

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD DE  
TLEMCEM  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE THÉORIQUE

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : *Physique théorique*

Par

**Mme Fewzia BETAOUAF**

Sur le thème :

**Simulation de dynamique moléculaire des fluides  
denses, application aux mélanges méthane-azote,  
méthane-néon : Approche de Feynman-Hibbs.**

Soutenue publiquement en Mars 2015, devant le Jury composé de :

Président	Pr. Bachir LIANI	Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen
Directeur de thèse	Pr. Fouzia OULD-KADDOUR	Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen
Examineurs :	Pr. Noureddine TCHOUAR	Université USTOMB Oran
	Pr. Ahmed HOUARI	Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen
	Pr. Tewfik BOUCHAOUR	Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen



*A la mémoire de mes parents...*



*« La science moderne nous habitue à manier de véritables formes probables, des choses statistiques, des objets doués de qualités hiérarchiques dont la permanence n'est point absolue... Les phénomènes pris dans leur indétermination élémentaire peuvent donc être composés par la probabilité et prendre ainsi des figures d'ensemble. C'est sur ces figures d'ensemble que joue la causalité. »*

GASTON BACHELARD



# Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement au Professeur OULD-KADDOUR Fouzia qui a accepté de m'encadrer pour cette thèse. Elle n'a jamais ménagé aucun effort pour résoudre les difficultés auxquelles j'ai été confrontée. Son amour pour la science et sa persévérance lui confèrent des qualités de chercheur indéniables.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au Professeur LIANI Bachir d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, et aux Professeurs KRALLAFA Abdelghani, TCHOUAR Noureddine, HOUARI Ahmed et BOUCHAOUR Tewfik qui ont consenti à examiner ma thèse.

Je remercie mon amie et collègue Mme FASLA Badiâa qui m'a incitée à m'inscrire au Doctorat.

J'exprime toute ma gratitude pour Mr DIB Amazigh et Mr KHEFIF Sidi Mohamed qui n'ont jamais refusé de me résoudre les problèmes liés à l'informatique. Ils se sont toujours occupés des divers logiciels de linux dont j'avais besoin pour les différents micro-ordinateurs que j'ai utilisés.

Je suis très reconnaissante envers le laboratoire de Physique théorique de l'Université Aboubekr Belkaïd, ainsi qu'à Mr TABTI, Ex-Doyen de la faculté des sciences, de m'avoir fourni le matériel dont j'avais besoin.

Je tiens à remercier, ici, Mr Bernard ROUSSEAU et Mr Fabien CAILLIEZ du laboratoire de Chimie Physique de l'Université d'Orsay (FRANCE) d'avoir affiné mes calculs des simulations.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de Physique Théorique qui m'ont initiée à la bureautique.

Je tiens aussi à remercier Mr BENOSMAN Abdelhakim, Mr SLIMANI Zakaria et Mr LASRI Boumediene qui m'ont procuré plusieurs articles de ma bibliographie.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à mon fils qui s'est chargé de la lourde tâche de la saisie de cette thèse et à tous les membres de ma famille qui m'ont encouragée tout au long de ce doctorat.





# Résumé

Des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre ont été menées afin de déterminer les propriétés thermodynamiques, structurales et de transport du mélange binaire  $CH_4 - N_2$  à l'état de liquide dense en fonction de la composition à trois températures  $110K$ ,  $130K$  et  $155K$ . La molécule de méthane est représentée par un seul site, tandis que la molécule du diazote est représentée par deux sites plus un quadripôle. Tous les sites interagissent via le potentiel de paires de Lennard-Jones avec les règles des mélanges de Lorentz-Berthelot pour les interactions entre les particules d'espèces différentes. L'interaction quadripolaire est ajoutée pour l'interaction azote-azote. La viscosité de cisaillement et les coefficients de self-diffusion à diverses compositions sont déterminés dans l'ensemble  $NVT$  à une densité obtenue dans l'ensemble  $NPT$  quand la valeur de la pression est fixée. Les résultats obtenus pour le coefficient de viscosité en fonction de la composition sont en bon accord avec les quelques données expérimentales disponibles.

Par ailleurs, des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre ont été entreprises pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport du mélange  $CH_4 - Ne$  en fonction de la composition à deux températures  $55K$  et  $112K$ . L'atome de néon présentant des effets quantiques aux basses températures, un potentiel effectif de Feynman-Hibbs a été utilisé pour apporter une correction quantique au potentiel de Lennard-Jones représentant les interactions entre paires de particules. Les simulations ont été menées dans l'ensemble  $NVT$  en employant l'algorithme de Verlet et le thermostat de Hoover.

## Mots-clefs

simulation de dynamique moléculaire, fonction de distribution radiale, viscosité de cisaillement, coefficient d'auto-diffusion, mélange binaire, méthane-azote, méthane-néon.

---

# Simulation of molecular dynamics of dense fluids, methane-nitrogen, methane-neon mixture application: approach of Feynman-Hibbs.

## Abstract

Equilibrium molecular dynamics (MD) simulations have been carried out to determine the thermodynamics, structural and transport properties of the binary mixture  $CH_4 - N_2$  in the dense liquid state as a function of composition at three temperatures 110 K, 130 K and 155 K. The methane molecule is represented by a single site, while the nitrogen molecule is represented by a two sites plus a point quadrupole. All sites interact via Lennard-Jones pair potential with Lorentz Berthelot mixing rules for the unlike interactions. A quadrupolar interaction is added for the nitrogen-nitrogen interaction. The shear viscosity and self-diffusion coefficients at various compositions are determined in the  $NVT$  ensemble at a density obtained in the  $NPT$  ensemble when fixing the pressure value. The results obtained for the viscosity coefficient as a function of composition are found to be in good agreement with the available experimental data.

Otherwise, molecular dynamics (MD) simulations have been undertaken to determine the thermodynamics and transport properties of the binary mixture  $CH_4 - Ne$  as a function of composition at two temperatures 55K and 112K. The neon atom showing quantum effects at low temperatures, an effective potential of FEYNMAN-HIBBS was used to make a quantum correction to the LENNARD-JONES pair potential. The simulations have been carried out in the  $NVT$  set using the VERLET algorithm and the HOOVER thermostat.

## Keywords

molecular dynamics simulation, radial distribution function, shear viscosity, self-diffusion coefficient, binary mixture, methane-nitrogen, methane-neon.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Simulation numérique de la dynamique moléculaire</b>	<b>19</b>
2.1	Introduction . . . . .	19
2.2	Principe de simulation de la dynamique moléculaire . . . . .	20
2.3	Algorithmes d'intégration numérique . . . . .	21
2.3.1	L'algorithme originel de Verlet . . . . .	21
2.3.2	L'algorithme de « <i>leap-frog</i> » (ou de saute-mouton) . . . . .	21
2.4	Simulation de dynamique moléculaire à température et volume constants	22
2.4.1	Méthode des contraintes (Thermostat d'EVANS) . . . . .	22
2.4.2	Méthode du système étendu de NOSÉ-HOOVER . . . . .	23
2.5	Simulation de dynamique moléculaire à température et pression constantes	24
2.5.1	Équations de MARTYNA et al. : . . . . .	25
2.5.2	Équations de MELCHIONNA et al. : . . . . .	26
2.6	Techniques de Simulation de la dynamique moléculaire . . . . .	26
2.6.1	Potentiel de LENNARD-JONES à un centre (1CLJ) . . . . .	27
2.6.2	Le potentiel de LENNARD-JONES avec la correction de FEYNMAN-HIBBS . . . . .	28
2.6.3	Le potentiel de LENNARD-JONES à deux centres plus un quadripôle (2CLJQ) . . . . .	28
2.6.4	Conditions aux limites périodiques . . . . .	29
2.6.5	L'image minimale . . . . .	29
2.6.6	Les conditions initiales . . . . .	30
2.7	Fonctions de distribution radiale . . . . .	31
2.8	Grandeurs thermodynamiques . . . . .	32
2.8.1	L'énergie interne . . . . .	32
2.8.2	La température . . . . .	32
2.8.3	La pression . . . . .	33
2.8.4	Correction à longue portée . . . . .	33
2.9	Fonctions de corrélations temporelles et propriétés de transport . . . . .	34
2.9.1	Fonctions de corrélations temporelles C(A,B) . . . . .	34
2.9.2	Fonctions d'autocorrélations des vitesses et coefficient de diffusion . . . . .	35
2.9.3	Fonctions d'autocorrélations du stress et coefficient de viscosité de cisaillement . . . . .	35

<b>3</b>	<b>Étude du mélange Méthane-Diazote</b>	<b>37</b>
3.1	Introduction . . . . .	37
3.2	Système Méthane et sa modélisation . . . . .	37
3.3	Système Diazote et sa modélisation . . . . .	39
3.4	Système Méthane-Diazote . . . . .	41
3.4.1	Potentiel intermoléculaire . . . . .	42
3.4.2	Diagrammes de phases du mélange méthane-azote . . . . .	42
3.5	Résultats de la dynamique moléculaire . . . . .	45
3.5.1	Détails numériques . . . . .	45
3.5.2	Tables des valeurs et discussion . . . . .	45
3.5.3	Fonctions de distribution radiale . . . . .	49
3.5.4	Coefficient de viscosité de cisaillement . . . . .	52
3.5.5	Coefficient de self-diffusion . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Étude du mélange Méthane-Néon</b>	<b>57</b>
4.1	Introduction . . . . .	57
4.2	Système Néon . . . . .	57
4.3	Système Méthane-Néon . . . . .	58
4.3.1	Potentiel intermoléculaire de FEYNMAN-HIBBS . . . . .	58
4.3.2	Corrections de FEYNMAN-HIBBS de l'énergie cinétique et de la pression . . . . .	59
4.4	Résultats de la dynamique moléculaire . . . . .	59
4.4.1	Détails numériques . . . . .	59
4.4.2	Table des valeurs . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>Thermostat de NOSÉ-HOOVER</b>	<b>67</b>
<b>B</b>	<b>Thermostat-Barostat de NOSÉ-HOOVER</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b>La sommation d'EWALD</b>	<b>71</b>
<b>D</b>	<b>L'algorithme "SHAKE"</b>	<b>75</b>
<b>E</b>	<b>Logiciel DL_POLY_4</b>	<b>77</b>
E.1	Introduction . . . . .	77
E.2	Préparation des fichiers d'entrée INPUT . . . . .	77
E.3	Les fichiers de sortie OUTPUT . . . . .	78
<b>F</b>	<b>Code pour la préparation de la configuration initiale</b>	<b>85</b>
<b>G</b>	<b>Estimation de l'erreur statistique</b>	<b>91</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>

# Constantes

$k_B$  : Constante de BOLTZMANN =  $1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ .

$h$  : Constante de PLANCK =  $6.626 \cdot 10^{-34} Js$ .

$\hbar = h/2\pi$ .

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide =  $8.85419 \cdot 10^{-12} J^{-1}C^2m^{-1}$ .

# Symboles

## Lettres latines

$D$  : Coefficient de self-diffusion.

$E$  : Énergie interne.

$H$  : Hamiltonien.

$N$  : Nombre de particules.

$P$  : Pression.

$T$  : Température.

$U$  : Énergie potentielle.

$V$  : Volume.

$W$  : Viriel.

## Lettres grecques

$\beta = 1/k_B T$ .

$\varepsilon$  : profondeur du puits de potentiel.

$\mu$  : masse réduite de deux masses =  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

$\eta$  : coefficient de viscosité de cisaillement.

$\rho$  : masse volumique ou bien atomique ( $N/V$ ).

$\sigma$  : diamètre de collision.

$\underline{\sigma}$  : tenseur de stress.

# Unités

$\text{Å}$  :  $10^{-10} m$ .

$nm$  :  $10^{-9} m$ .

$pm$  :  $10^{-12} m$ .

$ns$  :  $10^{-9} s$ .

$ps$  :  $10^{-12} s$ .

$fs$  :  $10^{-15} s$ .



# Chapitre 1

## Introduction générale

La matière se présente principalement sous trois formes : liquide, gaz et solide. Ne parlant que de l'eau à l'état liquide, elle recouvre plus de 70% de la surface terrestre et constitue environ 65% du poids du corps humain.

L'état liquide a longtemps été et demeure un sujet très préoccupant dans le développement des théories scientifiques. Ses caractéristiques [1] qui sont la forte interaction des particules et leur état de grand désordre, font que la compréhension de la théorie des liquides a pris du retard par rapport à celles des états gazeux et cristallins de la matière. Le premier état correspond à une dilution infinie des particules complètement désordonnées tandis que le second se compose de particules ordonnées avec une forte densité. Après les premières études structurales des liquides par rayons X, il fut établi que les liquides sont loin d'être sans structure. On a trouvé qu'un ordre partiel existe autour d'une particule donnée d'un liquide, ce qui rappelle l'ordre cristallin. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la similitude de plusieurs propriétés thermodynamiques des corps solides et des liquides, notamment près du point de fusion, ainsi que sur la similitude concernant le mouvement thermique des particules dans les deux états. Cette similitude dérive de l'hypothèse de l'ordre à courte distance. Mais cette « quasi-cristallinité » disparaît loin du point de fusion. D'autre part, il n'y a pas de différence entre les propriétés physiques des liquides et des gaz fortement comprimés, par exemple au-delà de la température critique. De ce fait, cette phase est appelée fluide telle que le montre le diagramme de phases d'une substance simple (à un seul composant) [2] (voir figure 1.1).

La différence entre un gaz et un liquide réside, en fait, en la densité et par conséquent le degré d'ordre à courte distance est différent dans chaque cas. Au-delà, du point critique, la transition de la phase liquide à la phase gazeuse est continue. Donc un liquide ne peut être traité comme un intermédiaire entre un gaz et un solide.

Actuellement, du point de vue théorique, le problème de la structure des liquides est résolu assez simplement. En effet, en physique statistique, des fonctions de distribution des positions de particules permettent de décrire la structure d'un liquide ainsi que l'ensemble de ses propriétés physiques sans que des hypothèses supplémentaires sur sa structure soient requises.

En ce qui concerne les mélanges des fluides, beaucoup de méthodes ont été élaborées afin d'établir des relations liant leurs équations d'état ainsi que leurs propriétés

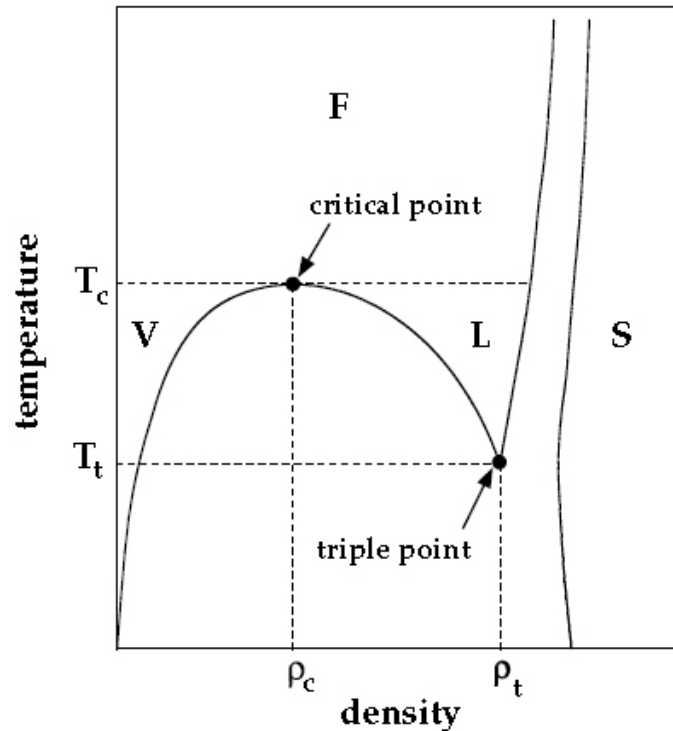


FIGURE 1.1 – Diagramme de phases d’une substance monoatomique typique, montrant les frontières entre les phases solide (S), liquide (L), vapeur (V) ou fluide (F).

physiques ou thermodynamiques à celles de leurs purs composants en fonction de leur composition. On peut trouver dans la littérature les concepts de « *mixing rules* » et de « *combining rules* » [3] qui sont utilisés dans les modèles basés sur le principe d’états correspondants, les modèles d’équations d’état, les modèles incluant l’équation du viriel ou encore d’autres relations plus complexes. Généralement, il n’y a pas de base rigoureuse pour la dépendance de ces règles de la composition du mélange. L’empirisme conduit alors à plusieurs formules pour lesquelles la précision et la fiabilité doivent être évaluées pour chaque cas. De plus, ces relations, si elles sont valables pour les gaz, elles sont souvent inadéquates pour les liquides. Quand bien même elles leurs sont applicables pour une certaine gamme de température ou de pression, elles requièrent la connaissance de certaines grandeurs telles que les températures critiques, les pressions critiques ou volumes critiques de leurs composants, le facteur acentrique, les intégrales de collision ... etc. Quant aux systèmes contenant des substances polaires, peu de modèles leurs sont attribués. Il semble alors clair pourquoi beaucoup de scientifiques se tournent vers la simulation numérique.

Durant ces dernières décennies, le développement d’ordinateurs a permis aux chercheurs de pouvoir, par des méthodes numériques, de prédire les propriétés structurales, thermodynamiques ou de transport d’un grand nombre de substances moléculaires pour lesquelles les théories existantes sont inadéquates ou de vérifier si les prédictions de celles pouvant être effectuées sont justes. Les simulations de MONTÉ-CARLO et de la Dynamique Moléculaire ont été reconnues comme un efficace outil pour fournir des résultats « exacts » des propriétés physiques pour des modèles



moléculaires simplifiés procurant ainsi une base de données qui peut être facilement accessible à des desseins d'ingénierie. Notre travail a pour but d'apporter des contributions à l'enrichissement de cette base. La connaissance du coefficient de diffusion d'une molécule dans des fluides denses à une densité et une température données joue un rôle important dans plusieurs processus chimiques. Il y a plusieurs exemples de l'importance de la migration des molécules dans des fluides denses et de leurs mélanges comme dans les processus de séparation, de récupération d'huile tertiaire, ou de nettoyage des surfaces des solides par des fluides denses. La viscosité est une propriété de transport qui joue un rôle très important dans la cinétique de plusieurs réactions chimiques. Elle est impliquée dans la conception des usines industrielles.

Le méthane et l'azote occupent avec l'éthane et le dioxyde de carbone, plus de 95% de la composition d'un gaz naturel [4].

Dans la plupart des gaz naturels, l'azote se trouve en faible quantité. Toutefois, dans certains champs de gaz pétroliers, il arrive à dépasser les 10% (et même jusqu'à 32%). L'azote peut jouer un rôle important dans la détermination de la consommation de la puissance de compression pour les opérations de *GNL* (Gaz Naturel Liquéfié), par exemple, quand le gaz est liquéfié, plus il y a d'azote dans le système, plus la consommation de la puissance de compression est grande [5].

Là réside donc notre principal intérêt pour l'étude des propriétés statiques et dynamiques du mélange méthane-azote en fonction de sa composition.

Notre travail peut trouver une application non seulement dans le traitement, à basse température, des gaz naturels provenant directement des puits [6], mais aussi pour les opérations de récupération du pétrole secondaire dans lesquelles le diazote à haute pression est injecté dans les réservoirs de gaz de pétrole [4].

D'autre part, ce mélange compose l'atmosphère de Titan, le plus gros satellite de Saturne (1.8%  $CH_4$  et 98%  $N_2$ ) [7]. Cela a suscité de nombreux travaux sur la connaissance des propriétés thermodynamiques et de l'équilibre vapeur-liquide de l'atmosphère de Titan. Parmi ces études, il y a celle de W.R. THOMPSON et al. [8], en 1992, où un modèle thermodynamique pour le système  $CH_4 + N_2$  à l'équilibre vapeur-liquide a été proposé. Plus récemment, en 2011, G. FIRANESCU et al. [9] ont étudié la composition d'aérosols du liquide méthane-azote dans la plus basse atmosphère de Titan par simulation de MONTÉ-CARLO. Cela ajoute donc un intérêt considérable à la communauté scientifique pour ce mélange.

Nous nous sommes aussi intéressées au mélange méthane-néon car il nous permettrait de tester la théorie cinétique des mélanges. La théorie cinétique de CHAPMAN-ENSKOG, basée sur le développement du viriel, présente des expressions exactes de l'équation d'état ainsi que des phénomènes de transport pour un système gazeux de mélanges à plusieurs composants en équilibre thermique et chimique [10]. Nos résultats de dynamique moléculaire donneraient la possibilité de tester ces expressions.

Dans une thèse de doctorat [11], les propriétés statiques et dynamiques de ces composants à l'état pur et liquide ont été déterminées par simulation numérique de la dynamique moléculaire pour une certaine gamme de température et de pression. Cette présente thèse contribue à la continuité dans la recherche scientifique au sein de notre équipe pour étudier les propriétés d'équilibre et de transport des mélanges binaires de ces corps qui sont présents dans la nature dans des mélanges et non à l'état pur.



# Chapitre 2

## Simulation numérique de la dynamique moléculaire

### 2.1 Introduction

En mécanique statistique, certains problèmes sont exactement solubles [12]. La connaissance de certaines grandeurs microscopiques d'un système telles que l'énergie totale d'un modèle de gaz parfait conduit directement à un ensemble de résultats ou de propriétés macroscopiques tels que l'équation d'état  $PV = nk_B T$ . Mais, il reste beaucoup de problèmes non exactement solubles. Certaines théories d'approximation ont été élaborées mais restent non applicables aux liquides. Les simulations numériques par ordinateur jouent un rôle précieux en fournissant des résultats « exacts » à des problèmes qui ne peuvent être résolus que par des approximations ainsi qu'à ceux qui sont tout à fait intraitables. Dans un sens, la simulation constitue un test des théories. D'autre part, les résultats des simulations peuvent être comparés à ceux des expériences réelles, ce qui permet de valider ou d'infirmer le modèle ayant servi à l'établissement de la théorie. De ce fait, elles peuvent être considérées comme un pont entre la théorie et l'expérience. De plus, certaines quantités qui sont impossibles ou difficiles à mesurer expérimentalement, dans des conditions extrêmes de température et de pression peuvent être évaluées par des simulations sur ordinateur. Ces dernières permettent également de prédire de nouveaux matériaux.

Il existe deux approches des simulations numériques : les méthodes déterministes, telle la dynamique moléculaire, et les méthodes stochastiques, comme la méthode de MONTÉ-CARLO. Ces simulations naquirent dans les années cinquante, juste après l'apparition des premiers ordinateurs. La première simulation d'un liquide fut effectuée par METROPOLIS, entre autres, en introduisant la méthode de MONTÉ-CARLO [12], tandis que les premières simulations de dynamique moléculaire ont été rapportées par ALDER et WAINWRIGHT qui étudièrent la dynamique d'un ensemble de sphères dures où les molécules interagissent instantanément par collisions binaires et se déplacent librement entre les collisions. Puis, elles furent appliquées à la résolution des équations du mouvement pour un ensemble de particules de LENNARD-JONES qui interagissent avec un potentiel continu, par RAHMAN, VERLET et d'autres. Actuellement, elles sont largement utilisées dans différents domaines de la physique et de la chimie, particulièrement dans les sciences des matériaux (polymères, hydro-

carbures, fluides complexes...), et a atteint le champ de la biologie et des produits pharmaceutiques.

## 2.2 Principe de simulation de la dynamique moléculaire

Le point de départ de la dynamique moléculaire est une description microscopique d'un système physique de  $N$  particules défini par un ensemble de  $6N$  variables indépendantes  $(\vec{p}^N, \vec{r}^N)$  où  $\vec{p}^N, \vec{r}^N$  représentent des vecteurs  $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_i, \dots, \vec{p}_N)$  et  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$  [13] respectivement ;  $\vec{p}_i$  et  $\vec{r}_i$  étant l'impulsion et la position de la  $i^e$  particule. La méthode de la dynamique moléculaire consiste en l'intégration numérique des équations classiques du mouvement des particules à partir de l'hamiltonien du système :

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N) \quad (2.1)$$

où  $m_i$  est la masse de la particule  $i$ , et  $U$ , l'énergie potentielle d'interaction :

$$\vec{r}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.2)$$

et

$$\vec{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}^N) \quad (2.3)$$

L'intégration, par rapport au temps, de ces équations donne une trajectoire dans l'espace des phases à  $6N$  dimensions, qui correspond à un ensemble de configurations distribuées suivant une certaine fonction statistique. Si le temps de simulation est assez long, on peut espérer avoir exploré tout l'espace des phases. Dans cette limite, le processus de moyennisation temporelle conduit aux propriétés thermodynamiques – c'est l'hypothèse d'ergodicité qui établit que la moyenne d'ensemble est égale à la moyenne temporelle –. La physique statistique constitue donc un lien entre le comportement microscopique et la thermodynamique.

Le traitement classique de nos systèmes par la dynamique newtonienne se justifie par les deux critères suivants [2],[14] :

- Pour le mouvement de translation, la longueur d'onde de DE BROGLIE doit être très inférieure à la distance moyenne entre molécules, c'est à dire,  $\lambda \ll a$  où  $a = (V/N)^{\frac{1}{3}}$ , avec  $V$ , le volume du système de  $N$  particules à la température  $T$  et  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ .
- Pour le mouvement de rotation, la température caractéristique de rotation  $\theta_{rot} \ll T$  où  $\theta_{rot} = \hbar^2/2Ik_B$ ,  $I$  étant le moment d'inertie moléculaire. Ces critères sont généralement vérifiés pour la majorité des molécules sous les conditions ordinaires [2],[14]. Les effets quantiques sont ainsi négligés.

A titre indicatif, nous avons vérifié ces critères pour le diazote à 110K où  $\lambda/a \approx 0,079$  et  $\theta_{rot}/T \approx 0,013$ .

## 2.3 Algorithmes d'intégration numérique

### 2.3.1 L'algorithme originel de Verlet

C'est une méthode basée [15] sur l'approche des différences finies. Elle utilise les vecteurs positions  $\vec{r}(t)$  et accélérations  $\vec{a}(t)$  de chaque particule au temps  $t$ . En écrivant deux développements en série de TAYLOR d'ordre trois de  $\vec{r}(t)$  autour de  $t$ , l'un progressant de  $\Delta t$  dans le temps, et l'autre rétrogradant du même pas, il vient :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6} \vec{b}(t)\Delta t^3 + \theta(\Delta t^4) \quad (2.4a)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6} \vec{b}(t)\Delta t^3 + \theta(\Delta t^4) \quad (2.4b)$$

La somme de ces deux expressions nous donne :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \theta(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

où  $\vec{a}(t) = \vec{f}(t)/m$ ,  $\vec{f}(t)$  étant la force exercée sur chaque particule de masse  $m$  au temps  $t$ , calculée à partir de  $\vec{r}(t)$ . On remarque que l'algorithme de VERLET n'utilise pas la vitesse pour calculer la nouvelle position. On peut cependant déterminer la vitesse, qui sert au calcul de l'énergie cinétique, à partir de l'équation suivante :

$$\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{v}(t)\Delta t + \theta(\Delta t^3) \quad (2.6)$$

ou bien

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \theta(\Delta t^2) \quad (2.7)$$

On constate que les vitesses et les positions ne sont pas générées simultanément et que l'erreur sur les positions est de l'ordre de  $\Delta t^4$  alors qu'elle est de l'ordre de  $\Delta t^2$  sur les vitesses.

