

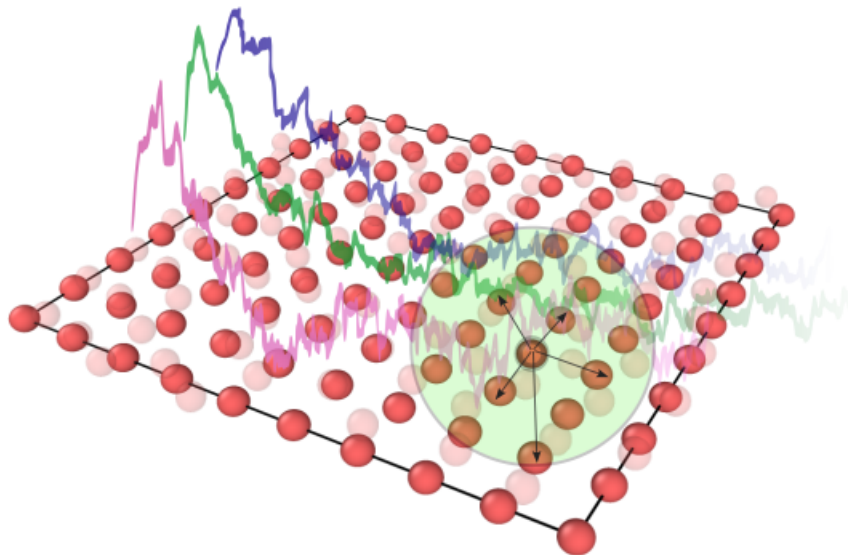
SIMULATION ATOMISTIQUE DES MATÉRIAUX



UNIVERSITÉ DE
MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Illustration des transitions de phases par des simulations Monte Carlo



Dépôt Github du projet :

<https://github.com/DM-Monte-Carlo>

Auteurs :

Samia El Hafid
Christophe Soule
Adrien Toulouse
Khaled Madani

Encadrant :

Kern Norbert

Date : 9 mars 2025

Table des matières

1	Introduction	2
2	Rappels théoriques	2
2.1	Principe de la méthode Monte Carlo	2
2.2	Algorithme de Metropolis	3
3	Mise en place du code	3
4	Préparation et tests	4
5	Équilibration	5
5.1	Boîte de taille 10	5
5.1.1	Énergie potentielle	5
5.1.2	Position des particules	6
5.1.3	Taux d'acceptation	6
5.1.4	Effet du taux d'acceptation	6
5.2	Boîte de taille 40	7
5.2.1	Énergie potentielle	7
5.2.2	Position des particules	8
5.2.3	Taux d'acceptation	8
5.2.4	Effet du taux d'acceptation	9
6	Échauffement après équilibration	9
6.1	Boîte de taille 10	9
6.1.1	Évolution du taux d'acceptation	9
6.1.2	Évolution de l'énergie potentielle	11
6.2	Boîte de taille 40	11
6.2.1	Évolution du taux d'acceptation	11
6.2.2	Évolution de l'énergie potentielle	12
6.3	Conclusion comparative	13
7	Refroidissement	13
7.1	Refroidissement après équilibration	13
7.1.1	Boîte de taille 10	13
7.1.2	Boîte de taille 40	15
7.2	Refroidissement après échauffement	16
7.2.1	Boîte de taille 10	16
7.2.2	Boîte de taille 40	17
8	Isothermes : Mesure de la pression	18
8.1	Vérification	19
9	Tracé de l'énergie en fonction de la densité	21
10	Conclusion	23

1 Introduction

La méthode de Monte Carlo est un outil statistique puissant utilisé pour étudier les propriétés thermodynamiques et structurales de systèmes complexes. Appliquée à la dynamique moléculaire, précédemment étudiée lors du premier projet, elle permet d'explorer l'espace des configurations et d'analyser les interactions entre atomes et molécules.

Ce travail s'intéresse à la modélisation d'un système bidimensionnel de particules en utilisant le potentiel de Lennard-Jones pour illustrer les transitions de phase. L'approche repose sur la mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis, qui génère, accepte ou refuse des déplacements aléatoires de particules selon des règles probabilistes.

Dans un premier temps, à partir de configurations initiales ordonnées, positionnées sur un réseau carré dans une boîte de simulation de taille spécifiée, le système est soumis à un processus d'échauffement pour atteindre l'équilibre thermodynamique à une température donnée. Par la suite, un refroidissement progressif permettra d'observer les changements de comportement à basse température. Afin de compléter ces analyses, la pression du système est mesurée grâce à la méthode du Viriel, permettant d'obtenir des isothermes et de tracer la relation entre pression et volume. Enfin, les simulations mettront en évidence une transition de phase en étudiant l'évolution de l'énergie moyenne par particule en fonction de la densité.

2 Rappels théoriques

2.1 Principe de la méthode Monte Carlo

Au cours de ce projet, nous cherchons à calculer les valeurs moyennes des observables thermodynamiques du système. La valeur moyenne d'une observable A , notée $\langle A \rangle$, s'exprime dans l'ensemble canonique TVN par la relation :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N A(\vec{r}_N, \vec{p}_N) e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{r}_N, \vec{p}_N)} \quad (1)$$

Malheureusement, le calcul de cette intégrale par des méthodes classiques, comme celle de Simpson, est extrêmement coûteux et engendre énormément d'erreurs numériques (voir section 3.1 de [2]).

Pour compenser ce problème, il est nécessaire d'approximer la valeur de cette intégrale via la méthode de Monte Carlo (MC). Cette méthode consiste simplement à prendre des valeurs aléatoires de x , notées x_i , de manière uniforme, à évaluer la fonction d'intérêt f en ces points x_i , puis à calculer la moyenne de l'échantillonnage.

Cependant, dans notre cas, le facteur de Boltzmann est non négligeable que dans certaines régions. De plus, nous travaillons sur des configurations plutôt que sur un seul paramètre, donc on va devoir choisir des configurations aléatoires, notées λ_i , au lieu de x_i .

Pour éviter de toujours échantillonner là où la l'intégrande est nulle, nous allons biaiser cet échantillonnage pour qu'il ait plus tendance à sélectionner des configurations où la valeur de la fonction f est significative. Pour effectuer cette sélection biaisée, nous utiliserons la méthode de Metropolis, qui sera détaillée dans la section suivante.

On peut faire une dernière simplification. En utilisant MC avec un potentiel qui ne dépend que des positions, on peut faire abstraction de la partie dynamique de l'intégrale, ce qui nous ramène à l'intégrale suivante :

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{r}^N A(\vec{r}^N) e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)}}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)}} \quad (2)$$

Avec :

$\{\vec{r}^N\}$: L'ensemble qui caractérise la configuration λ_i

$\mathcal{U}(\vec{r}^N)$: Le potentiel du système

β : $\frac{1}{k_b T}$

Grâce aux méthodes mentionnées, on peut approximer cette intégrale par :

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M n_i A(\vec{r}_i^N) \quad (3)$$

Avec :

n_i : le poids associé à la configuration n_i

M : Nombre de points de l'échantillonnage .

En moyenne, le nombre de n_i généré doit être égal à $M \frac{e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)}}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)}}$

À noter que, dans les simulations Monte Carlo, le choix du cycle comme unité naturelle du "temps" Monte Carlo, c'est-à-dire N tentatives de déplacements, paraît pertinent. En effet, cette unité permet à chaque particule d'être, en moyenne, sélectionnée une fois par cycle. Un cycle peut être interprété comme un "pas de temps" Monte Carlo où l'ensemble des particules a eu, en moyenne, une possibilité de se déplacer. De plus, cette unité permet de comparer de manière homogène des systèmes comprenant un nombre différent de particules.

2.2 Algorithme de Metropolis

Le but principal de cet algorithme est de générer des configurations qui sont adaptées selon le facteur de Boltzmann. Pour ce faire, nous partons d'une configuration initiale notée λ , puis nous effectuons un petit déplacement aléatoire pour obtenir une nouvelle configuration λ' .

Avec la condition du bilan détaillé adaptée à l'ensemble TVN , nous avons :

$$\frac{P(\lambda \rightarrow \lambda')}{P(\lambda' \rightarrow \lambda)} = \frac{P_{\lambda'}}{P_{\lambda}} \implies e^{-\beta(E_{\lambda'} - E_{\lambda})} = e^{-\beta(E(\lambda' \rightarrow \lambda))} \quad (4)$$

Si nous décomposons la probabilité de transition comme $P(\lambda \rightarrow \lambda') = T(\lambda \rightarrow \lambda')A(\lambda \rightarrow \lambda')$, où T et A sont respectivement les probabilités de tentative et d'acceptation.

En supposant que toutes les tentatives de transition parmi les transitions retenues sont équiprobables, c'est-à-dire $T_{\lambda \rightarrow \lambda'} = c$ pour tout λ et λ' , nous avons alors pour le bilan détaillé suivant :

$$\frac{A(\lambda \rightarrow \lambda')}{A(\lambda' \rightarrow \lambda)} = e^{-\beta(E_{\lambda'} - E_{\lambda})} \quad (5)$$

Ainsi, avec l'algorithme de Metropolis, nous obtenons l'expression de la probabilité d'acceptation $A_{\lambda \rightarrow \lambda'}$:

$$A_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \min \left(1, \exp \left(-\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{kT} \right) \right) = \begin{cases} \exp \left(-\frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{kT} \right) & \text{si } E_{\lambda'} > E_{\lambda}, \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (6)$$

3 Mise en place du code

Pour concevoir le programme Monte Carlo, nous avons mis en place un schéma simple (figure 1).

