chimiques du GNL. Nous avons présenté le principe du gaz naturel. La caractérisation de GNL a montré que la température et la pression joue un rôle important dans le transport.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la méthode de la dynamique moléculaire utilisée dans ce travail. Nous avons décrit son importance à donner l'information sur l'évolution d'un système dans le temps, sa possibilité de calculer les propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques, ainsi que sa puissance pour aboutir à des résultats précis. Cette méthode opère le plus naturellement dans l'ensemble (N.V.E) dit **microcanonique** qui correspond à un système isolé où l'énergie est fixée au départ. Depuis une dizaine d'années de nouveaux algorithmes ont permis d'étendre la méthode à des ensembles différents tels que l'ensemble **isobare-isotherme**. Plusieurs techniques ont été élaborées pour décrire ses ensembles. Le choix de la technique reste très important surtout pour l'ensemble NPT et nous devons choisir une méthode de simulation appropriée à chaque situation ou problème. L'essentiel de la simulation en dehors de l'aspect algorithmique reste celui du choix de potentiel d'interaction inter ou intramoléculaire. Ce modèle doit être représentatif du système réel et devra permettre de refléter au mieux les paramètres sur lesquels porte l'étude.

Le chapitre III a été consacré au développement d'un modèle de potentiel pour simuler les propriétés structurales, thermodynamiques et de transports du mélange liquide binaire pour différents points du diagramme de phase. Nous avons montré que ce modèle peut décrire d'une façon cohérente la structure et la dynamique de ce fluide. Ceci a été possible grâce à la souplesse et à la puissance de la méthode de Dynamique Moléculaire déterminent à la fois la structure et la dynamique, directement accessibles aux mesures dans le cas des solides et seulement statiquement accessibles dans le cas des liquides. En effet, l'ordre dans les positions et les orientations moléculaires de la phase solide rend la structure et la dynamique stables dans le temps, tandis qu'en phase liquide l'agitation incessante des molécules rend leurs positions insaisissables. Nous avons alors construit différentes fonctions statistiques décrivant l'énergie du système, sa structure moyenne (fonctions de distribution radiales) et les mouvements moléculaires (fonctions de corrélation temporelles). Ces fonctions de corrélations apportent une information directe sur l'évolution temporelle d'une propriété et constituent un carrefour entre l'expérience, la théorie et la modélisation. Par ailleurs, la caractéristique la plus importante qui fait défaut est la précision et la compréhension dans les détails des divers phénomènes qui interviennent et conditionnent les liquides (Les coefficients de diffusion, la viscosité...). Nous avons entrepris dans ce travail une étude complète couvrant neuf points du diagramme de phase du mélange liquide dont certains sont proches du point triple. Nous avons calculé toutes les propriétés principales qui sont la fonction de distribution radiale, l'énergie interne, la pression, le coefficient de diffusion et la viscosité. Par ailleurs, il est nécessaire d'avoir dans la littérature des études supplémentaires sur ce fluide et d'avoir des résultats expérimentaux (mesures de coefficient de diffusion, viscosité.....) plus diversifiés afin de pouvoir valider notre modèle et lever certaines incertitudes concernant en particulier les propriétés découlant des fonctions de corrélations collectives et leurs précisions. Il ressort de notre étude qu'une approche classique est suffisante pour étudier les propriétés du mélange

en un point quelconque du diagramme de phase. Une étude complète de l'ensemble de ces propriétés peut être entrepris dans un ensemble NPT.

Nous concluons que le choix du modèle de potentiel et la puissance de la méthode de D.M ont conduit tous les deux à des résultats précis. A partir du modèle développé dans ce travail, nous disposons donc d'un outil de simulation numérique capable d'étendre notre compréhension et d'effectuer des études approfondies sur le comportement du G.N.L en faisant varier notamment les proportions des additifs (éthane, propane , oxygène, azote, les gaz rares) du G.N.L. De nouveaux travaux et un début des essais sur les systèmes complexes que nous souhaitons étudier et développer avec de nouvelles perspectives. Nos résultats obtenus pour la coumarine et ses dérivés par la Dynamique Moléculaire, nous ont permis de valider la méthode pseudo-expérience. Nous pouvons élargir notre compréhension à l'étude du comportement des mélanges de coumarines, et la coumarine dans un solvant approprié.

Appendice

APPENDICE A:**Différentes quantités en unité réduite**

PARAMETRES PRINCIPAUX	TEMPS	$t^* = \frac{t}{\sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}}$
	MASSE	$m = \rho V$
	PROFONDEUR du puits de potentiel	$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$
	LONGUEUR Diamètre de collision	$\sigma = \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} ; \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2}$
DIFFERENTES QUANTITES	ENERGIE CONFIGURATIONNELLE	$U_c^* = \frac{U_c}{N_\varepsilon} = (U^*) = \left\langle \frac{U}{N_\varepsilon} \right\rangle$
	FORCE	$F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon}$
	CAPACITE CALORIFIQUE	$C_v^* = \frac{C_v}{N K_B}$
	DENSITE	$\varphi^* = \frac{N \sigma^3}{V}$
	PRESSION	$p^* = \frac{P \sigma^3}{\varepsilon}$
	TEMPERATURE	$T^* = \frac{K_B T}{\varepsilon}$
	POSITION RADIALE	$r^* = \frac{r}{\sigma}$
	VITESSE	$V^* = V \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$
	VISCOSITE	$\eta^* = \eta \frac{\sigma^3}{\varepsilon \sigma} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$
	ENERGIE TOTALE	$U^* = U \sqrt{\frac{m}{\varepsilon \sigma}}$
	COEFFICIENT DE DIFFUSION	$D^* = V \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$

APPENDICE B :**Fluctuations sur les propriétés thermodynamiques**

Les fluctuations des propriétés thermodynamiques X sont calculées à partir de l'approche de la dynamique moléculaire comme une moyenne sur le temps. La moyenne de l'énergie ainsi que l'énergie totale sont calculées par l'expression suivante :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum X_s \quad \text{Eq.141}$$

X_s : représente la valeur instantanée de la fonction X

N : représente le nombre d'itérations avec un pas de temps Δt .

$$X_s = (\delta X)_s + \langle X \rangle \quad \text{Eq.142}$$

En remplaçant dans "Eq.141" L'équation devient :

$$\left\langle X = \frac{1}{N} \sum (\delta X)_s + \langle X \rangle \right\rangle \quad \text{Eq.143}$$

La nature de la fonction X correspond à divers propriétés, par exemple le viriel et les différentes énergies, les propriétés dynamiques mesurables :telles que la viscosité en terme des moyennes des fonctions de corrélation de temps.

Les moyennes thermodynamiques sont obtenues quand le système simulé étant en équilibre thermique, les racines carrées moyennes des fluctuations sont calculées.

$$(\delta X^2)^{1/2} + \langle X \rangle \quad \text{Eq.144}$$

La moyenne de certaines fonctions est estimée sur l'ensemble des configurations générées par l'exécution du programme commercialisé. Le calcul de la valeur moyenne de la pression est évalué au moyen du viriel, la température de translation est obtenue au moyen d'autres propriétés (l'énergie cinétique de translation.) de même pour la température de rotation etc....

