

Calcul de propriétés thermophysiques de fluides : approches de modélisation moléculaire

B. Rousseau

Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000, Orsay



Journées SFGP-SFT, Fluides de travail pour la production du froid, Paris 16-17 mars 2017

1 Modélisation moléculaire

2 Applications

- Test de théories
- Propriétés structurales
- Propriétés thermophysiques

3 Conclusion

1 Modélisation moléculaire

2 Applications

- Test de théories
- Propriétés structurales
- Propriétés thermophysiques

3 Conclusion

■ Calcul de l'énergie ou des forces d'interactions entre particules

■ *Le modèle*

- ▶ Niveau de description
- ▶ Choix des interactions entre particules
- ▶ Paramètres d'interactions

⇔ **Champ de force**

■ *L'échantillonnage des configurations (petit système)*

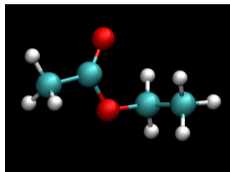
- ▶ Visiter plusieurs configurations pour pouvoir faire une bonne statistique

⇔ **Dynamique moléculaire, Monte Carlo**

Interactions moléculaires

Niveau de description et champ de force

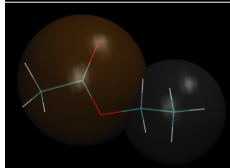
Atomique (AA)



Atomes unifiés (UA)



Gros grain (CG)



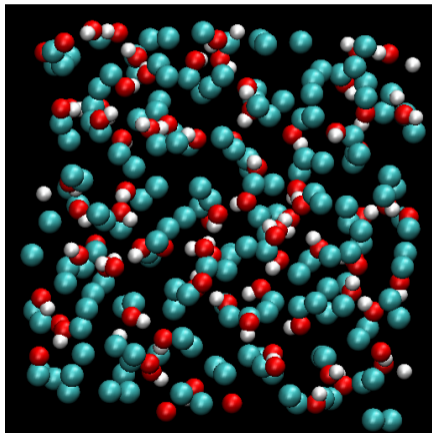
$$U_{\text{dr}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$U_{\text{elec}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$U_1(r_{ij}) = \frac{k_b}{2} (r_{ij} - r_0)^2$$

$$U_p(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

$$U_d(\chi_{ijkl}) = \sum_{i=0}^8 a_i \cos^i(\chi_{ijkl})$$



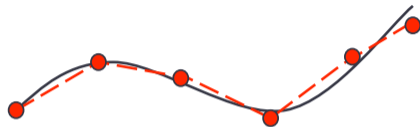
- Boîte de simulation
 - périodique (CIM)
 - dans le vide

- Loi de Newton

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U(\vec{r}_i)$$

Trajectoire



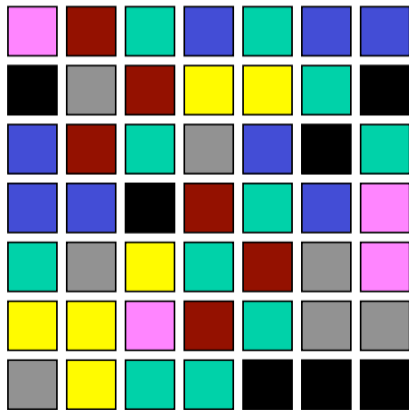
■ Méthode des différences finies

■ Algorithme de Verlet *vitesse* :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2 m_i} \vec{F}_i(t)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2 m_i} \left[\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t) \right]$$

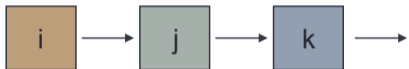
Ensemble canonique $\{N, V, T\}$



■ Distribution à l'équilibre

$$\rho(i) = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum e^{-E_i/k_B T}}$$

■ Mouvements Monte Carlo



■ Condition d'équilibre

$$\rho(i) = \sum_j \rho(j)\pi(j \rightarrow i)$$

■ Micro réversibilité

$$\rho(i)\pi(i \rightarrow j) = \rho(j)\pi(j \rightarrow i)$$

■ Probabilité d'accepter (Métropolis, sans biais)

$$P_{\text{acc}}(i \rightarrow j) = \min \left[1, \exp \left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T} \right) \right]$$

■ Dynamique moléculaire

- Mouvements physiques, guidés par le champ local
- Propriétés dynamiques (viscosité, diffusion, conductivité thermique)
- Processus coopératifs
- Codes hautement parallélisables