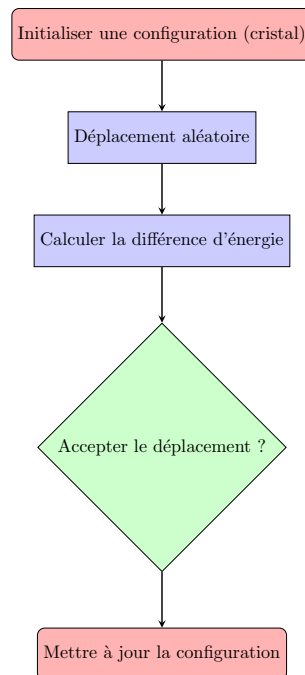


FIGURE 1 – Schéma du programme Monte Carlo

Nous commençons par établir une configuration cristalline du système à TVN donnés. Ensuite, nous sélectionnons une particule aléatoirement et générons un déplacement aléatoire avec la formule suivante :

$$r = \left(\frac{\text{rand}()}{\text{RAND_MAX}} \right) \times \min(\Delta r, \frac{L}{2}) \quad (7)$$

Ici :

- $\text{rand}()$ génère un nombre entier aléatoire entre 0 et RAND_MAX ,
- Δr est un facteur de modulation du déplacement,
- $\min(\Delta r, \frac{L}{2})$ garantit que le déplacement ne dépasse pas la moitié de la taille du système L .

Ensuite, nous choisissons un angle aléatoire θ compris entre 0 et 2π :

$$\theta = \left(\frac{\text{rand}()}{\text{RAND_MAX}} \right) \times 2\pi \quad (8)$$

Les nouvelles coordonnées de la particule sont alors mises à jour avec :

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + r \cos(\theta) \\ y_{i+1} &= y_i + r \sin(\theta) \end{aligned} \quad (9)$$

Nous avons choisi cette méthode car elle nous permet de n'avoir qu'un seul paramètre pour moduler le taux d'acceptation. Plutôt que de calculer l'énergie totale du système pour évaluer le facteur de Boltzmann, nous optimisons le calcul en ne prenant en compte que l'énergie de la particule déplacée, ainsi que son interaction avec le reste des particules, avant et après le déplacement. Cette optimisation est possible car l'énergie des autres interactions reste inchangée. Nous calculons ensuite la différence d'énergie et appliquons la formule 6.

Pour décider si le déplacement est accepté ou non, nous tirons un nombre aléatoire entre 0 et 1. Si ce nombre est inférieur à la probabilité d'acceptation A , le déplacement est effectué.

Nous travaillons avec des conditions aux limites périodiques. Donc, pour les interactions, nous prenons la réplique la plus proche. Nous pouvons faire ceci pour toutes les particules, comme dans le code de dynamique moléculaire, mais nous pouvons aussi juste appliquer ces conditions à la particule déplacée à chaque tentative, ce qui prend moins de temps.

4 Préparation et tests

Pour vérifier que le code fonctionne, la première chose que nous faisons est de lancer une simulation simple, par exemple avec $N = 100$, $L = 10$ et $T = 10$, en utilisant une configuration initiale cristalline. Nous appliquons l'algorithme de Metropolis et enregistrons les positions x et y . Nous visualisons ensuite ces positions avec *Ovito* pour nous assurer qu'il n'y a pas de scénarios étranges. Nous obtenons alors la figure 2.

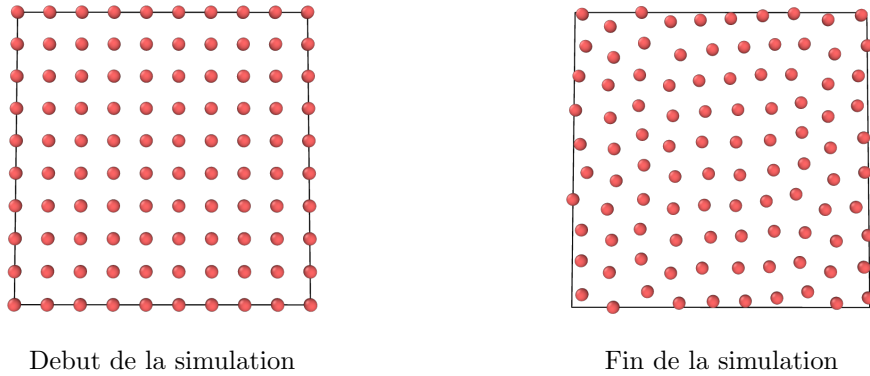


FIGURE 2 – Suivi visuel de la simulation pour $L=10$

Nous refaisons la même chose pour $L = 40$, et nous obtenons la figure 3.

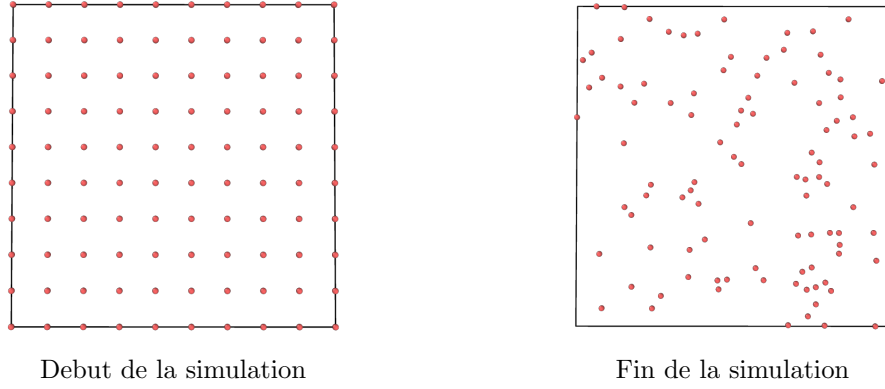


FIGURE 3 – Suivi visuel de la simulation pour $L=40$

Nous observons qu'à température constante, le système évolue différemment en fonction du volume. Pour $L = 40$, le système apparaît plus désordonné, car l'algorithme de Metropolis accepte davantage de configurations générées, puisque les particules ont plus d'espace pour se déplacer et explorer différentes configurations.

5 Équilibration

L'équilibration a été effectuée à une température T_0 telle que $kT_0 = 0.01$.

5.1 Boîte de taille 10

5.1.1 Énergie potentielle

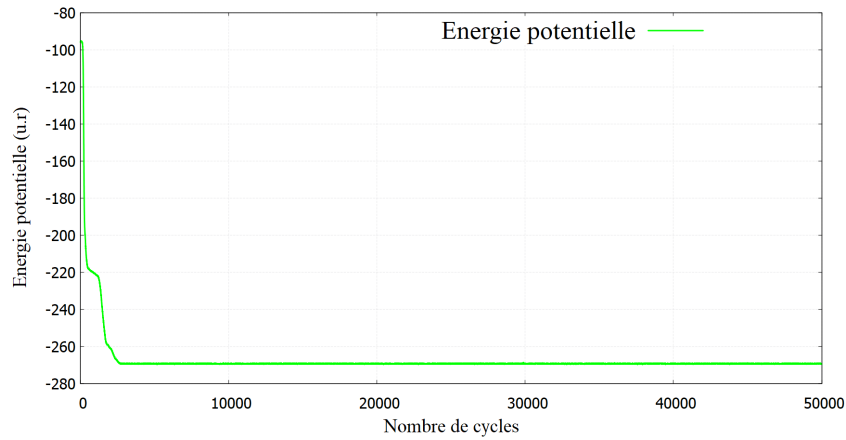


FIGURE 4 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombres de cycles

On observe une diminution de l'énergie potentielle pendant environ les 3000 premiers cycles, puis une convergence autour d'une valeur moyenne. Ce résultat semble indiquer que le système a atteint l'équilibre thermodynamique.

5.1.2 Position des particules

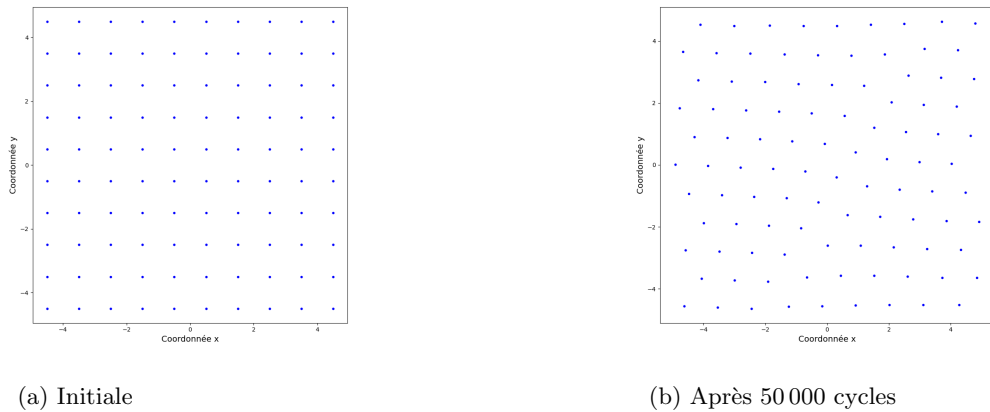


FIGURE 5 – Position des particules

On observe que les particules ne sont plus positionnées dans un réseau carré comme elles l'étaient initialement. En revanche, on constate que les particules paraissent être positionnées selon un réseau proche d'un réseau parallélépipède. Cela semble indiquer qu'à l'équilibre thermodynamique, les particules sont positionnées selon un réseau différent du réseau initial.

5.1.3 Taux d'acceptation

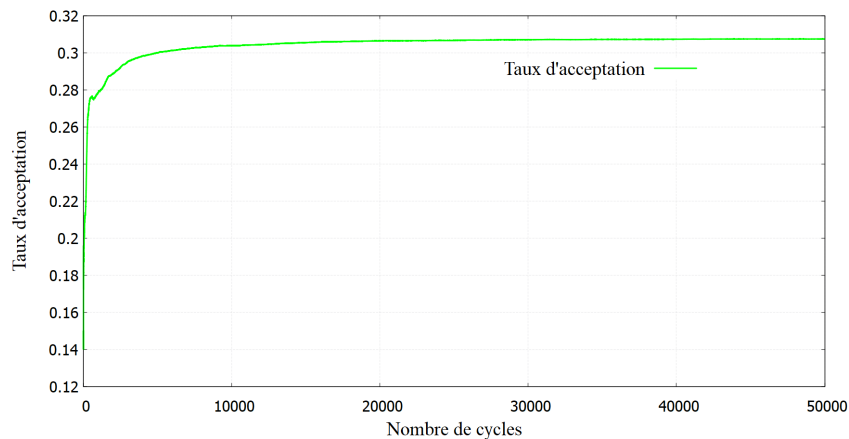


FIGURE 6 – Évolution du taux d'acceptation en fonction du nombre de cycles

On observe que le taux d'acceptation augmente pendant environ les 10 000 premiers cycles, puis semble converger ensuite vers une valeur légèrement supérieure à 0.3. On remarque que l'augmentation se produit principalement lors des 1000 premiers cycles. On peut noter que la convergence du taux d'acceptation paraît, dans ce cas de test, un peu plus lente que celle de l'énergie potentielle.