Référence Bibliographique

- [1] S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Street, D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, **1979**, 3, p725-736.
- [2] A. Habenschuss, E. Johnson, A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, p5234-5241.
- [3] Nouredine Tchouar, étude des propriétés thermodynamiques structurales et de transport du méthane liquide par simulation de Dynamique Moléculaire, *Thèse de magister*, Oran, **1998**.
- [4] Djohara Benyamina. Développement et implémentation d'algorithmes de D.M couplés à un système de visualisation en temps réel pour la simulation de mélange macromoléculaire rigide *Thèse de magister*, Oran, **1998**.
- [5] J. Xu, and R. Herchbach, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96-5, p2307.
- [6] Reid Prausnitz/ Polinrl., 6, p5-162 "The properties of gases & Liquids Foundh Edition"
- [7] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, p4680.
- [8] Kennedy, H, T, "Recent correlation of hydrocarbons properties with composition, *Jour. Pet. Tech*", sep **1965**, p1105
- [9] P. PETIT, "Liquéfaction du gaz naturel". *Techniques de l'ingénieurs.*, **2000**, J3601.p1-21
- [10] L. J. Lowden, D. Chasndler, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 61, p5228-5241.
- [11] Brown, KATZ, OBERFELL and ALDN. " Naturel Gasoline and the volatile hydrocarbons" **1941**.
- [12] S. URGUN, A. ORNING, "*Ind. Eng. Chem*", **1949**, p41-1179.
- [13] M. P. Allen and D. J. Tildesley, computer simulation of liquids. Clarendon press, Oxford **1987**
- [14] A. Chaouch. " Liquéfaction du gaz naturel". Projet de fin d'étude. Univ. D'Oran. p2., **2004**
- [15] A. El-Mahroug, Sonatrach GL1/Z, Arzew, P. Paelinck, Uop, servicetechnique, Anvers, "L'absorbant union carbide TRISIV, prolongé la durée de vie des sècheurs au complexe G1/z", **1984**, p2,3,4,5.
- [16] I. R. Mc Donald, K. Singer, An equation of state for simple liquids. *Molec Phys.*, **1972**, 23, p29-40.
- [17] I. R. Mc Donald, *Mol. Phys.*, **1972**, 24-2, p391-401
- [18] Stillinger, F. H. Johnson, *adv. Chem. Phys.*, **1975**, 12, p107.
- [19] S. URGUN, "*chem. Eng. Process*", **1965**, p48-89.
- [20] CEDIGAZ (Carnot, Gambolphe **1993**.
- [21] Le gaz Naturel (Production, traitement, transport). A. ROJEY avril **1994**.
- [22] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 30, p123.
- [23] J. J. Nicolas. C. Hoheisel, K. E. Gubbins, W. B. Street, D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, **1979**, 37, p1429-1454.
- [24] M. Schoen, Hoheisel and O. Beyer, *Mol. Phys.*, **1986**, 58, p 699.
- [25] L. M. Sesé, *Molec. Phys.*, **1992**, 76, p1335-1346.
- [26] Bernard Jolivat, Presses. Univ. France, **1995**, 148-41, p 2941.
- [27] J. P. Hansen and M. L. Klein, *Phys. Rev.*, **1976**, 13, p878.
- [28] D. Levesque, Communication privé.
- [29] D. J. Adams, *CCP5. Quarterly*, **1983**, 10, p 37.
- [30] W. Smith, *CCP5. Quarterly*, **1983**, 10, p37.
- [31] M. Boni and Th. Von Karman, *Physik. Z.*, **1912**, 13, p297.
- [32] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, p459
- [33] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, p1208.
- [34] B. J. Alder and T. E. Wainwright Molecular Dynamics by electronic computers in "Proceedings of the international Symposium on transport properties in statistical mechanics", Brussels, ed ., I. Progogine, Interscience Publishers, New York. **1956**.
- [35] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgran, G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **1960**, 120, p1229.
- [36] A. Rahman, *Phys. Rev.*, **1964**, A136, p 405.

- [37] L. Verlet, *Phys.Rev* , **1967**, *159*, p98.
- [38] L. Verlet, *Phys. Rev*, **1968**, *165*, p201.
- [39] D. Levesque, L. Verlet and J. Kurkijarvi, *Phys. Lett*, **1975**, *30*, p1690.
- [40] J.P.Ryckaert and A. Bellemans, *Chem. Phys.Lett*, **1975**, *30*, p123.
- [41] H. C. Hendersen, *J. Chem.Phys*, **1980**, *72*, p2384.
- [42] G. D . Harp and B. J, *Chem.Phys*, **1968**, *49*, p1249.
- [43] W.B. Streett, D. J.Tildesley, and G.Saville, *Mol.Phys*, **1978**, *35*, p639.
- [44] A. Rahman and F.H. Stilliger, *J.Chem.Phys*, **1971**, *55*, p3336.
- [45] J. A . Barker and D.Hendersen, *Rev.Mod.Phys*, **1976** , *48*, p587.
- [46] M. Hayoun, Thèse de docteur de l'université pierre et marie curie (paris VI), **1990**.
- [47] D.E Han-ison, Sputtenng Models - A .Synoptic View Radiation Effects, **1983** , *70*, p1.
- [48] J. A. Mc Cammon, B. R. Gellin, and M. Karplus, *Nature*, **1977**, *267*, p585.
- [49] R.P.Feynman, *Rev.Mod.Phys*, **1948**, *20*, p367.
- [50] N. Metropolis and S. Ulam, *J. Am.Stat.Ass*, **1949**, *44*, p335.
- [51] N. Metropolis, A. W.Rosenbluth, M. Rosenbluth, A.Hrosenbluth, A. H.Teller, and Teller, *J.Chem. Phys*, **1953**, *21*, p1087.
- [52] P.Pieranski, I. Malecki, W. Kuezynski, and K. Wojciechowski, *Phill.Mag*, **1978**, *A37*, p107.
- [53] J. S . Rowlinson and F . L . Swinton, *Liquids and liquid mixture* (3rd edn.), **1982** Butterworth, London.
- [54] J.P. Hansen, I . R . McDonald, **1986** *Theory of Simple Liquida*, 2nd Ed. Academic Press. London.
- [55] Pid. Michel, computer for discrete simulation, Lancaster University. **1989**.
- [56] J. H . R . Clarke, "Computer simulation of liquids and related Systems". The Royal Society of chemistry **1987**.
- [57] S . Nosé , *J. Chem. Phys*, **1984** , *81*, p511.
- [58] S . Nosé, *J. Mol. Phys*, **1986** , *57*, p187.
- [59] D. Brown and J. H. R. Clarke, *Mol.Phys*, **1984**, *51*, p1243.
- [60] W. Dieter Heerman, computer simulation methods in thertical physics ; second edition
- [61] D. Fincham ,Rotational verlet, *Information. Quarterly* – CCP5 5 (**1981**),6.
- [62] G.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differentiel Equation* (Prendice Hall), Englewood cliffs, **1971**, chap9
- [63] G. Ciccotti, M . Ferrario, and J. P. Ryckaert , *Mol. Phys*, **1982**, *47*, p1253.
- [64] O. Telemann , B. Jonsson and S. Engstrom, *Mol. Phys*, **1987**, *60*, p193.
- [65] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys*, **1987**, *61*, p813.
- [66] J. A . Barker, "Interatomic potentiels for inert gases from experimental data .In Rare gas solids " (eds..M. L. Klein and J.A. Venables.) Academic press, London. **1976**, 212.
- [67] a) P Claverie, in " Intermolecular interactions from diatomics to biopolymers;". Ed. By B. Pullman, .Willey, NewYork; **1978**, 69
- b) S. F. O'Shea and W . J . Meath , *Mol. Phys*, **1974**, *28*, p1431.
- c) W. J . Meath and R. A . Aziz, *Mol. Phys* , **1984**, *52*, p225.
- [68] a) I. R. Mc Donald and M. L. Klein , *Faraday discussions Chem. Sos*, **1978**, *66*, p48.
- b) M.D. Morse and S. A. Rice, *J.Chem.Phys*, **1982**, *76*, p650.
- c) A. Waliquist and P. Ahlstrom, *J. Phys Chem*, **1990**, *94*, p1649.
- [69] J.E Lennard- Jones, *Proc.Soc*, **1924**, *A106*, p463.

