

D4CI445 : Thermodynamique statistique et simulation moléculaire

PREMIERE SESSION 28 mars 2023 - Durée : 3h

Le sujet (6 pages) comporte 4 parties indépendantes. Quelques formules mathématiques pouvant être utiles à la résolution de certaines questions sont rappelées en fin d'énoncé. Chacune des parties devra être rédigée sur des copies séparées. Les temps pour chaque partie sont donnés à titre indicatif.

I. Estimation du potentiel chimique : le test d'insertion de Widom (40 minutes)

Le potentiel chimique est une grandeur essentielle en chimie qui permet notamment de caractériser l'équilibre chimique. Il est traditionnellement défini comme l'enthalpie molaire partielle mais il existe d'autres définitions en termes de dérivées partielles de fonctions thermodynamiques.

1. Ecrire la différentielle totale exacte dF de l'énergie libre $F(N, V, T)$ exprimée en fonction des variables canoniques.
2. En déduire l'expression du potentiel chimique comme une dérivée partielle de F .

On rappelle la définition mathématique de la dérivée d'une fonction (f dans l'exemple) :

$$\frac{df}{dx} = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x + dx) - f(x)}{dx}$$

3. En déduire qu'on peut estimer le potentiel chimique avec la formule :

$$\mu = F(N + 1) - F(N)$$

4. Rappeler la relation liant l'énergie libre $F(N)$ et la fonction de partition canonique $Q_N = Q(N, V, T)$
5. Déduire des 2 précédentes questions la relation suivante :

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

On rappelle que la fonction de partition totale peut se factoriser en une partie cinétique et l'intégrale configurationnelle Z , de telle sorte que, pour des molécules indiscernables :

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}}$$

6. Comment appelle-t-on traditionnellement Λ et quelle est son expression ?

Dans la suite on utilisera les notations suivantes :

- \vec{r}_i est la position de la molécule i .
- $\vec{r}^N = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ représente l'ensemble des positions des molécules 1 à N .
- Pour simplifier les écritures, on pourra utiliser :

$$d\vec{r}^N = \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

- On note \mathcal{V} l'hamiltonien potentiel.
- On note $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

7. Ecrire l'expression générale (en termes d'intégrales) des intégrales de configuration canoniques Z_N et Z_{N+1} . On précisera bien les variables d'intégration.

On écrit l'énergie potentielle du système à $(N + 1)$ particules comme :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^{N+1}) = \mathcal{V}(\vec{r}^N) + \Delta\mathcal{V}(\vec{r}^{N+1})$$

où $\mathcal{V}(\vec{r}^N)$ est l'énergie du système constitué des N premières particules. $\Delta\mathcal{V}(\vec{r}^{N+1})$ est donc la variation d'énergie entre le système composé de N particules et celui dans lequel on insère la particule $(N + 1)$.

8. En déduire l'expression suivante pour le potentiel chimique :

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

où $\mathcal{P}(\vec{r}^N)$ est la probabilité d'une configuration du système à N particules.

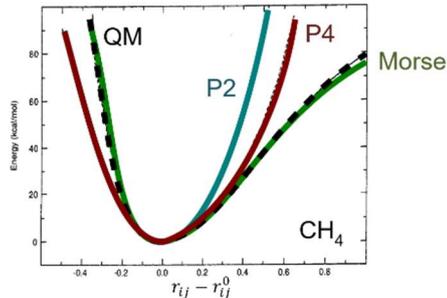
Le test d'insertion de Widom est une méthode qui permet d'estimer le potentiel chimique d'une espèce à partir d'une simulation moléculaire d'un système à N particules. Il consiste, au cours de la simulation, à calculer à intervalles réguliers l'énergie d'un système dans lequel une particule supplémentaire est introduite.

9. A l'aide de la formule donnée à la question 8, justifier le protocole du test d'insertion de Widom en expliquant la quantité calculée pour obtenir μ .

II. Simulation moléculaire (20 minutes)

Questions de cours

- On donne ci-dessous un graphique montrant l'ajustement de l'énergie d'élongation d'une liaison obtenue par chimie quantique (en tirets) par différents potentiels analytiques. L'énergie est fixée à 0 pour la longueur d'équilibre r_{ij}^0 et est donnée en kcal/mol.