5.1.4 Effet du taux d'acceptation

Dans ce test, le paramètre d'amplitude de déplacement a été modifié dans l'idée de voir son effet sur la convergence de l'énergie potentielle. Les résultats sont exprimés en fonction de la valeur vers laquelle le taux d'acceptation tend après 50 000 cycles, le taux de référence 30 correspond au test de la partie (5.1.1).

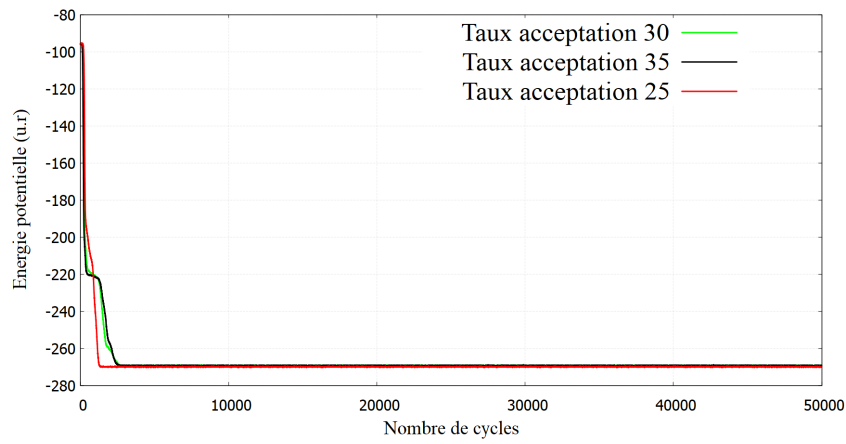


FIGURE 7 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre de cycles

On observe un comportement identique de l'évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre de cycles pour les différents taux d'acceptation. On remarque que, dans le contexte de ce test, la convergence de l'énergie potentielle est obtenue avec un nombre de cycles inférieur lorsque le taux d'acceptation tend vers 0.25.

5.2 Boite de taille 40

5.2.1 Énergie potentielle

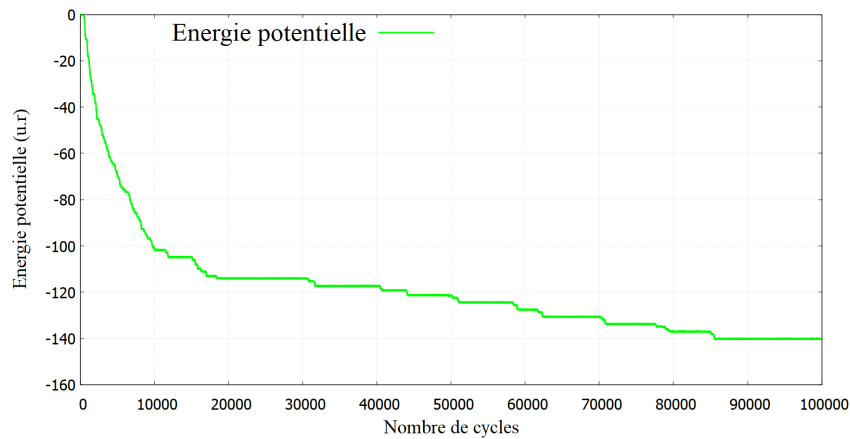


FIGURE 8 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre de cycles

On observe une diminution de l'énergie potentielle au cours des cycles, avec la présence de paliers où l'énergie potentielle reste quasiment constante pendant des milliers de cycles. Dans le contexte de ce test, il ne paraît pas possible de conclure après les 100 000 cycles sur la convergence de l'énergie potentielle. Cela pourrait s'expliquer par la densité de particules plus faible qui rend plus longue l'exploration de l'espace des configurations.

5.2.2 Position des particules

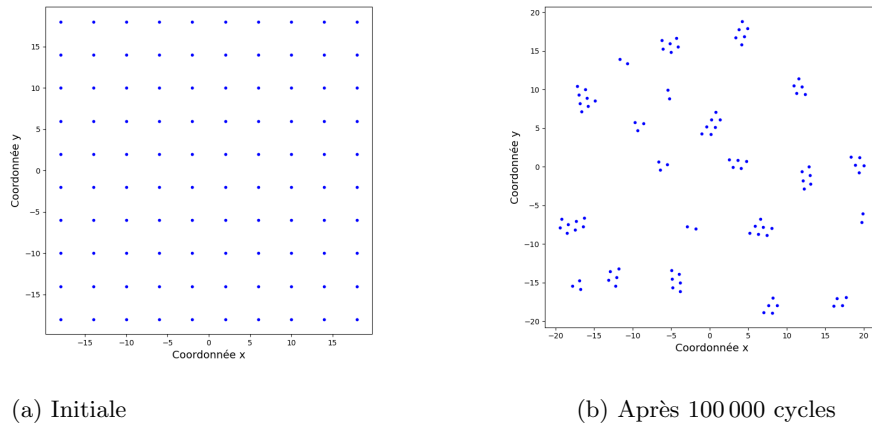


FIGURE 9 – Position des particules en fonction du nombre de cycles

On observe que les particules ne sont plus positionnées dans un réseau carré comme elles l'étaient initialement. On constate que la densité des particules est inhomogène dans la boîte, avec la formation de groupes de particules. On retrouve, dans les groupes contenant au moins 4 particules, la présence d'une disposition proche de parallélépipèdes, comme observé dans le cas de la boîte de taille 10. Ces distributions des particules en groupes de taille variable pourraient indiquer que l'équilibre thermodynamique n'a pas encore été atteint après les 100 000 cycles.

5.2.3 Taux d'acceptation

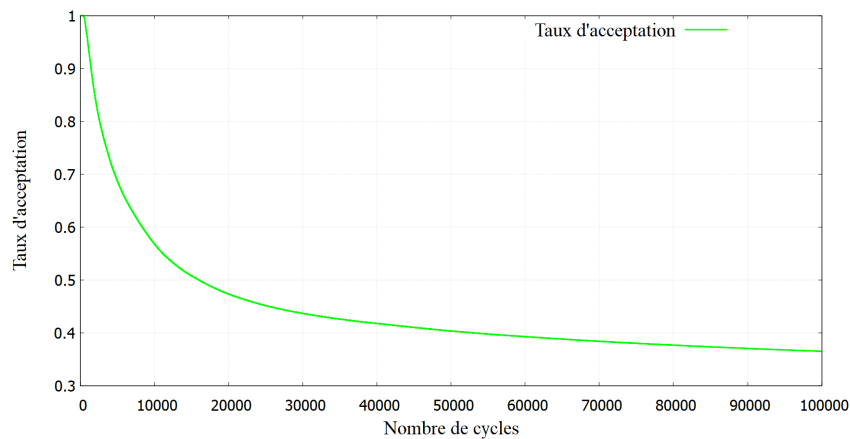


FIGURE 10 – Évolution du taux d'acceptation en fonction du nombres de cycles

On observe que le taux d'acceptation est décroissant au cours des cycles et ne semble pas converger après les 100 000 cycles. On constate qu'au début de la simulation, le taux d'acceptation est égal à 1. En effet, les particules sont initialement éloignées les unes des autres d'une distance supérieure au rayon de coupure, et l'amplitude du déplacement utilisé ici est relativement petite par rapport à cette distance.

5.2.4 Effet du taux d'acceptation

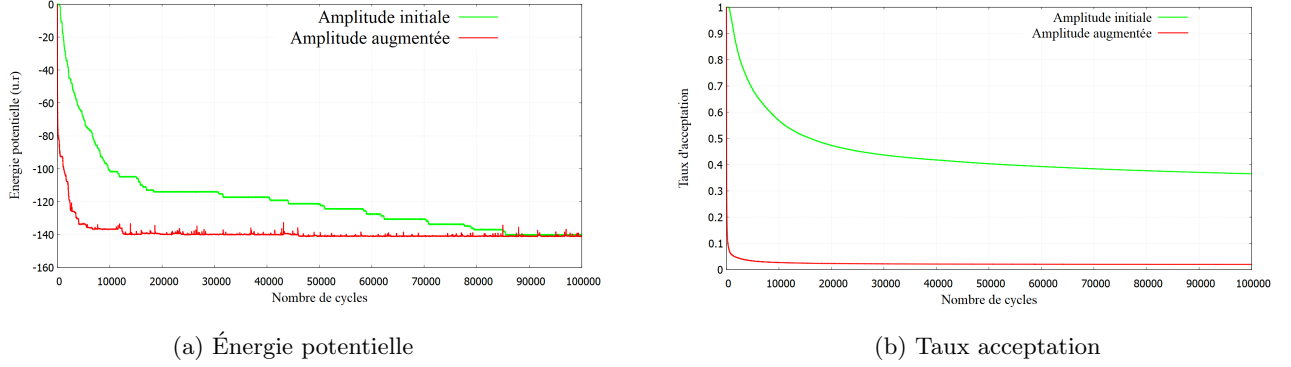


FIGURE 11 – Évolution de l'énergie potentielle et du taux d'acceptation en fonction du nombres de cycles

Dans ce test, l'amplitude du déplacement a été augmentée de manière à mesurer son effet sur l'évolution de l'énergie potentielle et du taux d'acceptation. On observe que l'énergie potentielle décroît plus rapidement que dans le cas précédent et semble fluctuer après environ 10 000 cycles vers une valeur proche de celle obtenue dans la simulation initiale. On peut noter que les fluctuations sont relativement importantes, ce qui pourrait s'expliquer par l'amplitude relativement grande des déplacements. Le taux d'acceptation décroît lui aussi plus rapidement que dans le cas précédent et paraît converger vers une valeur proche de 0 après 10 000 cycles. Dans ce cas, le système a une possibilité limitée pour explorer l'espace des configurations après 10 000 cycles.