- [70] K. Mirsky, in *Computing in Crystallography*, edited by Li. Schenk, R. Olthoff - Hazekamp, H. Van Koningsveld, G.C. Bassi (Delft University, Delft, 1978), p169.
- [71] M. I. Baskes, *J. Nucl. Mater.*, **1984**, 128-129, p676.
- [72] T. Kihara, Convex molecules in gaseous and crystalline states, *Adv Chem Phys*, **1963**, 5, p147.
- [73] M. Hayoun, Etude d'un modèle d'interface Liquide - Liquide et Transfert de Soluté Par la Méthode de D.M. Thèse de docteur de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (1990).
- [74] a) D. J. Evens and G.P. Morriss, *Comput. Phys. Rep.*, **1984**, 2, p297.
b) D.J. Evens and W. G. Hoover, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **1986**, 18, p243.
- [75] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique Hermann*, **1989**, p1001
- [76] D.C Rosenbluth and Teller. Rapaport and E. Clementi, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, p695.
- [77] R. Kubo, The Fluctuation Dissipation Theorem, *Ref. Prog. Phys.*, **1966**, 29, p255.
- [78] Barry (A.M). fixed bed adsorption gaz. *Chem. Eng.* 8 fev **1960**, p105, 120.
- [79] Formation d'ingénieur, « Module purge/Séchage/Mise en froid », **1993**, 21, p27
- [80] Formation d'ingénieur, « Liquifaction gaz/separator », **1993**, 4, p04.
- [81] T.G., Cowling *Molecules in motion*, Hutchinson's University Library, London, **1950**, p.53
- [82] E. M. W. Griest, Webb. and R. W. Schiessler, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 29, p711.
- [83] J. H. Dymond, J. Robertson and J. D. Isdale : *Intern. J. Thermophys.*, **1981**, 2-3, p223.
- [84] R. S. Bradley. (ed.): *High Pressure Physics and Chemistry*, Academic, New York, **1963**, p18
- [85] R. D Goodwin, *Natr. Bur. Stand., Techn.* **1974**, Note N^o .653.
- [86] (a) Wigner, E.P, *Phys. Rev.*, **1932**, 40, p 749.
b) Kirkwood, J. G, *Phys Rev*, **1933**, 44, p31
- [87] R. P. Feynman, and A. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path-Integrals* (Mcgraw -Hill) ; R.P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin) **1965**.
- [88] Berne B J, Thirumalai D.A, On the Simulation of Quantum Systems: Path integral methods. *Rev Phys Chem*, **1986**, 37-401, p424.
- [89] J. I. Petz, F, *Chem. Phys.*, **1965**, 43, p2238.
- [90] Tchouar N, Benyettou M, Kadour FO, Thermodynamic, structural and transport properties of L-J liquid systems. A molecular dynamics simulations. *Int J Molec Sciences*, **2003**, 4, p595-606.
- [91] a) K. Singer, W. Smith, Path integral simulations of condensed phase Lennard-Jones systems. *Molec Phys*, **1988**, 64-1215, p1231.
b) J. J Morales, K. Singer, Path integral simulation of the free energy of Lennard-Jones neon. *Molec Phys*, **1991**, 73-873, p880.
- [92] L. M. Sesé, Feynman-Hibbs quantum effective potentials for Monte Carlo simulations of liquid neon. *Molec Phys*, **1993**, 78-1167, p1177.
- [93] Belkacem. F, Krallafa. A, Bormann .D Thermodynamic, structural and transport properties of liquid methane. An extensive molecular dynamics simulation study. *J Soc Alg Chem*, **2005**, 15, p35-42.
- [94] A. Maghri, A. H. Jalili, Calculation of Transport Coefficients for CH₄-N₂ and CH₄-O₂ by the Inversion Method. *J Phys Soc Jpn*, **2004**, 73-1191, p1196.
- [95] L.M.SUN, F.MEUNIER, Adsorption: Aspect théorique ». *Techniques de l'ingénieur.*, **2000**, 2730, p1-15
- [96] D. J. Evans, W. G. Hoover, Molecular dynamics simulation of statistical mechanical systems. *Annu Rev Fluid Mech*, **1986**, 18-243, p267.
- [97] M. Shadman, S. Yeganegi, F. Ziaie, Ab initio, interaction potential of methane and nitrogen. *Chem Phys Lett*, **2009**, 437-237, p242.
- [98] W. B. Streett, K. E. Gubbins, Liquids of linear molecules computer simulation and theory. *A Rev*

- Phys Chem*, **1977**, 28-373, p410.
- [99] D. K. Dysthe, A. H. Fuchs, B. Rousseau, Prediction of multicomponent fluid mixture transport properties by molecular dynamics. *Int J Thermophysics*, **1998**, 19-437, p448.
- [100] A. R. Cooper, Model for multi-component diffusion. *J Phys Chem*, **1965**, 6-55, p61.
- [101] Y. Zhou, G. H. Miller, Green-Kubo formulas for mutual diffusion coefficients in multicomponent systems. *J Phys Chem*, **1996**, 100-5516, p5524.
- [102] L. M. Sesé, Feynman-Hibbs potentials and path integrals for quantum Lennard-Jones systems: theory and Monte-Carlo simulation. *Molec Phys*, **1994**, 81-1297, p1312.
- [103] T.G. Cowling *Molecules in motion*, Hutchinson's University Library, London, **1950**, p53
- [104] Buckingham. R.A, The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proc R Soc*, **1938**, 168A-264, p283.
- [105] Z. Hammou, F. Lebsir, A. Krallafa, A. Hadjadj and D. Bormann
- [106] J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*. 2nd ed. (Butterworths). London, **1969**, p.51.
- [107] Liquid Methane Fuel Characterization and Safety Assessment Report. Cryogenic Fuels Inc. Report No. CFI-1600, Dec **1991**.
- [108] F. Mesli, R. Mahboub, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **2010**, 1(1), p83-92.
- [109] R. D. H. Murray, J. Medez, S. A. Brown, *The Natural Coumarins: "Occurrence, Chemistry and Biochemistry"*, Wiley, New York, **1982**.
- [110] J. Oyamada, C. Jia, Y. Fujiwara, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **2002**, 380.
- [111] Z. X. Shan, C. G. Xiao, *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, 15 (8), 892.
- [112] M. S. Holden, R. D. Crouch, *J. Chem. Ed.*, **1998**, 75(12), 1631
- [113] P. Thapliyal, *Indian Journal of Chemistry*, **1999**, 38B, 726.
- [114] (a) B. J. Donnelly, D. M. Donnelly, A. M. O. Sullivan, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 2617.
(b) J. R. Johnson, *Org. React.*, **1942**, 1, 210.
- [115] S M. Sethna, R. Phadke, *Org. React.*, **1953**, 7, 1.
- [116] (a) G. Jones, *Org. React.* **1967**, 15, 204.
(b) F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1033.
- [117] R L. Shirner, *Org React.*, **1942**, 1, 1.
- [118] (a) N. S. Narasimhan, R. S. Mali, M. V. Barve, *Synthesis* **1979**, 906.
(b) I. Yavari, R. Hekmat-Shoar, A. Zonousi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2391.
- [119] E. John, S. Israelstam, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 240.
- [120] B.M. Reddy, M. K. Patil, P. Lahshmanan, *J. Mol. Catal A*, **2006**, 256, 290.
- [121] B. Tyagi, M.K. Mishra, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal*, **2008**, 286, 41-46.
- [122] Y. Gu, J. Zhang, Z. Duan, Y. Deng, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 512.
- [123] S. Setha, R. Phadke, *Organic Reactions*, Wiley: New York (NY), **1953**, VII, p. 1
- [124] V. C. D. Soares, M. B. Alves, E. R. Souza, I. O. Pinto, J. C. Rubim, C. K. Z. Andrade, P. A. Z. Suarez, *Int. J. mol. Sci.*, **2007**, 8, 392.
- [125] Clausius R *Annalen der Physik* **1870**: 141, 123- 130
- [126] Alkorta I. *Theor. Chim Act.* **2003**; Mars:27-30.
- [127] Mahboub R, Mesli F, Memmou F. *Journées Nationales de Microbiologie*, JNM, Tlemcen 11-12 Novembre **2008**, 05, p12.

Publications

ISSN 1111-4797

Journal de la
S o c i é t é
Algérienne de
C h i m i e

Journal of the
A l g e r i a n
C h e m i c a l
S o c i e t y

Année 2005
Volume 15
Numéro 1

Year 2005
Volume 15
Number 1



JSAC

BP 63, El Alia, Bab-Ezzouar
16111 Alger (Algérie)

www.jsac.arn.dz

**THERMODYNAMIC, STRUCTURAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF
LIQUID METHANE, AN EXTENSIVE MOLECULAR DYNAMICS
SIMULATION STUDY**

F. BELKACEM¹, A. KRALLAFA¹ and D. BORMANN²

¹*LCPM, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université d'Oran Es-Sénia, 31100 Es-Sénia, Algérie.*

²*LPCIA, Laboratoire de Physico Chimie des Interfaces et Applications, Faculté des
Sciences Jean Perrin, Université d'Artois, Lens, France.*

(Reçu le 09/06/04, accepté le 31/01/05)

الملخص: قمنا بصياغة في ديناميك الجزيئية من أجل تقييم عدة خصائص ترموديناميكية، بنيوية وللتقل لمركب الميثان السائل من أجل مجموعة من النقاط في مخطط الأطوار. الجزيئات تتفاعل بواسطة نموذج فرق الكون المتغير موضع موضع ليوك ينح هلم. استقرت هذه الجزيئية بسهولة عالية تظاهر عددي لهذه الموائع. في هذا العمل، درمنا تسعة نقط بعض منها تتواجد في جوار النقطة الثلاثية. حسبنا للزوجة لديناميكية باستعمال الدالة التفاضلية لعلاقة التوت لفرين-كوبو. انطلاقا من معامل الانتشار لجزيئية الميثان المسئلة بدلالة درجة الحرارة نحصل على طاقة التنشيط. هذه الأخيرة تتوافق تجليا مع اللاتي وجدت بالإحصاع المنتطيسي التوري. الخاصيات المختلفة التي وضحت خلال هذه الصياغة قورنت مع المعطيات التجريبية وبعض الدراسات النظرية الحديثة. نطمح إلى إثبات أنه الاقتراب الكلاسيكي مع دقة إحصائية ضعيفة لمثل الميثان تؤدي إلى معطيات جد منسجمة مع المعطيات التجريبية والأخرى متحصل عليها من حسابات متشابهة.

