



Projet tutoré

Dynamique moléculaire

Clot Jeremy
Ottino Anaïs
Soumahoro Fodey

Sommaire

1. Introduction
 - 1.1. But et objectifs du projet
 - 1.2. Présentation du système
2. Les outils physiques et mathématiques du code informatique
 - 2.1. L'algorithme de Verlet
 - 2.2. Le potentiel de Lennard Jones
 - 2.2.1. Choix du paramètre σ
 - 2.2.2. Temps dynamique
3. Simulation et interprétation des résultats
 - 3.1. Méthode de simulation
 - 3.1.1. Calcul de l'énergie totale et de la température
 - 3.1.2. Calcul de la pression
 - 3.2. Interprétation des résultats
 - 3.2.1. Température en fonction de l'énergie
 - 3.2.2. Température en fonction de la pression
 - 3.2.3. Pression en fonction de l'énergie
 - 3.2.4. Illustration des différents états du système
4. Conclusion

Bibliographie

Remerciements

1. Introduction

1.1. But et objectifs du Projet

Ce projet a pour but d'étudier la dynamique moléculaire d'un ensemble de particules modélisées dans une boîte. Notre objectif sera d'obtenir les transitions de phase solide-liquide et liquide-gaz de ce système en modifiant des paramètres telles que la température et l'énergie cinétique des particules.

1.2. Présentation du système

Nous avons choisi de réaliser la simulation dans une boîte de dimensions 1x1x1 avec des conditions aux bords telles que les particules ne puissent pas sortir de la boîte, c'est-à-dire qu'à chaque fois qu'une particule rencontre une paroi, on lui inverse sa vitesse.

Nous utilisons l'algorithme de Verlet pour l'intégration du temps et le modèle du potentiel de Lennard Jones pour décrire l'interaction entre les particules du système (ils seront décrits plus loin).

```
param.n          100          // nombre de particules
param.dt         0.0002       // pas de temps
param.t0         0.0          // temps initial
param.tf         100.0        // temps final
param.m          1.0          // masse des particules
param.sigma      0.04         // rayon des particules
param.epsilon    1.0          // paramètre qui décrit la profondeur du
                          puits d'énergie de Lennard Jones à son minimum
```

2. Les outils physiques et mathématiques du code

2.1. L'algorithme de Verlet

Le moteur d'un programme de dynamique moléculaire est son algorithme d'intégration temporelle, nécessaire pour intégrer l'équation du mouvement des particules en interaction et suivre leur trajectoire. Les algorithmes d'intégration temporelle sont basés sur des méthodes de différences finies, où le temps est discrétisé sur une grille finie, le pas de temps étant la distance entre deux points consécutifs sur la grille. Connaissant les positions et certaines de leurs dérivées au temps t , le régime de l'intégration donne les mêmes quantités à une date ultérieure. Par itération de la procédure, l'évolution temporelle du système peut être suivie pendant longtemps. Une grande variété de choix est a priori possible, mais comme nous allons le voir par la suite, il est très important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps. L'algorithme proposé par Loup Verlet en 1967 est historiquement l'un des premiers introduit et reste encore l'un des plus utilisés actuellement.

Dans ce projet, nous allons utiliser une variante de l'algorithme de Verlet comportant une étape de prédiction explicite. Ce dernier est introduit pour tenir compte des particules individuelles par pas de temps dans le système N-corps.

Nous commençons par décrire l'intégrateur pour une seule particule. D'abord, nous définissons une position de la particule au milieu du pas de temps Δt en fonction de l'accélération