Dans notre travail, pour intégrer les équations de Newton du mouvement des particules, nous avons utilisé l'algorithme « *leap-frog* » qui dérive de l'algorithme originel de VERLET et qui est largement le plus employé parmi les nombreux algorithmes existants et le mieux indiqué pour nos systèmes [16]. Cet algorithme est préféré aux autres tels que « *Gear algorithms* », bien que moins précis, pour sa stabilité, sa réversibilité et sa simplicité à implémenter.

### 2.3.2 L'algorithme de « *leap-frog* » (ou de saute-mouton)

Cet algorithme [15] évalue les vitesses à des temps semi-entiers de  $\Delta t$  et utilise ces vitesses pour calculer les nouvelles positions. En écrivant la vitesse du schéma de VERLET, à  $t - \Delta t/2$  et  $t + \Delta t/2$ , on obtient :

$$\vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.8)$$

et

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.9)$$

De cette dernière expression, on tire immédiatement :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.10)$$

La vitesse est déterminée par :

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{f(t)}{m}\Delta t \quad (2.11)$$

Cet algorithme « saute » de  $\vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2})$  à  $\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2})$  sans utiliser  $\vec{v}(t)$ , d'où son nom. La vitesse au temps  $t$  se calcule par leur moyenne :

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}[\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2})] \quad (2.12)$$

La solution des équations hamiltoniennes du mouvement citées ci-dessus, échantillonne l'ensemble statistique microcanonique  $NVE$  où l'énergie est constante. Afin de pouvoir comparer les résultats de la dynamique moléculaire avec des données expérimentales, il est souvent désirable de travailler dans des conditions où la température et/ou la pression sont maintenues constantes. Pour cela, différentes techniques ont été développées. Nous allons citer uniquement celles que nous avons utilisées.

## 2.4 Simulation de dynamique moléculaire à température et volume constants

### 2.4.1 Méthode des contraintes (Thermostat d'EVANS)

Cette méthode [12] consiste simplement à fixer la température cinétique du système en réajustant les vitesses à chaque pas par un facteur de  $(T/\mathcal{T})^{1/2}$  où  $\mathcal{T}$  est la température cinétique instantanée et  $T$ , la température thermodynamique désirée.

La dynamique à température cinétique constante est générée par les équations suivantes :

$$\vec{r} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (2.13a)$$

$$\vec{p} = \vec{f} - \xi(\vec{r}, \vec{p})\vec{p} \quad (2.13b)$$

La quantité  $\xi(\vec{r}, \vec{p})$  est une sorte de « coefficient de friction » qui varie de manière à contraindre  $\mathcal{T}$  à rester constante, c'est à dire, qui garantit que  $\frac{d\mathcal{T}}{dt} = 0$ . La contrainte est choisie de sorte à perturber le moins possible les équations classiques du mouvement, en introduisant un multiplicateur de LAGRANGE qui minimise la différence (au sens des moindres carrés) entre les trajectoires contraintes et les trajectoires newtoniennes. C'est le principe de moindre contrainte de GAUSS.

L'expression résultante est :

$$\xi = \frac{\sum_i \vec{p}_i \vec{f}_i}{\sum_i p_i^2} \quad (2.14)$$

$\mathcal{T}$  est obtenue à partir de l'énergie cinétique. Les équations 2.13 peuvent être résolues par différents algorithmes. Nous avons simplement utilisé une variante du schéma « *leap-frog* » [12], qui modifie l'équation de la vitesse :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + (\frac{\vec{f}(t)}{m} - \xi \vec{v}(t)) \Delta t \quad (2.15)$$

Ceci est implémenté comme suit :

1. Faire un demi-pas sans contrainte :

$$\vec{v}'(t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \frac{\vec{f}(t)}{m} \Delta t \quad (2.16)$$

2. Calculer  $\Gamma = (T/\mathcal{T})^{1/2}$  où  $T$  est la température désirée et  $\mathcal{T}$ , celle déterminée à partir de la vitesse non-contrainte  $\vec{v}'(t)$ . L'expression de  $\Gamma$  est donnée par :

$$\Gamma^{-1} = 1 + \frac{1}{2} \xi \Delta t \quad (2.17)$$

3. On complète le pas par :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = (2\Gamma - 1) \vec{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Gamma \frac{\vec{f}(t)}{m} \Delta t \quad (2.18)$$

4. Calculer les nouvelles positions par l'équation 2.10.

### Démonstration de l'équation de l'étape 3 :

D'après 2.12,

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = 2 \vec{v}(t) - \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) \quad (2.19)$$

En appliquant la contrainte,

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = 2 \Gamma \vec{v}'(t) - \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) \quad (2.20)$$

En remplaçant  $\vec{v}'(t)$  par sa valeur, l'équation 2.18 est établie.

### 2.4.2 Méthode du système étendu de NOSÉ-HOOVER

L'idée de cette méthode est d'effectuer un faible couplage thermique entre notre système et un réservoir fictif. Ainsi, l'énergie peut être échangée entre eux. Ceci peut être réalisé par les équations suivantes [12] :

$$\vec{r} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (2.21a)$$

$$\vec{\dot{r}} = \frac{\vec{f}}{m} - \gamma \vec{r} \quad (2.21b)$$

Le coefficient de « friction »  $\gamma$  est tel que :

$$\dot{\gamma} = -g k_B \mathcal{T} (\frac{T}{\mathcal{T}} - 1) / Q \quad (2.22)$$

avec  $\mathcal{T}$  : température instantanée,  
 $T$  : température désirée,  
 $g$  : nombre total de degrés de liberté,  
 $Q$  : « Masse » du réservoir de chaleur.

$Q$  est un paramètre artificiel qui s'exprime ici en unités d'une énergie  $\times$  (temps)<sup>2</sup>. (L'implémentation de cette méthode est donnée dans l'Annexe A)

## 2.5 Simulation de dynamique moléculaire à température et pression constantes

La dynamique moléculaire à pression constante a été mise au point initialement par ANDERSEN[12] où il proposa de coupler le système à une variable externe  $V$ , le volume de la boîte de simulation. Ce couplage imite l'action d'un piston sur un système réel. Ce piston de « masse »  $M_p$  (qui a une unité d'une masse  $\times$  (longueur)<sup>-4</sup>) est associé à une énergie cinétique  $E_V = \frac{1}{2}M_p\dot{V}^2$ .

L'énergie potentielle associée au volume  $V$  est  $U_V = PV$  où  $P$  est la pression désirée. L'énergie potentielle  $U$  et l'énergie cinétique  $E$  des molécules sont exprimées en fonction de la position  $\vec{r}$  et la vitesse  $\vec{v}$  écrites en termes de variables réajustées :

$$\vec{r} = V^{\frac{1}{3}}\vec{s} \quad (2.23a)$$

$$\vec{v} = V^{\frac{1}{3}}\vec{s} \quad (2.23b)$$

Les équations du mouvement peuvent être déduites du Lagrangien :

$$\mathcal{L}_V = E + E_V - U - U_V$$

et sont :

$$\vec{\ddot{s}} = \frac{\vec{f}}{mV^{\frac{1}{3}}} - \frac{2}{3}\vec{s}\frac{\dot{V}}{V} \quad (2.24a)$$

$$\ddot{V} = (\mathcal{P} - P)/M_p \quad (2.24b)$$

où les forces  $f$  et la pression instantanée  $\mathcal{P}$  sont calculées à partir des coordonnées et vitesses non réajustées. Ces équations du mouvement génèrent des trajectoires dans l'ensemble isobare-isoenthalpique  $NPH$ , ce qui n'est pas l'ensemble communément recherché. C'est plutôt l'ensemble isobare-isothermique,  $NPT$ , qui est le plus intéressant. Plusieurs schémas ont été alors développés pour obtenir ce dernier, notamment par EVANS et MORRIS, ainsi que par NOSÉ et HOOVER.

Les équations du mouvement proposées par HOOVER, pour un système à  $d$  di-



mensions de  $N$  particules, ont la forme suivante [16],[17] :

$$\vec{r} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{p_\varepsilon}{W} \vec{r}_i \quad (2.25a)$$

$$\vec{p}_i = \vec{F}_i - \frac{p_\varepsilon}{W} \vec{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i \quad (2.25b)$$

$$\dot{V} = \frac{dV p_\varepsilon}{W} \quad (2.25c)$$

$$\dot{p}_\varepsilon = dV(P_{int} - P_{ext}) - \frac{p_\xi p_\varepsilon}{Q} \quad (2.25d)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (2.25e)$$

$$\dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (N_f + 1)k_B T \quad (2.25f)$$

où  $\vec{r}_i$  et  $\vec{p}_i$  sont la position et la quantité de mouvement de la  $i^e$  particule,  $V$  est le volume,  $p_\varepsilon$  est la quantité de mouvement du barostat,  $\xi$  et  $p_\xi$  sont la position et la quantité de mouvement du thermostat respectivement, et  $N_f$ , le nombre de degrés de liberté.  $\vec{F}_i$  est la force,  $P_{ext}$  est la pression externe ou appliquée et  $P_{int}$  est la pression interne calculée à partir du viriel (voir § 2.8.3).  $W$  et  $Q$  représentent les « masses » du barostat et du thermostat respectivement. (Les distances sont en unités réduites, c.à-d divisées par  $V^{\frac{1}{3}}$ ).

Il fut démontré que ces équations ne génèrent pas toujours des trajectoires avec une fonction de partition d'un ensemble de phase isobare-isothermique, notamment lorsque des interactions à longue portée sont présentes [17]. Dans le but de générer correctement l'ensemble  $NPT$ , de légères modifications ont été apportées aux équations (2.25), comme celles de MARTYNA et al.[17] et de MELCHIONNA et al.[18].

### 2.5.1 Équations de MARTYNA et al. :

$$\vec{r} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{p_\varepsilon}{W} \vec{r}_i \quad (2.26a)$$

$$\vec{p}_i = \vec{F}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\varepsilon}{W} \vec{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i \quad (2.26b)$$

$$\dot{V} = \frac{dV p_\varepsilon}{W} \quad (2.26c)$$

$$\dot{p}_\varepsilon = dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_\xi p_\varepsilon}{Q} \quad (2.26d)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (2.26e)$$

$$\dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (N_f + 1)k_B T \quad (2.26f)$$

Nous constatons que c'est le deuxième terme de l'équation (2.25b) qui a été modifié et qu'un terme supplémentaire a été ajouté à l'équation (2.25d).

## 2.5.2 Équations de MELCHIONNA et al. :

Les équations du mouvement suggérées par MELCHIONNA et al. [18] sont les suivantes :

$$\vec{r} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{p_\varepsilon}{W} (\vec{r}_i - \vec{r}_{c.m.}) \quad (2.27a)$$

$$\vec{p}_i = \vec{F}_i - \frac{p_\varepsilon}{W} \vec{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i \quad (2.27b)$$

$$\dot{V} = \frac{dV p_\varepsilon}{W} \quad (2.27c)$$

$$\dot{p}_\varepsilon = dV(\tilde{P}_{int} - P_{ext}) - \frac{p_\xi p_\varepsilon}{Q} \quad (2.27d)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (2.27e)$$

$$p_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\varepsilon^2}{W} - (N_f + 1)k_B T, \quad (2.27f)$$

où  $\vec{r}_{c.m.} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \vec{r}_i$  est le centre de masse et  $\tilde{P}_{int}$  est la pression interne calculée à partir du viriel (§2.8.3) en utilisant les positions des molécules relatives au centre de masse :  $\vec{r}_i - \vec{r}_{c.m.}$ .

En fait, Melchionna et al.[18] ont remplacé dans les équations (2.25a) et (2.25d) les positions  $\vec{r}_i$  par  $\vec{r}_i - \vec{r}_{c.m.}$ .

## 2.6 Techniques de Simulation de la dynamique moléculaire

Avant toute simulation, il faut modéliser le système physique. Pour cela, on doit bien représenter les interactions intermoléculaires et intramoléculaires quand elles existent. Cela revient à choisir un potentiel d'interaction, une fonction des positions des particules  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n)$  représentant l'énergie potentielle du système. En absence de champ extérieur, pour un système de  $N$  particules, le potentiel peut être écrit comme [12] :

$$U = \sum_i \sum_{j>i} U_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.28)$$

Le premier terme, le plus important, représente les interactions entre toutes les paires de particules. Il ne dépend que de la distance séparant les deux particules  $i$  et  $j$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . Le second terme correspond aux interactions entre les différents triplets de particules. Bien que pour les liquides denses, ce terme ne soit pas négligeable [12], on n'en tient pas compte généralement, pour une raison de simplicité et d'économie de temps de calcul ; ainsi que les autres termes représentant les interactions à quatre corps, cinq, ... etc.

Nous allons présenter les potentiels d'interaction utilisés dans nos simulations de la dynamique moléculaire.

### 2.6.1 Potentiel de LENNARD-JONES à un centre (1CLJ)

Pour des molécules sphériques ou quasi-sphériques comme le néon et le méthane, le potentiel de LENNARD-JONES fournit une bonne description de l'interaction entre les paires de particules [2]. C'est pourquoi nous l'avons choisi pour le mélange méthane-néon.

Le potentiel de LENNARD-JONES (12 – 6) s'écrit [2] :

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (2.29)$$

où  $r$  est la distance séparant les centres de masse des deux particules interagissant,  $\sigma$  est le diamètre de collision tel que  $U(\sigma) = 0$  et  $\varepsilon$  est la profondeur du puits de potentiel qui se situe à  $r_{min} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma \simeq 1,122\sigma$ . La figure 2.1 représente l'allure de ce potentiel.

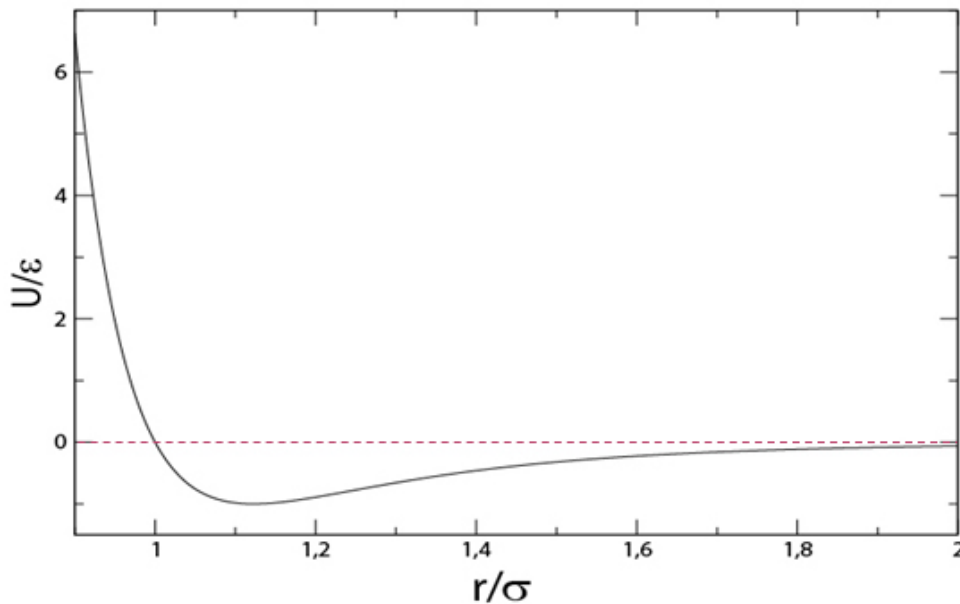


FIGURE 2.1 – Potentiel de LENNARD-JONES

Aux courtes distances  $r$ , le terme en  $r^{-12}$  est dominant. Il décrit la répulsion des atomes lorsqu'ils sont très proches les uns des autres. Son origine physique provient du principe de PAULI : quand les nuages électroniques entourant les atomes commencent à se chevaucher, l'énergie du système augmente brutalement. Quant au terme en  $r^{-6}$ , prépondérant pour les grandes distances, il constitue la partie attractive. Il trouve son origine dans les forces de VAN DER WAALS provenant des interactions dipôle-dipôle. La cohésion du système est due à ce terme.

Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont généralement déterminés à partir des mesures expérimentales des coefficients du viriel ou des propriétés de transport, telles la viscosité de cisaillement, dans la phase gazeuse du fluide pur [2]. Quand le système est un fluide binaire, tels nos mélanges, ces paramètres sont généralement calculés à partir

de ceux des deux composants  $a$  et  $b$ , par les règles de combinaison de LORENTZ-BERTHELOT [2].

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_a + \sigma_b) \quad (2.30a)$$

$$\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_a \cdot \varepsilon_b)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30b)$$

### 2.6.2 Le potentiel de LENNARD-JONES avec la correction de FEYNMAN-HIBBS

Certains systèmes, tels les gaz nobles, présentent des effets quantiques importants à basse température. Des méthodes de simulation, comme celle des intégrales de chemin ont apporté des corrections quantiques à la fonction de partition canonique pour de petits systèmes. Le coût élevé de ces simulations a fait que des modèles de potentiels effectifs ont été élaborés afin d'évaluer des propriétés d'équilibre, notamment ceux de WIGNER-KIRKWOOD et de FEYNMAN-HIBBS.

Il a été démontré que ce dernier a donné de bons résultats à l'estimation des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport pour le néon, l'hélium et le méthane comme fonction de la pression à basse température par simulation de la dynamique moléculaire [19].

Le potentiel effectif de FEYNMAN-HIBBS est obtenu à partir de l'évaluation variationnelle de FEYNMAN-HIBBS de la fonction de partition quantique [20]. Ce potentiel d'interaction entre paires de particules dépend de la température et de la constante de PLANCK. Son expression, facile à implémenter, est donnée par l'équation suivante [19],[20] :

$$U_{FH}(r) = U(r) + \frac{\beta \hbar^2}{24\mu} [U''(r) + \frac{2U'(r)}{r}] \quad (2.31)$$

où  $\mu$  est la masse réduite des particules,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Les fonctions  $U'(r)$  et  $U''(r)$  représentent la première et la seconde dérivées du potentiel, respectivement.

Ce potentiel apparaît comme la somme du potentiel classique  $U(r)$  et d'un terme de correction quantique dépendant de la masse et de la température. Quand  $U(r)$  est un potentiel de LENNARD-JONES (1CLJ) :

$$U_{FH}(r) = U_{LJ}(r) + \frac{\beta \hbar^2}{\mu \sigma^2} \varepsilon [22 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} - 5 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^8] \quad (2.32)$$

où les règles de LORENTZ-BERTHELOT peuvent être appliquées pour les interactions entre les différentes espèces de particules.

### 2.6.3 Le potentiel de LENNARD-JONES à deux centres plus un quadripôle (2CLJQ)

Pour des molécules rigides de forme linéaire, de symétrie axiale, le dernier potentiel (1CLJ) n'est pas le plus approprié. Elles peuvent porter des dipôles ou quadripôles, à cause de leur répartition non sphérique des charges électriques. Quand les molécules sont diatomiques quadripolaires, telles que celles du diazote, on ajoute au

potentiel (1CLJ) un terme qui modélise les interactions quadripôle-quadripôle entre deux molécules  $i$  et  $j$  [4],[12] :

$$\Phi_{ij}^{QQ} = \frac{3Q_i Q_j \Omega_{ij}}{4(r_{ij})^5} \quad (2.33)$$

où  $r_{ij}$  : distance séparant les centres des deux molécules,

$Q_i$  : moment quadripolaire de la molécule  $i$ ,

$\Omega_{ij}$  : fonction qui dépend des orientations relatives des deux molécules.

Le potentiel 2CLJQ s'écrit [4] :

$$U_{ij} = \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 4 \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + 3 \frac{Q_i Q_j \Omega_{ij}}{4 |r_{ij}|^5} \quad (2.34)$$

Le premier terme représente les quatre différentes interactions qui existent entre les atomes (ou sites)  $a$  et  $b$  des molécules  $i$  et  $j$ .

### 2.6.4 Conditions aux limites périodiques

Dans une simulation numérique, le choix du nombre  $N$  de particules du système est limité par la taille mémoire de l'ordinateur et le temps d'exécution. La quantité d'informations à stocker est proportionnelle à  $N$  et le temps nécessaire au calcul des interactions est proportionnel à  $N(N-1)/2$ . En simulant notre système de taille finie dans une boîte cubique, par exemple, les particules frappant ses surfaces rebondissent à l'intérieur. Ces contributions des surfaces affectent n'importe quelle propriété physique du fluide. Afin de surmonter ce problème, on impose les conditions aux limites périodiques (conditions de BORN AND VON KARMAN) [12]. Celles-ci consistent en une duplication infinie de la boîte dans l'espace suivant les trois axes cartésiens. Mathématiquement, cela se traduit par des translations linéaires de vecteurs  $l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}$  où  $l, m, n$  sont des nombres entiers et  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  sont les vecteurs unitaires des arêtes du cube. Quand une particule se meut dans la cellule de base, toutes ses images se meuvent, de la même manière, dans les autres cellules du réseau infini ainsi constitué. Lorsqu'une particule traverse une surface, une autre rentre par la face opposée, ce qui préserve la densité du système. Alors, chaque particule de la boîte initiale va interagir non seulement avec les autres particules de la boîte mais aussi avec leurs images et les siennes. Afin d'éviter des sommations infinies dans un potentiel, à longue portée, on introduit la convention de l'image minimale.

### 2.6.5 L'image minimale

On restreint les interactions en faisant une approximation [12]. On considère une molécule  $i$  au centre d'une boîte imaginaire de mêmes taille et forme que la boîte de simulation de base. En ne tenant compte que des interactions de  $i$  avec les  $N-1$  autres molécules dont le centre se trouve dans cette boîte imaginaire, on aurait appliqué la « convention de l'image minimale ».

Pour les potentiels de portée infinie, il est usuel d'établir une coupure sphérique à une distance  $r_c$  ( $r_c \leq L/2$  où  $L$  est la dimension de la boîte), au-delà de laquelle l'interaction devient nulle.

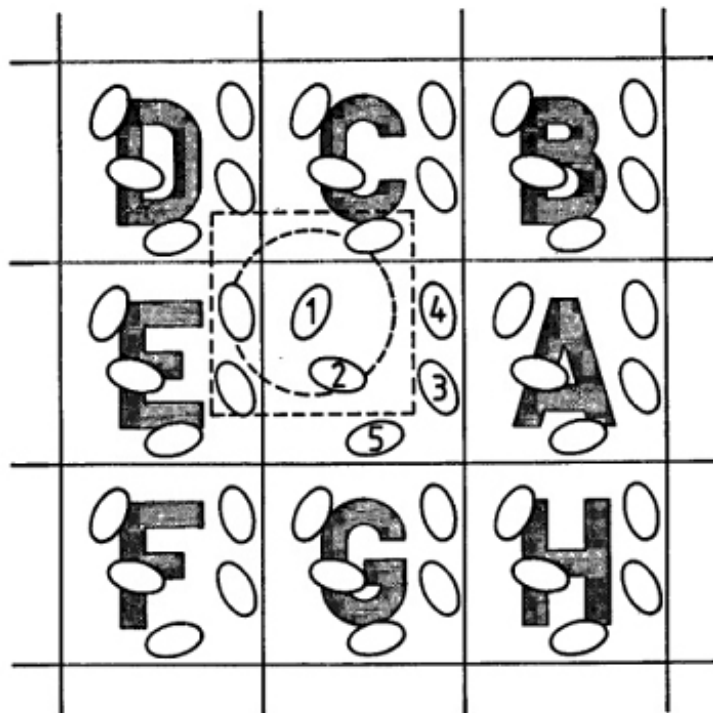


FIGURE 2.2 – Convention de l’image minimale dans un système à 2 dimensions [12].

Les grandeurs thermodynamiques ne sont plus les mêmes que celles provenant d’un potentiel non tronqué. On y remédie en leur appliquant des corrections à longue portée, que nous verrons plus loin (voir § 2.8.4).

### 2.6.6 Les conditions initiales

En dynamique, la résolution des équations différentielles du mouvement nécessite la connaissance des conditions initiales. Alors, pour amorcer notre algorithme de dynamique moléculaire, nous devons nous en imposer. Pour la première simulation, les positions des particules sont choisies comme étant les nœuds d’un réseau cristallin de type FCC, dont le paramètre reflète la densité du liquide étudié. Le choix de ce type de réseau n’est pas important puisqu’au cours de la simulation, le système perdra sa structure pour prendre celle d’un liquide isotrope. La configuration cristalline nous permet d’éviter des chevauchements néfastes à la simulation qu’aurait causés une distribution aléatoire des positions. Par contre, pour les vitesses initiales, on peut imposer une distribution aléatoire de MAXWELL-BOLTZMANN permettant de les lier à la température. Comme on étudie un fluide à l’état d’équilibre statique, on veille à ce que sa quantité de mouvement totale soit nulle.

Pour les molécules non sphériques, nous devons aussi choisir des orientations adéquates et des vitesses angulaires correspondant à la température désirée.

## 2.7 Fonctions de distribution radiale

La structure des fluides simples est caractérisée par un ensemble de fonctions de distribution pour les positions de leurs particules. La plus simple d'entre elles est la fonction de distribution paire  $g(r)$ . Cette fonction détermine la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance  $r$ , par rapport à la probabilité attendue pour une distribution aléatoire à la même densité.

Son expression mathématique est donnée par [12] :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.35)$$

L'allure de la représentation graphique de cette fonction nous renseigne sur la structure du système. En effet, pour un cristal, elle se présente sous forme d'une succession de pics de BRAGG, tandis que pour un liquide monoatomique, elle a la forme suivante (figure 2.3) :

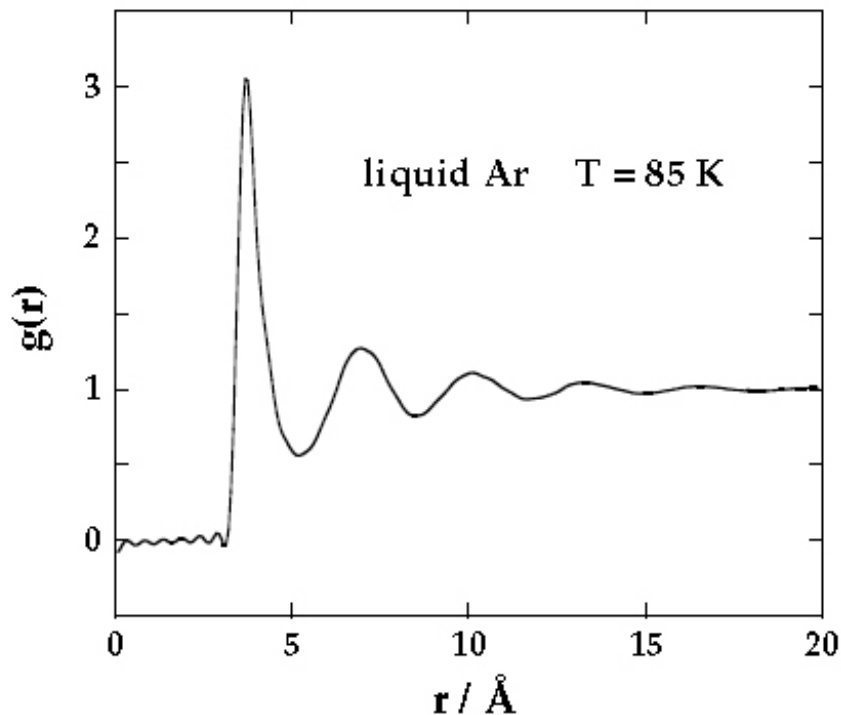


FIGURE 2.3 – Fonction de distribution radiale de l'Argon liquide à 85K [2].