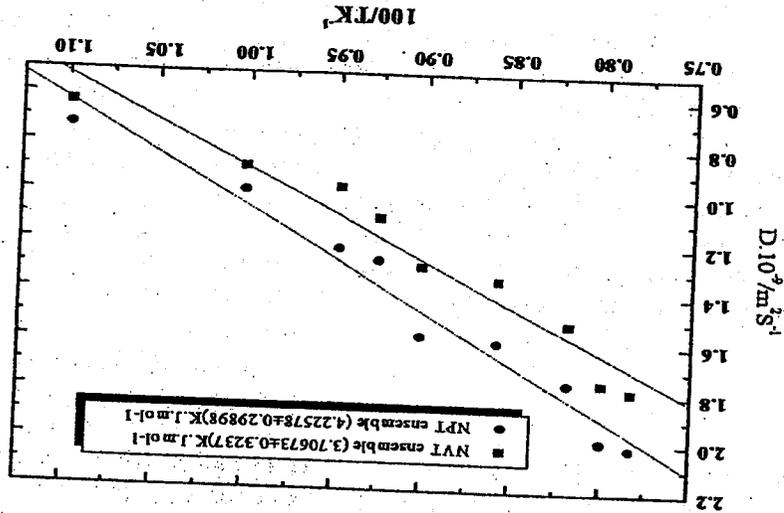
ABSTRACT

Molecular dynamics calculations are carried out in order to evaluate several thermodynamic, structural and transport properties of liquid methane over a wide range of state points. Molecules interact through a modified Buckingham site-site potential model. The stability of this molecule makes these fluids easily accessible to numerical simulation. In the present work, up to 9 state points are covered, some of them near or at the triple point. The dynamic viscosity worked out using the Green-Kubo integral of the computed stress correlation function compares favourably well with experimental data. Increasing the calculation time leads to a good statistical precision. From the self-diffusion coefficient of liquid methane as a function of temperature, formal activation energy is obtained. The latter agrees favourably well with that found from NMR studies. The different properties worked out in the present calculations are compared to both experimental data, and recent theoretical investigations. We aim to demonstrate that the classical approach with a low statistical uncertainty for liquid methane leads to data in very good agreement with experiments or other types of calculations.

RESUME

Des calculs de dynamique moléculaire sont effectués pour évaluer plusieurs propriétés thermodynamiques, structurales et de transport du méthane liquide sur une large gamme de points du diagramme de phase. Les molécules interagissent à travers un modèle de potentiel site-site modifié de Buckingham. Dans ce travail, jusqu'à 9 points d'état sont étudiés, certains d'entre eux sont situés au voisinage du point triple. La viscosité dynamique est calculée par l'utilisation de la fonction intégrale de corrélation de stress de Green-Kubo. L'augmentation du temps de calcul mène à une bonne précision statistique. A partir du coefficient de diffusion du méthane liquide en fonction de la température, l'énergie d'activation est obtenue en accord favorable avec celles trouvées par études de RMN. Les différentes propriétés mises au point dans ces calculs sont comparées à des données expérimentales et à des études théoriques récentes. Nous aspirons à démontrer que l'approche classique avec une faible incertitude statistique pour le méthane liquide mène à des données en très bon accord avec des expériences ou d'autres types de calculs similaires.

Figure 1: Self-diffusion coefficient as a function of temperature for the pure liquid methane



The extracted value of the activation energy is $(3.70673 \pm 0.3237) \text{ K.J.mol}^{-1}$ for the NVT ensemble and is found close to the activation energy measured by NMR $(3.7 \text{ K.J.mol}^{-1})$ [33] and Schoen and al simulations [14] 3.2 K.J.mol^{-1} (with centre site-site potential) and 3.8 K.J.mol^{-1} (with centre site-site potential).

E^*	U^*	H^*	P^*	D^*	η^*	C_v^*
SP ₁ NVT	-5.53±0.10	-5.38±0.21	0.053±0.344	0.027±0.001	5.41±1.540	1.070±1.75
SP ₁ NPT	-5.50±0.09	-5.71±0.09	0.162±0.251	0.031±0.006	6.45±1.452	
SP ₂ NVT	-4.94±0.10	-6.83±0.098	0.085±0.370	0.038±0.006	5.21±1.240	1.027±1.500
SP ₂ NPT	-4.90±0.09	-6.72±0.080	0.141±0.223	0.042±0.006	6.40±1.450	
SP ₃ NVT	-4.91±0.11	-6.83±0.10	0.135±0.215	0.041±0.001	4.83±0.75	1.023±1.432
SP ₃ NPT	-4.89±0.10	-6.83±0.10	0.102±0.147	0.047±0.001	6.20±0.67	
SP ₄ NVT	-4.83±0.10	-6.64±0.90	0.976±0.165	0.054±0.005	4.821±0.54	0.989±0.382
SP ₄ NPT	-4.81±0.10	-6.81±0.09	0.076±0.127	0.0549±0.0005	4.792±0.32	0.992±0.400
SP ₅ NVT	-4.71±0.11	-6.78±0.10	0.128±0.976	0.067±0.005	5.54±0.412	
SP ₅ NPT	-4.67±0.11	-4.60±0.12	0.049±0.117	0.0571±0.0005	4.019±0.21	1.028±0.233
SP ₇ NVT	-4.49±0.10	-6.70±0.20	0.101±0.143	0.0646±0.0006	3.234±0.12	1.055±0.224
SP ₇ NPT	-4.51±0.96	-4.51±0.96	0.225±0.078	0.075±0.004	3.25±0.09	
SP ₈ NVT	-4.42±0.23	-6.58±0.25	0.160±0.023	0.0748±0.0006	2.590±0.08	1.068±0.164
SP ₈ NPT	-4.41±0.20	-4.56±0.13	0.165±0.042	0.085±0.004	2.22±0.07	
SP ₉ NVT	-4.30±0.11	-6.41±0.10	0.274±0.104	0.0761±0.0006	1.838±0.09	1.076±0.068
SP ₉ NPT	-4.29±0.10	-4.53±0.26	0.312±0.101	0.086±0.004	1.75±0.07	

Table 2: Thermodynamic properties calculated in reduced units. Are reported, the reduced total energy, reduced configurational energy, reduced enthalpy, reduced pressure, reduced density, reduced self-diffusion coefficient, the reduced dynamic viscosity coefficient and the reduced heat capacity.

The stress autocorrelation function calculated for each points and for every fluid allow us to work out the dynamic viscosity η . The value of the dynamic viscosity coefficient are reported in table 2. As expected, the dynamic viscosity decreases with increasing temperature. It is obvious that properties calculated at high temperatures and low densities require a correlation of collective transport properties over long simulation time. For liquid methane, we observe an increase in the calculated uncertainties at high densities and low temperatures as can be seen for the two points SP₁ and SP₂. We note that state point SP₄ corresponding to $T^* = 0.74$ and $\rho^* = 0.84$ has been studied by Erpenbeck[32] , Levesque and Verlet [34] and Schoen and Hoheisel [35]. The dynamic viscosity value found by Erpenbeck and Schoen was $\eta^* = 3.1$ and that found by Levesque was $\eta^* = 3.8$. In the present simulation the calculated dynamic viscosity is $\eta^* = 4.821 \pm 0.54$.

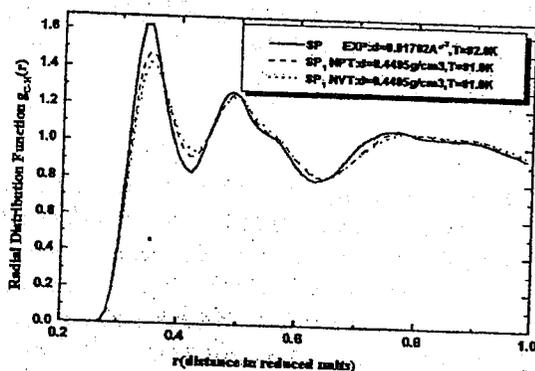


Figure 2a

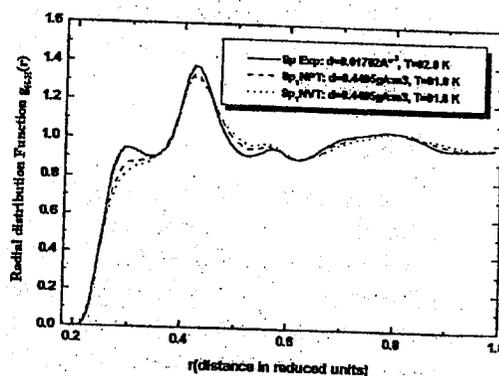


Figure 2b

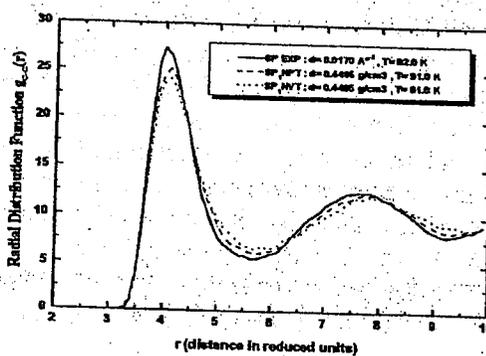


Figure 2c

Figure 2: Experimental (solid line) and calculated radial distribution function for state point SP₁ (dashed line for the NPT ensemble, dotted line is for the NVT ensemble), Fig. 2a for C-C interactions, Fig. 2b for C-H interactions and Fig. 2c for H-H interactions.