6 Échauffement après équilibration

Dans cette section, après avoir effectué une série de simulations de l'échauffement sur nos configurations initialement équilibrées à basse température $k_B T = 0.01$, nous étudions l'effet de l'augmentation progressive de la température jusqu'à $T = 10$ sur le taux d'acceptation des configurations ainsi que sur l'évolution de l'énergie potentielle, en comparant les comportements observés pour des échantillons confinés dans des boîtes de tailles $L = 10$ et $L = 40$.

6.1 Boîte de taille 10

6.1.1 Évolution du taux d'acceptation

En observant l'équation 6, on constate que l'évolution du terme $k_B T$ a pour effet de faire converger exponentiellement vers 1. Par conséquent, nous nous attendons à observer une augmentation statistique de l'acceptation des nouvelles configurations. En cas d'augmentation de la température, le système favorisera davantage le déplacement des particules.

Pour étudier l'effet de l'échauffement sur le taux d'acceptation, nous nous sommes interrogés sur l'impact d'une augmentation **successive** de la température par rapport à une augmentation **directe** de celle-ci. Plus précisément, dans le premier cas, nous avons calculé le taux d'acceptation moyen sur N cycles pour chaque température T_i , en effectuant, après une équilibration, des augmentations **successives** de température de T_0 à T_1 , puis de T_1 à T_2 , et ainsi de suite. Dans le deuxième cas, nous avons calculé le taux d'acceptation moyen sur N cycles en effectuant, après une équilibration, des augmentations **directes** de T_0 à T_i pour chaque température T_i . Pour répondre à cette question, nous avons réalisé deux tests permettant d'examiner les deux cas. Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

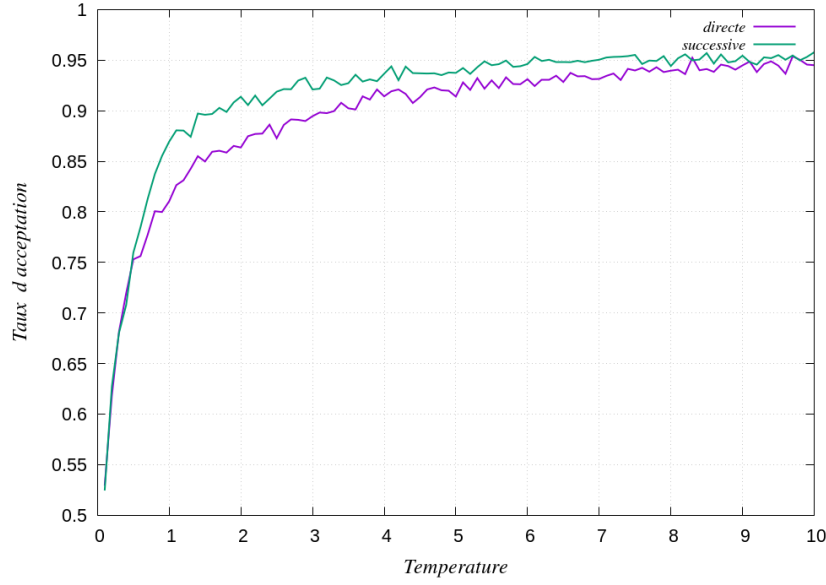


FIGURE 12 – Taux d’acceptation en fonction de la température dans le cas d’une augmentation **directe** de la température après équilibration (courbe violette), et dans le cas d’augmentations **successives** de la température après équilibration (courbe verte)

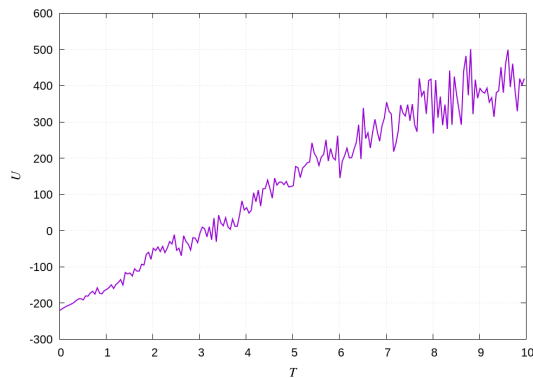
Avec l’augmentation de la température, les deux courbes suivent une trajectoire quasi identique et convergent progressivement vers le même plateau autour de 0,95. Étant donné que les courbes obtenues dans les deux cas présentent une allure à peu près similaire, cela montre que l’augmentation successive de la température a peu d’effet par rapport à une augmentation directe. Il apparaît donc possible d’augmenter la température de manière directe sans passer par des augmentations successives. Cela permettrait d’économiser du temps et des ressources de calcul.

On observe que lorsqu’on augmente de plus en plus la température après la phase d’équilibration initiale, le taux d’acceptation augmente, ce qui confirme notre attente. Cela peut être expliqué par le fait que lorsque la température augmente, les particules acquièrent plus d’énergie cinétique, ce qui leur permet de franchir des barrières énergétiques que, à basse température, elles ne pourraient pas traverser. Dans le contexte de l’algorithme Monte Carlo Metropolis, cette agitation thermique se traduit par une augmentation de la probabilité d’accepter des états moins favorables énergétiquement (c’est-à-dire des états avec une énergie plus élevée). Mathématiquement, la probabilité d’acceptation dépend de l’exponentielle :

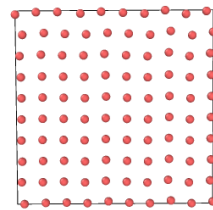
$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

À basse température, $\frac{\Delta E}{k_B T}$ est grand, ce qui rend $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ très petit pour $\Delta E > 0$. Ainsi, les transitions vers des états moins favorables sont rarement acceptées. Cependant, à mesure que T augmente, la valeur de $\frac{\Delta E}{k_B T}$ diminue, rendant $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ plus grande. Par conséquent, davantage d’états de haute énergie sont acceptés, ce qui permet une exploration de configurations plus diversifiée.

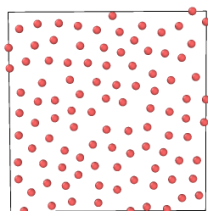
6.1.2 Évolution de l'énergie potentielle



(a) Énergie en fonction de la température



(b) État initial des particules $k_B T = 0.01$ et énergie = -220.563



(c) État final des particules $k_B T = 10$ et énergie = 386.505

FIGURE 13 – Évolution de l'énergie et des positions des particules du système lors d'un échauffement dans une petite boîte

L'analyse de ces figures a révélé que, pour la petite boîte, l'énergie du système a montré une augmentation significative après un échauffement progressif (figure 13a). Dans les figures 13b et 13c, on peut voir comment les positions des particules du système changent avant et après l'échauffement. Il est évident que le système passe d'une configuration ordonnée, où l'énergie était minimisée, à une configuration complètement désordonnée. Ces résultats montrent, donc, clairement l'impact de l'augmentation de la température sur l'évolution d'un système de particules.

Le passage de l'état ordonné à l'état désordonné est directement lié aux principes de la thermodynamique ainsi qu'au taux d'acceptation de l'algorithme de Metropolis, qui dépend de la température. À basse température, comme expliqué précédemment dans la partie 6.1.1, les configurations à plus haute énergie sont rarement acceptées car la probabilité d'acceptation $P_{\text{accept}} = \min(1, e^{-\Delta U/k_B T})$ est très faible. De plus, l'énergie thermique est faible, les particules sont dominées par les forces attractives et adoptent une configuration ordonnée qui minimise l'énergie potentielle. En revanche, à haute température, le taux d'acceptation est plus élevé, ce qui permet au système d'explorer un plus grand nombre de configurations, y compris celles désordonnées à haute énergie. Ainsi, l'augmentation du taux d'acceptation à haute température favorise le passage d'un état ordonné (basse entropie) à un état désordonné (haute entropie).

6.2 Boîte de taille 40

6.2.1 Évolution du taux d'acceptation

Les mêmes tests que ceux discutés dans la partie 6.1.1 ont également été réalisés ici, cette fois-ci pour une boîte de particules de taille 45. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

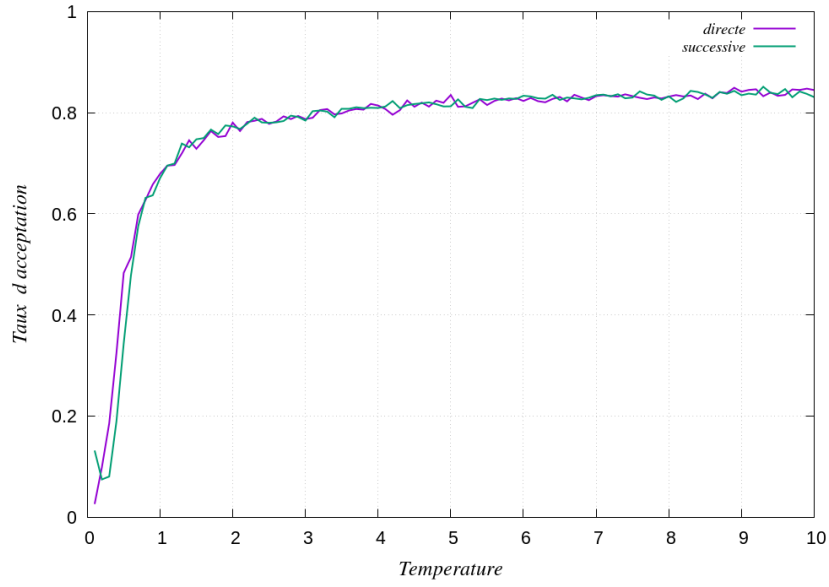
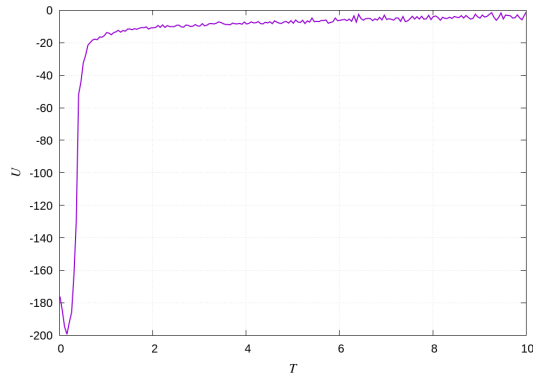


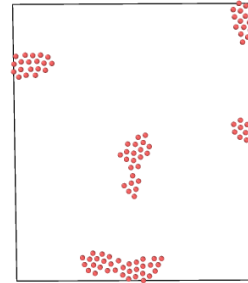
FIGURE 14 – Taux d’acceptation en fonction de la température dans le cas d’une augmentation **directe** de la température après équilibration (courbe violette), et dans le cas d’augmentations **successives** de la température après équilibration (courbe verte)

La figure montre que le même comportement est observé pour une boîte de taille égale à 10. Dans ce contexte, les échauffements avec augmentations successives de la température ont relativement peu d’effet sur le taux d’acceptation moyen.