La fonction  $g(r)$  peut être interprétée comme le nombre d'atomes distants de  $r$  d'un atome donné comparé au nombre à la même distance dans un gaz idéal de même densité [12]. En pratique, elle est calculée de la façon suivante [12] : nous construisons un histogramme  $n_{hist}$ , tout au long de la simulation, où chaque élément d'épaisseur  $dr$  contient le nombre d'atomes pour lesquels la séparation est comprise entre  $r$  et  $r + dr$ . A la fin de la simulation, l'histogramme doit être normalisé par rapport au

nombre d'itérations,  $n_{iter}$ , et au nombre de particules prises comme origines,  $N_{orig}$ . Ainsi :

$$n(dr) = n_{hist}/(N_{orig} \cdot n_{iter}) \quad (2.36)$$

Le nombre moyen d'atomes dans le même intervalle dans un gaz idéal à la même densité atomique  $\rho$  est :

$$n_{id}(dr) = \frac{4\pi\rho}{3}[(r + dr)^3 - r^3] \quad (2.37)$$

Par définition, la fonction de distribution radiale est :

$$g(r + \frac{1}{2} dr) = \frac{n(dr)}{n_{id}(dr)} \quad (2.38)$$

## 2.8 Grandeurs thermodynamiques

### 2.8.1 L'énergie interne

L'énergie interne totale est calculée à partir de l'hamiltonien [12] :

$$E = \langle H \rangle = \langle E_c \rangle + \langle U \rangle \quad (2.39)$$

où l'énergie cinétique est :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \quad (2.40)$$

et l'énergie potentielle  $U$  est l'énergie de toutes les interactions entre paires de particules (de VAN DER WAALS et électriques). Pour les molécules non sphériques, on doit tenir compte de l'énergie cinétique de rotation également.

Quand la correction quantique de FEYNMAN-HIBBS est apportée au potentiel, un terme supplémentaire apparaît dans l'expression de  $E$  qui est [19] :

$$\langle \beta \sum_{i < j} \frac{\partial U_{FH}(r_{ij})}{\partial \beta} \rangle \quad (2.41)$$

### 2.8.2 La température

la température est calculée à partir du théorème d'équipartition qui assigne à chaque degré de liberté une énergie cinétique moyenne égale à  $k_B T/2$  [12]. Ainsi, on peut définir une température instantanée :

$$\mathcal{T} = \frac{2E_c}{3Nk_B} \quad (2.42)$$

dont la moyenne est égale à  $T$ .



### 2.8.3 La pression

Elle est calculée à partir du théorème du viriel :

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (2.43)$$

où

$$W = \frac{1}{3} \sum \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \quad (2.44)$$

$F_i$  désignant la somme des forces intérieures appliquées à la particule  $i$ . On peut ainsi définir une pression instantanée [12] :

$$\mathcal{P} = \rho k_B \mathcal{T} + W/V \quad (2.45)$$

dont la moyenne est simplement  $P$ .

Dans le cas de la correction de FEYNMAN-HIBBS, l'expression de  $P$  reste la même mais avec un viriel [20] :

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i<j} r_{ij} \frac{\partial U_{FH}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.46)$$

### 2.8.4 Correction à longue portée

Nous calculons l'énergie potentielle par [12] :

$$U = 2\pi\rho N \int_0^\infty U(r) g(r) r^2 dr \quad (2.47)$$

où  $U(r)$  est le potentiel d'interaction pair. Comme, en simulation, nous tronquons ce potentiel à un rayon de coupure  $r_c$ , nous devons apporter une correction afin d'estimer  $U_c$ , la contribution de la fin du potentiel [15] :

$$U_c = 2\pi\rho N \int_{r_c}^\infty U(r) g(r) r^2 dr \quad (2.48)$$

Pour le potentiel de LENNARD-JONES, cette intégrale est convergente car  $U(r)$  décroît rapidement. Ceci permet d'approximer  $g(r)$  à 1 et d'évaluer le terme correctif [15] :

$$U_c = \frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.49)$$

Cette correction ne peut pas être appliquée à l'énergie électrique car le potentiel de COULOMB décroît en  $\frac{1}{r}$  et son intégrale ne converge pas.

En fait, pour ces forces de longue portée, on ne procède pas avec la technique précédente, on utilise plutôt la sommation d'EWALD présentée dans l'Annexe C. De manière similaire à celle de l'énergie potentielle, la pression est corrigée à partir du terme du viriel de l'expression [12] :

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty r^2 w(r) g(r) r^2 dr \quad (2.50)$$

où

$$w(r) = r \frac{dU(r)}{dr} \quad (2.51)$$

En considérant  $g(r) = 1$ , le terme correctif à longue portée à ajouter quand le potentiel est un potentiel de LENNARD-JONES est :

$$P_c = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.52)$$

## 2.9 Fonctions de corrélations temporelles et propriétés de transport

La connaissance des propriétés de transport des mélanges des fluides est d'une grande importance économique pour la construction de réservoirs, la planification du transport de ces fluides et la fabrication de matériel industriel. Pour les mélanges de constituants de tailles, formes et polarités non similaires, les méthodes traditionnelles de prédiction de la viscosité requièrent des données expérimentales pour utiliser les « *mixing rules* » [21]. Ainsi que pour la diffusion, les quelques méthodes de prédiction existantes, obtenues à partir des corrélations empiriques, sont limitées par la disponibilité de données expérimentales nécessaires à ces corrélations [14]. La présence de traces de composants qui ont des masses différentes ou des interactions spécifiques est connue pour modifier les coefficients de transport d'un mélange. C'est une des raisons qui rendent difficiles leur prédiction. La dynamique moléculaire permet de prédire les propriétés thermophysiques à partir de modèles d'interactions moléculaires uniquement en utilisant les fonctions d'autocorrélation.

### 2.9.1 Fonctions de corrélations temporelles C(A,B)

Une variable dynamique,  $A(t)$ , d'un système composé de  $N$  particules est une fonction d'une partie ou de la totalité des coordonnées  $\vec{r}_i$  et des impulsions  $\vec{p}_i$  où  $i$  varie de 1 à  $N$ . En notation abrégée [2] :

$$A(t) = A[\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)] \quad (2.53)$$

En mécanique statistique, la fonction de corrélation temporelle à l'équilibre de deux variables dynamiques  $A$  et  $B$  est définie par :

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B(t'') \rangle \quad (2.54)$$

où les crochets représentent une moyenne d'ensemble sur les conditions initiales (avec la convention  $t' > t''$ ) ou bien une moyenne dans le temps c'est-à-dire :

$$\langle A(t') B(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t) B(t'' + t) dt \quad (2.55)$$

A la limite thermodynamique, ces deux moyennes sont égales si le système est ergodique. A l'équilibre, l'ensemble statistique est indépendant du choix de l'origine des

temps  $t''$  et la fonction de corrélation  $C_{AB}(t', t'')$  est invariante lors d'une translation dans le temps.

En posant  $t'' = s$  et  $t' = s + t$ , la fonction de corrélation est une fonction de la différence temporelle  $t$ , uniquement. Elle est dite, alors, stationnaire par rapport à  $s$ . Il est de coutume de prendre  $s = 0$  et d'écrire :

$$C_{AB}(t) = \langle A(t) B(0) \rangle = \langle A(t) B \rangle \quad (2.56)$$

où  $B = B(0)$ .

Une classe particulièrement importante des fonctions de corrélation temporelle est celle des fonctions d'autocorrélation temporelle  $C_{AB}(t)$  pour lesquelles  $A$  et  $B$  sont la même variable. On peut démontrer que cette fonction a comme limite supérieure sa valeur initiale. Intuitivement, ce résultat est attendu puisqu'une fonction d'autocorrélation reflète comment les fluctuations spontanées dans le système décroissent dans le temps. A la limite  $t \rightarrow \infty$ , les deux variables dynamiques deviennent non corrélées.

### 2.9.2 Fonctions d'autocorrélations des vitesses et coefficient de diffusion

Le coefficient de self-diffusion est une mesure de la mobilité des molécules d'un fluide en absence d'un champ de force par exemple. La self-diffusion est due au mouvement brownien (aléatoire) des molécules [21].

Il existe deux méthodes équivalentes pour déterminer ce coefficient. La première est celle qui utilise la relation d'EINSTEIN reliant le carré moyen du déplacement au temps d'observation [21].

$$D_\alpha = \frac{1}{2d} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \langle [\vec{r}_{\alpha,i}(t + \tau) - \vec{r}_{\alpha,i}(t)]^2 \rangle \quad (2.57)$$

où  $\alpha$  représente le composant,  $d$  la dimension du système,  $\tau$  le temps d'observation et  $\vec{r}_{\alpha,i}$ , la position de la  $i^e$  molécule du composant  $\alpha$ . La moyenne temporelle est calculée sur toutes les molécules du composant  $\alpha$ . La seconde méthode pour déterminer le coefficient de self-diffusion est celle qui utilise la fonction d'autocorrélation de la vitesse dans une relation de GREEN-KUBO [21] :

$$D_\alpha = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle \vec{v}_{\alpha,i}(t + \tau) \cdot \vec{v}_{\alpha,i}(t) \rangle d\tau \quad (2.58)$$

où  $\vec{v}_{\alpha,i}$  est la vitesse de la  $i^e$  molécule du composant  $\alpha$ . En l'occurrence, pour nos systèmes  $d = 3N_\alpha$ ,  $N_\alpha$  étant le nombre de molécules de l'espèce  $\alpha$ .

### 2.9.3 Fonctions d'autocorrélations du stress et coefficient de viscosité de cisaillement

La viscosité de cisaillement est une mesure de la résistance d'un fluide à s'écouler. C'est l'une des plus importantes propriétés d'un fluide et joue un rôle prépondérant dans l'industrie pétrochimique. Elle peut être aussi pensée comme la résistance d'un

fluide à un changement de forme ou à un mouvement de portions voisines relativement à une autre. Elle est due à un transport de quantité de mouvement [22].

Le coefficient de viscosité de cisaillement  $\eta$  est obtenu à partir de la formule de GREEN-KUBO, qui est une intégrale temporelle du stress ou de la fonction d'auto-corrélation du tenseur de pression :

$$\eta = \int_0^\infty C(t)dt \quad (2.59)$$

Pour les interactions de potentiel de paires, le tenseur atomique de pression peut être exprimé en termes de contributions cinétiques et virielles comme suit [23] :

$$VP_{\alpha\beta}^{atomic} = \sum_{ki} e_{\alpha\beta}^{ki} + \sum_{ki} \sum_{lj < ki} r_{\alpha}^{ki,lj} f_{\beta}^{ki,lj} \quad (2.60)$$

où  $e_{\alpha\beta}^{ki} = m^{ki} v_{\alpha}^{ki} v_{\beta}^{ki}$  avec  $\alpha, \beta = x, y, z$ . La quantité  $\vec{f}^{ki,lj}$  dénote la force d'interaction entre le  $i^{\text{ème}}$  atome de la  $k^{\text{ème}}$  molécule et le  $j^{\text{ème}}$  atome de la  $l^{\text{ème}}$  molécule. Les 3 paramètres  $m^{ki}$ ,  $\vec{r}^{ki}$  et  $\vec{v}^{ki}$  correspondent à la masse atomique, la position et la vitesse du  $i^{\text{ème}}$  atome de la  $k^{\text{ème}}$  molécule, respectivement. Enfin,  $\vec{r}^{ki,lj} = \vec{r}^{ki} - \vec{r}^{lj}$  et  $V$  est le volume de la boîte de simulation.

À partir du viriel atomique, nous calculons le viriel moléculaire comme [24] :

$$VP_{\alpha\beta}^{CM} = \sum_k E_{\alpha\beta}^k + \sum_{ki} \sum_{lj < ki} r_{\alpha}^{ki,lj} f_{\beta}^{ki,lj} + \sum_{ki} (r_{\alpha}^{ki} - R_{\alpha}^k) f_{\beta}^{ki}, \quad (2.61)$$

où  $CM$  symbolise le centre de masse et  $E_{\alpha\beta}^k = M^k V_{\alpha}^k V_{\beta}^k$ , où  $M^k$  et  $\vec{V}^k$  représentent la masse et la vitesse de la  $k^{\text{ème}}$  molécule respectivement. Le vecteur  $\vec{R}^k$  est la position du centre de masse de la  $k^{\text{ème}}$  molécule. Le dernier terme est interprété comme une contribution moléculaire au viriel atomique. Les forces  $\vec{f}^{ki,lj}$  et  $\vec{f}^{ki}$  englobent les forces résultant des interactions de LENNARD-JONES et coulombiennes. Il est commode d'introduire  $\underline{\sigma}$ , le tenseur de pression  $\underline{P}$  sans trace et symétrisé, ayant alors six composantes distinctes en notation vectorielle de MANDEL :

$$\underline{\sigma} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sqrt{2}\sigma_{xy}, \sqrt{2}\sigma_{yz}, \sqrt{2}\sigma_{xz}),$$

où  $\sigma_{\alpha\alpha} = P_{\alpha\alpha} - \frac{Tr(\underline{P})}{3}$ , et  $\sigma_{\alpha\beta} = (P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha})/2$ .

Ainsi l'expression de la viscosité est [23] :

$$\eta = \int_0^\infty C(t)dt = \frac{V}{10k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt \langle \underline{\sigma}(t) \underline{\sigma}(0) \rangle, \quad (2.62)$$

utilisant la notation du produit scalaire. L'intégrale de la fonction de corrélation de chaque composante hors diagonale du tenseur de stress  $\langle \sigma_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} \rangle$  est égale à  $\eta$ , tandis que l'intégrale d'une composante de la diagonale  $\langle \sigma_{\alpha\alpha} \sigma_{\alpha\alpha} \rangle$  est égale à  $\frac{4}{3}\eta$ , ce qui explique la présence du facteur  $\frac{1}{10}$  dans cette expression. La précision statistique est alors améliorée en calculant toutes les composantes du tenseur de stress.

# Chapitre 3

## Étude du mélange Méthane-Diazote

### 3.1 Introduction

Le méthane et l'azote constituent une grande partie parmi les composants présents dans les gaz naturels. La fraction volumique de l'azote peut même dépasser les 84,23%, le cas de la région Gar Basin Wuxia en Chine [5]. Le gaz naturel liquéfié est habituellement stocké et transporté dans un rang de températures de (110 à 125)K. Avant d'être liquéfié, le gaz naturel doit être débarrassé de ses impuretés à une température autour de 112K sous pression atmosphérique [5]. Le mélange méthane-azote est donc d'une importance technologique considérable spécialement dans l'industrie pétrochimique.

L'atmosphère de Titan est composée de 98% de diazote et entre 1,6% et 5% de méthane [7]. Plusieurs travaux lui ont été consacrés, notamment pour étudier l'équilibre Vapeur-Liquide du mélange méthane-azote. Récemment, en 2011, la composition d'aérosols de ce mélange liquide en basse atmosphère de Titan a été calculée par simulations de MONTÉ-CARLO où plusieurs modèles de potentiels ont été testés et comparés [9].

### 3.2 Système Méthane et sa modélisation

La molécule  $CH_4$  du méthane a la forme d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de carbone  $C$ .

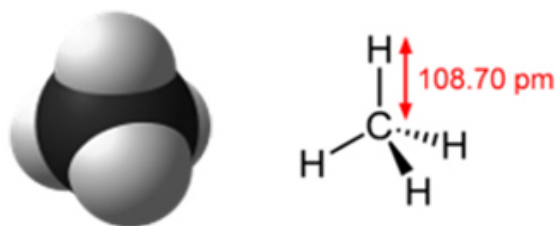


FIGURE 3.1 – Molécule du méthane.

Les quatre liaisons  $C-H$  sont équivalentes et de même longueur égale à  $0,1087\text{ nm}$  [25].

La molécule  $CH_4$  a une masse molaire de  $16.0430\text{ g/mol}$ , et ses température et pression critiques sont respectivement  $T_c = 190.564\text{ K}$  et  $P_c = 4.5992\text{ MPa}$  [26]. Son point triple est à une température  $T_t = 90.69\text{ K}$  et une pression  $P_t = 0.0117\text{ MPa}$  [27].

Des travaux théoriques et expérimentaux considérables ont été consacrés à l'étude du méthane pur. Le diagramme de phases de la température en fonction de la densité du méthane est extrait de [28].

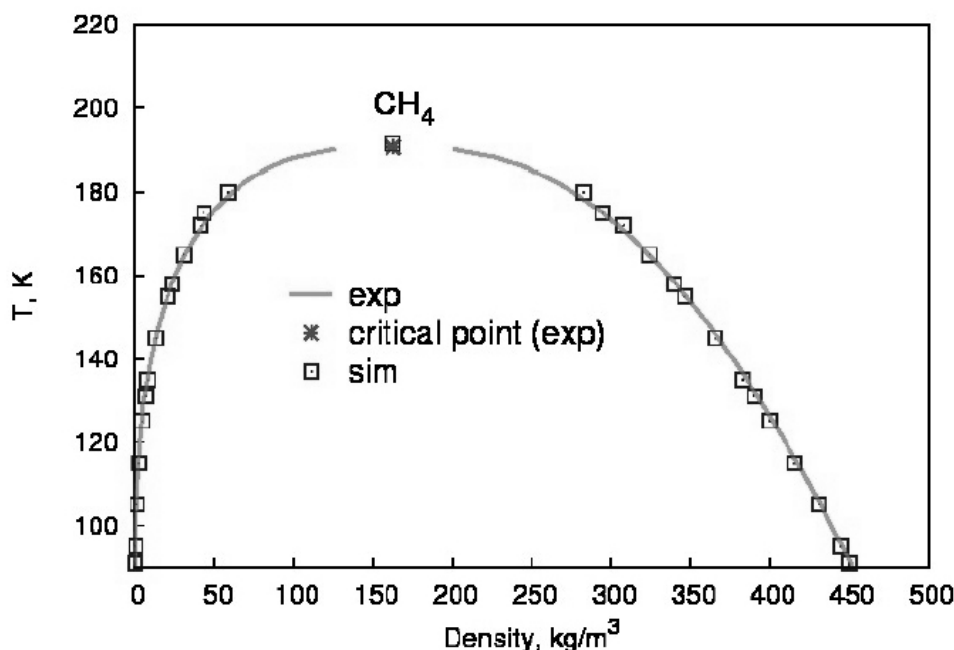


FIGURE 3.2 – Diagramme de phases (Température, Densité) du méthane [28].

Le coefficient de self-diffusion du méthane liquide obtenu par la technique "NMR spin-echo" a été déterminé par HARRIS et TRAPPENIERS [29] en fonction de la densité et la pression à trois températures  $110\text{ K}$ ,  $140\text{ K}$  et  $160\text{ K}$ . Son coefficient de viscosité a, lui aussi, été extensivement évalué sur une large gamme de températures au-delà du point triple et jusqu'à de hautes pressions [30].

Il est usuellement modélisé par un fluide de LENNARD-JONES à un centre (1CLJ) à cause de la forme quasi-sphérique de sa molécule. Des simulations de MONTÉ-CARLO ont été effectuées par SESÉ [31] dans la phase liquide ainsi que des études de dynamique moléculaire sur les propriétés thermodynamiques, structurales et de transport ont été rapportées par SHOEN et al. [32]. Des corrections quantiques de FEYNMAN-HIBBS y ont, aussi, été incorporées [11],[19].

Les paramètres  $LJ$  du méthane que nous avons utilisés sont  $\varepsilon_{CH_4}/k_B = 148,99\text{ K}$  et  $\sigma_{CH_4} = 3,7275\text{ \AA}$  [33].

### 3.3 Système Diazote et sa modélisation

Les deux atomes  $N$  de la molécule du diazote sont liés par une liaison covalente triple d'une longueur à l'équilibre de  $0,1058 \text{ nm}$  [34].

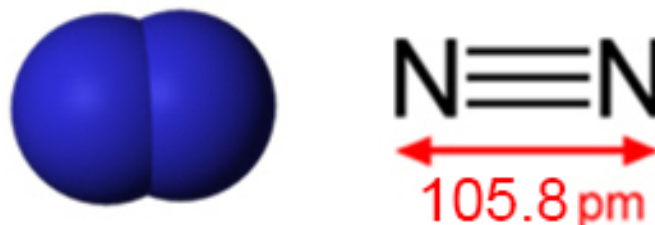


FIGURE 3.3 – Molécule du diazote.

La masse molaire de  $N_2$  est de  $28.0134 \text{ g/mol}$ , ses température et pression critiques sont respectivement  $T_c = 126.192 \text{ K}$  et  $P_c = 3.3958 \text{ MPa}$  [26]. Son point triple est à  $T_t = 63.15 \text{ K}$  et  $P_t = 0.01252 \text{ MPa}$  [27].

Plusieurs travaux ont été effectués sur le diazote. A titre d'exemple, citons l'étude extensive des propriétés de l'azote solide et liquide qui a été rapportée par SCOTT [35]. Le coefficient de viscosité de cisaillement de l'azote gazeux comprimé et liquide a été étudié à des températures allant de  $90$  à  $300 \text{ K}$  et à des pressions supérieures à  $30 \text{ MPa}$  [36]. Le diagramme de phases (température, densité) de l'azote pur est extrait de [28] et est présenté ci-dessous sur la figure 3.4.

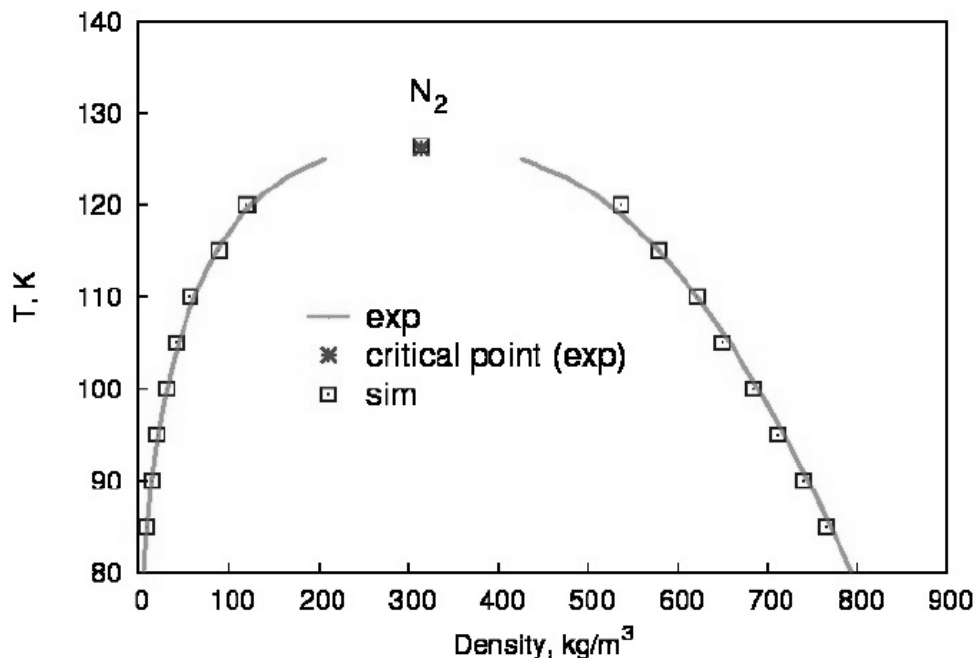


FIGURE 3.4 – Diagramme de phases (Température, Densité) du diazote [28].

Du fait de la forte densité électronique entre les deux atomes  $N$ , la molécule du diazote possède un moment quadripolaire  $Q$  qui a été mesuré expérimentalement en

1968 par BUCKINGHAM et al. [37] et qui a été rapporté par MURTHY et al. [34] :  $Q = 4.7 \cdot 10^{-40} \text{ C.m}^2$ .

En 1991, d'autres mesures ont été publiées par HUOT et BOSE [38] dont la valeur pour le moment quadripolaire à  $323.15\text{K}$ ,  $Q = (1.47 \pm 0.07)10^{-26} \text{ esu.cm}^2$  soit  $(4.9 \pm 0.2)10^{-40} \text{ C.m}^2$  (Sachant que  $1 \text{ esu.cm}^2 = 3.336 \cdot 10^{-14} \text{ C.m}^2$ ).

Des simulations par ordinateur ont montré que le facteur de structure calculé est notablement plus proche de celui mesuré expérimentalement quand l'interaction quadripôle-quadripôle est prise en compte que lorsqu'elle ne l'est pas [39]. Le modèle du potentiel d'interactions moléculaires du diazote consiste en des interactions entre paires d'atomes de type LENNARD-JONES ( $LJ$ ) supplémentées d'une interaction électrique quadripôle-quadripôle ( $2CLJQ$ ). Les valeurs des paramètres du potentiel  $LJ$ , la distance effective entre les deux atomes et la valeur du moment quadripolaire ne sont pas uniques. En effet, plusieurs modèles ont été testés par MURTHY et al. [34] afin de trouver un potentiel pouvant décrire les interactions du diazote à la fois dans ses phases liquide et solide. Pour la phase liquide, c'est leur modèle  $X_1$  (voir Table 3.1), où le paramètre  $Q$  (la valeur du quadripôle) considéré comme ayant une valeur variable et où la longueur  $l$  effective de liaison est prise égale à la distance séparant les noyaux des atomes  $N$ , qui a le mieux reproduit les grandeurs thermodynamiques expérimentales. Un autre modèle  $CP - Q$  [34] (voir Table 3.1), obtenu par comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par dynamique moléculaire pour le liquide a montré que le moment quadripolaire déterminé par un "fit" des grandeurs thermodynamiques ne diffère pas beaucoup de sa valeur expérimentale. Un quadripôle étant un arrangement de charges ponctuelles qui ne présente ni charge globale, ni moment dipolaire global, la répartition des charges peut être choisie comme celle du schéma suivant (Figure 3.5) :

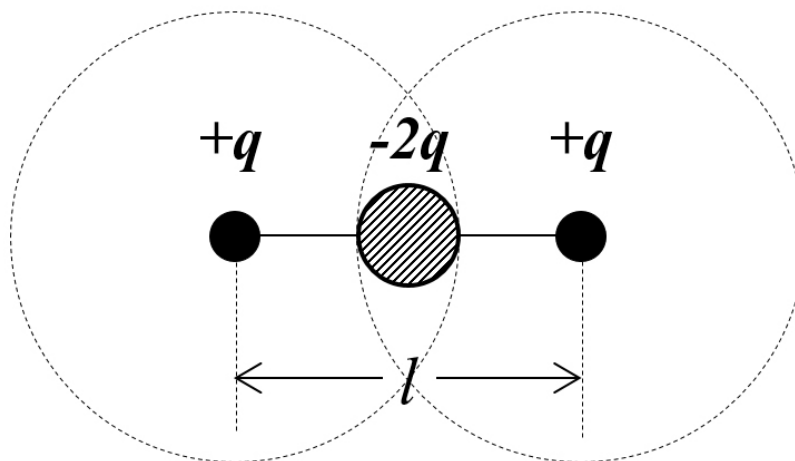


FIGURE 3.5 – Répartition des charges créant le quadripôle de la molécule d'azote.