$$r^{(t+\frac{1}{2})} = r^{(t)} + v^{(t)} \frac{\Delta t}{2}, \quad (1)$$

Et une accélération basée sur cette position est calculée, à savoir

$$a^{(t+\frac{1}{2})} = -\nabla\phi|r^{(t+\frac{1}{2})} \quad (2)$$

Ensuite, la particule est avancé en fonction de

$$v^{(t+1)} = v^{(t)} + a^{(t+\frac{1}{2})} \Delta t, \quad (3)$$

$$r^{(t+1)} = r^{(t)} + \frac{1}{2} [v^{(t)} + v^{(t+1)}] \Delta t. \quad (4)$$

Code de l'algorithme de Verlet :

```
void time_advance_lf (void)
{
  int i;
  int j;

  /** CALCUL DE r(t+1/2) **/

  for (i=0 ; i<param.n ; i++)
  {
    for (j=0 ; j<3 ; j++)
    {
      P[i].r[j] = P[i].r[j] + (P[i].v[j] * (param.dt/2.0));
    }
  }

  /** CALCUL DE L'ACCELERATION **/

  force2_lf(); //Appel de la fonction force

  for (i=0 ; i<param.n ; i++)
  {
    for (j=0 ; j<3 ; j++)
    {
      P[i].a[j] = P[i].f[j]/param.m;

      /** CALCUL DE LA NOUVELLE POSITION ET DE LA VITESSE **/

      P[i].v[j] = P[i].v[j] + P[i].a[j] * param.dt;
      P[i].r[j] = P[i].r[j] + (1.0/2.0) * P[i].v[j] * param.dt;

    }
  }
}
```

2.2. Le potentiel de Lennard Jones

Le potentiel de Lennard Jones, qui est plus précisément une énergie potentielle est utilisé pour décrire le potentiel d'interaction entre une paire d'atomes. Son expression en fonction de la distance r entre les deux noyaux atomiques est donnée par

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (5)$$

Ce potentiel est attractif lorsque la distance r entre les particules est grande et est fortement répulsif pour de petites distances.

Le terme $\sim 1/r^{12}$, dominant à courte distance, modélise la répulsion entre les atomes qui sont très près les uns des autres. Son origine physique est liée au principe de Pauli : quand les nuages électroniques des atomes environnants commencent à se chevaucher, l'énergie du système augmente brusquement. L'exposant 12 a été choisi de façon empirique, il s'agit là de rendre compte d'un effet purement quantique.

Le terme $\sim 1/r^6$, qui domine à grande distance, constitue la partie attractive. C'est le terme qui donne la cohésion du système. Une attraction $1/r^6$ est commanditée par les forces de dispersion de van der Waals. Contrairement au terme attractif, on peut le démontrer rigoureusement dans le cadre de la physique classique. Ce sont plutôt des interactions faibles et les paramètres ε et σ sont choisis pour répondre aux propriétés physiques de la matière.

Code du calcul de la force grâce au potentiel de Lennard Jones :

```
void force2_lf ()
{
double A, A2, A6, A12, r, rx, ry, rz, rn, rn2, rn6, rn12;
int i,k,j;

A = param.sigma;
A2 = A*A;
A6 = A2*A2*A2;
A12 = A6*A6;

for (i=0 ; i<param.n ; i++)
{
/** Initialisation **/
P[i].v = 0.0;
P[i].f[0] = 0.0;
P[i].f[1] = 0.0;
P[i].f[2] = 0.0;

for (k=0 ; k<param.n ; k++)
{
if(k !=i)
{
/** Calcul de la norme de r **/
rx = P[i].r[0] - P[k].r[0];
ry = P[i].r[1] - P[k].r[1];
rz = P[i].r[2] - P[k].r[2];
rn = sqrt( (rx*rx) + (ry*ry) + (rz*rz) );

rn2 = rn*rn;
```

```

        rn6 = rn2*rn2*rn2;
        rn12 = rn6*rn6;

        P[i].V = P[i].V + 4.0 * param.epsilon * ( A12/rn12 - A6/rn6);
for (j=0 ; j<3 ; j++)
    {
    /** Calcul du vecteur r **/
    r = P[i].r[j] - P[k].r[j];

    P[i].f[j]=P[i].f[j]+4.0*param.epsilon*(A12*((12.0*r)/(rn2*rn12))-(A6 * ((6.0*r)
    /(rn2*rn6)))));
    }
    }
}
}

```

2.2.1. Choix du paramètre σ

Nous avons choisi un $\sigma = 0,04$ qui est un bon compromis pour que les particules puissent à la fois se voir (sentir l'attraction) et rentrer dans la boîte.

Soit V_p le volume d'une particule $V_p = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$, V_b le volume de la boîte $V_b = 1$ et N le nombre de particules ($N = 100$).

On veut que $N \cdot V_p \ll V_b = 1$.