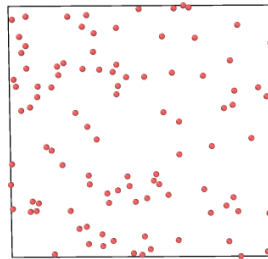
6.2.2 Évolution de l’énergie potentielle



(a) Énergie en fonction de la température



(b) État initial des particules $k_B T = 0.01$ et énergie = -176.097



(c) État final des particules $k_B T = 10$ et énergie = -0.59598

FIGURE 15 – Évolution de l’énergie et des positions des particules du système lors d’un échauffement dans une grande boîte

Dans la figure 15a, nous observons la même tendance d'évolution de l'énergie par rapport à une configuration similaire dans une boîte plus petite. Après la phase de chauffe, l'énergie oscille autour d'une valeur d'équilibre. On observe, donc, un plateau énergétique par rapport à la configuration dans une boîte de petite taille. Cette différence peut être expliquée par la taille des boîtes, qui affecte directement la densité du système. Dans la grande boîte, la densité est plus faible, ce qui signifie moins de particules par unité de volume et donc plus d'espace pour leur mouvement. À mesure que la température augmente, les particules acquièrent de l'énergie, ce qui accroît la probabilité d'accepter de nouvelles positions dans la boîte. Cette flexibilité permet des déplacements plus étendus dans l'espace. Le fait que l'espace soit moins contraint dans la grande boîte explique l'apparition du plateau énergétique : les particules étant suffisamment espacées, de petits déplacements aléatoires n'ont pas un impact significatif sur l'énergie.

En ce qui concerne les positions, la figure 15b représentant l'état initial des particules pour une température très basse ($k_B T = 0.01$), montre que les particules sont fortement regroupées (formation d'agrégats), ce qui correspond à une configuration énergétique minimale (énergie = -176.097). Cependant, à une température élevée ($k_B T = 10$), la figure 15c montre l'état final des particules qui sont dispersées de manière complètement désordonnées dans la boîte, ce qui traduit une énergie beaucoup plus élevée (énergie = -0.59598), proche du plateau observé dans la figure 15a. Ces observations soulignent l'importance de considérer la taille de la boîte dans les études des propriétés thermodynamiques du système.

6.3 Conclusion comparative

Cette section concernant l'échauffement a permis de souligner l'importance de certaines grandeurs physiques, telles que la température, dans le cadre de la simulation Monte Carlo. En effet, la température représente un paramètre crucial, car elle influence directement l'acceptation des tentatives. Plus celle-ci est élevée, plus le taux d'acceptation augmente, ce qui favorise une agitation plus importante du système. À l'inverse, une température trop faible empêche le système d'évoluer correctement, impactant ainsi le nombre de cycles nécessaires aux simulations.

Un autre paramètre clé est le volume de la boîte dans le cadre des conditions périodiques. Celui-ci joue un rôle dans la rapidité avec laquelle le système atteint un état d'équilibre. Pour une boîte de petite taille ($L = 10$), l'énergie du système a connu une forte augmentation après un échauffement progressif, entraînant une transition d'un état ordonné à un état désordonné. Les positions des particules ont subi un changement important, passant d'un arrangement structuré à une distribution aléatoire. Dans le cas d'une boîte de taille grande ($L = 40$), l'énergie a également augmenté après l'échauffement, et les particules sont devenues désordonnées. Cependant, en raison de l'espacement initial plus important entre elles, une tendance à se regrouper en paquets a été observée.

7 Refroidissement

7.1 Refroidissement après équilibration

7.1.1 Boîte de taille 10

La simulation du refroidissement a été effectuée après une équilibration de 3000 cycles en utilisant l'amplitude de déplacement du test de la partie 5.1.1.

Un premier test a été effectué avec une simulation de 3000 cycles pour 10 baisses directes de température $T_i = T_0/2^i$. Dans ce cas, pour chaque température T_i , on a effectué, après une phase d'équilibration, une baisse T_0 à T_i .

Un deuxième test a été réalisé avec, après la phase d'équilibration, une simulation avec 10 baisses de température $T_i = T_0/2^i$, $i = 1, \dots, 10$ consécutives de 3000 cycles, c'est-à-dire que l'on a baissé la température de T_0 à T_1 , puis de T_1 à T_2 , et ainsi de suite pour arriver à T_n .

Évolution du taux d'acceptation

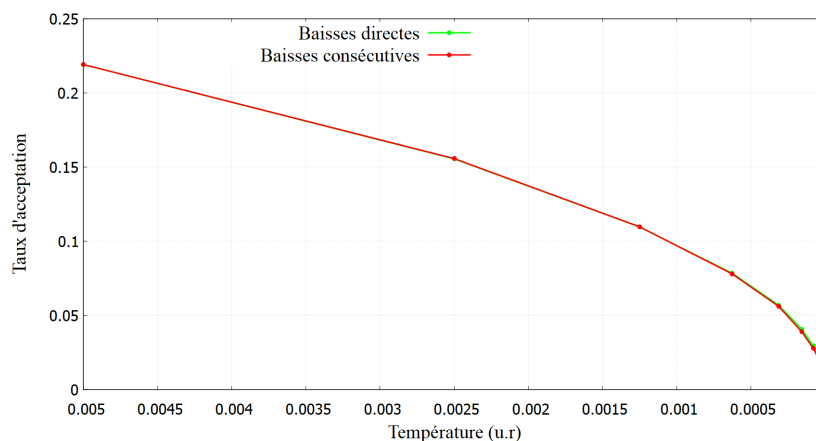


FIGURE 16 – Évolution du taux d'acceptation moyen en fonction de la température avec la température en échelle inversée

On observe dans les 2 tests un comportement similaire avec une baisse du taux d'acceptation quand la température diminue. Cela pourrait être, en partie, lié au fait que le facteur $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ tende vers 0 quand $T \rightarrow 0$ dans les cas où $\Delta E > 0$. Le taux d'acceptation moyen est légèrement inférieur dans le cas de refroidissements consécutifs, ce qui pourrait s'expliquer par un taux d'acceptation plus bas dès le début de cycle en raison des refroidissements précédents. Dans le contexte de ces 2 tests, les refroidissements consécutifs ont relativement peu d'effet, par rapport à des refroidissements directs, sur le taux d'acceptation moyen.

Évolution de l'énergie potentielle

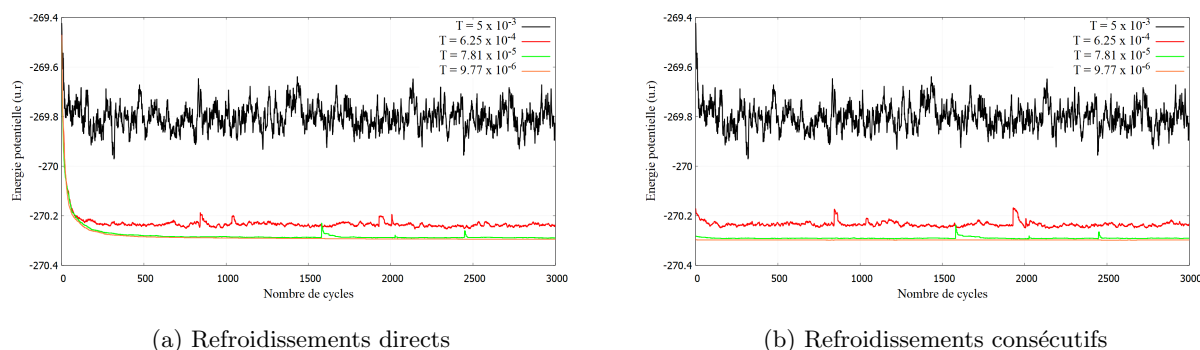
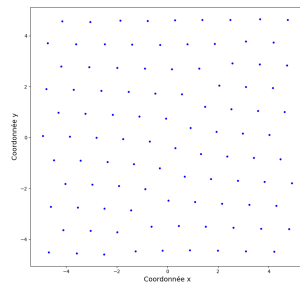


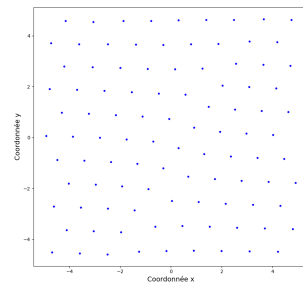
FIGURE 17 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombres de cycles

Dans le cas de refroidissements directs, on observe un comportement relativement similaire pour les 3 plus petites températures. L'énergie décroît ici légèrement au cours des cycles, puis oscille ; on constate que plus la température diminue, plus l'oscillation est faible. Cela pourrait, en partie, s'expliquer par la baisse du taux d'acceptation observée avec la baisse de la température. Dans le cas de refroidissements consécutifs, l'énergie se stabilise au fur et à mesure des diminutions de températures. On remarque qu'après environ 500 cycles, les énergies sont proches dans les 2 cas. Dans le contexte de ces tests, les refroidissements consécutifs ont un effet relativement faible, par rapport à des refroidissements directs, sur la valeur de l'énergie potentielle à la fin des cycles.