La charge électrique  $q$  est alors déduite de la relation [12] :

$$Q = \sum_i q_i r_i^2, \quad (3.1)$$

où  $r_i$  est la distance séparant la charge  $q_i$  du centre géométrique de la molécule, ce qui donne :

$$Q = 2q\left(\frac{l}{2}\right)^2, \text{ soit } q = 2\frac{Q}{l^2}. \quad (3.2)$$

Selon MURTHY et al. [34], ce modèle à trois charges produit un hexadecapôle dont le moment est extrêmement faible.

Nous rapportons les paramètres des modèles  $X_1$  et  $CP - Q$  et de celui que nous avons choisi dans la table suivante :

TABLE 3.1 – Paramètres pour les modèles ( $2CLJQ$ ) du diazote.

Modèle	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$l$ (Å)	$Q$ ( $10^{-40}$ C m <sup>2</sup> )	$q$ (e)
CP-Q	3.314	35.3	1.101	4.94	0.509
$X_1$	3.318	36.4	1.098	3.91	0.405
Notre travail*	3.318	36.4	1.098	4.90	0.486

$e$  est la charge électronique.

\* Nous avons pris la valeur expérimentale du moment quadripolaire de [38], et la longueur intermoléculaire  $l$  du modèle  $X_1$  qui est une valeur expérimentale [34].

## 3.4 Système Méthane-Diazote

Plusieurs investigations ont été menées pour l'équilibre Vapeur-Liquide du mélange méthane-azote depuis les années 1930 d'après [5]. Tandis que pour les propriétés de transport, peu de mesures expérimentales ont été réalisées. Le coefficient de viscosité, pour seulement trois compositions à des températures entre 100 et 300K et à des pressions au-delà de 30 MPa, ont été rapportées par DILLER [40]. Des calculs théoriques par des simulations ont été effectués par HEYES [41] pour déterminer les coefficients de diffusion et la viscosité pour ce mélange. Mais, HEYES a considéré la molécule d'azote comme une molécule sphérique et a représenté chaque molécule par un seul site du potentiel  $LJ$  avec les règles usuelles de LORENTZ-BERTHELOT pour les interactions entre espèces différentes.

Le but de notre travail est d'étendre ces études numériques sur l'équilibre de phases de ce mélange au calcul des propriétés de transport, notamment le coefficient de viscosité et les coefficients de diffusion en fonction de la composition d'azote en tenant compte du quadripôle de la molécule d'azote.

### 3.4.1 Potentiel intermoléculaire

Pour calculer l'énergie potentielle (Équation (2.34)) de toutes les interactions entre les sites  $k$  et  $l$  du méthane et du diazote du mélange  $CH_4 - N_2$  nous avons utilisé la relation :

$$U = 4 \sum_{k>l} \varepsilon_{kl} \left[ \left( \frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^6 \right] + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (3.3)$$

où la première somme décrit toutes les interactions de type Lennard-Jones entre les atomes d'azote, les molécules du méthane et les interactions croisées entre les atomes d'azote et les molécules du méthane.  $r_{kl}$  est la distance de séparation entre les sites et  $\sigma_{kl}$ ,  $\varepsilon_{kl}$  sont les paramètres de taille et d'énergie pour l'interaction site  $k$ -site  $l$ .  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles distantes de  $r_{ij}$ . La seconde somme concerne les interactions coulombiennes entre les charges du diazote.

Dans la littérature, pour les interactions entre différentes espèces de particules dans les fluides binaires, nous trouvons plusieurs travaux utilisant les règles modifiées de Lorentz-Berthelot pour calculer les paramètres  $LJ$  [9],[33] :

$$\sigma_{kl} = \delta_\sigma (\sigma_k + \sigma_l) / 2 \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{kl} = \delta_\varepsilon (\varepsilon_k \varepsilon_l)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

où  $\delta_\sigma$  et  $\delta_\varepsilon$  sont des paramètres ajustables, de valeurs proches de l'unité. Ces paramètres permettent, dans la plupart des cas, une amélioration dans les prédictions des propriétés thermodynamiques. Dans leurs conclusions, Firanescu et al. [9] affirment que les simples règles de Lorentz-Berthelot fournissent des prédictions raisonnables pour les compositions de phases à l'équilibre, dans la gamme des températures et pressions de laboratoire. C'est l'extrapolation dans la région métastable des liquides à très basse température qui est sensible aux ajustements des paramètres  $LJ$ , ce qui n'est pas notre domaine de températures et pressions étudié.

Comme nous avons choisi le modèle  $X_1$  de Murthy et al. [34] pour le diazote, qui a aussi été utilisé par Carrero-Mantilla et Llano-Restrepo [4], nous employons de manière similaire les simples règles de Lorentz-Berthelot ( $\delta_\sigma = 1.0$ ,  $\delta_\varepsilon = 1.0$ ), de sorte que le nombre de paramètres soit gardé au minimum.

### 3.4.2 Diagrammes de phases du mélange méthane-azote

L'équilibre de phase liquide-vapeur de ce système a été mesuré expérimentalement comme une fonction de la température et de la pression pour différentes fractions molaires du diazote dans plusieurs travaux cités dans [5], et en particulier par Kidnay et al. [6]. Ces derniers ont mené des expériences sur la gamme de température 130 à 180K afin d'aller au-dessus du point critique de l'azote jusqu'à près de celui du méthane. Pour cela, six isothermes (130, 140, 150, 160, 170 et 180K) ont été considérées couvrant l'entière région des pressions. Leur diagramme de phases des compositions liquide-vapeur est présenté dans la figure 3.6.

L'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires méthane-azote a été aussi étudié par des simulations de Monté-Carlo en utilisant l'ensemble de Gibbs par

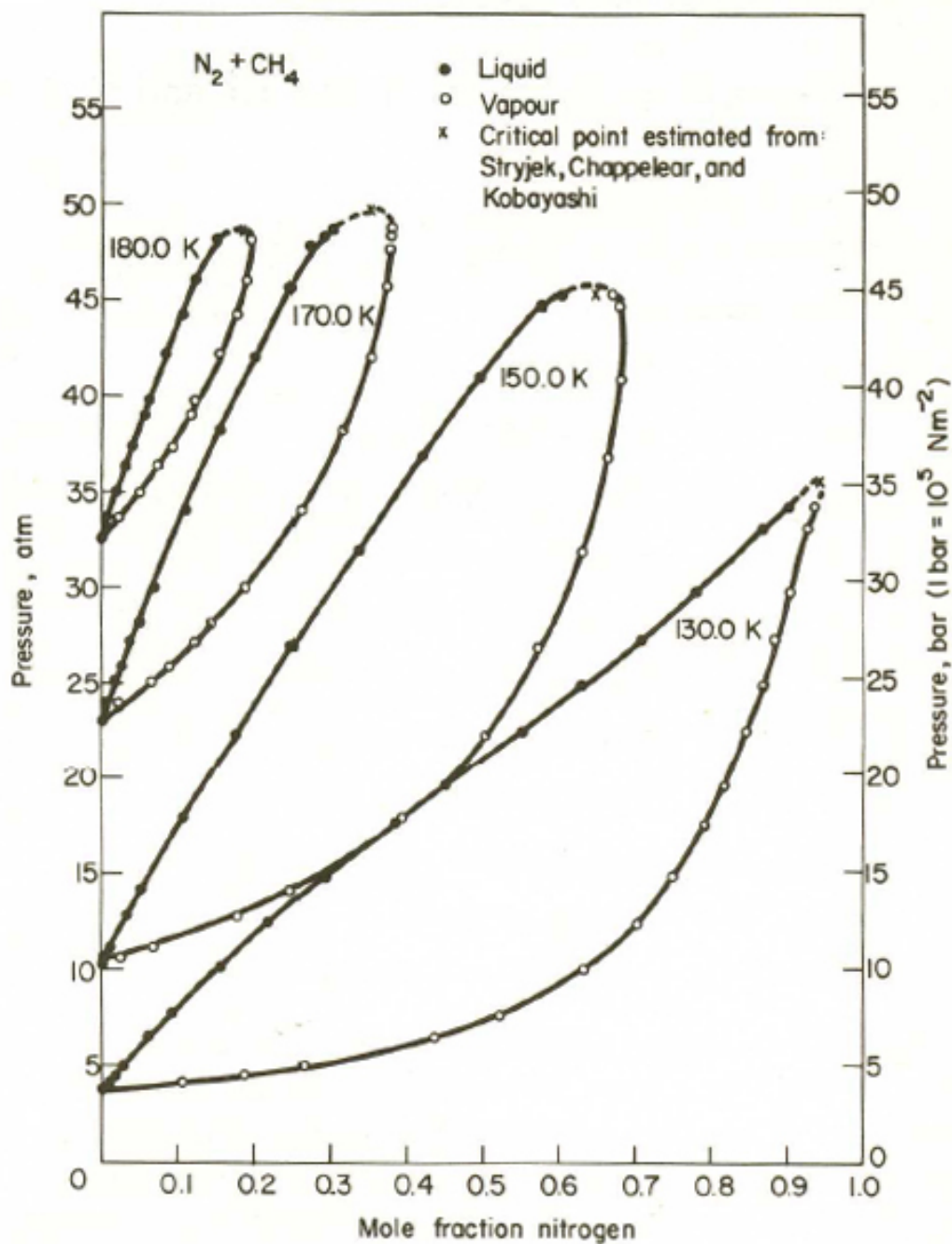
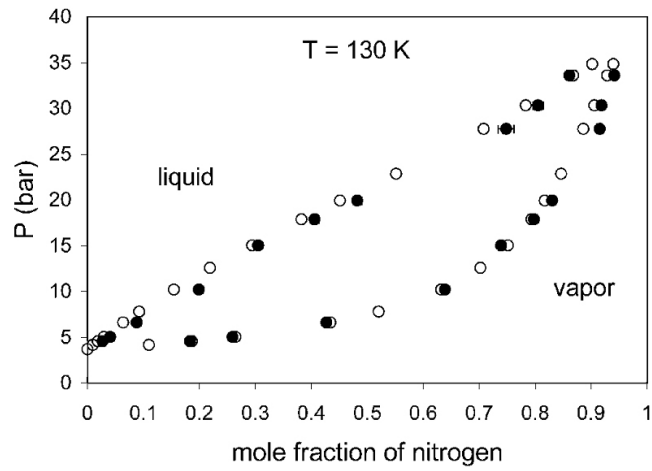
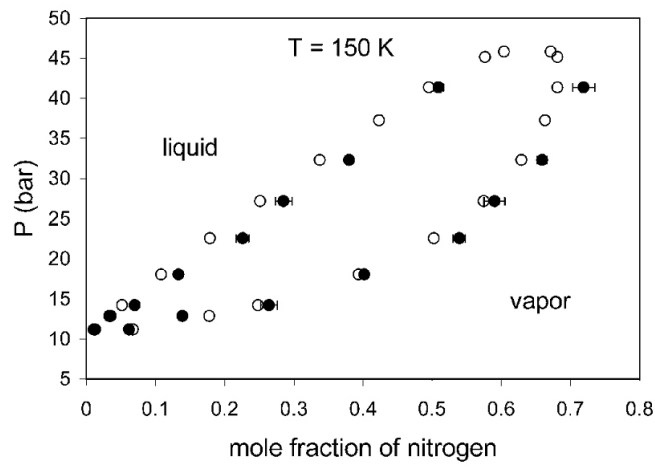


FIGURE 3.6 – Compositions liquide-vapeur [6].

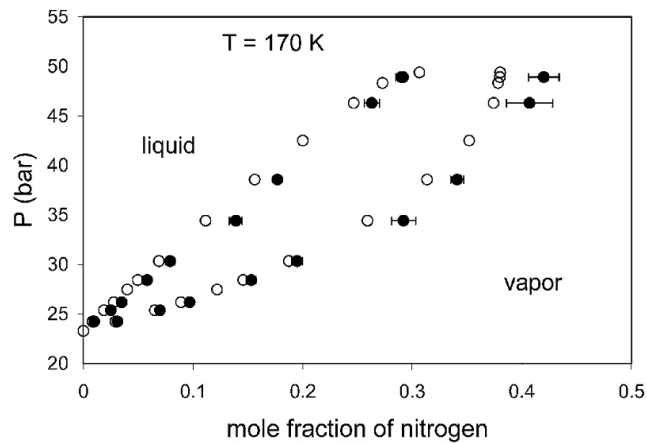
CARRERO-MANTILLA et LLANO-RESTREPO [4]. Dans ce travail, ils ont pris les modèles (1CLJ) pour le méthane et (2CLJQ) pour le diazote. Les résultats de leurs calculs pour les diagrammes de phases pression-composition à 130, 150 et 170K ont été donnés et comparés aux résultats expérimentaux de KIDNAY et al. [6]. Nous les présentons ici (voir figure 3.7) car ils nous ont permis de choisir les pressions de nos points de phases étudiés, lesquels nous avons désiré situer dans la phase liquide.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.7 – Diagrammes pression-composition pour N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> à : a) 130K, b) 150K, c) 170K [4].

## 3.5 Résultats de la dynamique moléculaire

### 3.5.1 Détails numériques

Dans notre travail, tout d'abord nous avons considéré des systèmes de  $N = 1372$  molécules enfermées dans une boîte cubique de volume  $V$ . L'état thermodynamique est spécifié par la température  $T$  et la fraction molaire de diazote  $x_{N_2} = N_{N_2}/N$ . Les interactions électriques sont calculées en utilisant la sommation d'EWALD (voir Annexe C), celles de VAN DER WAALS sont évaluées avec un rayon de coupure  $r_c$  supérieur à  $2,5 \sigma$  ( $\sigma$  : diamètre de collision du méthane) en tenant compte des corrections à longue portée. Les dimensions de la boîte de simulation ont été choisies de sorte que la densité de nos systèmes soit celle d'un liquide. Nous avons gardé la même densité atomique  $N/V$  pour toutes les compositions et intégré les équations du mouvement par l'algorithme "leap-frog" de VERLET avec un pas de  $5fs$ . Nous avons utilisé un micro-ordinateur équipé d'un microprocesseur Intel Core 2 Duo d'une fréquence de  $2.0 GHz$ , d'une mémoire RAM de  $2 Go$  et doté d'un code d'exécution fourni par le logiciel DL\_POLY\_4 dont les fichiers INPUT et OUTPUT sont présentés dans l'annexe E.

Pour la première température considérée,  $T = 130K$ , les systèmes ont été équilibrés dans l'ensemble  $NVE$  après avoir graduellement baissé la température de  $225K$  à  $130K$  à densité constante jusqu'à l'obtention de fluctuations relatives de l'énergie totale inférieures à  $10^{-4}$ . Ensuite, les simulations ont été menées dans l'ensemble  $NVT$  en utilisant l'algorithme de NOSÉ-HOOVER et l'intégration "leap-frog" de VERLET durant  $750\,000$  pas, soit  $3.7ps$ , avec des runs successifs de  $150\,000$  pas, après  $1\,000$  pas d'équilibrage. Les paramètres  $LJ$  du méthane sont extraits de [33],  $\sigma_{CH_4} = 3.7275 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon_{CH_4}/k_B = 148.99K$ .

### 3.5.2 Tables des valeurs et discussion

Dans la Table 3.2, nous consignons les valeurs des différentes énergies : l'énergie de configuration ( $E\_cfg$ ) qui est la somme de l'énergie potentielle de LENNARD-JONES ( $E\_vdw$ ) et de l'énergie potentielle électrique ( $E\_coul$ ), ainsi que l'énergie totale ( $E\_tot$ ) et l'énergie totale avec correction à longue portée (CLP) pour trois compositions à la température considérée  $T = 130K$ . Le volume de la boîte de simulation est  $V = 97006,2888 \text{ \AA}^3$ .

TABLE 3.2 – Energies de configuration, de VAN DER WAALS, coulombienne, totale et totale avec correction à longue portée (voir § 2.8.4)

$x_{N_2}$	$E\_cfg$ (kJ/mol)	$E\_vdw$ (kJ/mol)	$E\_coul$ (J/mol)	$E\_tot$ (kJ/mol)	$E\_tot + CLP$ (kJ/mol)
0.25	-7.8977	-7.8895	-8.334	-5.2698	-5.5375
0.5	-7.0075	-6.9747	-32.824	-4.0452	-4.2713
0.75	-6.1625	-6.0898	-72.692	-2.7566	-2.9440

Nous observons une augmentation des énergies avec l'augmentation de la concentration du diazote. Bien que l'augmentation relative de l'énergie coulombienne d'une concentration à l'autre soit importante (supérieure à 100%), celle de l'énergie de VAN DER WAALS ne dépasse pas les 13%.

Dans la Table 3.3, nous présentons les valeurs de la pression et de ses fluctuations, la masse volumique et les coefficients de self-diffusion.

TABLE 3.3 – La pression, ses fluctuations, densité et coefficients de self-diffusion

$x_{N_2}$	$P$ (MPa)	$\Delta P$ (MPa)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$D_{CH_4}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)	$D_{N_2}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)
0.25	-10.68	3.8	447.06	8.90	9.86
0.5	-0.9	3.7	517.34	9.15	9.39
0.75	1.44	3.7	587.63	9.52	10.19

Les fluctuations sont données par le DL\_POLY\_4 [42].

Nous constatons que les fluctuations de la pression sont très grandes par rapport à la valeur de la pression elle-même. Les coefficients de diffusion sont déterminés à partir d'une seule origine temporelle pour chaque run. Nous les avons moyennés sur les cinq runs, et sur toutes les particules, donc avec cinq origines de temps et avons estimé leur précision à 6%. Nous avons essayé de poursuivre nos simulations jusqu'à 2.25 millions de pas (soit 15 runs de 150 000 pas) afin de calculer le coefficient de viscosité. Nous nous sommes heurtés aux difficultés suivantes :

- l'exécution d'un run pour  $x_{N_2} = 0.5$  durait longtemps, dans les vingt heures, en ayant choisi un rayon de coupure de 12 Å pour les interactions de LENNARD-JONES et de 20Å pour les interactions électriques sachant que la dimension de notre boîte de simulation est de 45.948Å.
- le fichier HISTORY (voir Annexe E) de chaque run a une taille d'environ 45.5 GB, ce qui a nécessité le transfert de ces fichiers sur des disques durs externes à notre ordinateur pour leur exploitation finale.
- les erreurs statistiques du coefficient de viscosité ont été assez grandes, de l'ordre de 20% (voir calcul d'erreurs dans l'annexe G).

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré refaire nos calculs et les continuer par le Laboratoire de Chimie Physique de Paris-Sud à Orsay (France).

Les simulations ont été, alors, menées avec le même nombre de molécules  $N = 1372$  en utilisant l'algorithme d'intégration des vitesses de Verlet avec un pas de 1fs et un rayon de coupure de  $2.5 \sigma_{CH_4}$  ; en incluant les corrections à longue portée. Pour chaque état thermodynamique ( $T, P, x_{N_2}$ ), les simulations ont été effectuées dans l'ensemble  $NPT$  durant plus de 2ns afin de déterminer la densité d'équilibre puis poursuivies dans l'ensemble  $NVT$  pour calculer les propriétés de transport. Les runs de production s'étalent au moins sur 4ns, durant lesquels les propriétés à l'équilibre et les fonctions de corrélation temporelles sont calculées sur des blocs de 400ps afin d'évaluer les erreurs statistiques, en prenant soin de décorréler les blocs. L'estimation de ces erreurs est faite par l'évaluation des différentes propriétés sur chaque bloc, puis de ces valeurs on a calculé une déviation quadratique moyenne,

fournissant ainsi une erreur statistique estimée pour tout le run (voir Annexe G).

Avec  $T = 130K$ , deux autres températures ont été choisies,  $T = 110K$  et  $T = 155K$  afin de pouvoir comparer nos résultats à quelques valeurs expérimentales ou de simulations existantes dans la littérature. Les compositions considérées vont de celles du pur méthane au pur diazote à chaque température ( $x_{N_2} = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

Les résultats de ces simulations sont représentés dans la Table 3.4 avec les données expérimentales pour la pression  $P$ , la densité du système  $\rho$ , le coefficient de viscosité de cisaillement  $\eta$  et des coefficients de self-diffusion des deux composants  $D_{CH_4}$  et  $D_{N_2}$ . Nous utilisons pour la comparaison, la valeur expérimentale de HARRIS et TRAPPENIERS [29] pour le coefficient de diffusion du méthane pur à  $T = 110K$ . Nous donnons les valeurs des coefficients de viscosité fournies par NIST [26] pour les composants purs. Pour la température  $T = 130K$  nous ne reportons pas les données de NIST pour les purs composants car nos valeurs de pression-densité ne sont pas disponibles à cette température. Nous avons aussi utilisé les valeurs expérimentales de DILLER [40] pour le coefficient de viscosité comme une fonction de la concentration à pression et densité fixées. Nous avons été contraintes à choisir seulement des résultats expérimentaux aux deux températures  $T = 110K$  et  $155K$  pour lesquelles il y a des points d'état proches des nôtres dans les limites de nos erreurs statistiques. A ( $T = 110K, x_{N_2} = 0.286$ ), la valeur expérimentale de la pression est légèrement différente de la nôtre. Nous avons, alors, interpolé linéairement le coefficient de viscosité expérimental à la même valeur de pression que la nôtre, comme la valeur de la densité est identique. A ( $T = 155K, x_{N_2} = 0.5$ ), la valeur expérimentale de la densité est légèrement différente de la nôtre. Alors, nous avons interpolé linéairement le coefficient de viscosité à la même densité que la nôtre, comme la pression est identique. Nous avons ajouté un point expérimental du coefficient de diffusion pour le pur méthane à  $T = 110K$  donné par HARRIS et TRAPPENIERS [29]. La dépendance quasi-linéaire de la pression à cette basse température démontrée dans [29], nous a permis d'interpoler ce point à notre valeur de pression. Nous reportons à la fois les valeurs interpolées et non-interpolées dans la Table 3.4.

Dans la Table 3.4, nous n'avons pas mentionné les résultats de HEYES[41], car dans ses simulations, HEYES a considéré la molécule d'azote comme sphérique et n'a pas tenu compte de son moment quadripolaire. A titre d'exemple, pour la concentration  $x_{N_2} = 0.5$  à  $T = 155K$  et à une masse volumique de  $436.3 \text{ Kg/m}^3$ , il a trouvé un coefficient de viscosité  $\eta = 43.82 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}$  qui est assez loin de la valeur expérimentale  $\eta = 31.64 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}$  [40], (l'erreur statistique n'y est pas mentionnée). Ceci montre l'importance du quadripôle.

TABLE 3.4 – Propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges méthane-diazote en fonction de la composition

$T$ (K)	$x_{N_2}$	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\eta$ (10 <sup>-6</sup> Pa s)	$D_{CH_4}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$D_{N_2}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
110	0.	5.82±0.09	430.56	152.09±7.0 2	3.75	-
	0. <sup>a</sup>	5.86	429.81	130.28	-	-
	0. <sup>b</sup>	5.86	433.32	-	4.94	-
	0.25	5.86±0.09	504.90	127.09±6.36	4.53	4.87
	0.286 <sup>c</sup>	5.11	515.07	103.25	-	-
	0.286 <sup>c*</sup>	5.86	515.07	118.42	-	-
	0.5	5.84±0.10	572.16	104.90±3.90	5.44	5.76
	0.683 <sup>c</sup>	5.95	607.48	81.6	-	-
	0.75	5.89±0.10	627.34	80.38±3.74	6.76	7.05
	1.0	5.89±0.09	661.63	63.25±3.24	-	8.86
1. <sup>a</sup>	5.90	661.62	65.76	-	-	
130	0.	4.0±0.15	430.0	92.22±3.75	6.85	-
	0.25	3.92±0.07	460.14	80.86±3.01	8.07	8.72
	0.5	3.92±0.07	507.39	64.17±2.62	9.79	10.48
	0.75	3.92±0.06	525.91	49.17±1.72	12.77	13.47
	1.0	3.93±0.03	438.16	28.23±0.84	-	22.70
155	0.	5.04±0.08	399.0	65.54±1.40	12.17	-
	0. <sup>a</sup>	5.04	399.17	61.78	-	-
	0.25	5.04±0.07	399.17	54.07±3.08	14.85	15.52
	0.5	5.13±0.06	405.71	34.15±1.09	19.89	20.49
	0.5 <sup>c</sup>	5.13	361.26	31.64	-	-
	0.5 <sup>c†</sup>	5.13	405.71	35.54	-	-
	0.75	5.16±0.01	218.01	16.08±0.46	54.56	56.44
	1.0	5.15±0.01	160.77	13.92±1.62	-	84.94
1. <sup>a</sup>	5.154	159.4	13.70	-	-	

<sup>a</sup> : Données expérimentales prises de [26].

<sup>b</sup> : Données expérimentales extraites de [29].

<sup>c</sup> : Données expérimentales extraites de [40].

<sup>c\*</sup> : Données expérimentales de [40] comme celles de <sup>c</sup>, mais linéairement interpolées à la pression de notre travail, comme la valeur de la densité est presque identique à la nôtre.

<sup>c†</sup> : Données expérimentales de [40] comme celles de <sup>c</sup>, mais linéairement interpolées à la même densité de notre travail, comme sa valeur de la pression et la nôtre sont identiques.



### 3.5.3 Fonctions de distribution radiale

Nous représentons sur la figure 3.8 les graphes des fonctions de distribution radiale  $g_{CH_4-CH_4}(r)$ ,  $g_{N_2-N_2}(r)$  et  $g_{N-N}(r)$  en fonction de la distance  $r$  entre particules pour  $x_{N_2} = 0.5$  à  $T = 130K$  :  $g_{CH_4-CH_4}(r)$  est la fonction de distribution radiale des molécules de méthane,  $g_{N_2-N_2}(r)$  celle des centres de masse des molécules du diazote et  $g_{N-N}(r)$ , celle des atomes d'azote.