On pose $N \cdot V_p = \frac{1}{35} V_b$.

$$\text{Donc } V_p = \frac{V_b}{35N} = \frac{4}{3}\pi\sigma^3 \quad \Longrightarrow \quad \sigma = \left(\frac{3V_b}{140\pi N}\right)^{1/3} = 0,04 \quad (6)$$

2.2.2. Temps dynamique

Pour déterminer l'échelle de temps dynamique, on fait une analyse dimensionnelle.

$$[\epsilon] = \frac{[V]}{M} = L^3 T^{-2}$$

$$[\sigma] = L$$

$$\Longrightarrow \quad \tau = \sqrt{\frac{\sigma^3}{\epsilon}} = 0,008 \quad (7)$$

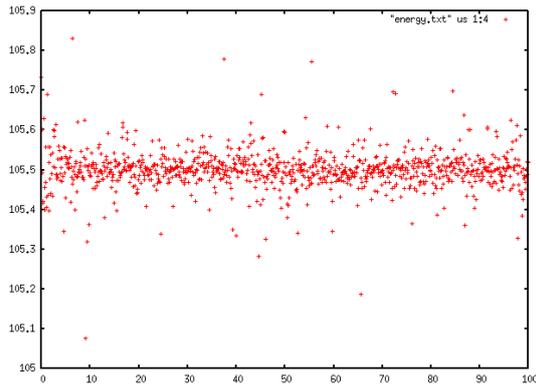
3. Simulation et interprétation des résultats

3.1. Méthode de simulation

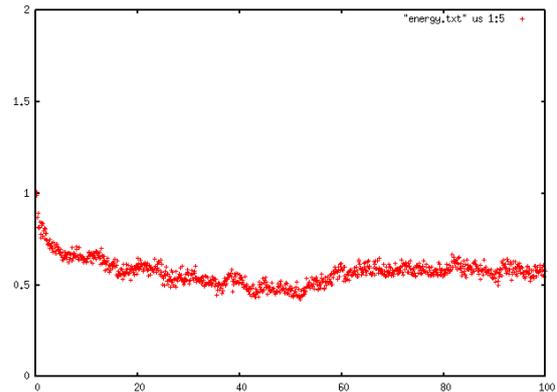
3.1.1. Calcul de l'énergie totale et de la température

Pour obtenir des valeurs de la température en fonction de l'énergie, on fait varier l'énergie cinétique du système en multipliant les vitesses initiales des particules par un facteur. L'énergie du système se conserve (par définition) donc pour une énergie, si on attend que le système soit à l'équilibre, on obtient une température.

Ainsi, si on augmente les vitesses initiales des particules du système, on augmente l'énergie cinétique, donc l'énergie totale et la température augmente.



3.1.1.a. Energie totale du système qui se conserve



3.1.1.b. Température du système qui tend vers l'équilibre

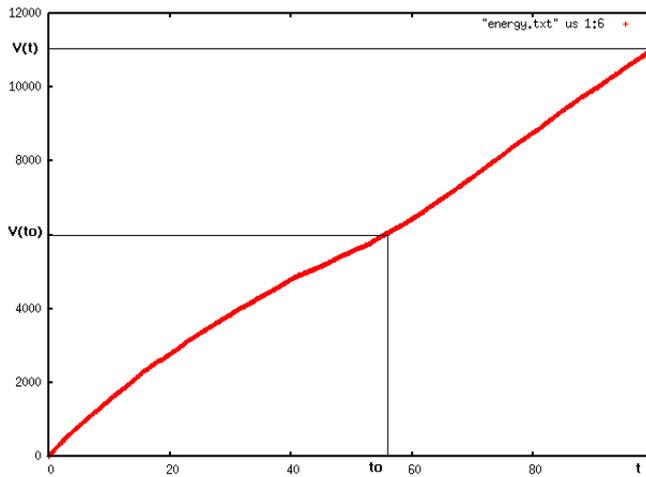
3.1.2. Calcul de la pression

Pour calculer la pression, on fait la somme de deux fois la quantité de mouvement v apportée par les particules lors de chaque choc contre les parois.

$$P = \sum_i 2v_i$$

(8)

```
/** CONDITIONS AUX BORDS **/  
  
    if (P[i].r[j] < 0.0 && P[i].v[j]<0.0)  
    {  
        P[i].v[j] = - P[i].v[j];  
        Pr = Pr + 2.0*(abs (P[i].v[j]));  
    }  
  
    if (P[i].r[j] > 1.0 && P[i].v[j]>0.0)  
    {  
        P[i].v[j] = - P[i].v[j];  
        Pr = Pr + 2.0*(abs (P[i].v[j]));  
    }  
}
```



3.1.2.a. On obtient alors la courbe représentative de l'évolution de la quantité de mouvement en fonction du temps.