Évolution des positions des particules



(a) Après le premier refroidissement



(b) Après le dernier refroidissement

FIGURE 18 – Évolution des positions des particules au cours des refroidissements consécutifs

On observe que les positions des particules évoluent très peu au cours des refroidissements consécutifs. Cela paraît lié, en partie, à la baisse du taux d'acceptation au cours la baisse de la température et à la stabilité du système induite par la baisse de température.

7.1.2 Boîte de taille 40

La simulation du refroidissement a été effectuée après une équilibration de 100 000 cycles en utilisant l'amplitude de déplacement du test de la partie 5.2.1. Les tests de refroidissement ont été effectués de manière analogue et avec le même nombre de cycles que ceux de la boîte de taille 10.

Évolution du taux d'acceptation

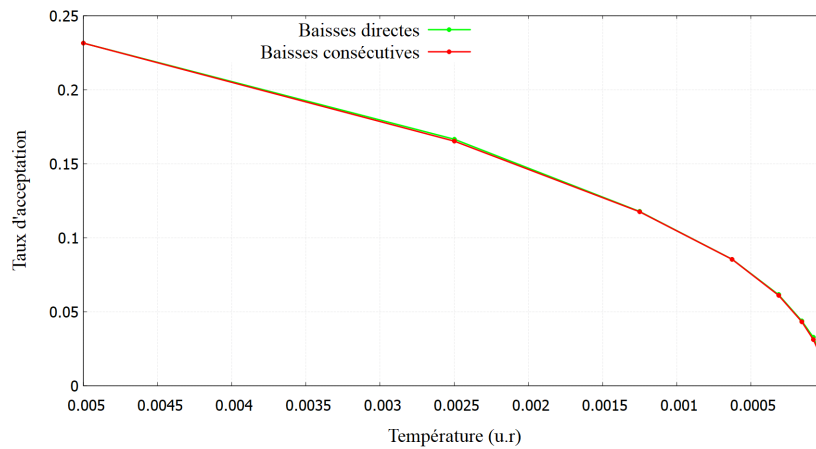
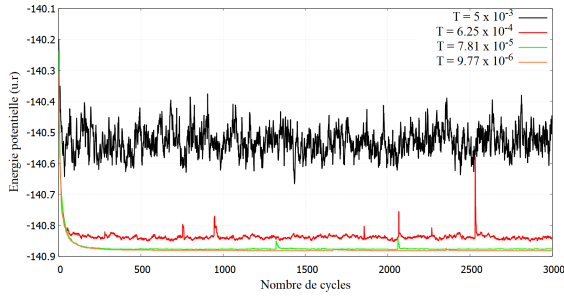


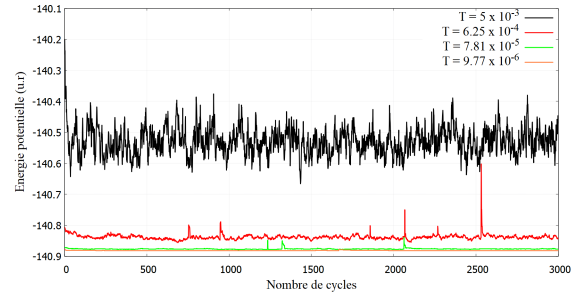
FIGURE 19 – Évolution du taux d'acceptation moyen en fonction de la température avec la température en échelle inversée

On observe un comportement similaire à celui de la boîte de taille 10.

Évolution de l'énergie potentielle



(a) Refroidissements directs

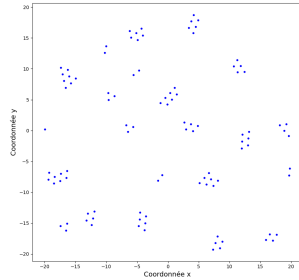


(b) Refroidissements consécutifs

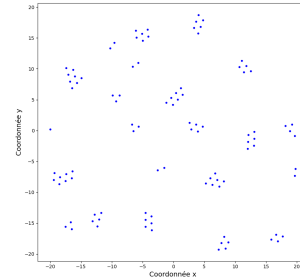
FIGURE 20 – Évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre de cycles

On observe un comportement similaire à de la boîte de taille 10.

Évolution des positions des particules



(a) Après le premier refroidissement



(b) Après le dernier refroidissement

FIGURE 21 – Évolution des positions des particules au cours des refroidissements consécutifs

Comme dans le cas de boîte de taille 10, on observe que les positions des particules évoluent très peu au cours des refroidissements consécutifs.

7.2 Refroidissement après échauffement

7.2.1 Boîte de taille 10

La simulation du refroidissement a été effectuée après une équilibration de 3000 cycles en utilisant l'amplitude de déplacement du test de la partie 5.1.1. Dans un deuxième temps, un échauffement avec 10 hausses de température $T_i = T_0 \times 2^i$, $i = 1, \dots, 10$ consécutives de 3000 cycles a été réalisé. Ensuite, le refroidissement a été simulé avec 10 baisses de température $T_i = T_0 \times 2^{10-i}$, $i = 1, \dots, 10$ consécutives de 3000 cycles.

Évolution du taux d'acceptation

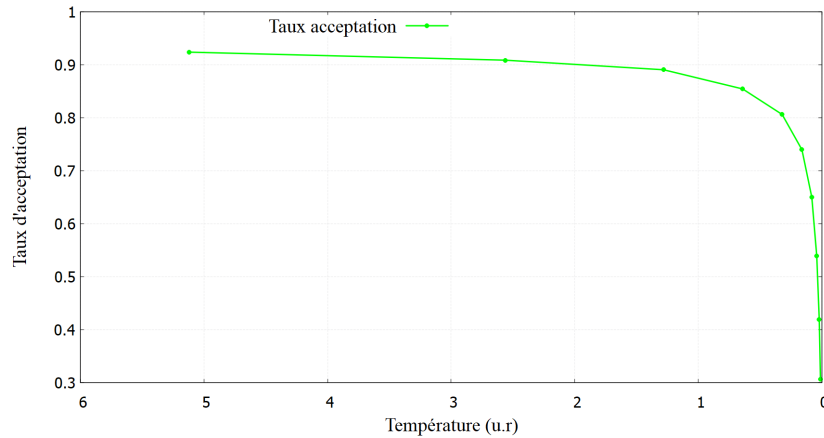


FIGURE 22 – Évolution du taux d'acceptation moyen en fonction de la température avec la température en échelle inversée

On observe que le taux d'acceptation baisse au fur à mesure des refroidissements pour atteindre un niveau d'environ 0.3 à la température T_0 .

Évolution de l'énergie potentielle

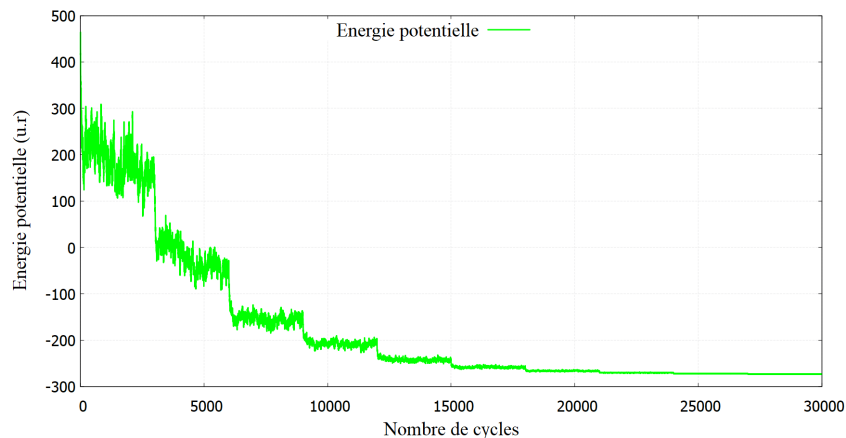


FIGURE 23 – Énergie potentielle en fonction du nombres de cycles

On observe que l'énergie potentielle décroît au fil des cycles de refroidissement successifs, avec la présence de paliers pendant les cycles où la température reste constante. À la fin de la simulation, l'énergie potentielle est revenue quasiment au niveau d'après la première phase d'équilibration. Cela semble nous montrer une réversibilité du système par rapport à un cycle d'échauffement-refroidissement et la capacité de la méthode de Monte-Carlo à simulé ce processus.

7.2.2 Boîte de taille 40

La simulation du refroidissement a été effectuée après une équilibration de 3000 cycles en utilisant l'amplitude de déplacement du test de la partie 5.2.1. La simulation de l'échauffement et du refroidissement a été effectué de manière analogue à celle de la boîte de taille 10.

Évolution du taux d'acceptation

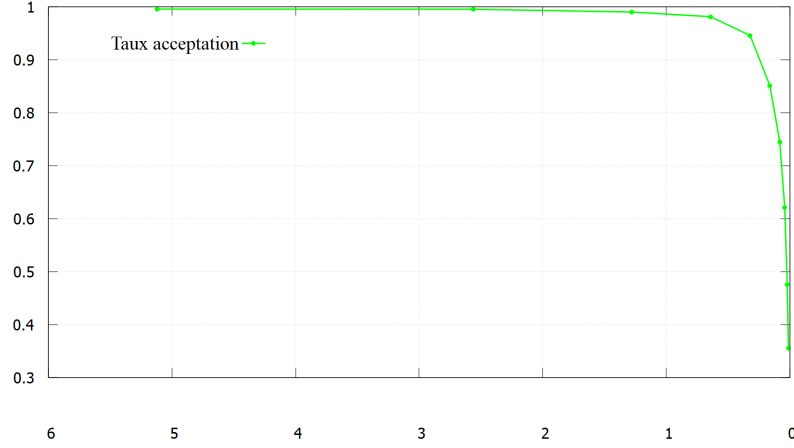


FIGURE 24 – Évolution du taux d'acceptation moyen en fonction de la température avec la température en échelle inversée

On observe un comportement similaire à celui de la boîte taille 10.