Figures 2a, 2b and 2c show the relevant structural information for the three representative points SP₁ for both the NPT and NVT ensembles of liquid methane reported with close experimental data. All interaction presents the same behaviour for the radial distribution function $g(r)$, which illustrates a liquid structure.

Table 3: Comparative study of data obtained from (NVT) and (NPT) molecular dynamics simulation of liquid methane (SP₁, SP₄, SP₈) with experimental and other theoretical data reported in reduced units.

	Method	U*	E*	P*
SP ₁	Exp (c)		-5.526	
	DM(a)NVT	-6.901 ± 0.096	-5.530 ± 0.098	0.053 ± 0.344
	DM(a)NPT	-6.714 ± 0.09	-5.50 ± 0.0872	0.162 ± 0.251
	DMLJ.b	-6.460 ± 0.059	-5.541 ± 0.112	0.024 ± 0.245
	MCLJ. d	-6.493 ± 0.064	-5.577 ± 0.064	0.190 ± 0.334
	WK(h2) (d)	-6.316 ± 0.064	-5.434 ± 0.080	0.200 ± 0.279
	QFH (d)	-6.405 ± 0.067	-5.405 ± 0.071	0.413 ± 0.348
	PIMC(d)	-6.408 ± 0.061	-5.413 ± 0.278	0.396 ± 0.430
SP ₄	Exp (c)		-4.989	
	DM(a)NVT	-6.825 ± 0.101	-4.894 ± 0.102	0.102 ± 0.147
	DM(a)NPT	-6.64 ± 0.902	-4.83 ± 0.0972	0.976 ± 0.1648
	DMLJ. (b)	-6.049 ± 0.024	-4.962 ± 0.029	0.099 ± 0.116
	MCLJ. (d)	-6.040 ± 0.067	-4.954 ± 0.067	0.122 ± 0.348
	WK (h2) (d)	-5.925 ± 0.071	-4.861 ± 0.086	0.214 ± 0.312
	QFH (d)	-6.003 ± 0.067	-4.851 ± 0.069	0.301 ± 0.338
	PIMC(d)	-6.000 ± 0.065	-4.853 ± 0.331	0.315 ± 0.484
SP ₈	Exp (c)		-4.416	
	DM(a)NVT	-6.58 ± 0.25	-4.424 ± 0.230	0.160 ± 0.02
	DM(a)NPT	-5.48 ± 0.18	-4.41 ± 0.20	0.165 ± 0.042
	DMLJ. (b)	-5.606 ± 0.026	-4.348 ± 0.026	0.162 ± 0.086
	MCLJ. (d)	-5.604 ± 0.071	-4.347 ± 0.071	0.069 ± 0.345
	WK (h2) (d)	-5.517 ± 0.073	-4.274 ± 0.086	0.145 ± 0.311
	QFH (d)	-5.593 ± 0.068	-4.284 ± 0.071	0.104 ± 0.332
	PIMC (d)	-5.583 ± 0.070	-4.281 ± 0.375	0.170 ± 0.496

^(a)-Our work, ^(b) Spherical approximation [27], ^(c) work reported by ref [10,23, 24], ^(d) work reported by ref [3,10].

CONCLUSION

In this work, we have studied by classical molecular dynamics simulation of Buckingham fluids over a wide range of state points of the phase diagram for methane. Our work offers the possibility to study transport properties with a good precision, as it is the case for the self-diffusion or the dynamic viscosity coefficients. We have concentrated all through this work on the high precision of the results. We conclude that quantum models do not approach the experimental data better than simple Buckingham models. These results could be a good starting point for investigation of mixtures of hydrocarbon molecules.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. Seitz and J. G. Blancor, *J. chem. thermodynamics*, 1996, **28**(11), 1207.
2. I. R. Mc Donald and K. Singer, *Mol. Phys.*, 1972, **23**, 29.
3. L. M. Sesé, *Mol. Phys.*, 1992, **76**(6), 1335.
4. A. Habenschuss, E. Johnson and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5234.
5. Matheson Company, Inc., East Rutherford, N. J. 07073.
6. Displex Closed-Cycle Refrigeration Unit, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. 18103.



Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences

Evolution of Thermodynamic and Structural Properties of Coumarins by Molecular Dynamics Simulation

Fouzia Mesli, Radia Mahboub*

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, 13 000, Algeria.

ABSTRACT

Molecular simulation provides an intermediate method between experiments and classical models. It has given useful predictions to understand the relation property-chemical structure. In this work, we have studied the evolution of thermodynamic and structural properties. We have used the Lennard-Jones potential model in the simulation calculation. Our aim is to determine the properties of 7-hydroxy-4-methyl coumarin and 5,7-dihydroxy-4-methyl coumarin using molecular dynamics. This method provides an advantage to confirm the structure-activity relationship for these compounds. We have calculated the thermodynamic and structural properties for both the NVT and NPT ensembles of hydroxy derivatives of 4-methyl coumarin. Our simulation model in NPT system gives precise results and approaches very well the experimental data.

Key words: Coumarins, molecular dynamics, radial distribution function, thermodynamic properties.

*Corresponding author

E-mail: radiamahboub@yahoo.com



INTRODUCTION

Coumarins are heterocyclic organic compounds. They are known as benzo-2-pyrone derivatives, mainly found in plants of the family of Rutaceae and Umbelliferae. Coumarins can be obtained from the plants by different extraction methods such as Maceration under sonication, infusion and supercritical fluid extraction [1]. These compounds have been attracting great interest because of their importance in synthetic organic chemistry. Many of their analogues have found application in pharmaceuticals, fragrances, agrochemicals, and insecticides [2-5].

Hydroxy derivatives of 4-methyl coumarin are important group of coumarin derivatives showing medicinal as well as other applications, as optical brightening agents, dispersed fluorescent and tunable dye lasers [6]. The 7-hydroxy-4-methyl coumarin is used as fluorescent brightener, and efficient dye lasers [7], as a starting material for the preparation of Hymecromone [8] (figure 1).

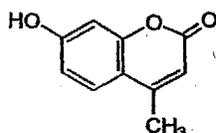


Figure 1 : Structure of 7-hydroxy-4-methylcoumarin.

In this work, we have studied the evolution of thermodynamic and structural properties for 7-hydroxy-4-methyl coumarin and 5,7-dihydroxy-4-methyl coumarin. We have used the Lennard-Jones potential model in the molecular dynamics simulation. This method provides an advantage to confirm the structure-activity relationship for these compounds. We have calculated the thermodynamic and structural properties for both the NVT and NPT ensembles of hydroxy derivatives of 4-methyl coumarin.

In section 2, we have cited the different methods used in the synthesis of coumarins and proposed the mechanism of Pechmann reaction. In the next section, structure-activity relationship is described and discussed. In section 4, we have detailed the molecular dynamics simulation : i) potential model of interaction, ii) structural properties, and iii) thermodynamic properties. Section 5 is reserved to study our compounds in canonical and isothermal-isobaric systems and to determine the structural and thermodynamic properties for both the systems. We give the comparative calculations with the spectroscopic analysis and the comparative thermodynamic properties of coumarins in section 6. In the last section we give the conclusion.

Synthesis of coumarin

Chemically, coumarins can be synthesized by various methods such as the Perkin [9], Pechmann reaction [10], Knoevenagel condensation [11], Reformatsky [12], Wittig [13], Claisen rearrangement [14] and catalytic cyclization reactions [15]. Acid catalyzed Pechmann reaction is the simple and commonly used method for synthesizing coumarins from activated phenols, mostly *m*-substituted phenols containing electron donating substituent at *m*-position and β -keto-esters or an unsaturated carboxylic acid. The Pechmann reaction proceeds through three steps: transesterification and intramolecular hydroxyalkylation, followed by dehydration [16]. This reaction depends on Bronsted acidity of catalyst. So, we propose the mechanism taken from literature [17] (figure 2).