Il nous suffit alors de calculer

$$\langle P \rangle_{t,t_0} = \frac{\langle F \rangle}{S} = \frac{\Delta P}{S \cdot \Delta t} = m \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t} = \frac{v(t) - v(t_0)}{t - t_0} \cdot \frac{m}{S}$$

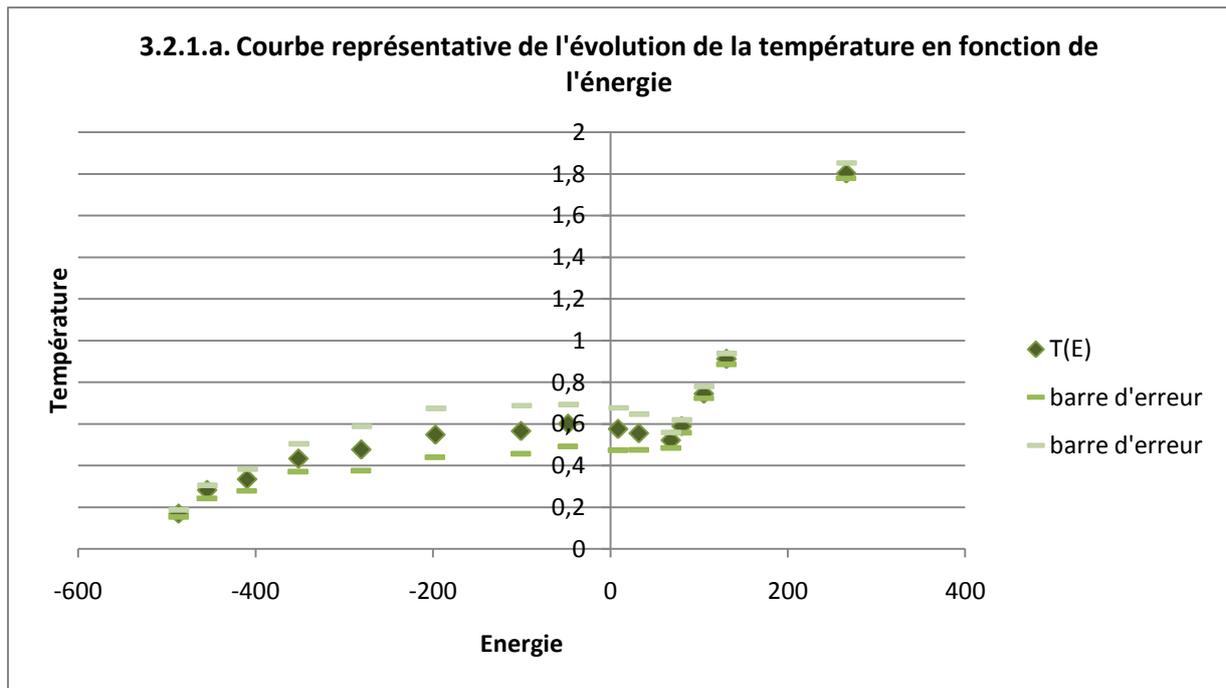
(9)

Avec S la surface et m la masse,

Pour avoir une valeur de la pression du système en fonction de la température et de l'énergie.

3.2. Interprétation des résultats

3.2.1. Température en fonction de l'énergie



Sur ce graphique, on peut voir une transition de phase. On part d'un système solide à basse température (voir 3.2.4.a.). On commence à augmenter la température, les particules se mettent à vibrer à l'intérieur du solide. On voit ensuite que l'énergie continue d'augmenter mais que la température reste à peu près constante, on rentre dans la transition de phase (voir 3.2.4.b. et 3.2.4.c.).

On ne voit pas les deux transitions solide-liquide et liquide-gaz, on passe directement du solide au gaz avec une transition groupée où il y a une coexistence solide, liquide et gaz (on pourrait apparenter cette transition à une sublimation).

A la fin de la transition, on observe un phénomène physiquement impossible, l'énergie augmente et la température diminue. En effet, on a une pente négative, ce qui n'est pas possible car la chaleur spécifique à volume constant C_v est strictement positive.