■ Monte Carlo

- Propriétés thermodynamiques
- Meilleure définition de l'ensemble statistique
- Ensembles ouverts
- Processus activés (mouvements non physiques)

1 Modélisation moléculaire

2 Applications

- Test de théories
- Propriétés structurales
- Propriétés thermophysiques

3 Conclusion

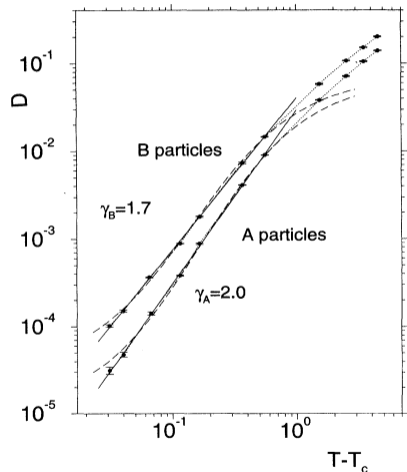
Théorie de couplage de modes

Diffusion et T_c

■ Théorie MCM

$$D \propto (T - T_c)^\gamma$$

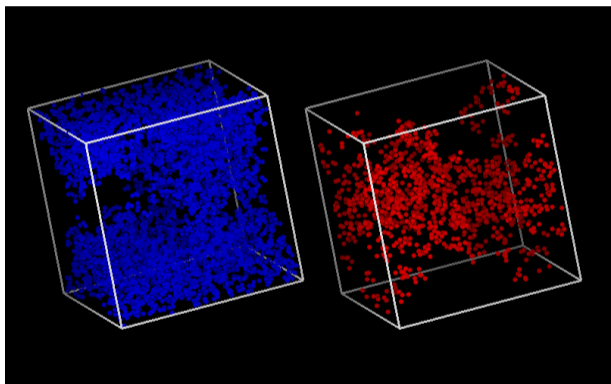
- Dynamique moléculaire
- Mélange Lennard-Jones
- Cristallisation interdite
- Loi de puissance vérifiée
- T_c indépendant du constituant



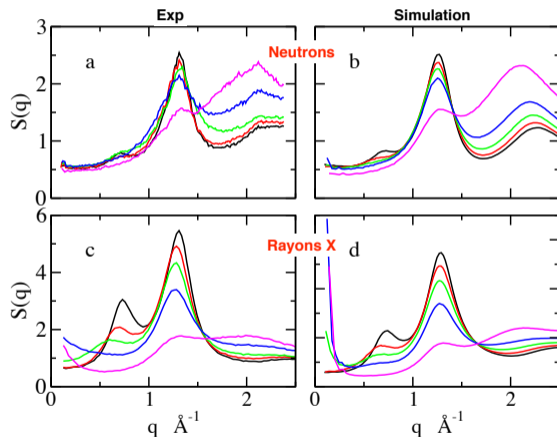
■ Mélange eau + ter-butanol

- Miscibilité totale
- $T = 308.15$ K, $P = 1$ bar
- $x_w = 0.9$
- Eau : TIP4P-2005
- t-butanol : TraPPE

■ *Nano-démixtion!*



- Mélange eau + ter-butanol
 - $T = 308.15$ K, $P = 1$ bar
 - $x_w = 0.1 \rightarrow 0.9$
 - Eau : TIP4P-2005
 - t-butanol : TraPPE
- Comparaison neutrons et RX expérience



Propriétés dérivées

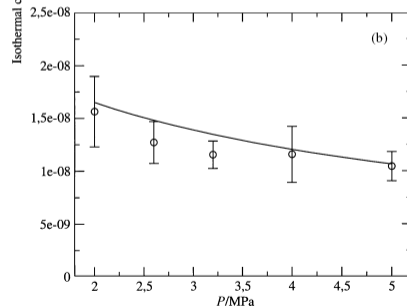
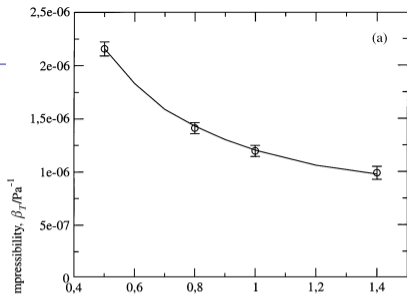
Calculs par fluctuations

■ Compressibilité isotherme

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \frac{1}{\langle V \rangle kT} [\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2]$$

- Fluctuations dans $\{NpT\}$
- Mesure des fluctuations de volume
- Attention MD/MC!