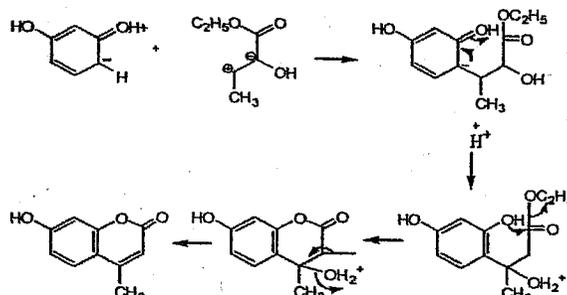


Figure 2 : Proposed mechanism for the synthesis of coumarin.



Structure-Activity relationship

In the Pechmann reaction, the electron-donor substitutes can enhance the activity when in meta position and diminish the reactivity of the phenol when in ortho or para positions.

The reactivity of phloroglucinol with ethyl acetoacetate was observed to be higher than pyrogallol due to two hydroxy groups at meta-positions in phloroglucinol compared to one hydroxy group in pyrogallol. Presence of meta-hydroxy group strongly activates the substrates due to resonance effect. However, phenol and *m*-methyl-phenol are less reactive due to absence of any activating group in phenol; and presence of weakly activating methyl group in *m*-methyl phenol.

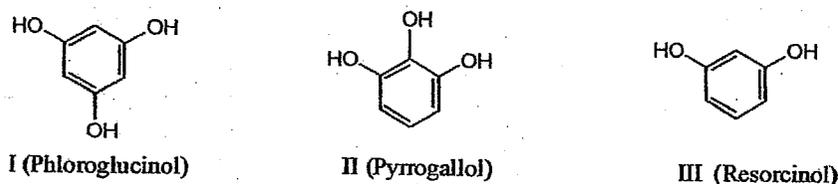


Figure 3 : Phenol derivatives.

Reactions of 1,3,5-trihydroxybenzene with ethyl/methyl acetoacetate took place very fast (4 to 5 min). This is mainly due to the presence of three hydroxyl groups that cooperate in activating the aromatic ring for hydroxyalkylation [18,19]. Similarly, reactions of 1,2,3-trihydroxybenzene with ethyl/methyl acetoacetate took place in 25 to 15 min, which are slower than that of the reactions of 1,3,5-trihydroxybenzene presumably due to steric hindrance of hydroxyl groups [20]. However, the reactivity of 1,3-dihydroxybenzene with ethyl/methyl acetoacetate diminished rapidly (143 to 77 min) [20,21]. This could be due to the presence of only two hydroxyl groups, which are meta to each other (figure 3) [22].

We find similar results in the biological activity. The coumarin resulting from isomer I is more active than the others [23].

Molecular Dynamics simulation

Potential model

In literature, many potentials are proposed [24-26]. The first potential having a theoretical significance is the inverse potential [27]. Hoover have used the 9,6, and 4 inverse potentials to study the transition phase fluid-solid [28]. After, the searchers have employed the square well potential [29]. Consider its insufficiency, scientists have preferred Lennard-Jones potential for the spherical interactions [30] and Buckingham potential for the site-site interactions [31,32]. There are two other potentials : Exponential-6 [33], and Kihara [34] which are recommended in the spherical interaction studies [35].

To model the particle interactions, we have used the classical Lennard-Jones model. The depth of attractive well ϵ and the effective diameter interaction σ are the two characteristic parameters of the LJ potential. This potential has been frequently used to describe the non-bonded energy interaction between molecules (Eq 1).

$$U_L(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq 1}$$

Where r is the distance between the center of mass of molecules.

In table 1, we give the physical properties of coumarins. These ones are used in the molecular dynamics experiences in both NVT and NPT systems.



Physical properties	C ₉ H ₆ O ₂	C ₁₀ H ₈ O ₃	C ₁₀ H ₈ O ₄
Melting point (°C)	69-71	183-186	282-285
Composition (% mol)	0.3425	0.5632	0.7851
Molar weight (g/mol)	146.15	176.17	192.17

Table 1 : SPx points used in Molecular Dynamics simulation in both NVT and NPT ensembles for coumarins.

In this study, the numerical simulation calculation is obtained from Gear Predictor algorithm using the LJ potential model. We have described the radial distribution functions and determined the properties of 7-hydroxy-4-methyl coumarin and 5,7-dihydroxy-4-methyl coumarin. We have also studied the evolution of the thermodynamic properties for coumarins. We have taken 20 molecules in the MD box. Only molecules of pure compound are considered in the spherical intermolecular interactions.

The periodic boundary conditions around the central cubic box and the minimum image truncation were included in the calculations. Long-range corrections are also applied. The equations of motion (both for the translation and rotation) are solved using the Maxwell-Boltzmann distribution. The overall runtime is 250 ps with an equilibration period of 50 ps and data production period reaching up to 50 ps to ensure a good accuracy in calculated ensemble averages of most properties.

Structural Properties

The correlation function $g(r)$ is proportional to the probability density of finding the α site in molecule 1 at a distance $r_{\alpha\beta}$ from the β site in molecule 2. It is given in terms of the angular pair correlation function [30, 32,33]. The equation of $g(r)$ can be easily obtained from equation cited in reference 33.

$$G(r_{\alpha\beta}) = \langle g(r_{\alpha\beta} + r_{c\alpha 1} - r_{c\beta 2}; w_1 w_2) \rangle_{w_1 w_2} \quad \text{Eq 2}$$

Where $\langle \dots \rangle_{w_1 w_2}$ is an outweighed average over the molecular orientations.

The structural properties $g(r)$ are calculated to describe the structure of the compound, when the system has attained the equilibrium.

$$g(r) = \left(\frac{V}{N} \right) \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 dr} = \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad \text{Eq 3}$$

Where $N(r, r+dr)$ represents the particle number in the spherical covering (with radius r). In equation 3, the denominator is used to normalize the average of this material quantity.

Thermodynamic Properties

The total energy of a molecular system is the sum of its kinetic energy (translation and rotation), KT and KR , and its potential energy U :

$$ET = (KT + KR) + U \quad \text{Eq 5}$$

$$KT = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \left(m_i \frac{v_i^2}{2} \right) \right] \quad \text{Eq 6}$$

$$KR = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \left(I \frac{\omega_i^2}{2} \right) \right] \quad \text{Eq 7}$$



$$U = \frac{1}{N} \sum [\sum \sum (U(r_{ij}))] \quad \text{Eq 8}$$

$$ET = \frac{1}{N} \sum \left[\sum \frac{m_i v_i^2}{2} + \sum I \frac{\omega_i^2}{2} + \sum \sum (U(r_{ij})) \right] \quad \text{Eq 9}$$

Where m is the masse of particle i , v the speed, I inertia moment, and ω angular speed.

In molecular dynamics, the solution of the equations of motion allows to compute the kinetic energy at each time. The average kinetic energy is used to determine the temperature of the system. It is essential to compute the potential energy from molecular coordinates. Typically, it is decomposed into intermolecular (or external) energy and intramolecular energy. In this study, we consider only the intermolecular energy.

Due to the theorem of equipartition, the temperature is linked to the kinetic energy and determined when the system has reached the equilibrium (Eq 10). Temperature remains stable during the simulation time and fluctuate around the average value of 0.6287 (reduced unit).

$$T = \frac{1}{3NK_B} \sum \left[\frac{1}{N} \sum (m_i v_i^2) + (I \omega_i^2) \right] \quad \text{Eq 10}$$

The pressure is obtained from the virial theorem (Eq 11) [36] and be constant at the showed temperature.

$$P = \frac{2}{3V} E_c - \frac{1}{3VN} \sum \left[\sum \sum \left(r \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U(r_{ij}) \right) \right] \quad \text{Eq 11}$$

Where ∂ is the virial coefficient and V the complete volume.

RESULTS AND DISCUSSION

Canonical system (NVT)

Structural Properties

For the point Sp1, the radial distribution function becomes zero at short distances, where repulsive forces prevent overlapping of molecules. When r is close to the collision diameter σ , $g(r)$ raises rapidly to a maximum corresponding to the first peak. As r increases, it decreases at the long range and keeps to 1. This situation is the characteristic of the liquid state (figure 4). Compound $C_{10}H_8O_4$ has the maximum equal to 0.57σ due to the existence of two attractor-effect (OH) and one electron-donor effect (Me). The intensity is diminished with the number of substituents. Compound $C_{10}H_8O_3$ presents a peak equal to 0.47σ , and reference coumarin provides a peak equal to 0.37σ . Correspondingly, the intermolecular interactions (type H bond) are numerous for $C_{10}H_8O_4$ than in case of $C_{10}H_8O_3$. These interactions are absents for the reference coumarin.