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v > 0 \tag{10}$$

On peut le démontrer,

On a $dU = dQ + dW = dQ|_v$ où $dW = 0$ à volume constant.

et $dQ|_v = \frac{3}{2}kNdT$

or $C_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_v = \frac{3}{2}kN > 0$

Donc $C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v > 0$

Cette erreur est sûrement due au fait que l'on augmente très vite la température, il aurait pu être fallu le faire plus progressivement.

On voit que la dernière partie de la courbe, après la transition de phase est linéaire.

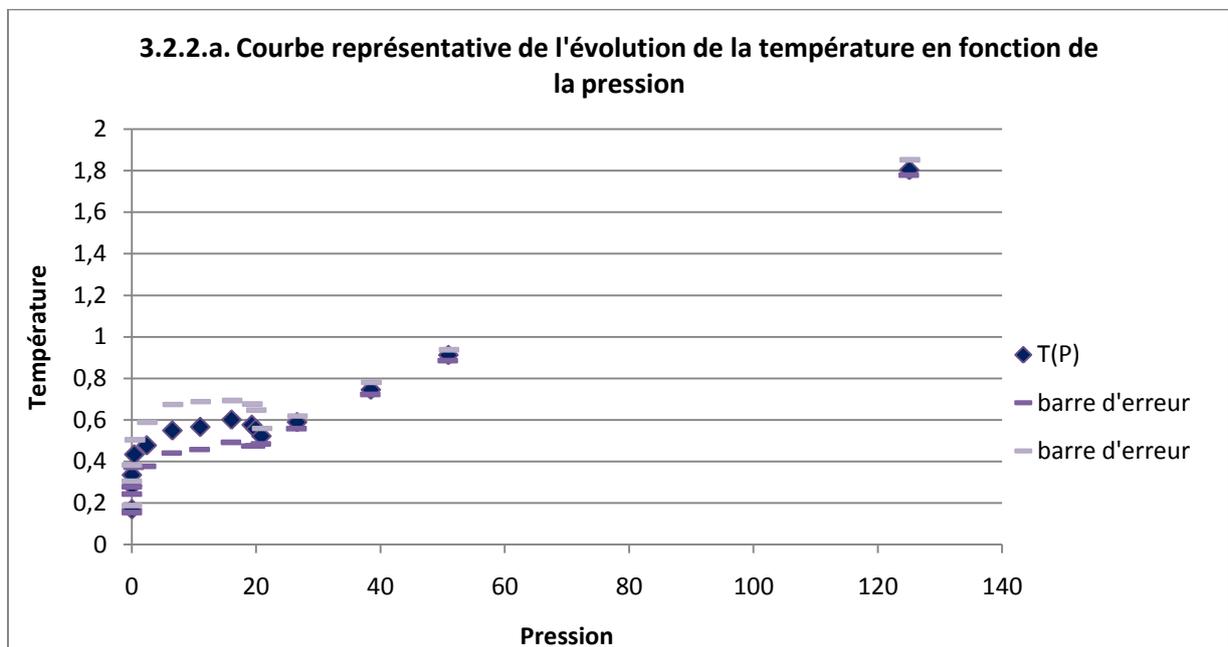
On sait que $E = \frac{3}{2}NkT$ pour un gaz parfait.

Donc la pente théorique de la droite est $\beta_{th} = 0,0067$ avec $k = 1$, et $N = 100$ particules.

