

I, Estimation du potentiel chimique

1. $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

2. $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$

3. $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \approx \frac{F(N+1) - F(N)}{(N+1) - N} \approx F(N+1) - F(N) \approx \mu$

4. $F = -k_B T \ln Q_N$

5. $F(N+1) = -k_B T \ln Q_{N+1}$

$F(N) = -k_B T \ln Q_N$

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

6. $\Lambda =$ longueur d'onde thermique de de Broglie

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

7. $Z_N = \int d\vec{r}^N \exp(-\beta V(\vec{r}^N))$

$$Z_{N+1} = \int d\vec{r}^{N+1} \exp(-\beta V(\vec{r}^{N+1}))$$

8. $\mu = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} = -k_B T \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \cdot \frac{N! \Lambda^{3N}}{Z_N} \right)$

$\Rightarrow \mu = -k_B T \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{(N+1) \Lambda^3 Z_N} \right)$

$\mu = k_B T \ln((N+1) \Lambda^3) - k_B T \ln \left[\int d\vec{r}^N \frac{e^{-\beta V(\vec{r}^N)}}{Z_N} \times e^{-\beta \Delta V(\vec{r}^{N+1})} \right]$

$d\vec{r}^{N+1} \times d\vec{r}^N$

$\mathcal{P}(\vec{r}^N)$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln [(N+1)\Lambda^3] - k_B T \ln \left[\int d\vec{r}_{N+1} \int d\vec{r}^N \mathcal{P}(\vec{r}^N) e^{-\beta \Delta U(\vec{r}^{N+1})} \right]$$

$$g. \quad \mu = k_B T \ln [(N+1)\Lambda^3] - k_B T \ln \left[\int d\vec{r}_{N+1} \int d\vec{r}^N \mathcal{P}(\vec{r}^N) e^{-\beta \Delta U(\vec{r}^{N+1})} \right]$$

Moyenne sur le système à N
particules de $\Delta U = \langle \Delta U \rangle_N$

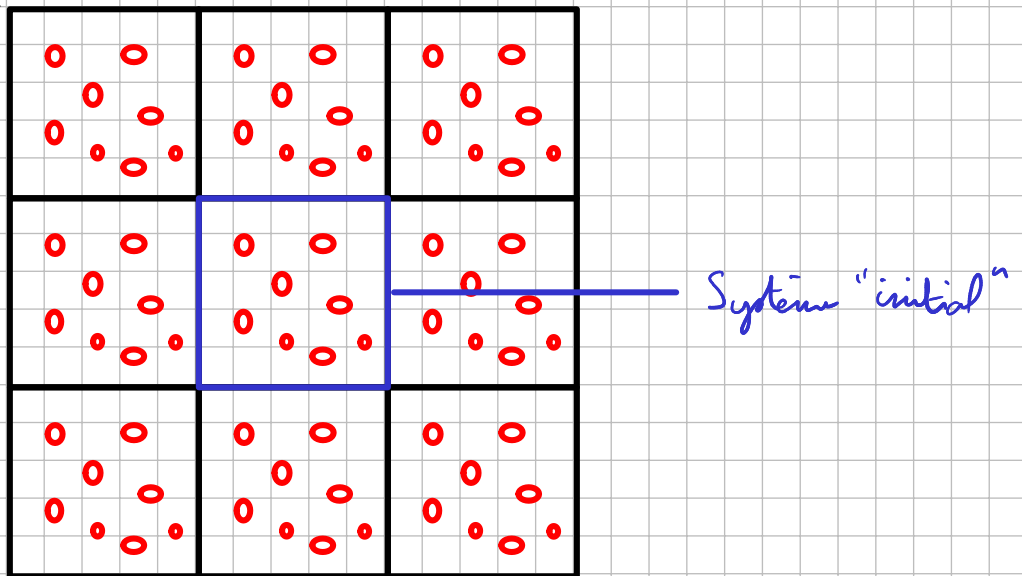
En calculant à intervalles réguliers dans la simulation l'énergie du système dans lequel on a inséré une particule supplémentaire, on peut calculer $\langle \Delta U \rangle_N$

\Rightarrow on obtient μ par la formule précédente.