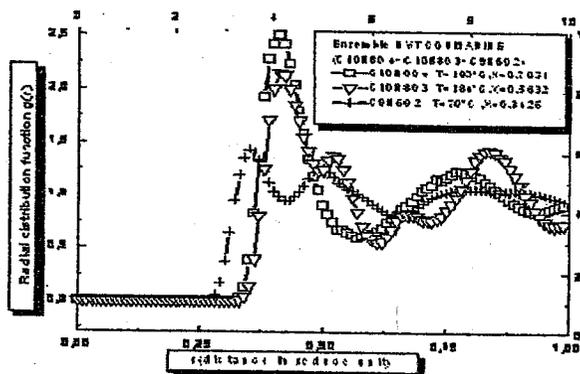


Figure 4: Radial distribution functions of coumarins in NVT ensemble at the point Sp1.



Thermodynamic Properties

The total energy arises from the interaction between different molecules and becomes more high for the $C_{10}H_8O_4$ compound. In reduced unit, the value of U is equal to 0.0324 (figure 5).

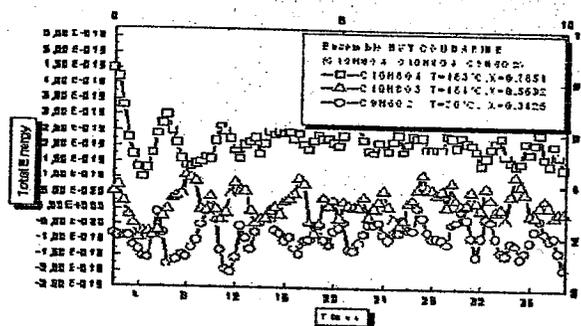


Figure 5: Evolution of total energy in NVT ensemble.

Isothermal-isobaric system (NPT)

Structural Properties

The radial distribution functions of coumarins in NPT ensemble at the point Sp1 are reported in figure 6.

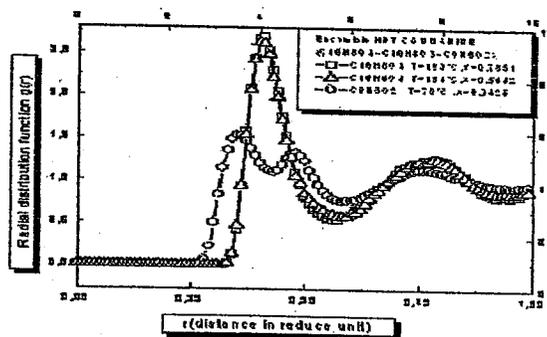


Figure 6 : Radial distribution functions of coumarins in NPT ensemble at the point Sp1.

From this figure, we can observe the existence of two maximum of each curve of coumarin. The substituted coumarins give comparable curves. Consequently, pressure and temperature are maintained constants during the simulation and the system is more stable than in NVT experience. As a result, radial distribution functions provide precise and good results.

Thermodynamic Properties

We have realised our calculations at the point Sp1. The thermodynamic properties (U, H) are calculated from the related references [36]. All our results are given in table 2.

We have found for the coumarin system that the energy of configuration U, and the enthalpy H are different for both NVT and NPT calculations. The temperature and the pressure remain fixed in the isothermal-isobaric system. An rising in temperature allows the energy of configuration and the enthalpy H to the large values. It shows, That ensemble gives very precise results for NPT comparing to NVT system (figure 7). We conclude that at any moment the energy of configuration is controlled in the time.



Compound	U (J/Mol)	H (J/Mol)	T (K)
C ₉ H ₆ O ₂	0.0324	2.4250	290.64
C ₁₀ H ₈ O ₃	0.0764	3.5862	285.63
C ₁₀ H ₈ O ₄	0.1204	5.8652	287.05

Table 2 : Calculated thermodynamic properties of coumarins at the point Sp1.

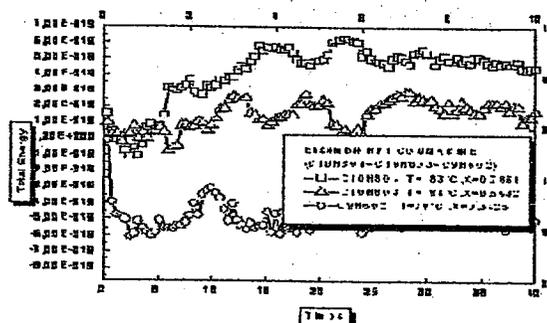


Figure 7 : Evolution of total energy in NPT ensemble.

In figure 8, the variation of volume is progressive for the C₁₀H₈O₃ coumarin. However, the curve reaches two maximum then stabilises for the second isomer. As result, the intermolecular sphere-sphere interactions of the first molecule increase and become significant in the time.

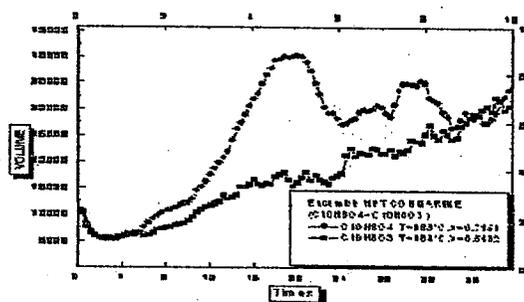


Figure 8 : Volume variation of coumarins in NPT ensemble.

COMPARATIVE STUDIES

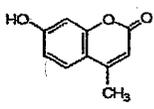
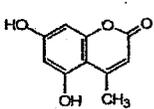
Simulation calculations with the spectroscopic analysis

The proton chemical shift values reported in Table 3 show that the Δ value of the H₅ proton is the big one (+0.13). This Δ variation is due to anisotropic effect of aromatic cycle. The lowest one is -0.33 for H₃ proton due to attractor effect of carbonyl group. The big difference (+0.79) is observed for CH₃ because of its sp³ hybridizing. The estimated δ values were calculated using the CS ChemDraw software.

Some primary calculated harmonic frequencies are listed in Table 4 and compared with the experimental data. The descriptions concerning the assignment have also been indicated in the Table 6. The DFT Calculations with a hybrid functional B3LYP were performed with the Gaussian 03 software package using the Berny method [38] and were used to assign the calculated harmonic frequencies. Vibrational frequencies calculated at the B3LYP/6-311G** level were scaled by the typical factor 0.96.

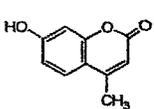
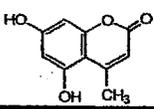
As seen from Table 4, the predicted harmonic vibration frequencies and the experimental data are different to each other. The biggest error occurs at C=O stretching vibration, with the biggest deviation being +124 cm⁻¹. In general, the calculated frequencies of the DFT calculation are confirmed the corresponding FT-IR vibration data and on the whole the DFTB3LYP/ 6-311G** level can predict the vibrational frequencies for the studied coumarins.



Compound	RMN ¹ H (δ ppm) (Experimental)	RMN ¹ H (δ ppm) (estimated)	Δ (ppm)
	A 300 MHz (DMSO-d ₆):		
	10.56 [s, 1H, OH];		
	7.59 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H5];	7.46 [1H, H5];	+0.13
	6.80 [dd, 1H, JHH = 8.6 Hz, H6];	6.69 [1H, H6];	+0.11
	6.70 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H8];		
	6.12 [s, 1H, H3];	6.67 [1H, H8];	+0.03
	2.36 [s, 3H, CH ₃] ²² .	6.23 [1H, H3];	-0.11
	A 400 MHz (Acétone-d ₆):		
	9.50 [s, 1H, OH];	1.71 [3H, CH ₃].	+0.65
	7.59 [d, 1H, JHH = 8.6 Hz, H5];		
	6.84 [dd, 1H, JHH = 8.6 Hz, 2.3 Hz, H6];	7.46 [1H, H5];	+0.13
	6.72 [d, 1H, JHH = 2.3 Hz, H8];	6.69 [1H, H6];	+0.15
6.06 [s, 1H, H3];	6.67 [1H, H8];	+0.05	
2.41 [s, 3H, CH ₃] ³⁷ .	6.23 [1H, H3];	-0.17	
	1.71 [3H, CH ₃].	+0.70	
	A 200 MHz (DMSO-d ₆):		
	10.5 [s, 1H, OH, H7];		
	10.3 [s, 1H, OH, H5];		
	6.30 [s, 1H, H8];	6.23 [1H, H8];	+0.07
	6.20 [s, 1H, H6];	6.16 [1H, H6];	+0.04
	5.90 [s, 1H, H3];	6.23 [1H, H3];	-0.33
	2.50 [s, 3H, CH ₃] ¹⁹ .	1.71 [3H, CH ₃].	+0.79

$$\Delta (\text{ppm}) = \delta(^1\text{H experimental}) - \delta(^1\text{H estimated}).$$

Table 3: Proton chemical shifts of coumarins.