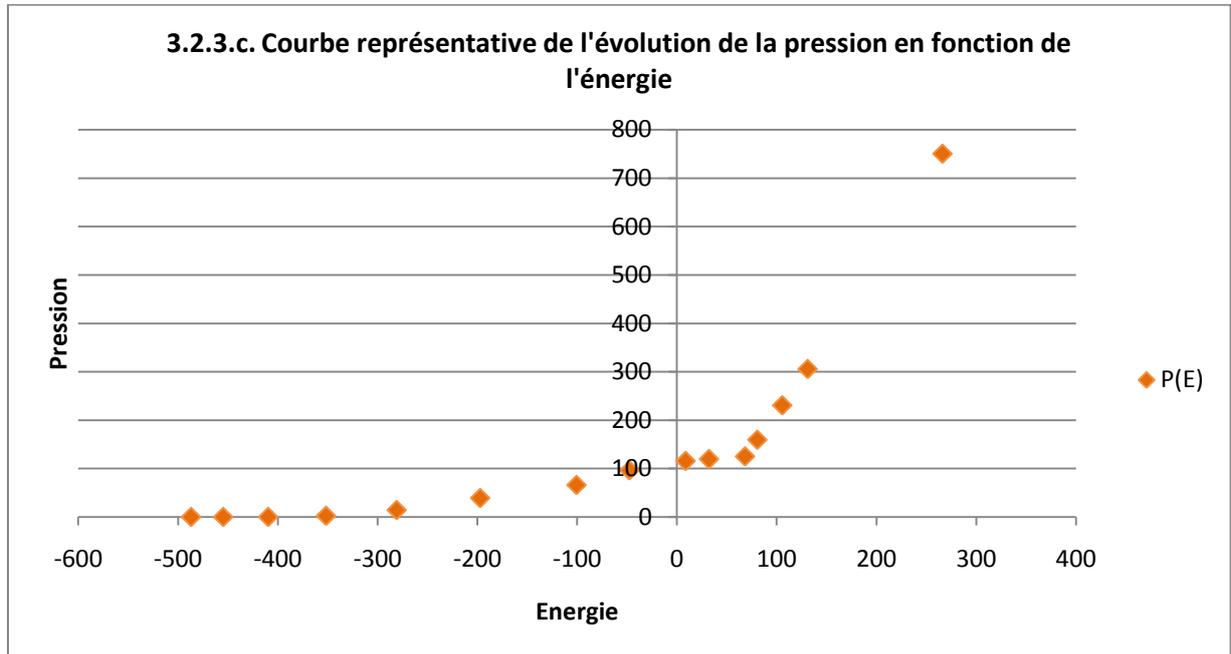
Sur le graphique, on trouve une pente expérimentale $\beta_{exp} = 0,0065$.

On peut donc dire qu'après la transition de phase, nous sommes en présence d'un gaz parfait (voir 3.2.4.d.).

3.2.2. Température en fonction de la pression



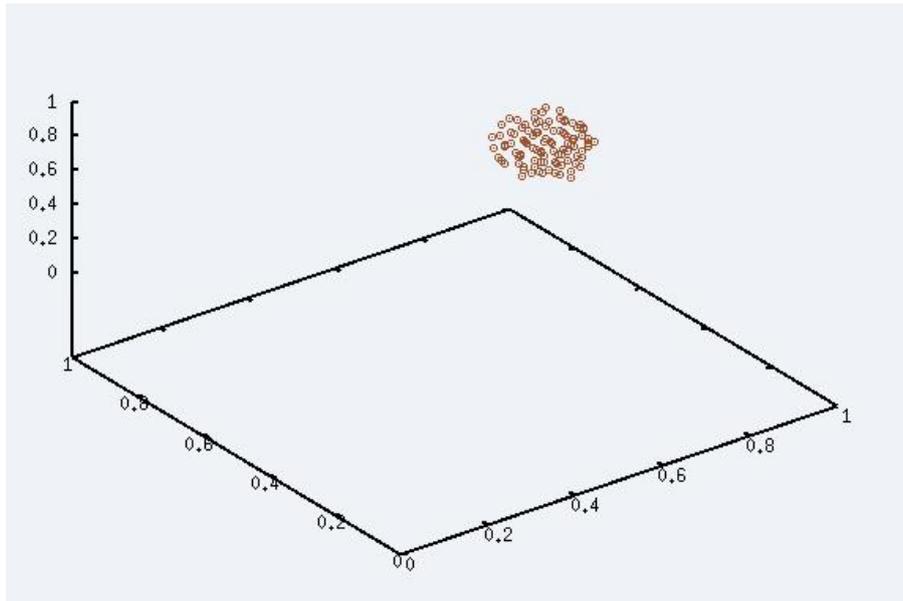
3.2.3. Pression en fonction de l'énergie



Sur cette courbe, nous n'avons pas mis les barres d'erreurs car elles sont négligeables devant l'échelle du graphique.