QM : calcul de référence en mécanique quantique

P2 : potentiel harmonique

$$E_b^{P2} = k_b (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

P4 : potentiel quartique

$$E_b^{P4} = k_2 (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + k_4 (r_{ij} - r_{ij}^0)^4$$

Morse : potentiel de Morse

$$E^M = D \left[1 - e^{\sqrt{k/2D} (r_{ij} - r_{ij}^0)} \right]^2$$

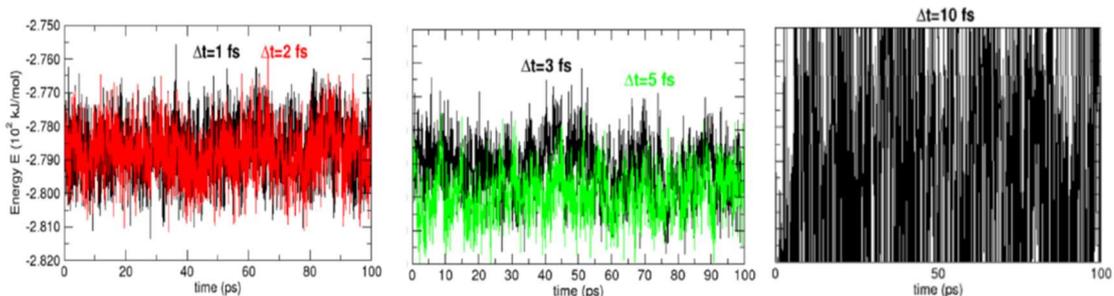
Commenter la figure et justifier que dans de nombreux champs de force on utilise un potentiel quadratique pour le terme d'énergie de liaison (max. 10 lignes).

- Expliquer en quelques lignes (max. 10) le principe des conditions périodiques aux limites utilisé en simulation moléculaire. Expliciter notamment le problème qu'elles permettent de résoudre. On pourra s'aider de schémas.

Application

Le dioxyde de germanium GeO_2 est un matériau intéressant pour ses propriétés optiques car il est transparent dans l'infrarouge. On souhaite étudier par simulation moléculaire le dioxyde de germanium à l'état vitreux sous une pression de 10 GPa.

- Quel type de simulation (Monte Carlo ou dynamique moléculaire) peut-on utiliser pour obtenir la densité ? Justifier succinctement.
- Quel type de simulation (Monte Carlo ou dynamique moléculaire) peut-on utiliser pour obtenir le coefficient de diffusion ? Justifier succinctement.
- Dans quel ensemble statistique faut-il réaliser les simulations ?
- On donne ci-dessous les graphiques de l'énergie au cours de trajectoires de dynamique moléculaire de GeO_2 avec différents pas de temps Δt . Commenter les résultats obtenus. Quelle(s) valeur(s) de Δt vous paraît-il préférable d'utiliser (justifier) ?



III. Contribution de l'adsorption à la capacité calorifique (70 minutes)

On considère un système **monoatomique** constitué de N_{tot} atomes dans un récipient (fermé) de volume V maintenu à température T fixée. N_g atomes sont dans la phase gazeuse. Un atome dans le gaz a une énergie $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/(2m)$. Les surfaces de l'enceinte piègent N_a atomes sur N_p pièges. Dans la suite, on notera $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Partie A : Dans un premier temps, nous considérons que chaque piège peut accrocher **au plus** un atome ; l'atome piégé a alors une énergie $(-\varepsilon_0)$, avec $\varepsilon_0 > 0$.

1. On étudie dans un premier temps les atomes adsorbés à la surface. Le gaz joue le rôle de réservoir d'atomes (car $N_g \gg N_p \geq N_a$) et fixe la température T et le potentiel chimique μ des atomes de surface. Calculer la fonction de partition grand canonique $\xi_{\text{piège}}$ pour un piège.
2. En déduire la fonction de partition grand canonique totale Ξ_a des atomes adsorbés :

$$\Xi_a = (1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)})^{N_p}$$

3. Calculer la fraction des pièges occupés $f = \overline{N_a}/N_p$, en fonction de T , μ et ε_0 .
4. Que vaut l'énergie moyenne, $\overline{E_a}$, des atomes adsorbés en fonction de $\overline{N_a}$ et ε_0 ?

Le potentiel chimique est imposé par le gaz (le réservoir). Pour le gaz parfait, on a $e^{\beta\mu} = n\lambda_T^3$ où $\lambda_T \propto 1/\sqrt{T}$ est la longueur thermique de de Broglie et $n = N_g/V$ est la densité moyenne.

5. Exprimer la probabilité d'adsorption f comme une fonction de T et de n : $f = f(T, n)$.

Puisque $N_g \gg N_a$, on suppose $n = \text{cste}$.

6. Montrer (faire le calcul précis) que dans cette hypothèse, $\partial f/\partial T$ peut s'écrire comme :

$$\frac{\partial f}{\partial T} = f(f - 1) \times \left[\frac{\varepsilon_0}{k_B T^2} + \frac{3}{2T} \right].$$

7. Donner la moyenne canonique de l'énergie du gaz $\overline{E_g}$ en fonction de N_g et T (on ne demande pas de démontrer ce résultat). La surface et le gaz échangent des atomes mais le nombre total est fixé, $N_g + N_a = N_{tot}$. En faisant $N_g \rightarrow \overline{N_g}$ dans l'expression de $\overline{E_g}$, déduire l'énergie moyenne interne \overline{E} du système (gaz+surface) en fonction de T , ε_0 , N_{tot} et $\overline{N_a}$.
8. Déduire la capacité calorifique C_V du système (gaz+surface).