Évolution de l'énergie potentielle

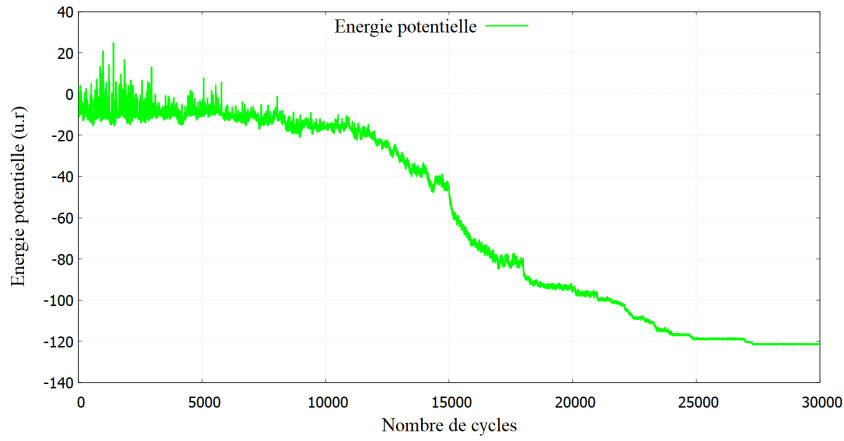


FIGURE 25 – Énergie potentielle en fonction du nombre de cycles

On observe que l'énergie potentielle décroît globalement au fil des cycles de refroidissement successifs. On peut noter que la décroissance est moins rapide que dans le cas de la boîte de taille 10, avec, par exemple, une faible baisse pendant les 10 000 premiers cycles. On remarque qu'après les 30 000 cycles consécutifs de refroidissement, l'énergie potentielle n'est pas revenue au niveau d'après l'équilibration complète (100 000 cycles), mais à un niveau proche de celui de la phase d'équilibration après 30 000 cycles.

8 Isothermes : Mesure de la pression

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la pression en fonction du volume $P(V)$. Pour cela, nous utilisons le théorème du viriel afin de calculer la pression :

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}(\vec{r}_{ij}) \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle \quad (10)$$

Pour le potentiel de Lennard-Jones, cette expression devient :

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} 24 \left(2 \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right\rangle \quad (11)$$

En raison de la troncature du potentiel à r_c , il est nécessaire d'appliquer une correction de « queue » :

$$P_{\text{tail}} = 6\pi\rho^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{1}{r_c} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_c} \right)^4 \right] \quad (12)$$

Dans notre programme, nous équilibrons le système pour chaque volume V avant de commencer les mesures. Pour cela, nous laissons le système évoluer suffisamment longtemps afin qu'il atteigne l'équilibre. Afin que le système converge rapidement vers l'équilibre, nous maintenons le taux d'acceptation à environ **30 %** durant cette phase d'équilibrage. Cela est réalisé grâce à une fonction qui adapte le paramètre Dr en fonction du taux d'acceptation.

De plus, si le taux d'acceptation ne se situe pas dans l'intervalle [25%, 35%], nous remettons le système dans une configuration cristalline et relançons le processus jusqu'à obtenir une convergence satisfaisante.

Après avoir effectué ces étapes pour des températures différentes allant de 0.5 à 2 par pas de 0.5, nous avons obtenu la figure 26. Grâce à la fonction qui adapte le paramètre Dr pour maintenir un taux d'acceptation de 30%, il n'est pas nécessaire de vérifier manuellement, à chaque température, si la convergence se situe dans l'intervalle souhaité.

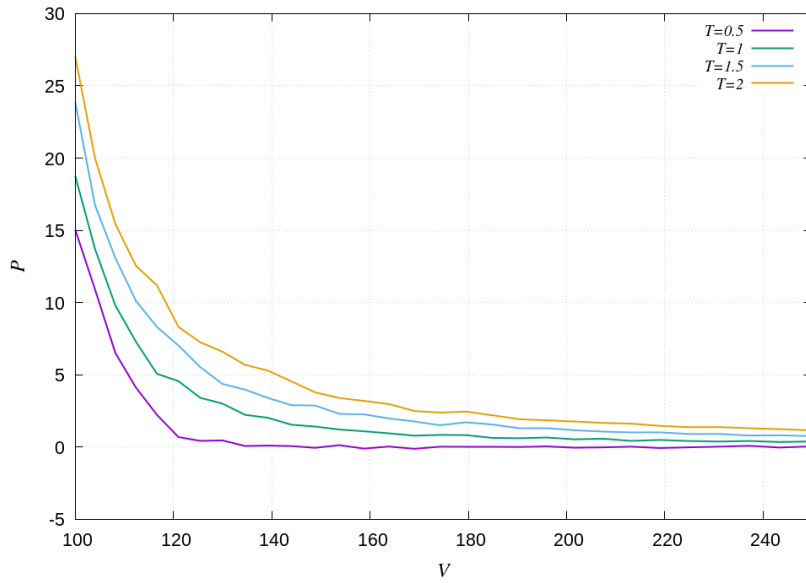


FIGURE 26 – Pression en fonction du volume pour différentes températures

Nous constatons que la pression diminue à mesure que le volume augmente. Ceci est thermodynamiquement correct : lors d'une dilatation, le volume s'accroît. Puisque le nombre de particules reste constant, la densité diminue. Par conséquent, il y a moins de chocs, ce qui entraîne une diminution de la pression.

Nous observons également que lorsque la température augmente, la pression devient plus élevée. Cela est également logique : une augmentation de la température signifie qu'il y a davantage d'états accessibles au système. Les particules s'agitent davantage, entrent en collision plus fréquemment et avec une plus grande intensité, ce qui provoque une augmentation de la pression.

8.1 Vérification

En consultant le travail de [4], nous avons trouvé une source d'inspiration pour valider notre programme. L'idée principale est de comparer nos résultats avec ceux de Frenkel et Smit [2], ainsi qu'avec ceux de Johnson, Zollweg et Gubbins [3]. Ces études fournissent des résultats obtenus par des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire, permettant une comparaison directe des valeurs de pression en fonction de la densité à une température donnée.

Toutefois, nous avons rapidement constaté que ces travaux étaient réalisés en trois dimensions (3D). Cela nous a conduit à adapter notre programme pour qu'il fonctionne également en 3D, afin de tester la robustesse et la validité de notre algorithme Monte Carlo dans ce contexte.

Pour l'adaptation en 3D, nous avons ajouté une coordonnée en z pour les particules. Nous avons également adapté la configuration cristalline, les conditions aux bords et, pour l'algorithme de Metropolis, les expressions suivantes :

$$r = \frac{\text{rand}()}{\text{RAND_MAX}} \cdot \min(\Delta r, \frac{L}{2})$$

$$\theta = \frac{\text{rand}()}{\text{RAND_MAX}} \cdot 2\pi$$

$$\phi = \frac{\text{rand}()}{\text{RAND_MAX}} \cdot 2\pi$$

$$dx = r \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\phi)$$

$$dy = r \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\phi)$$

$$dz = r \cdot \cos(\theta)$$

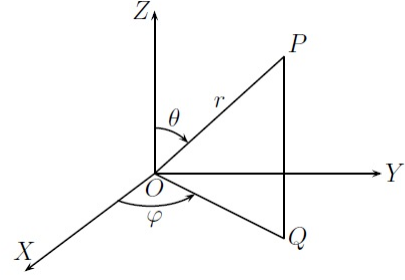


FIGURE 27 – Schéma montrant le choix des axes

Figure tirée de *Auto-Math* [1]

Nous avons aussi modifié la correction P_{tail} :

$$P_{tail} = \frac{32}{9} \pi \rho^2 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right)^9 - \frac{3}{2} \left(\frac{1}{r_c} \right)^5 \right] \quad (13)$$

Après avoir effectué ces modifications, nous avons remarqué que les simulations présentées dans [3] n'étaient pas réalisées avec un $r_c = 2.5$, mais plutôt avec une valeur de r_c comprise entre 4.5 et 5. Nous avons donc choisi de conserver $r_c = 5$, afin d'obtenir des résultats plus précis.

Après avoir lancé les simulations pour chaque valeur de densité ρ , nous avons obtenu les résultats (Tableau 1)

Densité	Température	Pression
0.1	2.0	0.1781
0.2	2.0	0.3289
0.3	2.0	0.4860
0.4	2.0	0.6950
0.5	2.0	1.0718
0.6	2.0	1.7731
0.7	2.0	3.0372
0.8	2.0	5.2990
0.9	2.0	9.1431
1.0	2.0	15.2452

TABLE 1 – Résultats des simulations pour ρ , T et P

Nous disposons des données de comparaison issues des travaux de Johnson, Zollweg et Gubbins [3], présentées dans les deux tableaux suivants :

ρ^*	T^*	P^*
0.1	2.0	0.1776(2)
0.2	2.0	0.329(1)
0.3	2.0	0.489(2)
0.4	2.0	0.700(3)
0.5	2.0	1.071(4)
0.6	2.0	1.75(1)
0.7	2.0	3.028(7)
0.8	2.0	5.285(7)
0.9	2.0	9.12(1)
1.0	2.0	15.20(2)

Simulations de dynamique moléculaire
(Tableau 2, p.596)

ρ^*	T^*	P^*
0.1	2.0	0.1777(2)
0.2	2.0	0.3290(6)
0.4	2.0	0.705(1)
0.5	2.0	1.069(3)
0.6	2.0	1.756(7)
0.7	2.0	3.024(7)
0.8	2.0	5.28(1)
0.9	2.0	9.09(2)

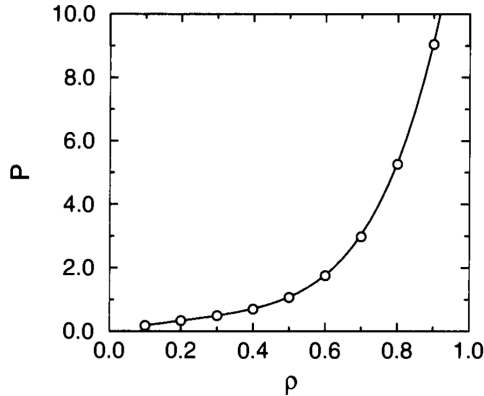
Simulations Monte Carlo (Tableau 3, p.600)

FIGURE 28 – Résultats des simulations tirés de [3]

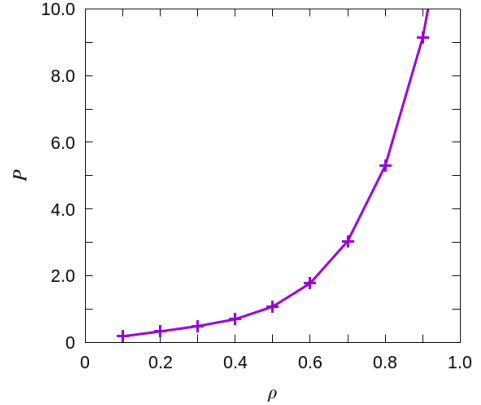
Nous observons que nos résultats convergent vers les données issues de [3]. Il convient de noter qu'à mesure que la densité augmente, il devient nécessaire de diminuer le paramètre Δr et de laisser le système s'équilibrer davantage, ce qui implique d'augmenter le nombre d'itérations (cycles). Nous choisissons toujours Δr avant l'équilibrage de manière à obtenir un taux d'acceptation d'environ 30%, comme nous le faisons en 2D.