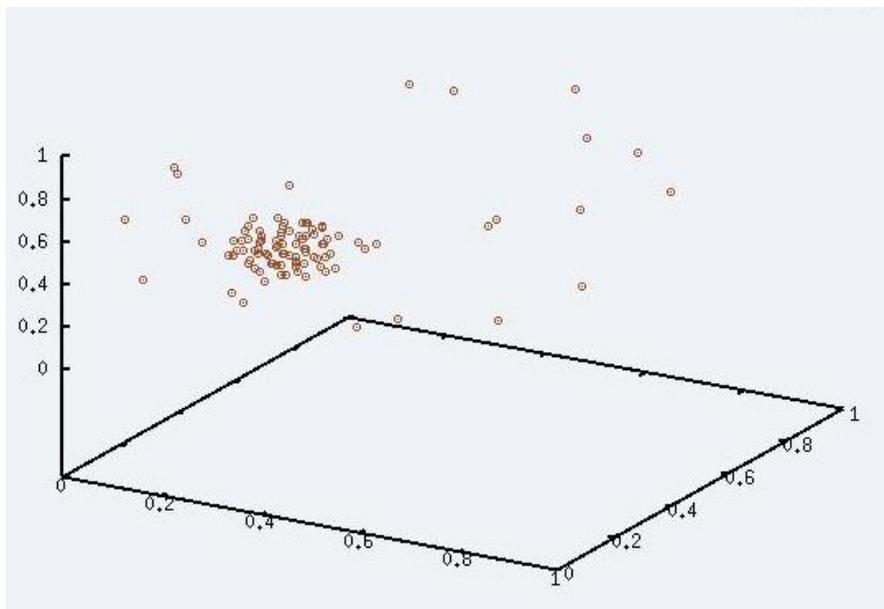
Nous obtenons ici un graphique cohérent avec les deux précédant, en effet, la pression augmente lorsque l'énergie augmente, qui sont elles deux liées à la température qui augmente.

3.2.4. Illustration des différents états du système



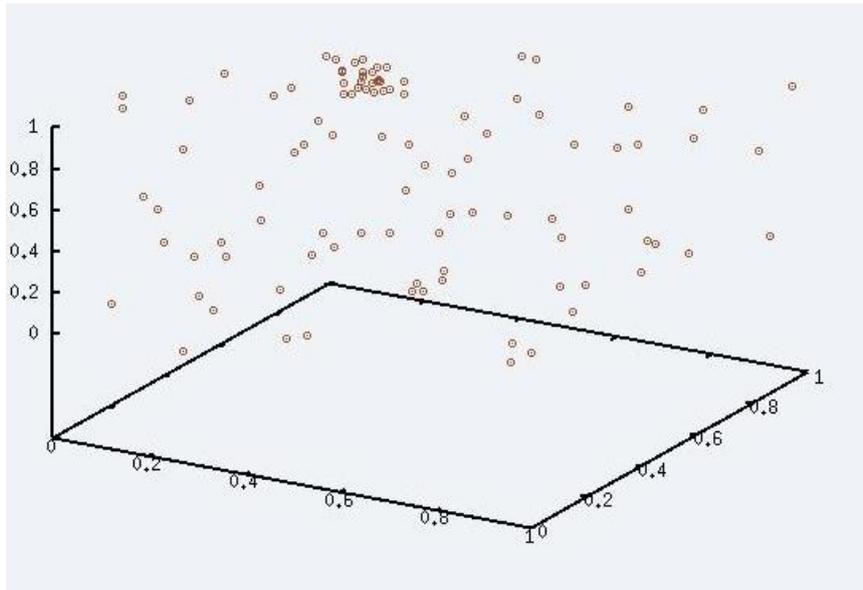
3.2.4.a. Photo du système à très faible température

Cette photo du système a été prise à l'état initial, lorsque le système est à très faible température. On voit que toutes les particules sont regroupées entre elles formant un gros cluster. Nous sommes à l'état solide.



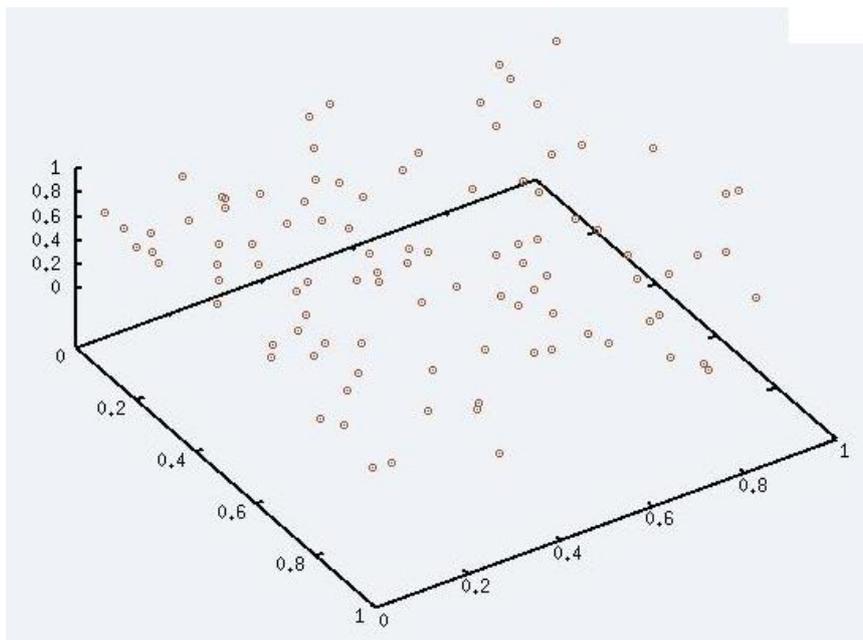
3.2.4.b. Photo du système à faible température