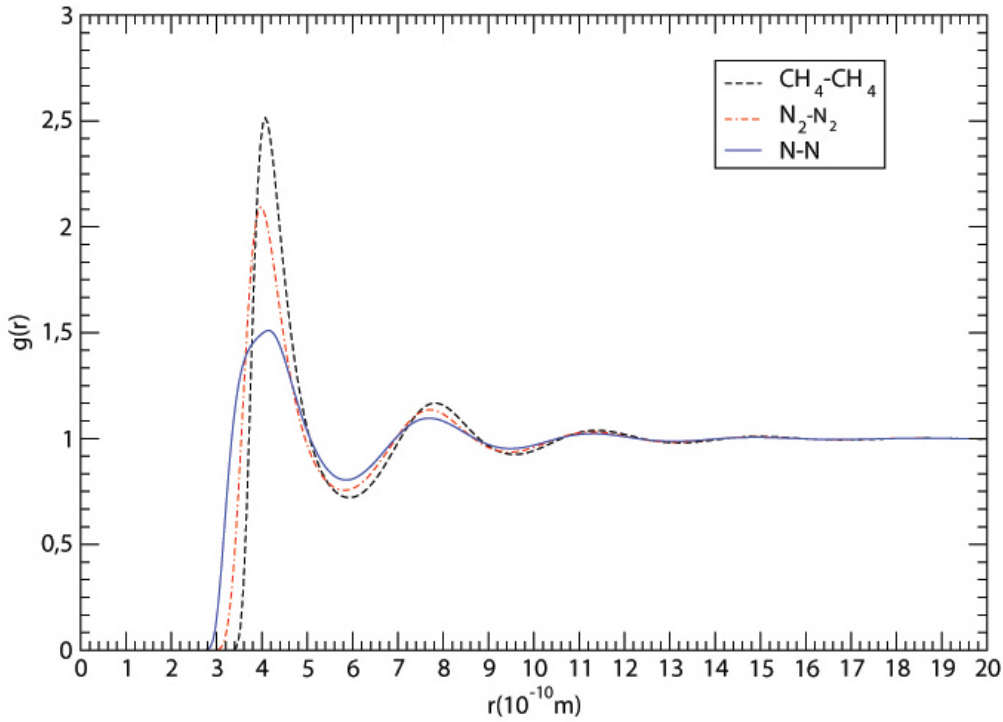


FIGURE 3.8 – Fonctions de distribution radiale  $g_{CH_4-CH_4}(r)$ ,  $g_{N_2-N_2}(r)$  et  $g_{N-N}(r)$  pour  $x_{N_2} = 0.5$  à  $T = 130K$ .

Les fonctions sont d'abord nulles à de courtes distances où les forces répulsives empêchent le chevauchement des molécules. Quand  $r$  est proche de  $\sigma$ , ces fonctions croissent rapidement jusqu'au maximum correspondant au premier pic. Quand  $r$  augmente progressivement, elles oscillent autour de l'unité où les pics secondaires apparaissent. On constate que  $g_{N-N}(r)$  présente un premier pic dédoublé de  $r \approx 3.5 \text{ \AA}$  à  $4.3 \text{ \AA}$  environ. Ceci est en accord avec l'interprétation de CHANDLER [43] qui est la suivante : les liquides étant denses, quand un atome  $N$  d'une molécule  $N_2$  donnée rencontre un atome  $N$  d'une autre molécule  $N_2$  distant de lui de  $\sigma$  (le diamètre de collision), il est très probable qu'il rencontre aussi le deuxième atome de celle-ci à une distance  $r \approx \sigma + l$  où  $l$  est la longueur de liaison dans  $N_2$ . Le second pic qui correspond à la coquille contenant les seconds voisins est localisé à  $r = 7.8 \text{ \AA}$ , c'est à dire presque à la distance prévue par CHANDLER de  $r \approx 2(\sigma + l/2) = 7.5 \text{ \AA}$ ; ce qui reproduit bien la structure d'un liquide de molécules diatomiques présentée par CHANDLER [43]. Pour les concentrations  $x_{N_2} = 0.25$  et  $x_{N_2} = 0.75$ , les graphes ont la même allure que ceux de la Figure 3.8. Pour les températures  $T = 110$  et

155K, nous traçons sur la Figure 3.9 et la Figure 3.10, respectivement, les fonctions de distribution radiale  $g_{CH_4-N_2}(r)$  en fonction de la distance  $r$  entre les centres de masse, pour trois concentrations différentes. Les calculs de ces fonctions ont été effectués jusqu'à  $r_{max} = 20 \text{ \AA}$  mais, pour la clarté des graphes, ils ont été tronqués à  $r = 14 \text{ \AA}$ .

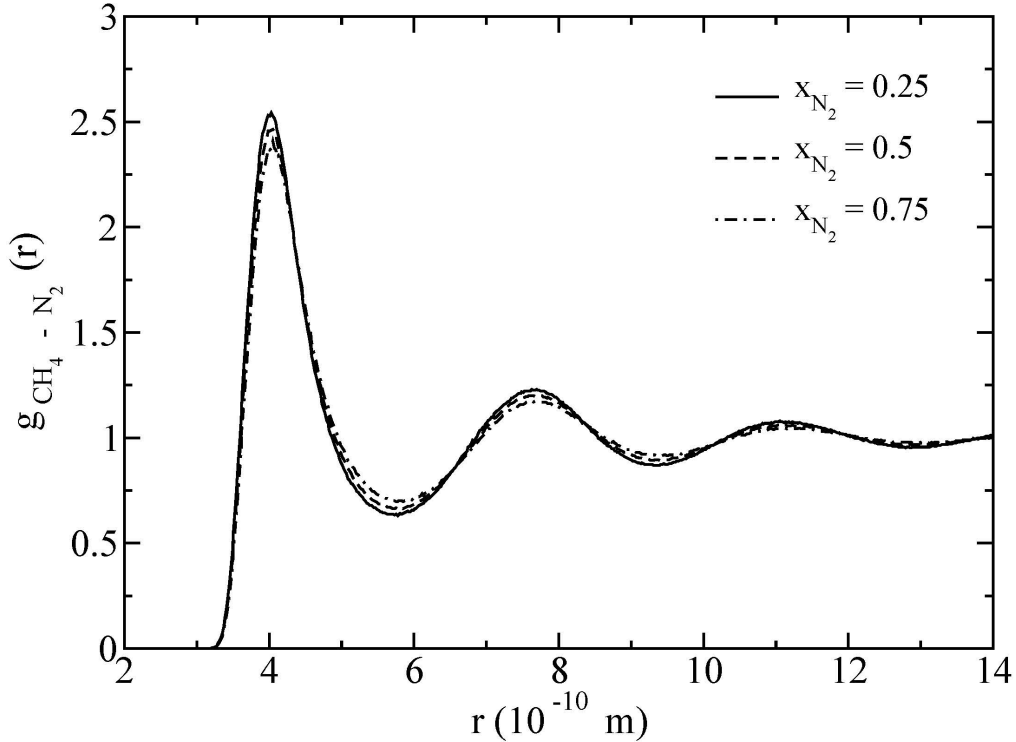


FIGURE 3.9 – Fonction de distribution radiale du  $CH_4 - N_2$  à  $T = 110K$  et  $x_{N_2} = 0.25, 0.5, 0.75$ .

Sur la Figure 3.9 les fonctions de distribution radiale ont la même allure que celle de la Figure 3.8. On constate qu'à cette température  $T = 110K$ , quand  $x_{N_2}$  croît, l'amplitude des pics décroît. Ceci peut être expliqué par le fait que le désordre local est augmenté à cause de la forme linéaire des molécules d'azote. A  $T = 155K$ , Figure 3.10, nous notons que l'amplitude du premier pic est la plus élevée pour la composition la plus riche en diazote, nommément  $x_{N_2} = 0.75$ , par rapport à celle des deux autres concentrations puis, la fonction perd l'allure de la structure d'un liquide. Ceci s'explique par le fait que cette température est plus haute que la température critique du diazote  $T_c = 126K$ . Grâce à ces fonctions de distribution radiale, nous avons calculé le nombre de coordination partielle, qui donne le nombre moyen de voisins  $j$  autour d'une molécule  $i$  donnée, défini par [2] :

$$n_{ij} = \int_0^R 4\pi\rho_j r^2 g_{ij}(r) dr, \quad (3.6)$$

où  $\rho_j$  est la densité atomique de la molécule  $j$  ( $N_j/V$ ) et la limite d'intégration  $R$  est prise à la position des minima successifs dans  $g_{ij}(r)$ .

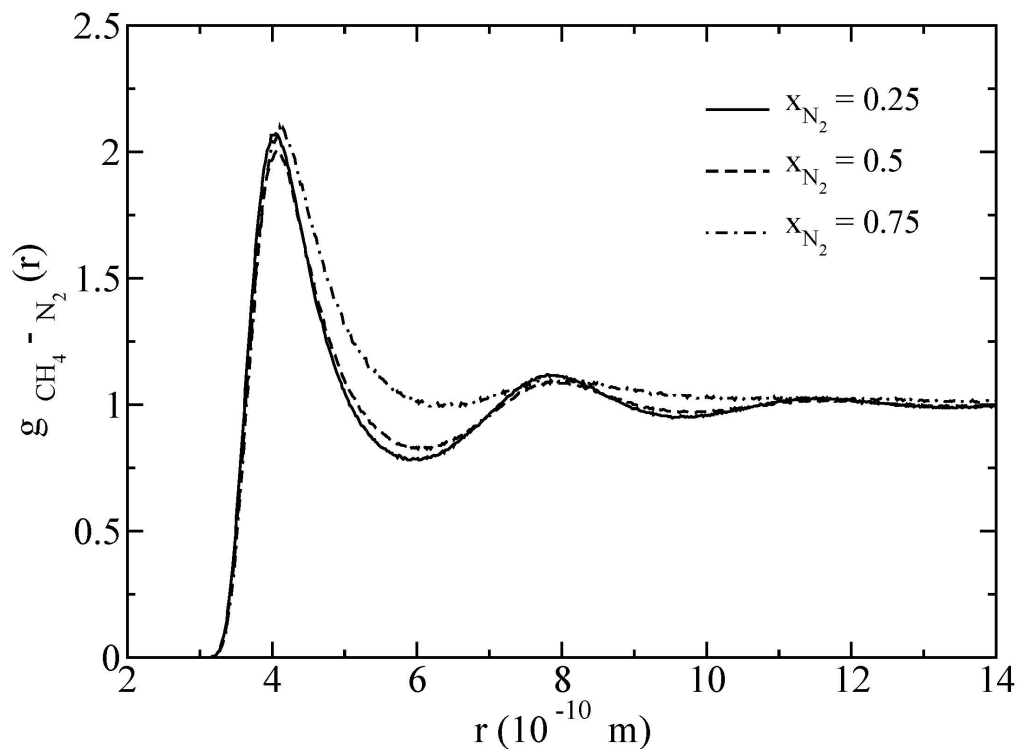


FIGURE 3.10 – Fonction de distribution radiale du  $CH_4 - N_2$  à  $T = 155K$  et  $x_{N_2} = 0.25, 0.5, 0.75$ .

Nous rapportons dans la Table 3.5 le premier nombre de coordination pour les différentes espèces et pour les deux températures discutées ci-dessus.

TABLE 3.5 – Premier nombre de coordination partielle à  $T = 110K$  et  $T = 155K$ .

$x_{N_2}$	$n_{CH_4-CH_4}$	$n_{CH_4-N_2}$	$n_{N_2-N_2}$
<b><math>T = 110 K</math></b>			
0.25	9.56	3.07	2.96
0.50	6.29	6.09	5.90
0.75	3.17	9.09	8.65
<b><math>T = 155 K</math></b>			
0.25	8.39	2.66	2.59
0.50	5.18	4.98	4.85
0.75	1.72	4.51	5.10

De la Table 3.4 nous pouvons constater qu'à  $T = 110K$ , le système reste avec une densité d'un liquide qui croît avec la concentration d'azote, vu que la masse molaire de l'azote est plus grande que celle du méthane. Le nombre total des premiers plus proches voisins du méthane reste stable, autour de 12, comme on le voit sur la Table 3.5. A une température de  $92K$ , la fonction de distribution radiale à partir

de la diffraction des rayons  $X$  du méthane liquide [32] a donné un nombre des plus proches voisins autour de 12, ce qui est en bon accord avec nos résultats. La température  $T = 155K$  est au-dessus de la température critique de l'azote, alors quand la concentration de l'azote croît, la densité décroît. Ceci peut être observé sur la Table 3.4, il s'ensuit une diminution du nombre de coordination partielle de toutes les espèces comme le montre la Table 3.5.

### 3.5.4 Coefficient de viscosité de cisaillement

La fonction de corrélation temporelle de stress  $C(t)$  de l'équation 2.59, est tracée dans la Figure 3.11 pour  $T = 130K$  et  $x_{N_2} = 0.5$ . Comme il peut être observé sur la figure, cette fonction décroît vers 0 à un temps beaucoup plus court que celui d'un bloc de  $400ps$ , de sorte que, de cette manière, l'évaluation de "l'inefficacité" statistique peut être évitée [12]. Le coefficient de viscosité de cisaillement est représenté sur la Figure 3.12 en fonction de la borne supérieure  $t$  dans l'intégrale temporelle de la fonction d'autocorrélation du stress de l'équation 2.62, à  $T = 130K$  et pour  $x_{N_2} = 0.5$ . Nous pouvons observer qu'après un temps de corrélation de  $2ps$ , l'intégrale atteint un plateau dans l'intervalle de l'erreur statistique. Nous avons extrait la valeur du coefficient de viscosité de ce plateau jusqu'à  $10ps$ . Pour toutes les températures et les concentrations considérées, le graphe de cette intégrale fonction de la borne supérieure  $t$  montre la même allure. Les valeurs des erreurs statistiques estimées sont reportées dans la Table 3.4.

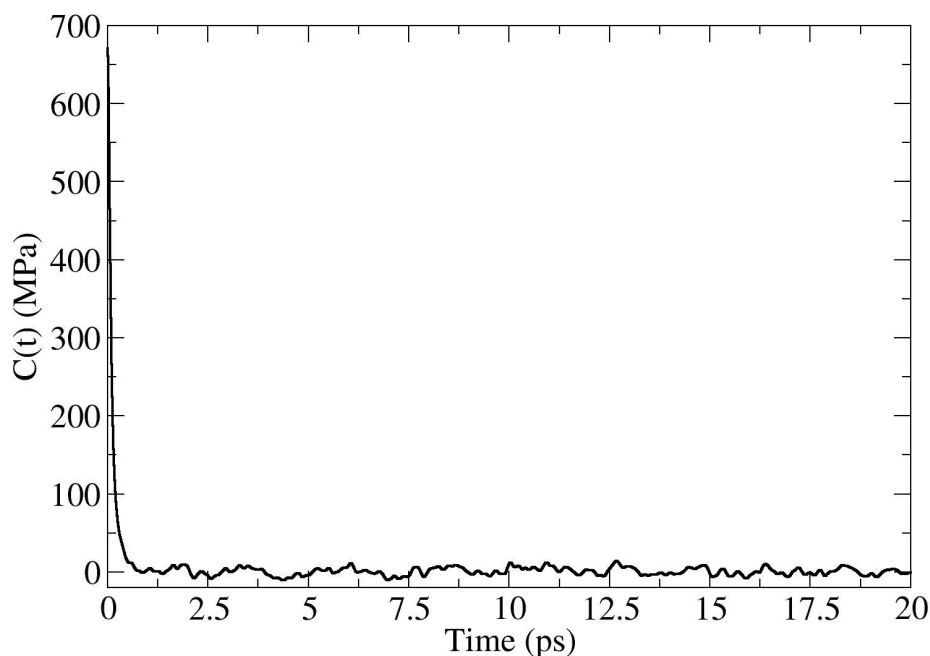


FIGURE 3.11 – Fonction de corrélation temporelle à  $T = 130K$  et  $x_{N_2} = 0.5$ .

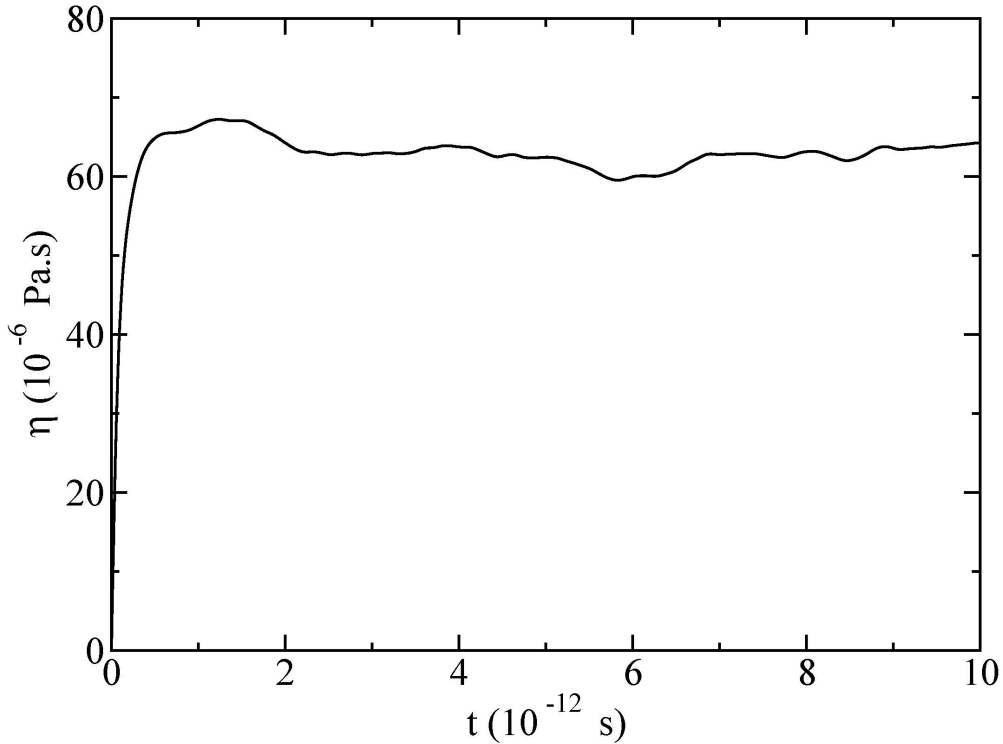


FIGURE 3.12 – Coefficient de viscosité de cisaillement fonction de la borne supérieure de l'intégrale de la fonction d'autocorrélation du stress à  $T = 130K$  et  $x_{N_2} = 0.5$ .

Dans la Figure 3.13, nous reportons nos résultats pour  $\eta$  comme fonction de  $x_{N_2}$  à  $T = 110K$  avec quelques valeurs expérimentales. Dans ces dernières, sont incluses des données de NIST [26] pour les purs composants dont l'erreur statistique est de 2%, ainsi que des données prises de [40], dont l'erreur est de 5%. Le point expérimental à  $x_{N_2} = 0.286$  a une pression proche de la nôtre et une densité similaire, nous avons alors procédé à une interpolation linéaire pour la pression. Le point expérimental à  $x_{N_2} = 0.683$  est dans le voisinage de notre point d'état. On peut voir que nos résultats reproduisent très bien les valeurs expérimentales dans la marge d'erreur pour l'ensemble des concentrations. Nous notons qu'il y a plus de 10% d'écart entre notre valeur et celle de NIST [26] pour la viscosité du méthane pur, mais moins de 5% sur celle de l'azote pur. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le modèle d'interactions pour l'azote est plus réaliste. Toutes les interactions site-site ont été prises en compte pour l'azote, alors que pour la molécule du méthane la forme tétraédrique a été approximée par une forme sphérique. La droite représente une combinaison linéaire des viscosités de nos résultats  $\eta = (1 - x_{N_2}) \cdot \eta_{CH_4} + x_{N_2} \cdot \eta_{N_2}$ . On peut constater que c'est un bon "fit" pour les mélanges binaires.

Sur la Figure 3.14, nous traçons nos résultats pour  $\eta$  en fonction de  $x_{N_2}$  à  $T = 130K$ . Il n'existe pas de données expérimentales, à nos valeurs de pression et densité, disponibles pour les inclure. La ligne droite représente une combinaison linéaire de nos résultats des viscosités, comme précédemment. A cette température, il peut être observé que c'est encore un bon "fit" pour les mélanges binaires.

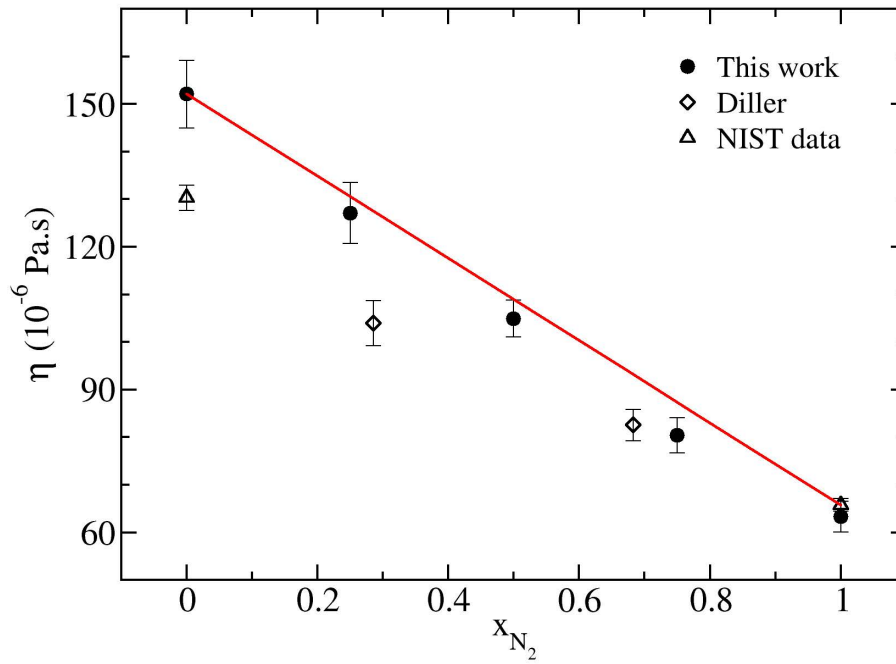


FIGURE 3.13 – Viscosité de cisaillement en fonction de  $x_{N_2}$  à  $T = 110K$ . La droite représente une combinaison linéaire de nos viscosités.

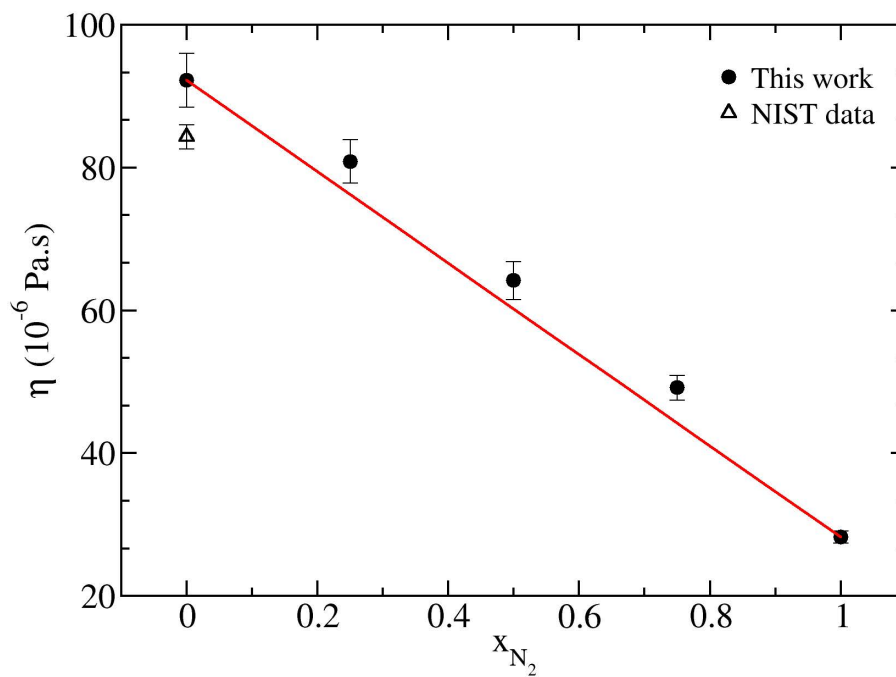


FIGURE 3.14 – Viscosité de cisaillement en fonction de  $x_{N_2}$  à  $T = 130K$ . La droite représente une combinaison linéaire de nos viscosités.

Sur la Figure 3.15 nous traçons nos résultats pour  $\eta$  en fonction de  $x_{N_2}$  à  $T = 155K$ . Les données expérimentales incluent celles de NIST [26] pour les composants purs et celles prises de [40]. Le point expérimental à  $x_{N_2} = 0.5$  a une densité proche de la nôtre et une pression similaire, nous avons alors procédé à une interpolation linéaire des données expérimentales pour la densité. Nous avons tracé les données expérimentales interpolées et non-interpolées à la fois. Il y a un bon accord entre nos simulations et les expériences. A cette température, il y a une allure non-linéaire de la viscosité *versus* la concentration d'azote quand cette dernière croît. Ceci s'explique par le fait que cette température est beaucoup plus élevée que la température critique de l'azote  $T_c = 126K$ , alors quand la fraction molaire tend vers 1, la densité décroît brutalement, car le système est un fluide supercritique.

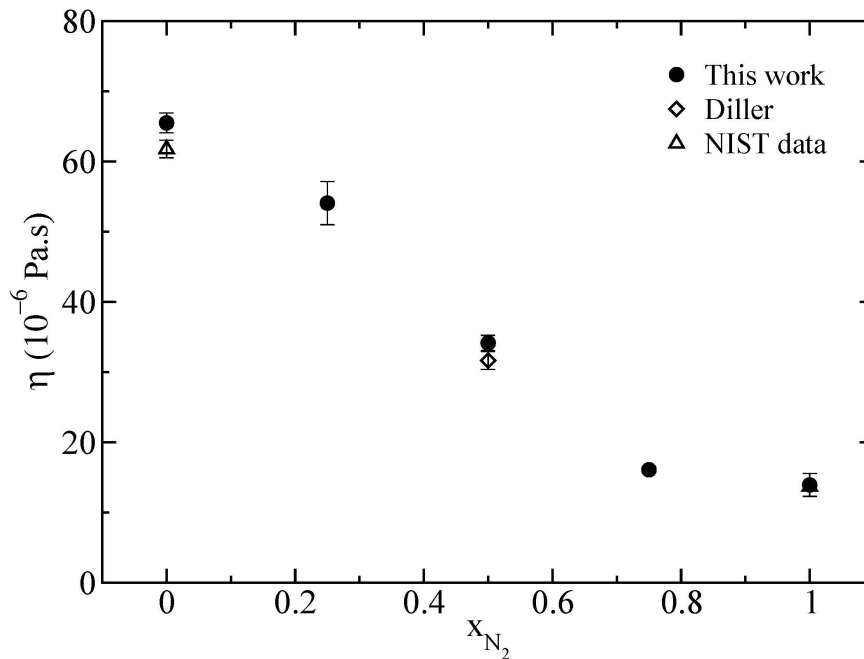


FIGURE 3.15 – Viscosité de cisaillement *versus*  $x_{N_2}$  à  $T = 155K$ .