II, Simulation moléculaire

Questions de cours

1. Le potentiel de Morse reproduit mieux le calcul QM sur toute la gamme de $(r_{ij} - r_{ij}^0)$. Mais autour de r_{ij}^0 , tous les potentiels sont corrects. Or en pratique r_{ij} s'éloigne peu de r_{ij}^0 (côté énergétique élevé) \Rightarrow on peut choisir le potentiel le moins cher en temps de calcul \Rightarrow potentiel quadratique OK.
2. Les conditions périodiques aux limites permettent de s'affranchir des effets de bord en entourant le système par des répliques de lui-même.



Application

1. Densité = propriété statique \Rightarrow MC et DP sont possible
2. Coefficient de diffusion = propriété de transport \Rightarrow seulement en DP.

3. On fixe p (10 GPa) et $T \Rightarrow (N, p, T)$

4. On a des résultats similaires avec $\Delta t = 1$ et 2 fs.

Pour $\Delta t = 3$ et 5 fs, les dynamiques restent stables mais on dérive des moyennes obtenues avec 1 ou 2 fs.

Pour $\Delta t = 10$ fs les fluctuations sont très importantes.

D'un point de vue physique, il vaut mieux que Δt soit petit. Il doit être 10 à 100 fois \oplus petits que le temps caractéristique le \oplus rapide dans le système.

Ici on voit que 1 ou 2 fs est correct. Avec 2 fs, ça permet de gagner un facteur 2 sur le temps simulé.

Partie A

1° Dans l'ensemble grand canonique, on a $\Xi_{\text{piège}} = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i - \mu n_i}{k_B T}}$ avec deux états possibles: 0 atome adsorbé ($\epsilon_1 = n_1, \mu = 0$) ou 1 atome adsorbé ($\epsilon_2 - n_2 \mu = -\epsilon_0 - \mu$). Ainsi $\Xi_{\text{piège}} = 1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}$.

2° Comme les pièges sont considérés indépendants, on a $\Xi_a = \Xi_{\text{piège}}^{N_p}$, soit $\Xi_a = [1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}]^{N_p}$.

3° On a $\bar{N}_a = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial \mu} = \frac{N_p}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}{1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}} = \frac{N_p}{1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}$. On obtient donc

$$f = \frac{\bar{N}_a}{N_p} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}$$

$$4° \bar{E}_a = -\bar{N}_a \epsilon_0$$

5° D'après la question 3, on a $f = [1 + e^{-\beta(\epsilon_0 + \mu)}]^{-1} = [1 + e^{-\beta \epsilon_0 / (n \lambda_T^3)}]^{-1}$

$$6° \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ [1 + e^{-\beta \epsilon_0 / (n \lambda_T^3)}]^{-1} \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{n (A^3 T^{-3/2}) e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}}}{n A^3 T^{-3/2} + 1} \right\}^{-1}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{n A^3 T^{-3/2}}{n A^3 T^{-3/2} + e^{-\epsilon_0 / k_B T}} \right) = \frac{-\frac{3}{2} n A^3 T^{-5/2} (n A^3 T^{-3/2} + e^{-\epsilon_0 / k_B T}) + n A^3 T^{-3/2} \left(\frac{3}{2} n A^3 T^{-5/2} + \frac{\epsilon_0}{k_B T^2} e^{-\epsilon_0 / k_B T} \right)}{(n A^3 T^{-3/2} + e^{-\epsilon_0 / k_B T})^2}$$

$$= \frac{-\frac{3}{2} n A^3 T^{-5/2} e^{-\epsilon_0 / k_B T} - n A^3 \frac{\epsilon_0}{k_B T^2} e^{-\epsilon_0 / k_B T}}{(n A^3 T^{-3/2} + e^{-\epsilon_0 / k_B T})^2}$$

$$= - \frac{n A^3 T^{-3/2} e^{-\epsilon_0 / k_B T} \left(\frac{3}{2T} + \frac{\epsilon_0}{k_B T^2} \right)}{(n A^3 T^{-3/2} + e^{-\epsilon_0 / k_B T})^2} \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial f}{\partial T} = f(f-1) \left(\frac{\epsilon_0}{k_B T^2} + \frac{3}{2T} \right)$$