On note $\delta C_V \stackrel{\text{def}}{=} C_V - \frac{3}{2} N_{tot} k_B$ la contribution de l'adsorption à la capacité calorifique.

9. Déduire $\delta C_V/(N_p k_B)$ en fonction de f . Justifier physiquement le signe dans le cas où $f \ll 1$.

Partie B : Dans un second temps, nous supposons que **lorsqu'un atome est piégé**, il peut se trouver dans plusieurs états d'énergie ($-\varepsilon_\lambda$) tels que $\varepsilon_\lambda > 0$.

10. Exprimer dans ce cas $\xi_{\text{piège}}$ en fonction de $z_p = \sum_\lambda e^{\beta\varepsilon_\lambda}$.

11. Dédurre la nouvelle expression de $f = \overline{N}_a/N_p$.

12. On souhaite montrer que la nouvelle expression de l'énergie moyenne des atomes adsorbés est donnée par

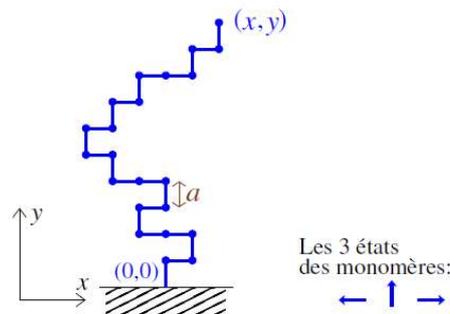
$$\overline{E}_a = \overline{N}_a \bar{\varepsilon} \quad \text{où} \quad \bar{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial \ln z_p}{\partial \beta}.$$

i) Montrer que $U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$ dans l'ensemble grand canonique.

ii) En déduire l'expression de \overline{E}_a .

IV. Polymère dirigé (50 minutes)

On considère un polymère isolé constitué de N monomères de longueur a . Les monomères sont libres de choisir une des trois orientations dans le plan xOy : vers la gauche, vers la droite ou vers le haut (mais pas vers le bas, c'est pourquoi on parle de polymère « dirigé »). Une extrémité du polymère est fixée à l'origine en $(0,0)$ et l'autre se trouve aux coordonnées (x,y) . Un exemple est présenté sur la figure ci-dessous. Les différents choix d'orientation des monomères correspondent aux différents 'microétats' du polymère.



Dans tout ce qui suit, les coordonnées (x, y) sont fixées. On note n_+ et n_- les nombres de monomères orientés respectivement vers la droite et vers la gauche, et m le nombre de monomères orientés vers le haut (par exemple, sur la figure, on a $N = 22$, $n_+ = 7$, $n_- = 5$ et $m = 10$).

- On souhaite relier n_+ , n_- et m à x , y et $L = Na$. Donner l'expression de m et montrer que $n_\pm = (L - y \pm x)/2a$.
- Montrer que l'expression du nombre de microétats accessibles $\Omega(x, y)$ en fonction de N , m , n_+ et n_- est donnée par :

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

- Vérifier le résultat précédent en calculant $\Omega_{\text{tot}} = \sum_{x,y} \Omega(x, y)$ (en pratique, $\sum_{x,y} \rightarrow \sum_{n_+, n_-, m}$ avec la contrainte $n_+ + n_- + m = N$).

4. Montrer que l'entropie microcanonique du polymère (pour N, m, n_+ et $n_- \gg 1$) est donnée par

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

5. Calculer $\partial S / \partial x$ et $\partial S / \partial y$ (en fonction de n_+ , n_- et m). Montrer qu'on obtient :

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{k_B}{2a} \ln \frac{n_-}{n_+}; \quad \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{k_B}{a} \ln \frac{\sqrt{n_- \times n_+}}{m}.$$

6. En Dédire les valeurs de n_+ , n_- et m (en fonction de N) qui maximisent cette entropie. On les notera n_+^* , n_-^* et m^* . Commenter le résultat obtenu.
7. Donner les valeurs correspondantes x^* et y^* en fonction de L .

On introduit la grandeur $\phi(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} T \frac{\partial S(x, y)}{\partial y}$ où T est la température (microcanonique).

8. A l'aide d'une analyse dimensionnelle, à quel type de grandeur physique peut-on associer $\phi(x, y)$?
9. Donner l'expression de $\phi(x, y)$ en fonction de x et y .
10. Préciser pour quelle valeur de y on a $\phi_y(0, y) = 0$. Quelles sont les limites de ϕ_y en 0 et L . Représenter alors graphiquement $\phi_y(0, y)$ pour $y \in [0, L]$.

V. Rappels mathématiques

- Formule du binôme de Newton :

$$(x + y)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} x^i y^{N-i}$$

- Approximation de Stirling :

$$\ln x! = x \ln x - x$$