■ n-butane (*v* et *l*) @ 380 K, coexistence, versus exp. (Sychev et al.)



Propriétés dérivées

Calculs par fluctuations

■ Chaleur spécifique à pression constante

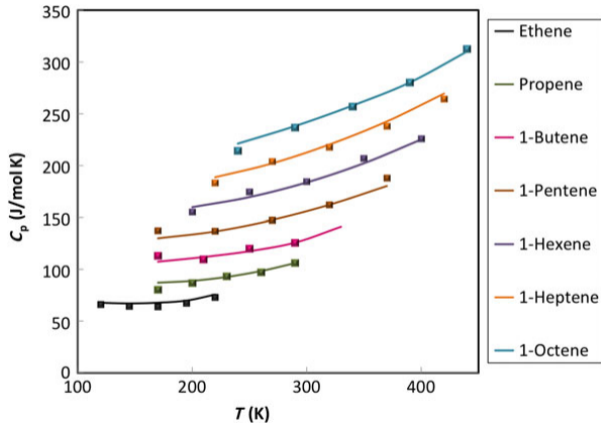
■ Fluctuations dans $\{NpT\}$

$$C_p = C_p^{\text{id}} + C_p^{\text{res}}$$

■ C_p^{id} (Mopac, Gaussian)

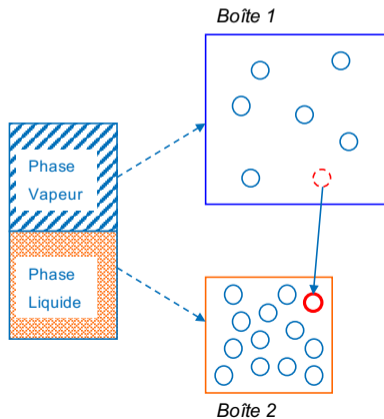
■ C_p^{res} covariance (U, \hat{H}) et (V, \hat{H})

DIPPR *versus* Monte Carlo (Gibbs code)

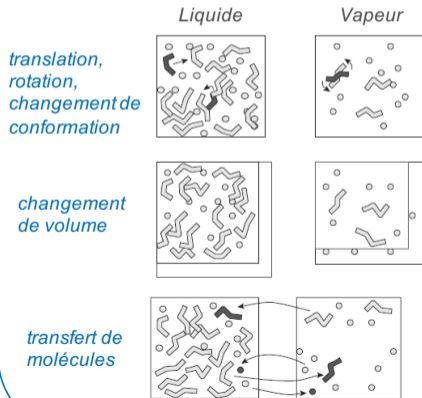


Equilibre de phases

Ensemble de Gibbs



Exemples de mouvements Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs



Equilibre de phases

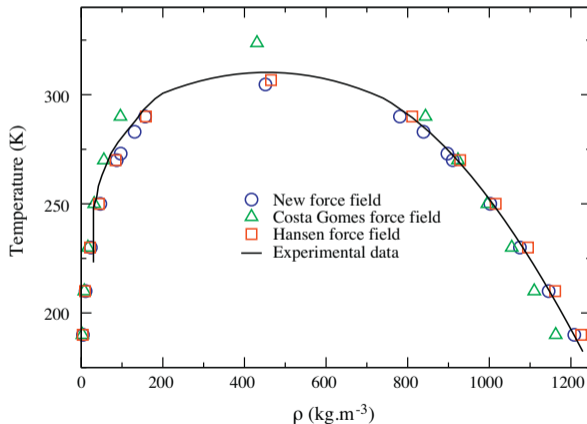
Courbe de coexistence N₂O

- MC, ensemble de Gibbs
- Lois d'échelle

$$\rho_V - \rho_L = \gamma (T - T_c)^\beta$$

$$\frac{\rho_V + \rho_L}{2} - \rho_c = \lambda (T - T_c)$$

DIPPR (l), Quinn et al. (v) *versus* Gibbs code



Aspects quantitatifs

Transferabilité

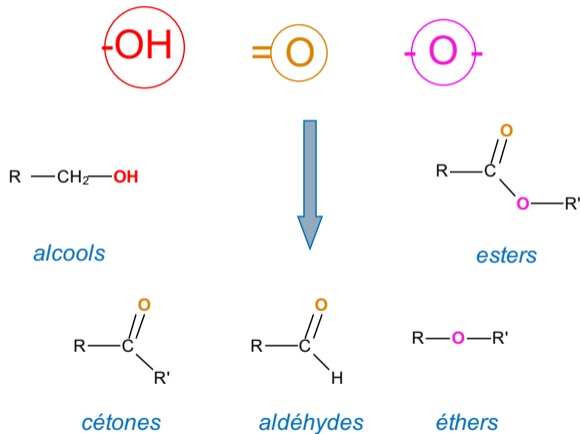
■ Idéalement ...