7° On a $\bar{E}_{\text{gaz}} = \frac{3}{2} N_g k_B T$ avec $N_g = \text{cste}$. Avec fluctuations, $\bar{E}_{\text{gaz}} = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B T$ et

$$\bar{E} = \bar{E}_g + \bar{E}_a = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B T - \bar{N}_a \epsilon_0 = \frac{3}{2} k_B T (N_{\text{tot}} - \bar{N}_a) - \bar{N}_a \epsilon_0$$

$$8° C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B (N_{\text{tot}} - \bar{N}_a) - \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial T}$$

$$= \frac{3}{2} k_B (N_{\text{tot}} - \bar{N}_a) - \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) N_p \frac{\partial f}{\partial T}$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} k_B (N_{\text{tot}} - \bar{N}_a) - \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) N_p f(f-1) \left(\frac{\epsilon_0}{k_B T^2} + \frac{3}{2T} \right)$$

$$9° \delta C_V = -\frac{3}{2} k_B \delta \bar{N}_a + \frac{N_p}{k_B T^2} f(f-1) \left(\epsilon_0 + \frac{3}{2} k_B T \right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{\delta C_V}{N_p k_B} = -\frac{3}{2} f + f(f-1) \left[\frac{\epsilon_0}{k_B T^2} + \frac{3}{2T} \right]^2$$

Si $f \ll 1$, alors $\frac{S_{CV}}{N_p k_B} \approx -\frac{3}{2} f + f \left(\frac{\epsilon_0}{k_B T} + \frac{3}{2} \right)^2 \approx f \left[\left(\frac{\epsilon_0}{k_B T} \right)^2 + 3 \frac{\epsilon_0}{k_B T} + \frac{3}{4} \right]$. (2)

Ainsi $\frac{S_{CV}}{N_p k_B} > 0$, ce qui signifie qu'il faut fournir plus d'énergie pour chauffer le gaz pour un même ΔT . Autrement dit, $C_{V,adsorbé} > C_{V,libre}$.

Partie B:

10° Plusieurs états d'énergie $\Rightarrow \left[\frac{Z}{\text{trace}} \right] = 1 + \sum_{\lambda} e^{\beta(\epsilon_{\lambda} + \mu)} = 1 + z_p e^{\beta\mu}$

11° $\bar{N}_a = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\ln \left[1 + z_p e^{\beta\mu} \right] N_p \right] = \frac{N_p z_p e^{\beta\mu}}{1 + z_p e^{\beta\mu}} = \frac{N_p}{1 + z_p^{-1} e^{-\beta\mu}}$

Donc $f = (1 + z_p^{-1} e^{-\beta\mu})^{-1}$.

12° i) $U = J + TS - \mu N = -\frac{1}{\beta} \ln \Omega_a + \frac{1}{\beta} \ln \Omega_a + \frac{T}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial T} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \mu}$
 $= \frac{T}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \mu}$

Or $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{\beta}{T}$, donc $U = -\frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \mu}$

ii) $\ln \Omega_a = \ln \left[(1 + z_p e^{\beta\mu})^{N_p} \right]$ et

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \beta} &= N_p \frac{\frac{\partial z_p}{\partial \beta} e^{\beta\mu} + z_p \mu e^{\beta\mu}}{1 + z_p e^{\beta\mu}} \\ \frac{\partial \ln \Omega_a}{\partial \mu} &= N_p \frac{z_p \beta e^{\beta\mu}}{1 + z_p e^{\beta\mu}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow U = -N_p \frac{\frac{\partial z_p}{\partial \beta} e^{\beta\mu}}{1 + z_p e^{\beta\mu}} = -\frac{N_p z_p \frac{\partial \ln z_p}{\partial \beta} e^{\beta\mu}}{1 + z_p e^{\beta\mu}}$$

Ainsi $U = \bar{\epsilon}_a = -\frac{N_p}{1 + z_p^{-1} e^{-\beta\mu}} \frac{\partial \ln z_p}{\partial \beta} = -\bar{N}_a \bar{\epsilon}$, avec $\bar{\epsilon} = \frac{\partial \ln z_p}{\partial \beta}$.

1°/ On a $m = y/a$. En écrivant $n_+ + n_- = N - m$ et $n_+ - n_- = x/a$, on déduit $n_{\pm} = (L - y \pm x) / 2a$.