Maintenant, nous avons commencé à augmenter un petit peu la température. On voit que quelques particules commencent à se détacher du cluster. Nous sommes au début de la transition de phase.



3.2.4.c. Photo du système à température moyenne

Nous sommes maintenant à température moyenne, nous voyons un mélange de particules libres, de paires et de petits clusters. Nous voyons une image prise pendant la transition de phase.



3.2.4.d. Photo du système à température élevée

Cette photo a été prise à haute température. Nous pouvons voir que toutes les particules sont libres, il n'y a plus de paires, ni d'interaction entre elles (gaz parfait). Nous sommes à l'état gazeux.

4. Conclusion

Pour résumer, nous avons simulé un système de particules dans une boîte. Nous sommes partis d'un état solide à très faible température et nous avons observé la transition de phase jusqu'à l'état gazeux des particules en augmentant progressivement la température du système.

En comparant la pente des droites des courbes après le pallier de transition avec la théorie, nous avons pu voir que nous étions dans le modèle des gaz parfaits avec une interaction nulle entre les particules.

Nous avons pu constater une anomalie à la fin de la transition de phase : la température diminue alors que la pression et l'énergie augmentent. Ce phénomène, comme nous l'avons montré, est physiquement impossible.

Notre hypothèse pour expliquer ce phénomène est que nous avons augmenté trop rapidement la température d'une simulation à l'autre. Nous aurions pu être du pour éviter ce phénomène, partir de l'état final de la simulation précédente à la place de prendre toujours le même état initial pour toutes les températures.

De plus, le fait de n'avoir que 100 particules dans la boîte a pu fausser les résultats. Il aurait fallu prendre plus de particules. Au début du projet, nous avons choisi un système de seulement 100 particules pour limiter le temps de simulation (qui est déjà plutôt important).

Nous pouvons aussi noter que l'algorithme utilisé (Verlet) et l'informatique ont leurs limites.

En effet, ils ont des erreurs qui leur sont associés. En particulier, les erreurs liées aux méthodes de différences finies qui sont basées sur un développement de Taylor tronqué à une certaine durée et au nombre fini de chiffres utilisés dans l'arithmétique des ordinateurs.

Les erreurs peuvent être réduites en diminuant le pas de temps Δt . Pour les grands Δt , les erreurs de troncature dominent, mais elles diminuent rapidement quand Δt diminue. Par exemple, l'algorithme de Verlet a une erreur de troncature proportionnelle à Δt pour chaque pas de temps d'intégration. Pour ces raisons, nous avons choisi un pas de temps $\Delta t = 0.0002$ petit pour limiter les erreurs de troncature et d'incertitude.

Pour améliorer nos résultats, nous pourrions recommencer l'expérience avec plus de particules, et en augmentant beaucoup plus doucement la température du système.

Nous pourrions alors peut-être voir les deux transitions de phase solide-liquide et liquide-gaz distinctement. Pour cela, il nous faudrait essentiellement plus de temps.

Bibliographie

Furio Ercolessi, *A molecular dynamics primer*

V. Springel et al., *New Astronomy* 6 (2001)

Hannes Jonsson and Hans C. Andersen, *Icosahedral Ordering in the Lennard-Jones Liquid and Glass*, *Physical Review Letters* (30 may 1988)

Remerciements

Nous souhaitons remercier Monsieur Bruno Marcos qui a été notre tuteur durant ce projet ainsi que Madame Valérie Doya la coordinatrice de ce semestre qui a organisée la réalisation de ce projet.