Compound	Exp-IR (vcm ⁻¹) (with KBr)	Calculated (vcm ⁻¹) (B3LYP/6-311G**)	∇(cm ⁻¹)
	3013(Ar-H) str.	3125(Ar-H)	-112
	2858(CH ₃) str.	2768(CH ₃)	+90
	1679(C=O) str.	1670(C=O);	+09
	1068(C-O) bend ²² .	1015(C-O)	+53
	3119 (Ar-H) str.	3042(Ar-H),	+77
	3500 (OH) str.	3450 (OH),	+50
	2816(CH ₃) str.	2789(CH ₃),	+27
	1670 (C=O) str.	1670 (C=O),	00
	1075(C-O) bend ³⁷ .	1175(C-O)	+100
	3159 (O-H) str.	3245 (O-H),	-86
1670 (C=O) str ¹⁹ .	1546 (C=O)	+124	

$$\nabla(\text{cm}^{-1}) = \text{Exp-IR} (\text{cm}^{-1}) - \text{Calculated} (\text{vcm}^{-1})$$

Table 4: Comparison of observed and calculated vibrational spectra of coumarins.

Thermodynamic properties of coumarins

Using the MD simulation approach, we have studied the evolution thermodynamic properties of coumarins in NVT and NPT ensembles. The calculated values in reduced unit are reported in table 5 [39].

We observe that the energy of configuration U* changes with the raise of the temperature. This energy is more significant in NPT ensemble because of its stability than in the NVT one. For the C₁₀H₈O₄ isomer, The energy U* is very important (substituted molecule). The situation is reversed for the enthalpy H*. The



pressure is irregular and varied with temperature. Its value increases with the substituted factor and becomes important for the NVT system (table 5).

DMLI	U*	H*	P*
NVT C ₁₀ H ₈ O ₄	-0.0687±0.00726	-0.0178±0.0001	0.4256±1.5845
NVT C ₁₀ H ₈ O ₃	-0.2546±0.12560	-0.3560±0.1356	0.2536±1.2360
NVT C ₉ H ₆ O ₂	-0.1526±0.14256	-0.2563±0.1526	0.1250±1.2156
NPT C ₁₀ H ₈ O ₄	-0.0452±0.1236	-0.0562±0.0256	0.3256±1.52365
NPT C ₁₀ H ₈ O ₃	-0.1986±0.1522	-0.2458±0.0524	0.1560±1.12450
NPT C ₉ H ₆ O ₂	-0.0526±0.0256	-0.1562±0.2540	0.0255±1.14520

Table 5: Calculated thermodynamic properties in NVT and NPT ensembles.

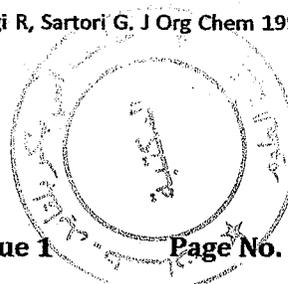
CONCLUSION

In this work, we have studied the evolution of thermodynamic and structural properties for 7-hydroxy-4-methyl coumarin and 5,7-dihydroxy-4-methyl coumarin. We have used the Lennard-Jones potential model in the molecular dynamics simulation. We have chosen the MD method to predict much better the characteristics. This method provides an advantage to confirm the structure-activity relationship for these compounds. We have calculated the thermodynamic and structural properties for both the NVT and NPT ensembles of hydroxy derivatives of 4-methyl coumarin.

We conclude that our simulation model in NPT system gives precise results and approaches very well the experimental data. We hope to use this model to study the properties of coumarin in appropriate solvent.

REFERENCES

- [1] Celeghini RMS, Vilegas JHY, Lancas FM. *J Braz Chem Soc* 2001; 12(6): 706-709.
- [2] Murray RDH, Medez J, Brown SA. *The Natural Coumarins: "Occurrence, Chemistry and Biochemistry"*, Wiley, New York, 1982.
- [3] Gunnewegh EA, Hoefnagel AJ, Downing RS, Bekkum HV. *Recl Trav Chim. Pays-Bas*, 1996; 115 : 226-230.
- [4] Sun WC, Gee KR, Haugland RP. *Bioorg Med Chem Lett* 1998; 8: 3107-3110.
- [5] Oyamada J, Jia C, Fujiwara Y, Kitamura T. *Chem Lett* 2002; 31: 380-381.
- [6] Shan ZX, Xiao CG. *Chin Chem Lett* 2004; 15 (8): 892-893.
- [7] Holden MS, Crouch RD. *J Chem Ed* 1998; 75(12): 1631-1635.
- [8] Thapliyal P. *Ind J Chem* 1999; 38B: 726-727.
- [9] (a) Donnelly BJ, Donnelly DM, Sullivan AMO. *Tetrahedron*; 1968, 24: 2617-2622. (b) Johnson JR. *Org React* 1942; 1: 210.
- [10] Sethna S, Phadke R. *Org React* 1953; 7: 1-58
- [11] (a) Jones G. *Org React*, 1967; 15: 204-599. (b) Bigi F, Chesini L, Maggi R, Sartori G. *J Org Chem* 1999; 64: 1033-1035.
- [12] Shirner RL *Org React* 1942; 1: 15-46.
- [13] (a) Narasimhan NS, Mali RS, Barve MV. *Synthesis* 1979; 906-909.





- (b) Yavari I, Hekmat-Shoar R, Zonousi. *A Tetrahedron Lett* 1998; 39: 2391-2392.
- [14] Cairns N, Harwood LM, Astles DP. *J Chem Soc Perkin Trans1* 1994; 3101-3107.
- [15] Saidi MR, Bigdeli K. *J Chem Res* 1998; S: 800-801.
- [16] Gunnewegh EA, Hoefnagel AJ, Bekkum HV. *J Mol Cat A Chem* 1995; 100: 87-92.
- [17] John E, Israelstam S. *J Org Chem* 1961; 26: 240.
- [18] Reddy BM, Patil MK, Lahshmanan P. *J Mol Cat A* 2006, 256: 290-294.
- [19] Tyagi B, Mishra MK, Jasra RV. *J Mol Cat* 2008, 286: 41-46.
- [20] Gu Y, Zhang J, Duan Z, Deng Y. *Adv Syn Cat* 2005, 347: 512-516.
- [21] Setha S, Phadke R. *Organic Reactions*, Wiley: New York (NY), 1953, Vol III, p.1
- [22] Soares VCD, Alves MB, Souza ER, Pinto IO, Rubim JC, Andrade CKZ, Suarez PAZ. *Int J Mol Sci* 2007; 8: 392-398.
- [23] Jang JC, Park OS. *Molecules* 2009; 14: 4790-4803.
- [24] Sesé LM. *Molec Phys* 1991; 74: 177-189.
- [25] Catlow CRA, Harker AH, Hayns MR. *J Chem Soc Faraday TransII* 1975; 75: 275-285.
- [26] Nagy J, Weaver DF, Smith JR. *J Molec Phys* 1995; 85: 1179-1192.
- [27] Maghri A, Jalili AH. *J Phys Soc Jpn* 2004; 73: 1191-1196.
- [28] Evans DJ, Morriss GP. *Comput Phys Rep* 1984; 1: 297-343.
- [29] Lin WA, Reichl E, *Physica D* 1986; 19(1): 145-152.
- [30] Lennard-Jones JE. *Proc Soc A* 1924; 106 : 463-477.
- [31] Mirsky K. *Computing in Crystallography*, Ed. Li. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. Van Koningsveld, G.C. Bassi, Ddelft University, Delft, 1978; p 169.
- [32] Buckingham RA. *Proc R Soc* 1938; 168A: 264-283.
- [33] Evans DJ, Hoover WG. *Ann Rev Fluid Mech* 1986; 18: 243-297.
- [34] Kihara T. *Adv Chem Phys* 1963; 5: 147.
- [35] Shadman M, Yeganegi S, Ziaie F. *Chem Phys Lett* 2009; 437: 237-242.
- [36] Clausius R. *Annalen der Physik* 1870; 141: 124-130.
- [37] Landé J, Parenty A. *Act. Chim* 2003; Mars: 27-30.
- [38] Alkorta I. *Theor Chim Acta* 1994; 89: 1-12.
- [39] Mahboub R, Mesli F, Memmou F. XIV Journées Nationales de Microbiologie, JNM, Tlemcen 11-12 Novembre 2008, 05, p12.