2°/ Si l'extrémité de la chaîne est fixée, $\Omega(x, y)$ est donné par le nombre de permutations irréductibles des états des monomères qui conservent les mêmes nombres m, n_+ et n_- . On a donc bien

$$\Omega(x, y) = \frac{N!}{m! n_+! n_-!}$$

$$3°/ \Omega_{\text{tot}} = \sum_{x, y} \Omega(x, y) = \sum_{\substack{m, n_+, n_- \\ \text{t.q. } m+n_++n_- = N}} \frac{N!}{m! n_+! n_-!} = \sum_{\substack{m, n_+, n_- \\ \text{t.q. } m+n_++n_- = N}} \frac{N!}{m! n_+! n_-!} 1^m 1^{n_+} 1^{n_-} = 3^N$$

d'après la formule du trinôme de Newton et comme il se doit pour un système à trois états.

4°/ Pour N, m, n_+ et $n_- \gg 1$, on peut utiliser l'approximation de Stirling et on a alors $S(x, y) = k_B \ln \Omega(x, y) \approx k_B (N \ln N - m \ln m - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-)$.

Comme $N = m + n_+ + n_-$, on a finalement

$$S(x, y) = -k_B \left(m \ln \frac{m}{N} + n_+ \ln \frac{n_+}{N} + n_- \ln \frac{n_-}{N} \right)$$

5°/ On a $\frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \pm \frac{1}{2a}$, $\frac{\partial m}{\partial y} = \frac{1}{a}$ et $\frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = -\frac{1}{2a}$. Ainsi,

$$\frac{\partial S(x, y)}{\partial x} = -k_B \left(0 + \frac{\partial n_+}{\partial x} \ln \frac{n_+}{N} + \frac{\partial n_+}{\partial x} + \frac{\partial n_-}{\partial x} \ln \frac{n_-}{N} + \frac{\partial n_-}{\partial x} \right) = + \frac{k_B}{2a} \ln \frac{n_-}{n_+}$$

$$\frac{\partial S(x, y)}{\partial y} = -k_B \left(\frac{\partial m}{\partial y} \ln \frac{m}{N} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n_+}{\partial y} \ln \frac{n_+}{N} + \frac{\partial n_+}{\partial y} + \frac{\partial n_-}{\partial y} \ln \frac{n_-}{N} + \frac{\partial n_-}{\partial y} \right) = \frac{k_B}{a} \left(-\ln \frac{m}{N} + \frac{1}{2} \ln n_+ + \frac{1}{2} \ln n_- \right) = \frac{k_B}{a} \ln \frac{\sqrt{n_+ n_-}}{m}$$

6°/ $S(x, y)$ est donc maximum pour $n_+ = n_-$ et $m^2 = n_+ n_- = n_+^2$, soient $m^* = n_+^* = n_-^* = N/3$. Ce résultat était attendu du fait que les orientations possibles de chaque monomère sont équiprobables.

7°/ On obtient $x^* = 0$ et $y^* = \frac{L}{3}$.

$$8^\circ / [\Phi(x, y)] = [\Phi] \frac{[M] [L]^2 [T]^{-2} [\Phi]^{-1}}{[L]} = [M] [L] [T]^{-2} \cdot \Phi(x, y) \quad (2)$$

est donc une force.

$$9^\circ / \Phi(x, y) = T \frac{\partial S(x, y)}{\partial y} = \frac{k_B T}{a} \ell_n \frac{\sqrt{n_+ n_-}}{m} = \frac{k_B T}{a} \ell_n \frac{\frac{1}{2a} \sqrt{(L-y)^2 - x^2}}{y/a}, \text{ soit}$$

$$\boxed{\Phi(x, y) = \frac{k_B T}{a} \ell_n \frac{\sqrt{(L-y)^2 - x^2}}{2y}}$$

$$10^\circ / \Phi_y(0, y) = \frac{k_B T}{a} \ell_n \frac{L-y}{2y} \text{ pour } y \in]0, L[. \text{ On a alors}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_y(0, y)}{\partial y} \right) = \frac{k_B T}{a} \times \frac{[-2y - 2(L-y)]/2y^2}{(L-y)/2y} = \frac{L}{y^2(L-y)}$$

$$\Phi_y(0, y) = 0 \text{ pour } L-y = 2y, \text{ soit } \boxed{y = \frac{L}{3}} \text{ et}$$

$$\lim_{y \rightarrow 0} \Phi_y(0, y) = +\infty, \quad \lim_{y \rightarrow L} \Phi_y(0, y) = -\infty.$$