- Un jeu de paramètres par groupement (ϵ , σ , q)

- 1 Quel que soit l'état thermodynamique
- 2 Quels que soient R , R' , ...

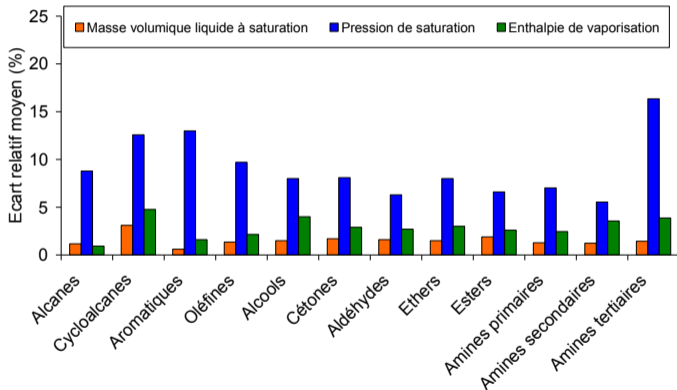
■ Analyse de 3 propriétés

- ρ_{liq}
- P_{sat}
- ΔH_{vap}



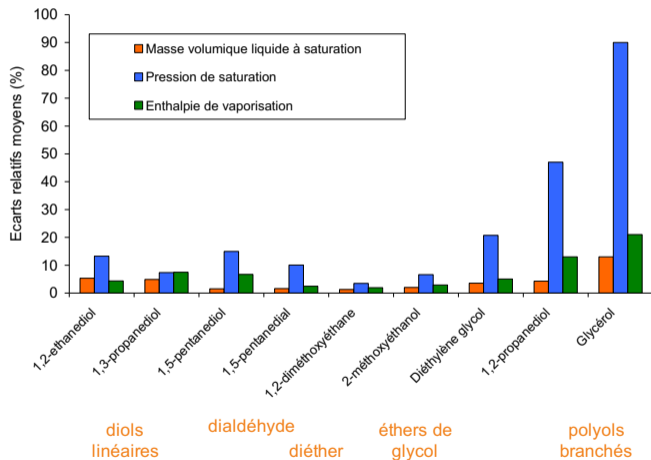
Aspects quantitatifs

Transférabilité, champ de force AUA4



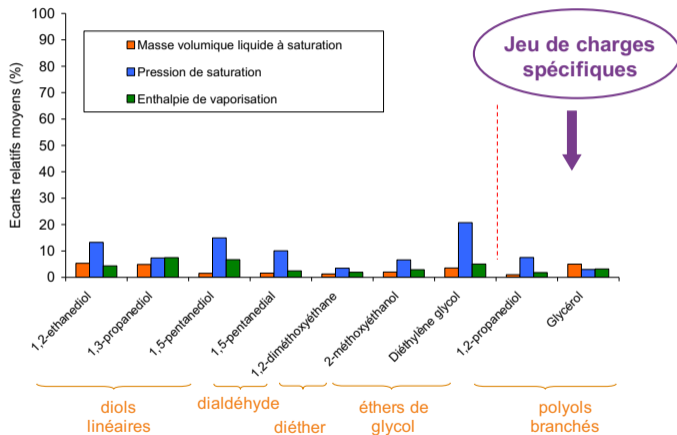
Aspects quantitatifs

Transférabilité, champ de force AUA4

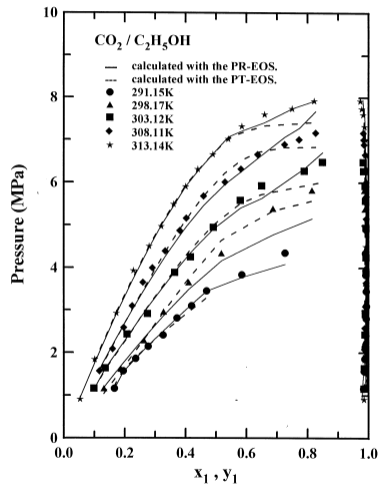


Aspects quantitatifs

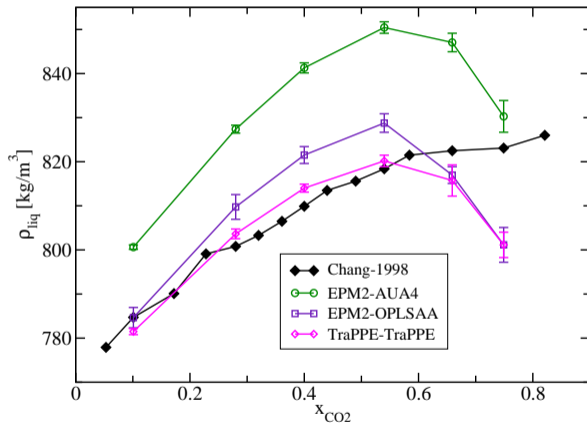
Transférabilité



- Etude MD/MC @ 313.14 K
- Essais avec quelques champs de forces