### 3.5.5 Coefficient de self-diffusion

Sur les figures 3.16 et 3.17, nous représentons les coefficients de self-diffusion des centres de masse des molécules de méthane et d'azote respectivement, en fonction de la concentration  $x_{N_2}$  pour les trois températures. Nous avons ajouté un point expérimental pour le méthane pur à  $T = 110K$  donné par [29]. Nous pouvons constater qu'à cette température, les coefficients de self-diffusion du méthane et de l'azote sont des fonctions linéaires de la concentration et ne le sont plus pour les températures plus élevées. Les deux coefficients de diffusion montrent une augmentation plus accrue au-delà de  $x_{N_2} = 0.5$  à  $T = 155K$ . Notons que cette non-linéarité a été observée expérimentalement dans [29] pour la variation du coefficient de diffusion du méthane en fonction de la pression quand on augmente la température de 110K

à  $160\text{K}$ . Nous pouvons aussi constater que le coefficient de diffusion de la molécule d'azote est plus grand que celui du méthane du fait que le paramètre de distance  $\sigma_{N_2}$  est inférieur à  $\sigma_{CH_4}$ .

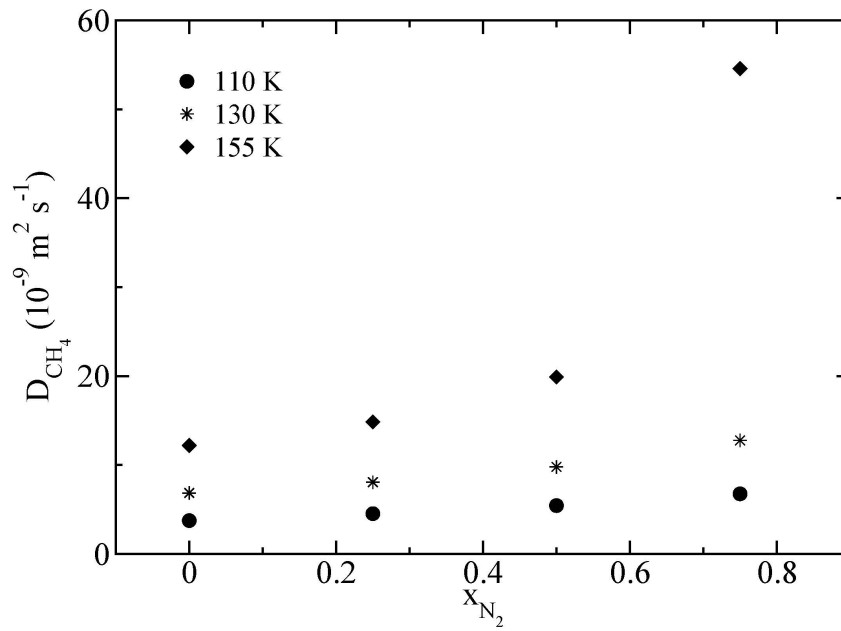


FIGURE 3.16 – Coefficient de self-diffusion des molécules de  $CH_4$  en fonction de  $x_{N_2}$  à différentes températures.

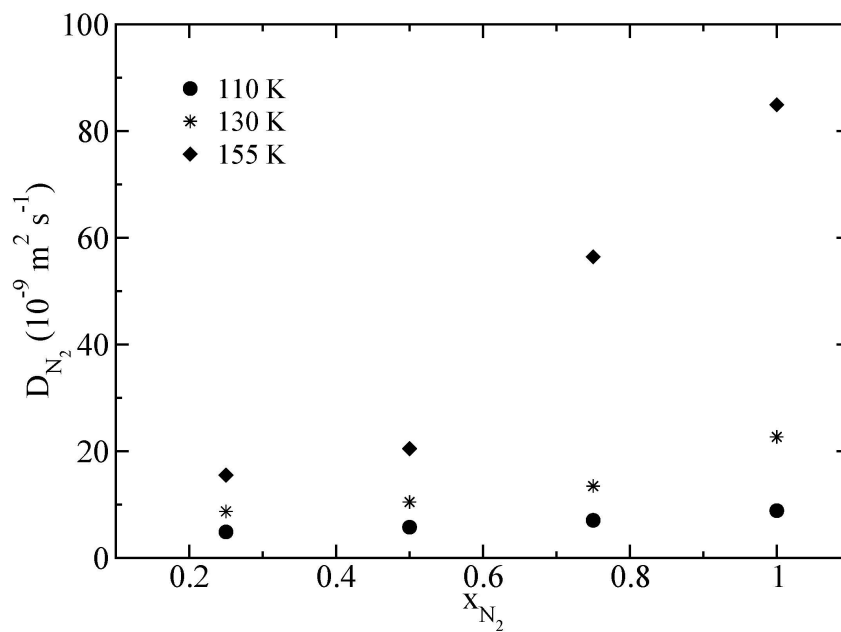


FIGURE 3.17 – Coefficient de self-diffusion des molécules de  $N_2$  en fonction de  $x_{N_2}$  à différentes températures.



# Chapitre 4

## Étude du mélange Méthane-Néon

### 4.1 Introduction

Dans le prolongement de l'étude précédente du mélange Méthane-Azote, nous avons entamé dans cette thèse l'étude du système Méthane-Néon. Ce dernier possède une importance aussi bien en technologie, spécialement dans la physique des plasmas, qu'en physique théorique. En effet, ce système formé d'une molécule quasi-sphérique (celle du méthane) et d'une molécule sphérique de taille et de masse différentes offre la possibilité de tester la théorie cinétique des mélanges binaires [44]. La théorie cinétique de CHAPMAN-ENSKOG, basée sur le développement du viriel a donné des expressions exactes de l'équation d'état ainsi que celles des propriétés de transport d'un mélange gazeux à plusieurs composants en équilibre thermique et chimique. La dynamique moléculaire nous permettrait de tester ces expressions [10]. Le néon est un gaz rare pour lequel les effets quantiques sont présents à basse température. Le diagramme de phases liquide-fluide du mélange Méthane-Néon n'a jusque là pas encore été établi (à notre connaissance) que ce soit du point de vue théorique ou expérimental, alors que des mesures expérimentales de la transition de phases solide-vapeur ont été publiées par HIZA et KIDNAY [45]. Il est alors intéressant d'étudier les propriétés thermodynamiques et de transport de ce mélange.

### 4.2 Système Néon

Le néon est un gaz rare de masse molaire de  $20.179g/mol$ , son diamètre de collision  $\sigma$  est égal à  $2.79\text{\AA}$  [46]. Ses température et pression critiques sont, respectivement,  $T_c = 44.5K$  et  $P_c = 2.679MPa$  [26]. Son point triple se situe à  $T_t = 24.6K$  et  $P_t = 0.0433MPa$  [26].

Des travaux théoriques et expérimentaux restreints ont été consacrés à l'étude du néon pur en phase fluide. Les propriétés d'équilibre du néon en phase liquide ont été étudiées par SINGER et SMITH [46] par simulation numérique de MONTÉ-CARLO. Des données expérimentales de la viscosité en fonction de la température ont été publiées par FÖRSTER [47] en 1963.

Négliger les effets quantiques peut être une source de désaccord quand les résultats de simulation numérique classique sont confrontés aux résultats expérimentaux.

Des systèmes de LENNARD-JONES qui présentent des effets quantiques ont été étudiés par simulations numériques basées sur les méthodes d'intégrales de chemin de FEYNMAN pour l'expression quantique de la fonction de partition canonique. Ces simulations incluent celles de "Path-Integral MONTE-CARLO", PIMC, et celles de "Path-Integral Molecular Dynamics", PIMD [48]. Toutefois, ces méthodes nécessitent de gros moyens de calcul qui ne sont pas à la portée de tout le monde. Moins coûteuses que les calculs de PIMC sont les méthodes de MONTÉ-CARLO, et de dynamique moléculaire classiques dans lesquelles un potentiel effectif (*EP*) est utilisé, qui tient compte des effets quantiques à un ordre de  $\hbar$  donné. Deux *EP* ont été proposés, celui de WIGNER-KIRKWOOD (*WK*) [49] et celui de FEYNMAN-HIBBS (*FH*) [20]. Le potentiel de *FH*, obtenu à partir du principe variationnel de la fonction de partition quantique, engendre un potentiel effectif classique qui dépend de la température et qui est facile à implémenter. Ce potentiel a été employé par SESÉ [50],[51] pour étudier les propriétés thermodynamiques et structurales des systèmes de *LJ* à basse température tels que le méthane, l'hélium et le néon avec, cependant, des résultats entachés de larges incertitudes.

### 4.3 Système Méthane-Néon

Les deux molécules sphériques (ou quasi-sphérique pour le méthane) ont un rapport de masses  $m_{Ne}/m_{CH_4} = 1.257$  et un rapport de diamètres de collision  $\sigma_{Ne}/\sigma_{CH_4} = 0.75$ . Ce mélange de rapports de masse et de taille différents de l'unité présente un intérêt particulier pour tester la validité de la théorie cinétique des mélanges binaires. Très peu d'études ont été rapportées sur ce mélange. Des valeurs expérimentales sur les coefficients de diffusion thermique du système  $^{20}Ne - CH_4$  en fonction de la composition du néon ont été publiées par ACHARYYA et DATTA aux hautes températures [52]. Nous avons entamé le calcul du diagramme de phases liquide-vapeur de ce système par simulations de MONTÉ-CARLO. Ce travail est en cours de réalisation au sein de notre équipe. Dans cette thèse, nous avons choisi uniquement deux températures qui sont  $T = 55K$  et  $T = 112K$ .

#### 4.3.1 Potentiel intermoléculaire de FEYNMAN-HIBBS

Dans le principe variationnel de FEYNMAN-HIBBS [20], pour calculer la fonction de partition quantique, une particule quantique de masse  $m$  est caractérisée par une gaussienne, de largeur égale à la longueur d'onde thermique :

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{12mk_B T}},$$

centrée au centre de masse de la particule, tenant compte de l'incertitude sur la position selon le principe de HEISENBERG. Si on néglige le terme d'échange entre les particules, la fonction de partition quantique, d'un ensemble de  $N$  particules interagissant par un potentiel de paires peut être exprimée comme celle classique par :

$$Z_{FH} = \frac{1}{N!} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2} \int \dots \int dr_1 \dots dr_N \exp[-\beta \sum_{i<j} U_{FH}(r_{ij})], \quad (4.1)$$

où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et

$$U_{FH}(r) = \left(\frac{6\mu}{\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \int dR. U(|r+R|) \exp\left(-\frac{6\mu}{\beta\hbar^2}R^2\right) \quad (4.2)$$

est le potentiel effectif entre paires de particules, avec  $\mu$ , la masse réduite des deux particules en interaction :  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Un développement de Taylor de  $U(|r+R|)$  autour de  $r$  à l'ordre de  $R$ , pour  $\lambda$  petit donne l'expression du potentiel de  $FH$  quadratique en  $\hbar$  (déjà écrite dans 2.31) :

$$U_{FH}(r) = U(r) + \frac{\beta\hbar^2}{24\mu} \left[ U''(r) + \frac{2U'(r)}{r} \right], \quad (4.3)$$

où  $U'(r)$  et  $U''(r)$  sont les dérivées première et seconde du potentiel classique. Le potentiel de  $FH$  apparaît alors comme la somme d'un potentiel classique  $U(r)$ , plus une correction quantique qui dépend de la masse réduite des deux particules en interaction et de la température.

### 4.3.2 Corrections de FEYNMAN-HIBBS de l'énergie cinétique et de la pression

Utilisant les relations de la mécanique statistique, l'énergie cinétique  $E$  et la pression  $P$ , avec un potentiel  $FH$ , sont calculées par :

$$E = \frac{3Nk_B T}{2} + \left\langle \sum_{i<j} U_{FH}(r_{ij}) \right\rangle + \left\langle \beta \sum_{i<j} \frac{\partial U_{FH}(r_{ij})}{\partial \beta} \right\rangle \quad (4.4)$$

et

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} r_{ij} \frac{\partial U_{FH}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (4.5)$$

où les chevrons représentent des moyennes d'ensemble canonique. Le terme supplémentaire qui apparaît dans l'expression de l'énergie est interprété comme une correction quantique à l'énergie cinétique, alors que l'expression de la pression garde la même forme car le potentiel de  $FH$  ne dépend pas de la densité.

## 4.4 Résultats de la dynamique moléculaire

### 4.4.1 Détails numériques

Nous considérons un système de  $N = N_{CH_4} + N_{Ne} = 1372$  molécules dans un volume  $V$ . L'état de notre système est spécifié par la masse volumique  $\rho$ , la température  $T$  et la fraction molaire du néon,  $x_{Ne} = \frac{N_{Ne}}{N}$ .

Le potentiel effectif de  $FH$  s'écrit, après avoir effectué les dérivations, comme :

$$\frac{U_{FH}(r_{ij})}{\epsilon_{ij}} = \frac{U_{LJ}(r_{ij})}{\epsilon_{ij}} + \frac{\beta\hbar^2}{\mu\sigma_{ij}^2} \left[ 22 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{14} - 5 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^8 \right] \quad (4.6)$$

Les règles de LORENTZ-BERTHELOT sont utilisées pour calculer les paramètres de LENNARD-JONES entre différentes molécules :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \text{ et } \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$$

où  $i, j = CH_4$  ou  $Ne$ .

Nous représentons sur la figure 4.1 les potentiels classique et effectif pour le néon pur, près du point triple, à  $T = 24.5K$ , avec  $\epsilon_{Ne}/k_B = 38.82K$  et  $\sigma_{Ne} = 2.789\text{\AA}$ . Le potentiel  $FH$  est plus répulsif à courte distance que le potentiel  $LJ$ .

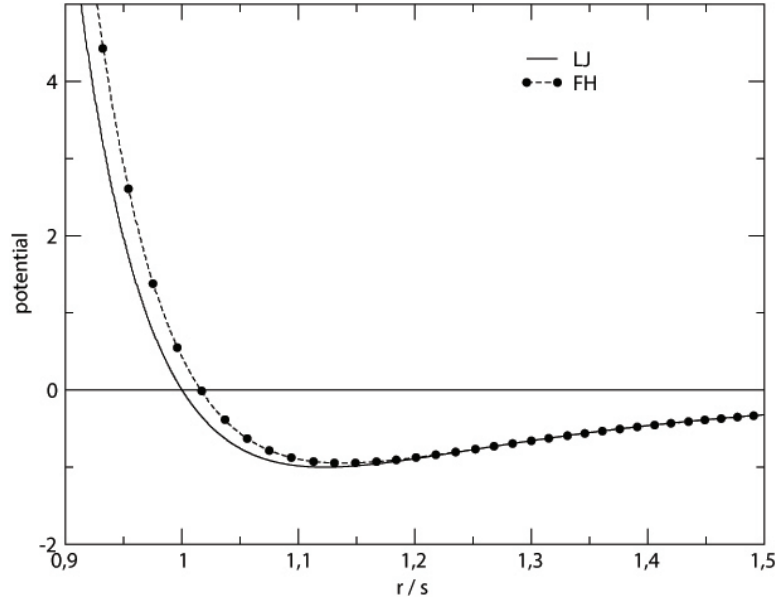


FIGURE 4.1 – Potentiel d'interaction  $U(r)/\epsilon_{Ne}$  versus  $r/\sigma_{Ne}$ .  $LJ$  : potentiel de LENNARD-JONES,  $FH$  : potentiel de FEYNMAN-HIBBS pour le néon près du point triple, à  $T = 24.5K$ .

Dans la table 4.1 nous présentons, à titre illustratif, la pression du néon pur à  $T = 35.21K$  et  $24.56K$ , calculée par la dynamique moléculaire en utilisant les potentiels de LENNARD-JONES et de FEYNMAN-HIBBS et la pression mesurée expérimentalement par SINGER et SMITH [46].

On peut remarquer que le potentiel de FEYNMAN-HIBBS corrige la pression du néon pur aux deux températures considérées, car il est plus répulsif que le potentiel de LENNARD-JONES. Ce dernier ne donne pas une bonne pression à cause des effets quantiques que présente le néon.

En se servant de la relation d'EINSTEIN, le coefficient de diffusion partiel est obtenu par :

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6tN_i} \sum_{i=1, N_i} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (4.7)$$

où  $r_i(t)$  est la position de la particule  $i$  au temps  $t$ . Le coefficient de viscosité de cisaillement est obtenu à partir de la relation de GREEN-KUBO [12] :

$$\eta = \int_0^\infty C(t) dt = \frac{\rho}{3k_B T} \sum \int_0^\infty \frac{\langle \tau^{xy}(0) \tau^{xy}(t) \rangle}{N} dt, \quad (4.8)$$

TABLE 4.1 – Pression du néon pur à  $T = 35.21K$  et  $T = 24.56K$ .

$T(K)$	$\rho(Kg/m^3)$	Méthode	$P(MPa)$
35.21	1119.5	<i>LJ</i>	0.70
		<i>FH</i>	9.12
		<i>exp*</i>	8.18
24.56	1247.0	<i>LJ</i>	-14.70
		<i>FH</i>	3.04
		<i>exp*</i>	-1.16

\* valeurs expérimentales de SINGER et SMITH [46].

où la somme est effectuée sur les permutations circulaires des indices  $xy$ .  $\tau^{xy}$  est la composante microscopique du tenseur de stress, donnée par :

$$\tau^{xy}(t) = \sum_{i=1}^N (m_i v_i^x v_i^y - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{r_{ij}^x r_{ij}^y}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}}), \quad (4.9)$$

où  $v_i$  est la vitesse de la particule  $i$ . L'unité de temps de calcul est choisie égale à

$$\tau = \left( \frac{m_{CH_4} \sigma_{CH_4}^2}{\epsilon_{CH_4}} \right)^{1/2}. \quad (4.10)$$

Les simulations sont entreprises dans l'ensemble  $NVT$  en employant l'algorithme de VERLET et le thermostat de HOOVER [12], avec un pas de temps  $\Delta t = 0.005\tau$ . Les simulations sont menées sur 20 000 pas d'équilibrage suivis d'environ 2 millions de pas durant lesquels les propriétés d'équilibre et les fonctions de corrélations temporelles sont calculées. L'évaluation des erreurs statistiques est estimée en divisant le temps de simulation de 2 millions de pas en blocs de 20 000 pas, sur lesquels les coefficients de transport sont déterminés. A partir de cet ensemble de valeurs, une déviation standard est évaluée. Nous estimons l'erreur sur les propriétés thermodynamiques de l'ordre de 0.2% tandis que celle sur les coefficients de transport de l'ordre de 5%.

#### 4.4.2 Table des valeurs

Les propriétés thermodynamiques et de transport sont reportées dans la table 4.2, en fonction de la composition, pour les deux températures  $T = 55K$  et  $T = 112K$ .

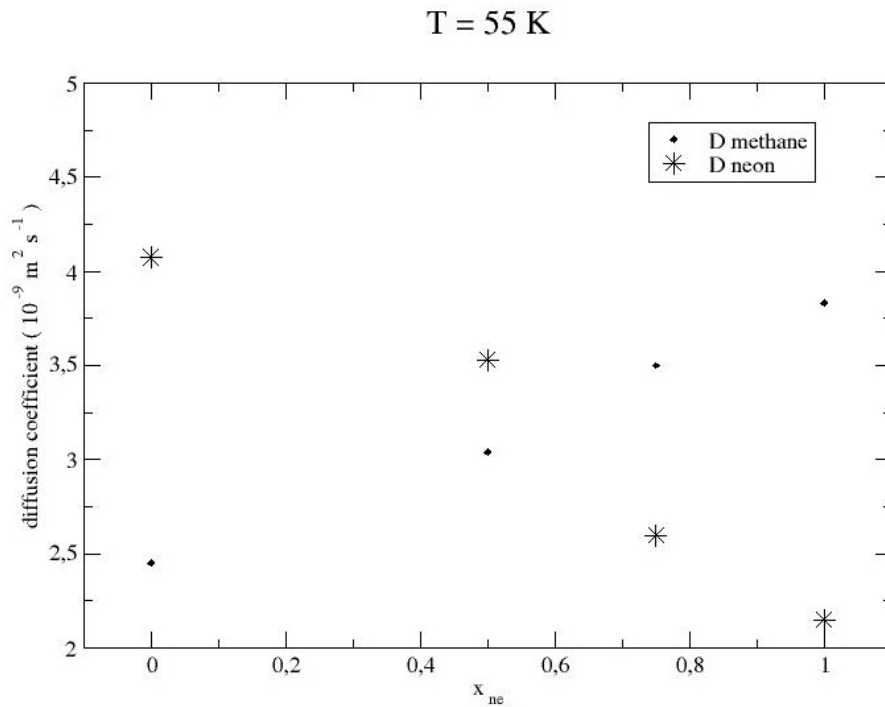
Nous représentons sur la figure 4.2 et sur la figure 4.3 les coefficients de diffusion du méthane et du néon en fonction de la concentration du néon à  $T = 55K$  et  $T = 112K$ , respectivement.

Sur la figure 4.4, nous reportons le coefficient de viscosité du mélange  $CH_4 - Ne$  pour les deux températures étudiées.

Il est intéressant de constater que la masse du néon étant supérieure à celle du méthane, le coefficient de diffusion du néon diminue quand sa concentration augmente dans le système. Dans la relation de STOKES-EINSTEIN donnant le coefficient

TABLE 4.2 – Les propriétés thermodynamiques et de transport du mélange méthane-néon en fonction de la composition

$T(K)$	$x_{Ne}$	$P$ (MPa)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\eta$ (10 <sup>-6</sup> Pa.s)	$D_{CH_4}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{Ne}$ (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
112	0	5.1	430.5	120.0	5.0	8.3
	0.12	5.0	425.2	105.6	5.7	7.2
	0.5	4.8	400.3	71.4	6.2	5.3
	0.75	4.5	395.0	22.1	7.8	4.3
55	0	10.2	800.2	244.3	2.4	4.1
	0.5	10.0	850.1	144.6	3.0	3.5
	0.75	9.8	870.2	72.3	3.5	2.6
	1.0	9.6	900.2	45.0	3.8	2.1

FIGURE 4.2 – Coefficients de self-diffusion du méthane et du néon en fonction de la concentration du néon à  $T = 55K$ .

de diffusion  $D$  d'un traceur dans un solvant,  $D$  est inversement proportionnel au diamètre  $\sigma$  mais ne contient pas le paramètre masse. En effet, il a été déjà remarqué par LEVESQUE et OULD-KADDOUR [53] que le facteur masse est important dans la formule du coefficient de diffusion donné par [2] :

$$D = \frac{k_B T}{\pi \eta \sigma}, \quad (4.11)$$

où  $\eta$  est le coefficient de viscosité du solvant et  $\sigma$ , le diamètre de la molécule du

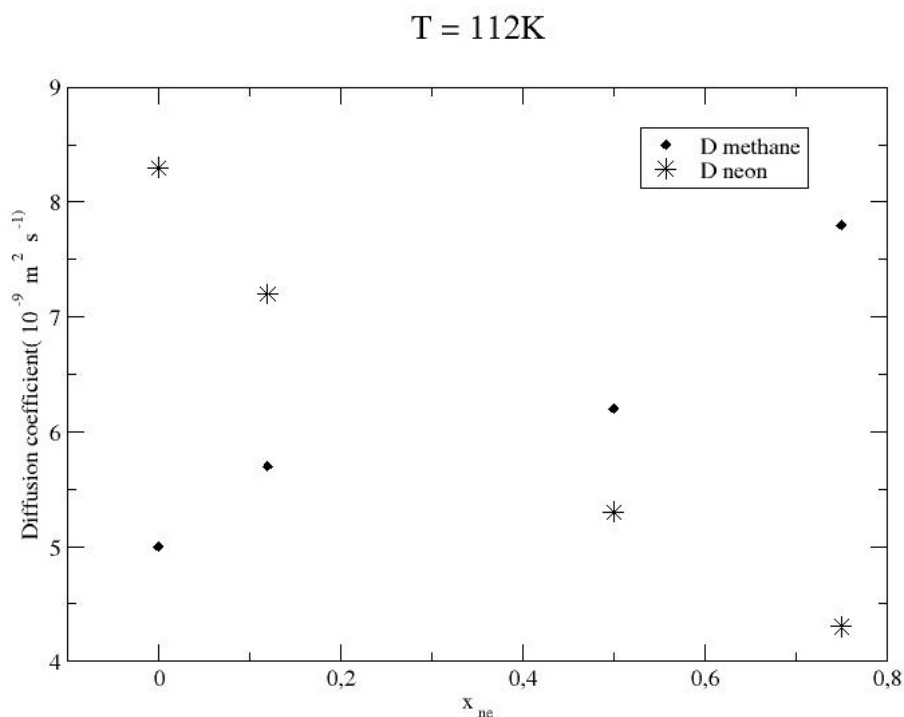


FIGURE 4.3 – Coefficients de self-diffusion du méthane et du néon en fonction de la concentration du néon à  $T = 112K$ .

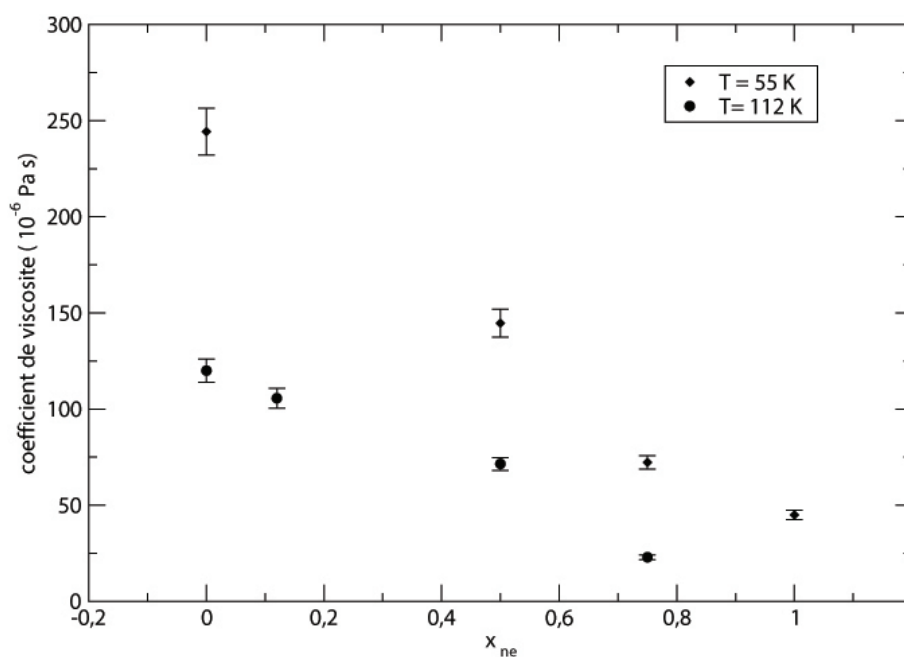


FIGURE 4.4 – Coefficient de viscosité du méthane-néon en fonction de la concentration du néon pour  $T = 55K$  et  $T = 112K$ .

traceur.