- Etude MD à 313.14 K
- Prédiction ρ_l à P, T et x_i
- $\Delta\rho/\rho \leq 4\%$
- TraPPE-TraPPE

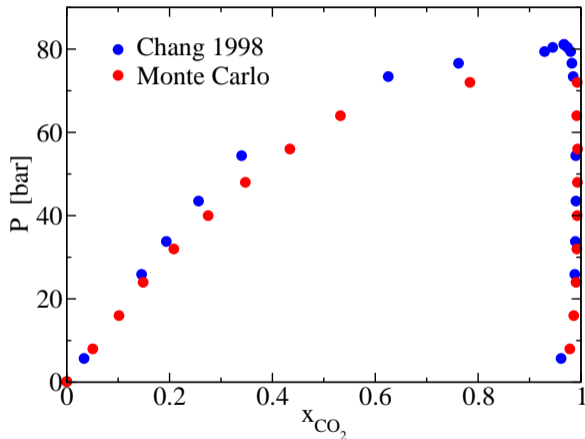


■ Etude MC (ensemble de Gibbs)

@ 313.14 K

■ Equilibre de phase à 313 K

■ TraPPE-TraPPE



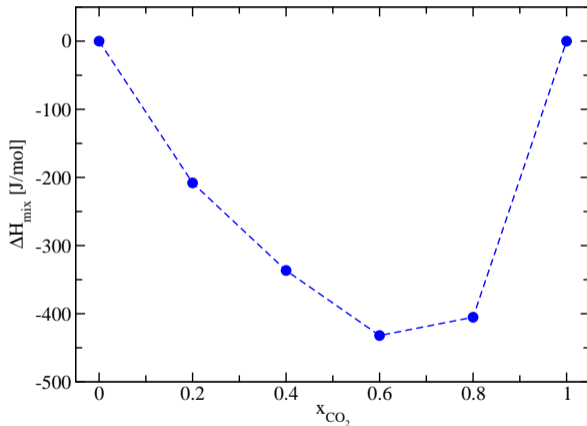
■ Etude MD

■ Fluide dense 313.14 K, 100 bar

■ Simulations {*NPT*}

■ TraPPE-TraPPE

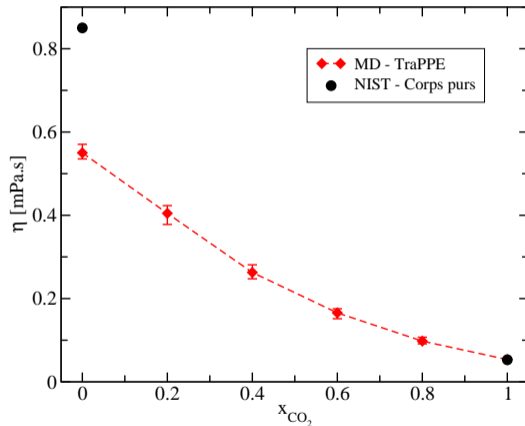
$$\Delta H_{\text{mix}} = H - [xH_{\text{CO}_2} + (1 - x)H_{\text{eth}}]$$



■ Etude MD

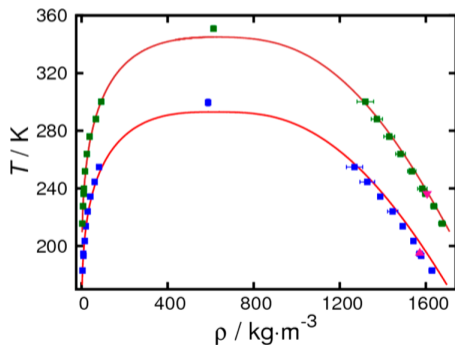
- Fluide dense 313.14 K, 100 bar
- Simulations {NVT}
- Formalisme de Green-Kubo
- TraPPE-TraPPE

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle dt$$

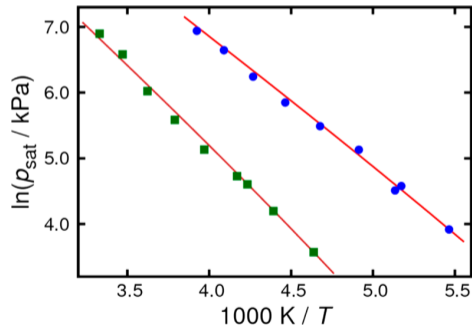


■ Simulations Monte Carlo, ensemble de Gibbs

ELV : C_2F_6 , C_3F_8



P_{sat} : C_2F_6 , C_3F_8



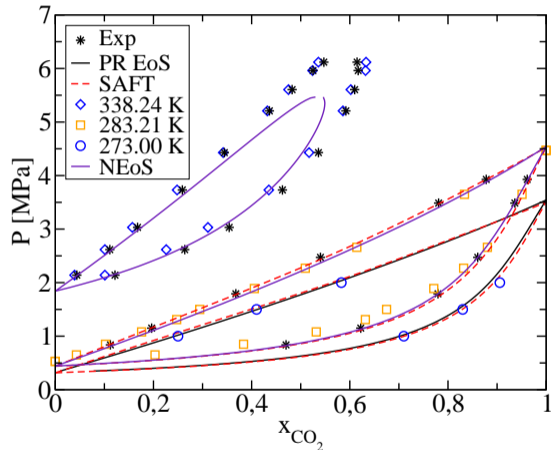
■ Mines ParisTech, ENSTA ParisTech,
ICCF Clermont-Ferrand, LCP Orsay

■ ELV

■ Ensemble de Gibbs (Gibbs code,
Towhee)

■ EoS PR

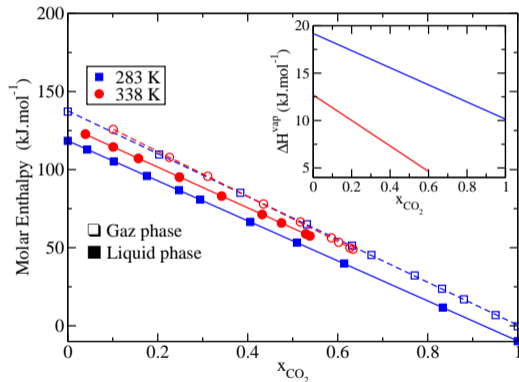
■ SAFT



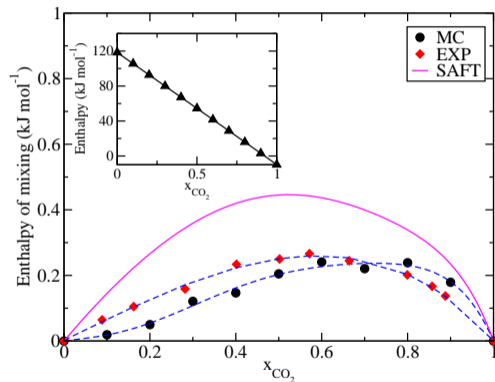
© JUNTARACHAT *et al. Int. J. of Refrigeration* **47**(2014)

© ARTOLA *et al. Proc. of 5th IC Thermophys. Prop. Transfer Proc. Refrigerants* (2017)

MC, ΔH^{vap} , 283 K et 338 K



Enthalpie de mélange, 283 K, 6 MPa



1 Modélisation moléculaire

2 Applications

- Test de théories
- Propriétés structurales
- Propriétés thermophysiques

3 Conclusion

- Propriétés thermophysiques de fluides
 - ▶ ELV, P_{sat} , ΔH_{vap} , H_{mix} , T_c , P_c , C_p
 - ▶ Conductivité thermique λ , viscosité η , diffusion D , etc...
 - ▶ Fluoroalcanes, fluoroalcènes, hydrofluoroalcènes, hydro-chloro-fluoroalènes... (G. Raabe, E. Maginn, K. Kroenlin)

- Systèmes relativement simples
 - ▶ Petites molécules organiques
 - ▶ Temps de relaxation faibles (transport)
 - ▶ Protocoles d'insertion/destruction facilités en Monte Carlo

- Développements de champs de forces en cours
 - ▶ Besoin de données expérimentales !