Nous souhaitons poursuivre nos simulations pour d'autres points de phases. L'établissement du diagramme de phases complet par simulations de MONTÉ-CARLO

est en cours de réalisation dans notre laboratoire. Jusque là inexistant dans la littérature, il nous permettrait de mieux choisir les rangs de température et de densité.



# Chapitre 5

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié des propriétés de 2 mélanges binaires méthane-azote et méthane-néon par simulations de la dynamique moléculaire. Ces deux mélanges sont d'un très grand intérêt tant sur le plan de la théorie des fluides denses que sur le plan technologique.

Les propriétés thermodynamiques, structurales et de transport ont été déterminées pour le mélange méthane-diazote comme fonctions de la concentration du diazote allant du méthane pur à l'azote pur pour trois températures, 110, 130 et 155K. Dans ces simulations, le méthane est considéré comme une particule sphérique, tandis que le diazote est modélisé par une molécule linéaire possédant un moment quadripolaire produit par trois charges électriques effectives : deux charges positives, placées chacune au centre d'un atome  $N$  et deux charges négatives au centre de masse de la molécule d'azote. Le potentiel d'interaction inclut les interactions de type LENNARD-JONES et celles de COULOMB. Les résultats de nos simulations pour le coefficient de viscosité ont montré un bon accord avec des mesures expérimentales disponibles. Nous constatons que l'allure de variation du coefficient de viscosité comme une fonction de la concentration du diazote est similaire à celle observée dans les données expérimentales. Nous avons trouvé que pour les deux plus basses températures correspondant à l'état liquide du mélange, une combinaison linéaire des viscosités des composants purs du fluide est une bonne approximation pour la viscosité d'un mélange binaire. Nous avons trouvé aussi que les deux coefficients de self-diffusion des centres de masse des molécules du méthane et du diazote en fonction de la concentration du diazote sont des fonctions linéaires à  $T = 110K$  et s'éloignent de la linéarité aux températures plus élevées. Un écart de la linéarité a été observé pour le coefficient de diffusion expérimental du méthane pur, fonction de la pression aux températures supérieures à 110K.

Le mélange méthane-néon est d'une importance particulière car il donne la possibilité de tester la théorie cinétique des mélanges binaires, vu que les deux molécules sont sphériques ou quasi sphériques. Nous n'avons choisi que deux températures, néanmoins, nous sommes en train d'établir des diagrammes de phases pour ce mélange, par simulations de MONTÉ-CARLO afin d'étendre nos calculs à d'autres applications.



# Annexe A

## Thermostat de NOSÉ-HOOVER

Dans le logiciel DL\_POLY\_4 [42], le coefficient de friction  $\gamma$  de l'équation (2.21b) est contrôlé par l'équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre :

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{2E_{cin}(t) - 2\sigma}{Q} \quad (\text{A.1})$$

où  $\sigma$  est l'énergie cinétique désirée du thermostat :

$$\sigma = \frac{1}{2}gk_B T, \quad (\text{A.2})$$

$$Q = 2\sigma\tau_T^2 \quad (\text{A.3})$$

est la "masse" du thermostat qui dépend de la constante de temps de relaxation  $\tau_T$  qui est une constante qu'on choisit, en général, dans l'intervalle  $[0.5, 2]ps$ ; et  $g$  est le nombre de degrés de liberté. L'implémentation de l'algorithme "leap-frog" de NOSÉ-HOOVER est itérative car une estimation initiale de  $\gamma(t)$  au temps du pas complet est calculée en utilisant l'estimation sans contrainte de la vitesse au temps complet,  $\vec{v}(t)$ . Elle s'exécute de la manière suivante :

1. Calcul des forces :

$$\vec{f}(t) = \vec{f}(t - \Delta t) \quad (\text{A.4})$$

2. La partie itérative est la suivante :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t[\frac{\vec{f}(t)}{m} - \gamma(t).\vec{v}(t)] \quad (\text{A.5a})$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t.\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (\text{A.5b})$$

3. SHAKE : C'est une étape où les positions sont rectifiées pour les molécules possédant des liaisons rigides (voir Annexe D)
4. Calcul de la vitesse après un pas complet :

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}[\vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (\text{A.6})$$

5. Thermostat :

$$\gamma(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \gamma(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \cdot \frac{2E_{cin}(t) - 2\sigma}{Q} \quad (\text{A.7a})$$

$$\gamma(t) = \frac{1}{2}[\gamma(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \gamma(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (\text{A.7b})$$

Dans DL\_POLY\_4 le nombre d'itérations est fixé à 2 (ou à 3 si des contraintes de liaisons sont présentes).

# Annexe B

## Thermostat-Barostat de NOSÉ-HOOVER

Dans le logiciel du DL\_POLY\_4, les équations du mouvement (2.25) de NOSÉ-HOOVER modifiées par MELCHIONNA présentées dans le chapitre 2 sont écrites sous la forme suivante [User Dlpoly] :

$$\vec{r} = \vec{v}(t) + \eta(t)[\vec{r}(t) - R_0(t)] \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{v} = \frac{\vec{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)]\vec{v}(t) \quad (\text{B.2})$$

$$\dot{\chi}(t) = \frac{2E_c(t) + W\eta(t)^2 - 2\sigma - k_B T_{ext}}{Q} \quad (\text{B.3})$$

$$Q = 2\sigma\tau_T^2 \quad (\text{B.4})$$

$$\dot{\eta}(t) = 3V(t) \cdot \frac{\mathcal{P}(t) - P_{ext}}{W} - \chi(t)\eta(t) \quad (\text{B.5})$$

$$W = (f + 3)k_B T_{ext}\tau_P^2 \quad (\text{B.6})$$

$$\dot{\underline{H}}(t) = \eta(t)\underline{H}(t) \quad (\text{B.7})$$

$$\dot{V}(t) = [3\eta(t)] \cdot V(t) \quad (\text{B.8})$$

où  $\eta$  : coefficient de friction du barostat,

$\chi$  : coefficient de friction du thermostat,

$R_0(t)$  : position du centre de masse du système au temps  $t$ ,

$Q$  : "masse" du thermostat,

$W$  : "masse" du barostat,

$\tau_T$  : constante de temps de relaxation pour la température,

$\tau_P$  : constante de temps de relaxation pour la pression,

$\mathcal{P}$  : pression instantanée,

$V$  : volume du système,

$\underline{H}$  : matrice dont les colonnes sont les trois vecteurs sur lesquels la boîte de simulation est construite,

$T_{ext}$  et  $P_{ext}$  : température et pression désirées,

$f$  : nombre de degrés de liberté.

L'implémentation de cet algorithme de NOSÉ-HOOVER selon le schéma "leap-frog" de Verlet est itérative jusqu'à ce qu'une cohérence dans la vitesse du pas complet soit obtenue. Des estimations initiales de  $\chi(t)$  et  $\eta(t)$  au temps d'un pas complet sont calculées à partir de la vitesse sans contrainte,  $\vec{v}(t)$ . La position  $\vec{r}(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  est aussi estimée sans contrainte. L'implémentation est la suivante [User.DLP] :

1. Calcul des forces :

$$\vec{f}(t) = \vec{f}(t - \Delta t) \quad (\text{B.9})$$

2. La partie itérative de "leap-frog" :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \left[ \frac{\vec{f}(t)}{m} - (\chi(t) + \eta(t))\vec{v}(t) \right] \quad (\text{B.10a})$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \left\{ \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \eta(t + \frac{1}{2}\Delta t) [\vec{r}(t + \frac{1}{2}\Delta t) - \vec{R}_0(t)] \right\} \quad (\text{B.10b})$$

$$\underline{H}(t + \Delta t) = \exp[\eta(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t] \underline{H}(t) \quad (\text{B.10c})$$

$$V(t + \Delta t) = \exp[3\eta(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t] V(t) \quad (\text{B.10d})$$

3. SHAKE : (voir Annexe D)

- 4.

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} [\vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (\text{B.11})$$

5. Thermostat et barostat :

$$\chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{Q} [2E_c(t) + W\eta(t)^2 - 2\sigma - k_B T_{ext}] \quad (\text{B.12a})$$

$$\chi(t) = \frac{1}{2} [\chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \chi(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (\text{B.12b})$$

$$\eta(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \exp(-\chi(t)\Delta t) \left\{ \eta(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{3[\mathcal{P}(t) - P_{ext}]V(t)}{W} \right\} \quad (\text{B.12c})$$

$$\eta(t) = \frac{1}{2} [\eta(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \eta(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (\text{B.12d})$$

Dans DL\_POLY\_4 le nombre d'itérations est fixé à 7 (8 s'il y a des contraintes de liaisons).

# Annexe C

## La sommation d'EWALD

Une interaction à longue portée est souvent définie comme une interaction qui décroît moins rapidement que  $r^{-d}$  où  $d$  est la dimension du système [12]. L'interaction coulombienne en est une puisque la force électrostatique entre deux charges ponctuelles est proportionnelle à  $r^{-2}$ . Pour un système de  $N$  charges à trois dimensions, si l'on tronque le potentiel électrostatique à une distance  $r_c$ , la contribution de la queue du potentiel  $\phi(r)$  peut être évaluée par [15] :

$$\phi^{LP} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr \phi(r) 4\pi r^2, \quad (\text{C.1})$$

où  $\rho$  est la densité numérique. Cette équation montre que cette correction à longue portée diverge pour le potentiel électrostatique qui est proportionnel à  $r^{-1}$ . C'est la raison pour laquelle, on ne peut pas procéder avec une coupure plus une correction à longue portée pour le potentiel coulombien.

Parmi les techniques inventées pour calculer les forces électriques, il y a celle de la sommation d'EWALD qui est la plus largement utilisée, pour les systèmes périodiques ou pseudo-périodiques, et que nous allons esquisser.

Considérons un système contenant  $N$  particules chargées positivement et négativement localisées dans un cube de volume  $V = L^3$  où l'on suppose que les conditions aux limites périodiques sont appliquées (voir 2.6.4). De plus, supposons que le système est électriquement neutre, c'est-à-dire  $\sum_i q_i = 0$ . L'énergie potentielle de COULOMB de ce système est :

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(r_i), \quad (\text{C.2})$$

où  $\phi(r_i)$  est le potentiel électrostatique de la particule  $i$  à la position  $r_i$  (en omettant le facteur  $1/4\pi\epsilon$ ) :

$$\phi(r_i) = \sum_{j, \vec{n}} ' \frac{q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (\text{C.3})$$

où le prime indique que la somme porte sur toutes les images périodiques  $\vec{n}$  et toutes les particules  $j$ , exceptée  $j = i$  si  $\vec{n} = \vec{0}$ .

Dans l'équation C.3, la densité de charges est une somme de fonctions de DIRAC  $\delta$ . Supposons que chaque particule  $i$  de charge  $q_i$  est entourée par une distribution

de charge diffuse du signe opposé de sorte que la charge totale de ce nuage neutralise  $q_i$ . Le potentiel électrostatique est dû exclusivement à la fraction de  $q_i$  qui n'est pas masquée. A de grandes distances, cette fraction tend rapidement vers 0. Généralement, on choisit une distribution Gaussienne sphérique pour la charge du nuage écran de la forme [15] :

$$\rho_{Gauss}(r) = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2}exp(-\alpha r^2) \quad (C.4)$$

Afin de rétablir la charge totale initiale, on superpose une autre charge compensatrice de même distribution que celle du nuage écran et de charge  $q_i$ . Ceci peut être schématisé par la figure suivante [15] :

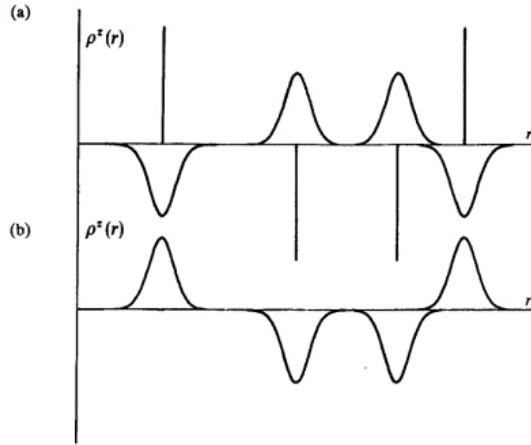


FIGURE C.1 – Distribution de charges dans la somme d'EWALD [12] : (a) Charges ponctuelles originales+la distribution d'écran, (b) Distribution d'annulation.

La combinaison des charges ponctuelles et du nuage écran donne une contribution à courte distance au potentiel qui peut être traitée dans l'espace réel comme pour le potentiel de LENNARD-JONES. Le potentiel dû à la seconde distribution gaussienne est obtenu à partir de l'équation de POISSON et est résolu comme des séries de FOURIER dans l'espace réciproque. La somme d'EWALD comporte ces deux termes plus la correction qui provient de l'interaction de la charge  $q_i$  avec elle-même dont il faut retrancher le potentiel. Après tous les calculs, l'énergie totale coulombienne est évaluée par [15] :

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) + \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4}\alpha\right) - (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (C.5)$$

où

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N q_i \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i), \quad (C.6)$$

et  $\operatorname{erfc}(x)$  est la fonction erreur complémentaire :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt, \quad (C.7)$$



---

sachant que la fonction erreur  $erf(x)$  est définie par :

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (C.8)$$

Le logiciel DL\_POLY\_4 [42] implémente la méthode "*Smoothed Particle Mesh EWALD*" (SPME) qui est une modification de la méthode standard d'EWALD. La principale différence entre ces deux méthodes réside dans le traitement des termes de l'espace réciproque. Dans la méthode SPME, on procède par une interpolation où la somme dans l'espace réciproque est représentée sur une grille rectangulaire tridimensionnelle, qui permet l'utilisation des transformations rapides de FOURIER (*Fast Fourier Transform*).



# Annexe D

## L'algorithme "SHAKE"

Pour les forces de contraintes de liaisons dans les corps rigides, l'algorithme SHAKE a été mis au point par RYCKAERT et al. [54] et est largement utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire. C'est un algorithme à deux étapes basé sur le schéma d'intégration "leap-frog" de Verlet. A la première étape, cet algorithme détermine le mouvement des atomes dans le système en supposant une totale absence de liaisons rigides. A la fin de cette étape, les positions des atomes ne conservent pas les distances requises pour les liaisons rigides, une correction est alors nécessaire. Au second stade, la déviation dans la longueur d'une liaison rigide donnée est utilisée pour calculer la force de contrainte nécessaire pour la conservation de la longueur de liaison. Dans cet algorithme, seulement les positions et les accélérations apparaissent.

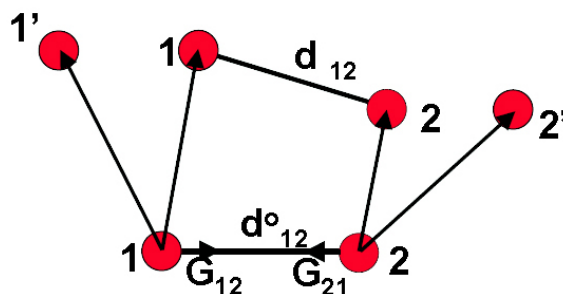


FIGURE D.1 – Schéma SHAKE [42]

Soient  $\vec{r}'_1$  et  $\vec{r}'_2$  les positions des atomes 1 et 2, de masses  $m_1$  et  $m_2$  respectivement, distants de  $d'_{12}$ , calculées au premier stade.

Soient  $\vec{G}_{12}$  et  $\vec{G}_{21}$  les forces de contraintes qu'on doit leur appliquer pour corriger la longueur de liaison ( $\vec{G}_{12} = -\vec{G}_{21}$ ). D'après [54, 42], en écrivant :

$$\vec{r}_1 = \vec{r}'_1 + \frac{\Delta t^2}{m_1} \vec{G}_{12} \quad (\text{D.1a})$$

et

$$\vec{r}_2 = \vec{r}'_2 + \frac{\Delta t^2}{m_2} \vec{G}_{21} \quad (\text{D.1b})$$

$$\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}_1^i - \vec{r}_2^i + \Delta t^2 \vec{G}_{12} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (\text{D.2})$$

En posant  $\vec{G}_{12} = g_{12} \vec{d}_{12}^{\circ}$ , où  $\vec{d}_{12}^{\circ}$  est la position relative initiale des deux atomes, on obtient :

$$\vec{d}_{12} = \vec{d}_{12}^i + \frac{\Delta t^2}{\mu_{12}} g_{12} \vec{d}_{12}^{\circ}, \quad (\text{D.3})$$

où  $\mu_{12}$  est la masse réduite des deux masses, et en l'élevant au carré, il vient :

$$d_{12}^2 = d_{12}^{i2} + \frac{2\Delta t^2}{\mu_{12}} g_{12} \vec{d}_{12}^{\circ} \cdot \vec{d}_{12}^i + \theta(g_{12}^2) \quad (\text{D.4})$$

d'où l'on tire :

$$g_{12} \simeq \frac{\mu_{12}(d_{12}^2 - d_{12}^{i2})}{2\Delta t^2 \vec{d}_{12}^{\circ} \cdot \vec{d}_{12}^i} \quad (\text{D.5})$$

# Annexe E

## Logiciel DL\_POLY\_4

### E.1 Introduction

Le logiciel DL\_POLY\_4 est un logiciel conçu pour des simulations de dynamique moléculaire. Il a été développé au "*Daresbury Laboratory*" (Grande Bretagne) par W.SMITH et I.T.TODOROV. Il est fourni gratuitement en "*package*" sous licence aux institutions académiques poursuivant des recherches scientifiques de nature non commerciale. Le "*package*" contient des sous-routines, des programmes et des fichiers de données. Les programmes sont écrits en Fortran 90 libre et sont exécutés sous UNIX. Toutes ses sous-routines et fonctions utilisent les unités spécifiques suivantes :

- L'unité de temps ( $t_0$ ) est  $1 \times 10^{-12} s$  (i.e. *ps*).
- L'unité de longueur ( $l_0$ ) est  $1 \times 10^{-10} m$  (i.e.  $\text{Å}$ ).
- L'unité de masse ( $m_0$ ) est  $1.6605402 \times 10^{-27} kg$  (i.e. *u.m.a.*).
- L'unité de charge ( $q_0$ ) est  $1.60217733 \times 10^{-19} C$  (i.e. unité de charge électronique).
- L'unité d'énergie ( $E_0 = m_0(l_0/t_0)^2$ ) est  $1.6605402 \times 10^{-23} J$  (i.e.  $10 J mole^{-1}$ ).
- L'unité de pression ( $P_0 = E_0 l_0^{-3}$ ) est  $1.6605402 \times 10^7 Pa$  (i.e.  $163.882576 atm$ ).
- La constante de PLANCK ( $\hbar$ ) est  $6.350780668 E_0 t_0$ .
- La constante de BOLTZMANN ( $k_B$ ) est  $0.831451115 E_0 K^{-1}$ , de sorte que :  $T = E_{cin}/k_B$  représente la conversion de l'énergie cinétique (en unités internes) à la température (en Kelvin).

### E.2 Préparation des fichiers d'entrée INPUT

Dans le DL\_POLY\_4, le système simulé est décrit comme un ensemble de particules. Les entités moléculaires sont définies par des contraintes de liaisons. Pour toute simulation, le DL\_POLY\_4 a besoin principalement de trois fichiers INPUT : FIELD, CONTROL et CONFIG.

- Le fichier FIELD doit comporter l'unité d'énergie désirée pour les résultats, le nombre d'espèces de molécules, le nombre de molécules pour chaque espèce ainsi que le nombre d'atomes dans chaque molécule, leur masse et leur charge électrique. Il doit aussi comporter les paramètres nécessaires à chaque type d'interactions (par exemple les paramètres de LENNARD-JONES) pour les

interactions de VAN DER WAALS.

- Dans le fichier CONTROL, nous devons spécifier l'algorithme d'intégration, la température, le nombre de pas d'intégration et leur durée, le nombre de pas d'équilibrage, les rayons de coupure ainsi que d'autres paramètres concernant l'impression, le stockage des données et les statistiques. On y mentionne aussi les paramètres de tolérance pour l'algorithme SHAKE [42], la pression pour la sommation d'EWALD et le temps maximal d'exécution.
- Dans le fichier CONFIG on doit avoir au moins les composants des trois vecteurs de la boîte de simulation ainsi que les coordonnées de chaque atome (ou site) de chaque molécule. Pour la configuration initiale, nous avons écrit un programme en Fortran qui fixe les positions de chaque centre de masse des molécules sur les nœuds d'un réseau cristallin cubique. Pour les molécules de  $N_2$ , nous avons ajouté les positions de chaque atome et l'orientation de chaque molécule suivant les diagonales d'un cube en nous inspirant du code F.23 de [12], selon l'illustration suivante [12] :

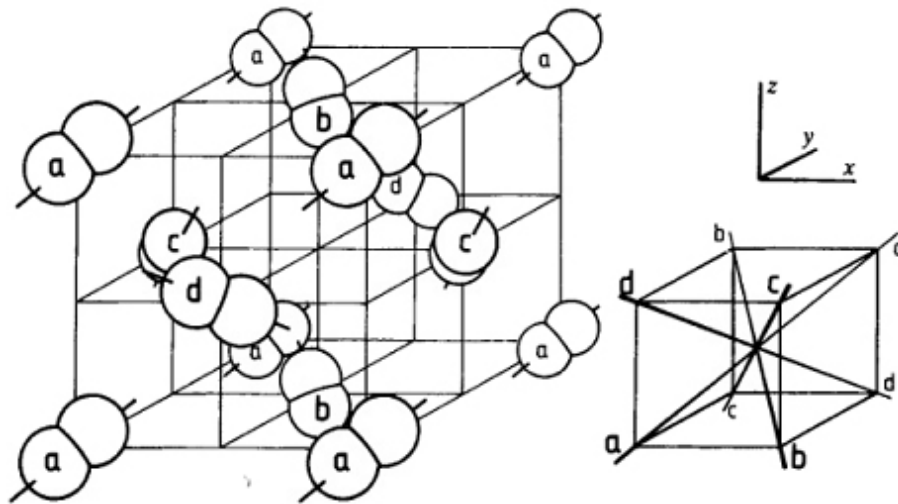


FIGURE E.1 – Cellule unité de la structure f.c.c pour des molécules linéaires. les orientations sont en quatre sous-réseaux : (a)(1,1,1) ; (b)(1,-1,-1) ; (c)(-1,1,-1) ; (d)(-1,-1,1).

### E.3 Les fichiers de sortie OUTPUT

Parmi les fichiers de sortie ou OUTPUT, le DL\_POLY\_4 nous délivre principalement les fichiers REVCON, REVIVE, RFDAT, STATIS, HISTORY et OUTPUT.

- Le fichier REVCON a le même format que le fichier CONFIG. Il contient les positions et les vitesses des particules ainsi que les forces. Il doit être copié dans CONFIG pour une continuation d'un run.
- Le fichier REVIVE contient les données statistiques accumulées lors d'un run. Il doit être recopié dans le fichier renommé REVOLD pour une continuation d'un run.

- RDFDAT est un fichier qui contient les fonctions de distribution radiale des paires de particules.
- STATIS est un fichier où sont stockés le nom de la configuration, l'unité de l'énergie, le numéro du pas courant, la durée du pas, le nombre d'éléments du tableau contenant l'énergie totale du système, sa température, l'énergie de configuration, l'énergie potentielle de courte portée, l'énergie électrostatique, les différents viriels, la température de rotation, les angles de la cellule de la boîte de simulation et ses dimensions, la pression, les déplacements quadratiques moyens et les composantes du tenseur de stress.
- HISTORY est un fichier où sont déposées toutes les positions, vitesses et forces de toutes les particules à chaque pas. Son exploitation doit être faite à part. Il est créé par des directives que l'on impose dans le fichier CONTROL. Il est approvisionné à des intervalles que l'on précise dans CONTROL. Il contient le label de chaque atome, sa masse et sa charge électrique, le pas d'intégration...etc.
- Le fichier nommé OUTPUT est destiné à une exploitation directe. Après l'entête, on y trouve les spécifications du contrôle de la simulation, les spécifications des champs de force, la spécification du système, un sommaire de la configuration initiale, la progression de la simulation, un échantillon de la configuration finale, un sommaire des données statistiques, et un profil des distributions radiales.

On présente quelques exemples de nos fichiers d'entrée et de sortie, où pour certains, nous n'avons pris qu'un échantillon de leur contenu, en raison de la grande taille du fichier, comme STATIS ou CONFIG.

## Fichier INPUT : CONFIG (Exemple)

```

meth_az_charge
      2      1      2744      600000      5.0000000E-03      3.0000000E+03
      45.9480018616      0.0000000000      0.0000000000
      0.0000000000      45.9480018616      0.0000000000
      0.0000000000      0.0000000000      45.9480018616
N1      1
-10.37933410      -3.365027298      3.051177183
-1.531337736      -0.3421104559      3.268517811
-50.65559571      49.51286714      74.94104439
N2      2
-11.10051468      -2.537091868      3.056076062
 2.591228370      3.269077644      -0.1436839362
-124.9034883      -115.7554375      -2.390982858
Q      3
-10.73992439      -2.951059583      3.053626622
0.5299453168      1.463483594      1.562416938
261.6221971      -111.3021714      -253.4505192
N1      4
 8.798334560      -15.71072237      18.48583959
-2.180255976      -5.205229137      2.371262706
25.95150187      -756.4750666      755.5898235
N2      5
 9.636260758      -16.37700319      18.72987252
 5.463807968      3.744847650      0.5604538149
-65.98595867      -189.1650553      31.34514445
Q      6
 9.217297659      -16.04386278      18.60785605
 1.641775996      -0.7301907435      1.465858260
147.6755798      145.3419054      -52.13644293
N1      7
17.13274661      -14.59754495      13.84110867
 1.622510456      1.164754958      2.245474316
-625.6065805      781.3873442      258.1623950
N2      8
16.91399784      -14.24727788      14.85848985
-3.075844750      -0.7414248176      1.891538690
-82.49056629      19.04183321      -73.34817400
Q      9
17.02337223      -14.42241142      14.34979926
-0.7266671471      0.2116650704      2.068506503
255.9901144      404.2374078      268.7810063
N1      10
-4.088159325      17.97708510      0.2184173540
 4.134539018      -2.433515874      5.444905564
-187.5626399      -54.96868838      -19.32050251

```



Fichier INPUT : CONTROL (Exemple)

```
met_Nitrogen_charge

integrator leapfrog verlet
ensemble nvt hoover 0.5

temperature          13.0000E+01
pressure             0.0000E+00

timestep             0.005
steps                750000
restart
equilibration        0000
scale                1
print                10000
stack                100
stats                2
traj                 0 2 1
cutoff               20.000E+00
rvdw                 12.000E+00
cap forces           10000.
rdf                  1
print rdf
spme precision 1.0E-5
shake tolerance 1.0E-5
quaternion tolerance 1.0E-5

job time             3.6000E+07
close time           1000.0000

finish
```

## Fichier INPUT : FIELD (Exemple)

```

meth_nitrogen_charge
UNITS kJ
MOLECULES 2
DIATOMIC NITROGEN
NUMMOLS      686
ATOMS        3
N1           14.006700    0.486
N2           14.006700    0.486
Q            0.000        -0.972
RIGID 1
3 1 2 3
FINISH
METHANE
NUMMOLS      686
ATOMS        1
CH           16.043      0.000000
FINISH
VDW          10
N1  N1      lj      0.3025    3.318
N1  N2      lj      0.3025    3.318
N2  N2      lj      0.3025    3.318
N1  Q       lj      0.000     1.0
N2  Q       lj      0.000     1.0
Q   Q       lj      0.000     1.0
N1  CH      lj      0.612    3.52275
N2  CH      lj      0.612    3.52275
CH  CH      lj      1.2382   3.7275
CH  Q       lj      0.000     1.0
CLOSE

```

## Fichier OUTPUT : STATIS (Exemple)

```

meth_az_charge
ENERGY UNITS = kjoule/mol
  600002  3.000010E+03      40
-4.053001E+03  1.268835E+02 -7.033136E+03 -6.996625E+03 -3.651040E+01
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00 -3.799546E+03
 1.292183E+02  3.291509E+03  4.535800E+03  4.845757E+01  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  9.700629E+04  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  9.000000E+01  9.000000E+01  9.000000E+01
 0.000000E+00  5.749409E-02  1.670009E+04  1.671630E+04  1.670672E+04
 1.672316E+04  1.105186E-01  1.463679E-02  9.937197E-03  1.463679E-02
 1.738098E-02  9.505857E-03  9.937197E-03  9.505857E-03  4.458270E-02
  600004  3.000020E+03      40
-4.052907E+03  1.265769E+02 -7.024416E+03 -6.988015E+03 -3.640055E+01
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00 -3.761552E+03
 1.292136E+02  3.168779E+03  4.421387E+03  4.762296E+01  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  9.700629E+04  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  9.000000E+01  9.000000E+01  9.000000E+01
 0.000000E+00  6.362095E-02  1.670043E+04  1.671649E+04  1.670699E+04
 1.672327E+04  1.154780E-01  6.271898E-03  1.074336E-02  6.271898E-03
 2.267903E-02  1.250814E-02  1.074336E-02  1.250814E-02  5.270586E-02
  600006  3.000030E+03      40
-4.052852E+03  1.262603E+02 -7.015450E+03 -6.979495E+03 -3.595472E+01
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00 -3.723049E+03
 1.291400E+02  3.044909E+03  4.310125E+03  4.581341E+01  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  9.700629E+04  0.000000E+00
 0.000000E+00  0.000000E+00  9.000000E+01  9.000000E+01  9.000000E+01
 0.000000E+00  6.983061E-02  1.670080E+04  1.671666E+04  1.670726E+04
 1.672336E+04  1.218607E-01 -3.852871E-03  1.077988E-02 -3.852871E-03
 2.816689E-02  1.500293E-02  1.077988E-02  1.500293E-02  5.946422E-02
  600008  3.000040E+03      40

```



# Annexe F

## Code pour la préparation de la configuration initiale

```
c methane_azote_charge
PROGRAM MAIN

C      COMMON/BLOCK1/RX,RY,RZ, EX, EY, EZ, R1X, R1Y, R1Z, R2X,R2Y, R2Z
C              VX,VY,VZ
C      common/ran/k

C      *****
C      ** SETS UP THE ALPHA FCC LATTICE FOR N LINEAR MOLECULES.          **
C      **                                                                 **
C      ** THE SIMULATION BOX IS A UNIT CUBE CENTRED AT THE ORIGIN.      **
C      ** N SHOULD BE AN INTEGER OF THE FORM ( 4 * ( NC ** 3 ) ),      **
C      ** WHERE NC IS THE NUMBER OF FCC UNIT CELLS IN EACH DIRECTION.    **
C      ** SEE FIGURE 5.10 FOR A DIAGRAM OF THE LATTICE AND A            **
C      ** DEFINITION OF THE FOUR ORIENTATIONAL SUBLATTICES.             **
C      **                                                                 **
C      ** PRINCIPAL VARIABLES:                                           **
C      **                                                                 **
C      ** INTEGER N                NUMBER OF MOLECULES                   **
C      ** INTEGER LEVCFG           CONFIG FILE KEY                       **
C      ** INTEGER IMCON           PERIODIC BOUNDRY KEY                    **
C      ** INTEGER NATMS           NUMBERS OF ATOMS IN FILE               **
C      ** REAL    RX(N),RY(N),RZ(N) MOLECULAR POSITIONS                  **
C      ** REAL    EX(N),EY(N),EZ(N) UNIT VECTORS GIVING ORIENTATIONS    **
C      ** REAL    DS2             HALF OF NITROGEN BOND =                 **
C      **                                                                 **
C      ** REAL    L               BOX SIDE= sigma*L* WITH                **
C      **                                                                 **
C      ** REAL    RROOT3          1.0 / SQRT ( 3.0 )                     **
C      *****
```

```

c      MELANGE AZOTE_METHANE

      INTEGER      N, NC, LEVCFG, IMCON, NATMS,N1, N2

      REAL         RROOT3
      REAL         L
      REAL         DS2

      PARAMETER ( NC = 7, N = 4*NC**3 )
      PARAMETER ( RROOT3 = 0.5773503 )
      PARAMETER ( L =42.63 )
      PARAMETER ( DS2 = 0.549)
      PARAMETER (sig=3.318)
c N1=molecules d'azote
      PARAMETER ( N1 = 343)
      PARAMETER ( N2 = N-N1)

      REAL         RX(N), RY(N), RZ(N), EX(N), EY(N), EZ(N)
      REAL         R1X(N), R1Y(N), R1Z(N), R2X(N), R2Y(N) ,R2Z(N)
C      REAL         VX(N), VY(N), VZ(N)
      REAL         CELL, CELL2
      INTEGER      I, IX, IY, IZ, IREF, M

C      *****
      CHARACTER*3 RUN
      CHARACTER*2 ATNAM1
      CHARACTER*2 ATNAM2
      CHARACTER*2 ATNAM3
      CHARACTER*2 ATNAM4
      CHARACTER*80 TITLE
      DIMENSION CEL(9)
C      *****
      PI = 3.1415926535898

      OPEN(10,file = 'FCC4.DAT', STATUS = 'OLD')

      READ(10,'(A3)') RUN
      READ(10,'(A80)') TITLE
      READ(10,'(A2)') ATNAM1
      READ(10,'(A2)') ATNAM2
      READ(10,'(A2)') ATNAM3
      READ(10,'(A2)') ATNAM4
c      READ(10,*) RACT
c      READ(10,*) ISEED

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

```

---

```
CELL = L/ REAL ( NC )
CELL2 = 0.5 * CELL

C  ** BUILD THE UNIT CELL **

C  ** SUBLATTICE A **

    RX(1) = 0.0
    RY(1) = 0.0
    RZ(1) = 0.0
    EX(1) = RROOT3
    EY(1) = RROOT3
    EZ(1) = RROOT3

C  ** SUBLATTICE B **

    RX(2) = CELL2
    RY(2) = CELL2
    RZ(2) = 0.0
    EX(2) = RROOT3
    EY(2) = -RROOT3
    EZ(2) = -RROOT3

C  ** SUBLATTICE C **

    RX(3) = 0.0
    RY(3) = CELL2
    RZ(3) = CELL2
    EX(3) = -RROOT3
    EY(3) = RROOT3
    EZ(3) = -RROOT3

C  ** SUBLATTICE D **

    RX(4) = CELL2
    RY(4) = 0.0
    RZ(4) = CELL2
    EX(4) = -RROOT3
    EY(4) = -RROOT3
    EZ(4) = RROOT3

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

    M = 0
```

```
DO 99 IZ = 1, NC

DO 98 IY = 1, NC

DO 97 IX = 1, NC

DO 96 IREF = 1, 4

    RX(IREF+M) = RX(IREF) + CELL * REAL ( IX - 1 )
    RY(IREF+M) = RY(IREF) + CELL * REAL ( IY - 1 )
    RZ(IREF+M) = RZ(IREF) + CELL * REAL ( IZ - 1 )

    EX(IREF+M) = EX(IREF)
    EY(IREF+M) = EY(IREF)
    EZ(IREF+M) = EZ(IREF)

    R1X(IREF+M) = RX(IREF+M) + DS2 * EX(IREF+M)
    R1Y(IREF+M) = RY(IREF+M) + DS2 * EY(IREF+M)
    R1Z(IREF+M) = RZ(IREF+M) + DS2 * EZ(IREF+M)

    R2X(IREF+M) = RX(IREF+M) - DS2 * EX(IREF+M)
    R2Y(IREF+M) = RY(IREF+M) - DS2 * EY(IREF+M)
    R2Z(IREF+M) = RZ(IREF+M) - DS2 * EZ(IREF+M)

96          CONTINUE

          M = M + 4

97          CONTINUE

98          CONTINUE

99          CONTINUE

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

DO 100 I = 1, N

    RX(I) = RX(I) - 0.5*L
    RY(I) = RY(I) - 0.5*L
    RZ(I) = RZ(I) - 0.5*L

    R1X(I) = R1X(I) - 0.5*L
    R1Y(I) = R1Y(I) - 0.5*L
    R1Z(I) = R1Z(I) - 0.5*L
```



```
R2X(I) = R2X(I) - 0.5*L
R2Y(I) = R2Y(I) - 0.5*L
R2Z(I) = R2Z(I) - 0.5*L
```

```
100    CONTINUE
```

```
C    ** WRITE CONFIG FILE **
```

```
    LEVCFG = 0
    IMCON = 1
    NATMS = N1*3+N2
```

```
    CEL(1) = L+sig
    CEL(2) = 0.0
    CEL(3) = 0.0
    CEL(4) = 0.0
    CEL(5) = L+sig
    CEL(6) = 0.0
    CEL(7) = 0.0
    CEL(8) = 0.0
    CEL(9) = L+sig
```

```
    OPEN(UNIT = 21, FILE = 'CONFDL'//RUN, STATUS = 'UNKNOWN')
```

```
    WRITE (21, 1005) TITLE
1005    FORMAT (A80)
```

```
    WRITE (21,1003) LEVCFG, IMCON, NATMS
1003    FORMAT (3(I10))
```

```
    WRITE (21,1001) CEL(1), CEL(2), CEL(3)
    WRITE (21,1001) CEL(4), CEL(5), CEL(6)
    WRITE (21,1001) CEL(7), CEL(8), CEL(9)
1001    FORMAT (3(F20.12))
```

```
    J = 0
c atomes d'azote
    DO 300 I = 1, N1
    J = J + 1
    WRITE (21,1002) ATNAM1, J
1002    FORMAT (A8,I10)
    WRITE (21, 1004)R1X(I), R1Y(I), R1Z(I)
    J = J + 1
    WRITE (21,1002) ATNAM2, J
```

```
        WRITE (21, 1004)R2X(I), R2Y(I), R2Z(I)
        J = J + 1
        WRITE (21,1002) ATNAM3, J
        WRITE (21, 1004)RX(I), RY(I), RZ(I)

1004   FORMAT (3(F20.12))
300   CONTINUE
c molecules de methane
      DO 400 I = N1 + 1, N
        J = J + 1
        WRITE (21,1002) ATNAM4, J
        WRITE (21, 1004)RX(I), RY(I), RZ(I)

400   CONTINUE
      STOP
      END
```

# Annexe G

## Estimation de l'erreur statistique

Après une simulation contenant un nombre de pas temporels  $\tau_{obs}$ , la moyenne d'une grandeur  $A$  est :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\tau) \quad (\text{G.1})$$

Si les quantités  $A(\tau)$  sont statistiquement indépendantes, la variance dans la moyenne est déterminée par :

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = \sigma^2(A)/\tau_{obs} \quad (\text{G.2})$$

où

$$\sigma^2(A) = \langle \delta A^2 \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} [A(\tau) - \langle A \rangle]^2. \quad (\text{G.3})$$

L'erreur estimée dans la moyenne est donnée par  $\sigma(\langle A \rangle)$ . Généralement, comme les configurations sont assez rapprochées, elles sont corrélées. On procède alors par un découpage de  $\tau_{obs}$  en  $n_b$  blocs de longueur  $\tau_b$  de sorte que  $\tau_{obs} = n_b \tau_b$ . La moyenne de  $A$  est calculée pour chaque bloc :

$$\langle A \rangle_b = \frac{1}{\tau_b} \sum_{\tau=1}^{\tau_b} A(\tau). \quad (\text{G.4})$$

Les valeurs des moyennes pour tous les blocs peuvent être utilisées pour calculer la variance :

$$\sigma^2(\langle A \rangle_b) = \frac{1}{n_b} \sum_{b=1}^{n_b} (\langle A \rangle_b - \langle A \rangle_{obs})^2 \quad (\text{G.5})$$

et estimer l'erreur statistique  $\sigma(\langle A \rangle_b)$ .



# Table des figures

1.1	Diagramme de phases d'une substance monoatomique typique, montrant les frontières entre les phases solide (S), liquide (L), vapeur (V) ou fluide (F). . . . .	16
2.1	Potentiel de LENNARD-JONES . . . . .	27
2.2	Convention de l'image minimale dans un système à 2 dimensions [12].	30
2.3	Fonction de distribution radiale de l'Argon liquide à 85K [2]. . . . .	31
3.1	Molécule du méthane. . . . .	37
3.2	Diagramme de phases (Température, Densité) du méthane [28]. . . . .	38
3.3	Molécule du diazote. . . . .	39
3.4	Diagramme de phases (Température, Densité) du diazote [28]. . . . .	39
3.5	Répartition des charges créant le quadripôle de la molécule d'azote. . . . .	40
3.6	Compositions liquide-vapeur [6]. . . . .	43
3.7	Diagrammes pression-composition pour N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> à : a) 130K, b) 150K, c) 170K [4]. . . . .	44
3.8	Fonctions de distribution radiale $g_{CH_4-CH_4}(r)$ , $g_{N_2-N_2}(r)$ et $g_{N-N}(r)$ pour $x_{N_2} = 0.5$ à $T = 130K$ . . . . .	49
3.9	Fonction de distribution radiale du CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> à $T = 110K$ et $x_{N_2} = 0.25, 0.5, 0.75$ . . . . .	50
3.10	Fonction de distribution radiale du CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> à $T = 155K$ et $x_{N_2} = 0.25, 0.5, 0.75$ . . . . .	51
3.11	Fonction de corrélation temporelle à $T = 130K$ et $x_{N_2} = 0.5$ . . . . .	52
3.12	Coefficient de viscosité de cisaillement fonction de la borne supérieure de l'intégrale de la fonction d'autocorrélation du stress à $T = 130K$ et $x_{N_2} = 0.5$ . . . . .	53
3.13	Viscosité de cisaillement en fonction de $x_{N_2}$ à $T = 110K$ . La droite représente une combinaison linéaire de nos viscosités. . . . .	54
3.14	Viscosité de cisaillement en fonction de $x_{N_2}$ à $T = 130K$ . La droite représente une combinaison linéaire de nos viscosités. . . . .	54
3.15	Viscosité de cisaillement <i>versus</i> $x_{N_2}$ à $T = 155K$ . . . . .	55
3.16	Coefficient de self-diffusion des molécules de CH <sub>4</sub> en fonction de $x_{N_2}$ à différentes températures. . . . .	56
3.17	Coefficient de self-diffusion des molécules de N <sub>2</sub> en fonction de $x_{N_2}$ à différentes températures. . . . .	56

4.1	Potentiel d'interaction $U(r)/\epsilon_{Ne}$ versus $r/\sigma_{Ne}$ . <i>LJ</i> : potentiel de LENNARD-JONES, <i>FH</i> : potentiel de FEYNMAN-HIBBS pour le néon près du point triple, à $T = 24.5K$ . . . . .	60
4.2	Coefficients de self-diffusion du méthane et du néon en fonction de la concentration du néon à $T = 55K$ . . . . .	62
4.3	Coefficients de self-diffusion du méthane et du néon en fonction de la concentration du néon à $T = 112K$ . . . . .	63
4.4	Coefficient de viscosité du méthane-néon en fonction de la concentration du néon pour $T = 55K$ et $T = 112K$ . . . . .	63
C.1	Distribution de charges dans la somme d'EWALD [12] : (a) Charges ponctuelles originelles+la distribution d'écran, (b) Distribution d'annulation. . . . .	72
D.1	Schéma SHAKE [42] . . . . .	75
E.1	Cellule unité de la structure f.c.c pour des molécules linéaires. les orientations sont en quatre sous-réseaux : (a)(1,1,1); (b)(1,-1,-1); (c)(-1,1,-1); (d)(-1,-1,1). . . . .	78

# Bibliographie

- [1] I. Fisher, *Statistical theory of liquids*, ser. International monographs on advanced mathematics and physics. University of Chicago Press, 1964.
- [2] J. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed. Academic Press, 2006.
- [3] B. Poling, J. Prausnitz, and J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., ser. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2000.
- [4] J. Carrero-Mantilla and M. Llano-Restrepo, "Vapor-liquid equilibria of the binary mixtures nitrogen+ methane, nitrogen+ ethane and nitrogen+ carbon dioxide, and the ternary mixture nitrogen+ methane+ ethane from Gibbs-ensemble molecular simulation," *Fluid phase equilibria*, vol. 208, no. 1, pp. 155–169, 2003.
- [5] X. H. Han, Y. J. Zhang, Z. J. Gao, Y. J. Xu, Q. Wang, and G. M. Chen, "Vapor-Liquid Equilibrium for the Mixture Nitrogen (N<sub>2</sub>) + Methane (CH<sub>4</sub>) in the Temperature Range of (110 to 125) K," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, no. 5, pp. 1621–1626, 2012.
- [6] A. J. Kidnay, R. C. Miller, W. R. Parrish, and M. J. Hiza, "Liquid-vapour phase equilibria in the N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system from 130 to 180 K," *Cryogenics*, vol. 15, no. 9, pp. 531–540, 1975.
- [7] J. H. Westlake, J. H. Waite, K. E. Mandt, N. Carrasco, J. M. Bell, B. A. Magee, and J.-E. Wahlund, "Titan's ionospheric composition and structure : Photochemical modeling of Cassini INMS data," *Journal of Geophysical Research : Planets (1991–2012)*, vol. 117, no. E1, 2012.
- [8] W. R. Thompson, J. A. Zollweg, and D. H. Gabis, "Vapor-liquid equilibrium thermodynamics of n 2+ ch 4 : Model and titan applications," *Icarus*, vol. 97, no. 2, pp. 187–199, 1992.
- [9] G. Firanesco, D. Luckhaus, G. N. Patey, S. K. Atreya, and R. Signorell, "The composition of liquid methane–nitrogen aerosols in Titan's lower atmosphere from Monte Carlo simulations," *Icarus*, vol. 212, no. 2, pp. 779–789, 2011.
- [10] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge University Press, 1990.
- [11] N. Tchouar, "Etude Intensive par Simulation de Dynamique Moleculaire des Propriétés Thermodynamiques, Structurales et de Transport du Methane Liquide, du Néon Liquide, de l'Azote Liquide et de l'Hélium Fluide : Approche

- de FEYNMAN-HIBBS,” Doctorat en chimie-physique, Université S. T. Oran - Algérie, Nov 2005.
- [12] P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, ser. Oxford science publications. Clarendon Press, 1987.
- [13] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical Mechanics*, 3rd ed. Addison Wesley, 2001.
- [14] P. Ungerer, C. Nieto-Draghi, B. Rousseau, G. Ahunbay, and V. Lachet, “Molecular simulation of thermophysical properties of fluids : from understanding toward quantitative predictions,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 134, no. 1, pp. 71–89, 2007.
- [15] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, 2nd ed., ser. Computational science series. Elsevier Science, 2001.
- [16] W. G. Hoover, “Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.
- [17] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, “Constant pressure molecular dynamics algorithms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 5, pp. 4177–4189, 1994.
- [18] S. Melchionna, G. Cicotti, and B. L. Holian, “Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size,” *Molecular Physics*, vol. 78, no. 3, pp. 533–544, 1993.
- [19] N. Tchouar, F. Ould-kaddour, and D. Levesque, “Computation of the properties of liquid neon, methane, and gas helium at low temperature by the Feynman-Hibbs approach,” *The Journal of chemical physics*, vol. 121, no. 15, pp. 7326–7331, 2004.
- [20] R. P. Feynman and A. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*, ser. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1965.
- [21] D. J. Keffer and P. Adhangale, “The composition dependence of self and transport diffusivities from molecular dynamics simulations,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 100, no. 1, pp. 51–69, 2004.
- [22] P. W. Atkins, J. D. Paula, M. Mottet, and J. Toullec, *Chimie physique*, 3rd ed., ser. Chimie physique. De Boeck Supérieur, 2008.
- [23] N.-T. Van-Oanh, C. Houriez, and B. Rousseau, “Viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 4, pp. 930–936, 2010.
- [24] P. H. Hünenberger, “Calculation of the group-based pressure in molecular simulations. I. A general formulation including Ewald and particle-particle–particle-mesh electrostatics,” *The Journal of chemical physics*, vol. 116, no. 16, pp. 6880–6897, 2002.
- [25] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, ser. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis, 2007.
- [26] “NIST Chemistry webbook online databases for fluids.” [Online]. Available : <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>



- [27] “Air Liquide : L’encyclopédie des gaz .” [Online]. Available : <http://encyclopedia.airliquide.com/>
- [28] K. U. Kholmatov, F. J. Keil, R. Nickolov, D. Kovacheva, M. Mladenov, N. Velichkova, R. Raicheff, P. Tzvetkova, R. S. Rammel, S. A. Zatiti *et al.*, “Monte Carlo simulations of phase equilibria of binary mixtures containing methane, ethane, n-pentane, nitrogen, and oxygen comparison with experimental measurements and predictions of Peng-Robinson EOS and Perturbed-Chain SAFT,” *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 46, no. 3, pp. 267–274, 2011.
- [29] K. R. Harris and N. J. Trappeniers, “The density dependence of the self-diffusion coefficient of liquid methane,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 104, no. 1, pp. 262–280, 1980.
- [30] H. J. M. Hanley, W. M. Haynes, and R. D. McCarty, “The viscosity and thermal conductivity coefficients for dense gaseous and liquid methane,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 6, no. 2, pp. 597–610, 1977.
- [31] L. M. Sesé, “A quantum Monte Carlo study of liquid Lennard-Jones methane, path-integral and effective potentials,” *Molecular Physics*, vol. 76, no. 6, pp. 1335–1346, 1992.
- [32] M. Schoen, C. Hoheisel, and O. Beyer, “Liquid CH<sub>4</sub>, liquid CF<sub>4</sub> and the partially miscible liquid mixture CH<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub> : A molecular dynamics study based on both a spherically symmetric and a four-centre Lennard-Jones potential model,” *Molecular Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 699–709, 1986.
- [33] J. Vrabc and J. Fischer, “Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methane, ethane, and carbon dioxide from molecular simulation,” *International journal of thermophysics*, vol. 17, no. 4, pp. 889–908, 1996.
- [34] C. S. Murthy, K. Singer, M. L. Klein, and I. R. McDonald, “Pairwise additive effective potentials for nitrogen,” *Molecular Physics*, vol. 41, no. 6, pp. 1387–1399, 1980.
- [35] T. Scott, “Solid and liquid nitrogen,” *Physics Reports*, vol. 27, no. 3, pp. 89–157, 1976.
- [36] H. J. M. Hanley, R. D. McCarty, and W. M. Haynes, “The viscosity and thermal conductivity coefficients for dense gaseous and liquid argon, krypton, xenon, nitrogen, and oxygen,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 3, no. 4, pp. 979–1017, 1974.
- [37] A. D. Buckingham, R.-L. Disch\_, and D. A. Dunmur, “Quadrupole moments of some simple molecules,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, no. 12, pp. 3104–3107, 1968.
- [38] J. Huot and T. K. Bose, “Determination of the quadrupole moment of nitrogen from the dielectric second virial coefficient,” *The Journal of chemical physics*, vol. 94, no. 5, pp. 3849–3854, 1991.
- [39] P. S. Y. Cheung and J. G. Powles, “The properties of liquid nitrogen : V. computer simulation with quadrupole interaction,” *Molecular Physics*, vol. 32, no. 5, pp. 1383–1405, 1976.

- [40] D. E. Diller, "Measurements of the viscosity of compressed gaseous and liquid nitrogen+ methane mixtures," *International Journal of Thermophysics*, vol. 3, no. 3, pp. 237–249, 1982.
- [41] D. M. Heyes, "Molecular dynamics simulations of liquid binary mixtures : Partial properties of mixing and transport coefficients," *The Journal of chemical physics*, vol. 96, no. 3, pp. 2217–2227, 1992.
- [42] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, and M. T. Dove, "DL\_poly\_4," *Journal of Materials Chemistry*, 2006. [Online]. Available : [http://www.ccp5.ac.uk/DL\\_POLY/](http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY/)
- [43] D. Chandler, *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [44] J. S. Rowlinson and F. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures : Butterworths Monographs in Chemistry*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [45] M. Hiza and A. Kidnay, "Solid-vapour equilibrium in the system neon-methane," *Cryogenics*, vol. 6, no. 6, pp. 348–354, 1966.
- [46] K. Singer and W. Smith, "Path integral simulations of condensed phase lennard-jones systems," *Molecular Physics*, vol. 64, no. 6, pp. 1215–1231, 1988.
- [47] S. Förster, "Viscosity measurements in liquid neon, argon, and nitrogen," *Cryogenics*, vol. 3, no. 3, pp. 176–177, 1963.
- [48] B. J. Berne and D. Thirumalai, "On the simulation of quantum systems : path integral methods," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 401–424, 1986.
- [49] R. M. Stratt, "Semiclassical statistical mechanics of fluids : Nonperturbative incorporation of quantum effects in classical many body models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 8, pp. 3630–3638, 1979.
- [50] L. M. Sesé, "Feynman-hibbs quantum effective potentials for monte carlo simulations of liquid neon," *Molecular Physics*, vol. 78, no. 5, pp. 1167–1177, 1993.
- [51] L. M. Sesé, "Path-integral and effective potential monte carlo simulations of liquid nitrogen, hard-sphere and lennard-jones potentials," *Molecular Physics*, vol. 74, no. 1, pp. 177–189, 1991.
- [52] S. Acharyya and K. Datta, "Thermal diffusion in the system 20neon-methane," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 4, no. 1, p. 78, 1971.
- [53] F. Ould-Kaddour and D. Levesque, "Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid : Test of the stokes-einstein law," *Physical Review E*, vol. 63, no. 1, p. 011205, 2000.
- [54] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. Berendsen, "Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes," *Journal of Computational Physics*, vol. 23, no. 3, pp. 327–341, 1977.