Cependant, nous avons rencontré des difficultés pour atteindre un taux d'acceptation optimal pour $\rho = 0.1$ et $\rho = 0.2$. Par conséquent, nous avons opté pour un taux d'acceptation de 59% pour $\rho = 0.1$ et de 39% pour $\rho = 0.2$, afin d'assurer la stabilité de la simulation.

Pour comparer nos résultats à ceux de Frenkel et Smit [2], nous avons tracé la courbe $P(\rho)$, et obtenons les résultats suivants :



Résultats issus de [2] (voir Figure 3.5, p. 53).



Nos résultats

FIGURE 29 – Comparaison entre nos résultats et ceux de [2] pour $P(\rho)$

Nous observons que nos résultats convergent vers ceux des travaux précédemment cités, bien qu'il subsiste quelques erreurs numériques. Toutefois, nous pensons qu'il est possible d'améliorer la précision en augmentant le nombre de cycles, ce qui permettrait au système de se stabiliser davantage.

9 Tracé de l'énergie en fonction de la densité

On s'intéresse cette fois-ci à l'évolution de l'énergie du système en fonction de la densité. Voici le principe de fonctionnement du code :

1. On choisit une température T qui restera la même pour toutes les mesures de l'énergie en fonction de la densité ρ . On prend $K_b T = 0.05$.
2. On calcule la valeur de la dimension de la boîte, L , en fonction de ρ grâce à la relation suivante : $\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$. Ainsi, $L = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho}}$.
3. On lance une simulation avec des particules dans une configuration initiale cristalline, puis on attend que le système arrive à l'équilibre. Une fois que c'est fait, on calcule l'énergie du système.

- On répète l'opération pour autant de ρ que l'on veut mesurer et on enregistre la densité et l'énergie dans un fichier texte, pour les tracer grâce à un programme python.

Suite à l'exécution du programme, nous obtenons les résultats suivants :

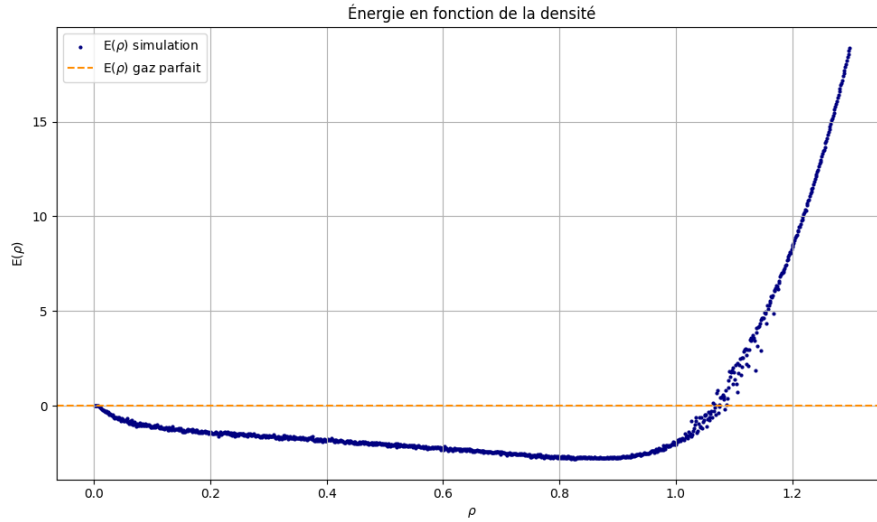
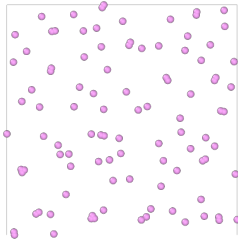


FIGURE 30 – Comparaison de l'énergie du système en fonction de la densité avec l'énergie d'un gaz parfait

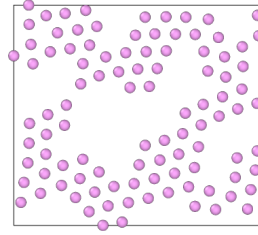
Sur cette figure, on a tracé l'énergie en fonction de la densité du système ainsi que l'énergie d'un système du type gaz parfait. Nous pouvons observer plusieurs choses :

- Dans le domaine des faibles densités, l'énergie du système et celle d'un gaz parfait sont les mêmes. Cela est logique, car à faible densité, les particules sont très éloignées les unes des autres. On se rapproche donc d'un système du type gaz parfait, car les particules ne sont plus en interactions. Cette perte d'interaction est causée par le rayon de coupure de 2.5 que nous avons choisi. Cependant, même si nous avions choisi un rayon de coupure plus grand, la perte d'interaction aurait quand même eu lieu, car le potentiel de Lennard-Jones tend vers 0 à l'infini. Le système est donc dans un premier état qui est gazeux.
- Très rapidement, on s'éloigne de l'énergie du gaz parfait et on commence à chuter, jusqu'à atteindre un minimum autour de $\rho = 0.9$ qui correspond à un espacement interparticule initial de $r_i = 1.05$, ce qui correspond à peu près au minimum du potentiel de Lennard-Jones qui se situe à $r = 1.12$, d'où le minimum en ce point. Ce minimum indique que le système a atteint son état le plus stable. Il y a eu une première transition de phase, et le système se trouve alors dans un état plutôt liquide.
- Ensuite, l'énergie se met à grimper très subitement, cela vient du fait que la distance interparticule initiale devient de plus en plus petite. Cette diminution de la distance interparticule implique une augmentation très rapide du potentiel de Lennard-Jones. Le système se trouve donc dans un troisième état qui est solide et extrêmement instable car le système est très loin de son état d'équilibre, la moindre perturbation le fera éclater.

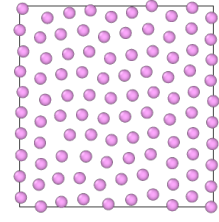
On peut donc conclure en disant que le système passe bien par plusieurs états et que l'état liquide est le plus stable, tandis que l'état solide est le plus instable. Sur la page suivante, figure 31, on peut voir l'évolution du système à mesure que la densité augmente.



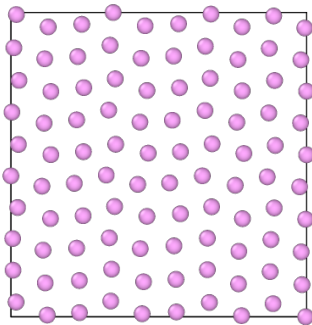
(a) ρ très proche de 0 : on a un état qui s'apparente à un gaz



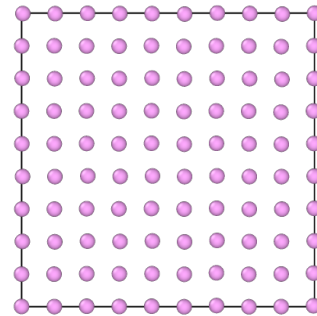
(b) ρ proche de 0.5 : on a un état qui s'apparente à un liquide mais il y a beaucoup de marge pour bouger



(c) ρ proche de 0.9 : on a un état qui est liquide où les particules sont très proches mais ont quand même une légère liberté de mouvement



(d) ρ proche de 1 : on a un état qui est solide, les particules sont très proches et ont peu d'espace pour bouger.



(e) ρ proche de 1.3 : on a un état qui est solide, on peut même dire cristallin qui correspond à l'état initial. Les particules ne peuvent plus bouger, sinon la structure éclate.

FIGURE 31 – Évolution de la configuration du système à mesure que la densité augmente

10 Conclusion

Ce projet a permis d'étudier et de mettre en œuvre la méthode de Monte Carlo, combinée à l'algorithme de Metropolis, pour calculer des observables sur un système bidimensionnel de particules, dont les interactions sont décrites par le potentiel de Lennard-Jones.

Dans un premier temps, nous avons préparé les configurations initiales du système en considérant deux densités différentes pour nos tests. Ensuite, nous avons étudié le comportement du système au cours de la phase d'équilibration. Après cette étape, l'effet de l'échauffement sur le système a été analysé en examinant l'évolution de son énergie potentielle et l'influence de la température sur le taux d'acceptation de l'algorithme de Metropolis. En suivant une démarche similaire, nous avons exploré l'expérience inverse correspondant au refroidissement du système.

Par la suite, l'évolution de la pression en fonction du volume a été analysée en menant des tests pour différentes températures. Dans ce contexte, une extension au cas d'un système tridimensionnel a été effectuée pour tester la robustesse de notre algorithme par une comparaison avec des données issues de la littérature. Enfin, nous avons effectué des simulations permettant d'obtenir l'évolution de l'énergie en fonction de la densité du système, afin de mettre en évidence une transition de phase.

En conclusion, la méthode Monte Carlo couplée à l'algorithme de Metropolis s'est avérée être un outil performant pour étudier des propriétés thermodynamiques du système. Il serait intéressant de prolonger cette analyse en appliquant la méthode à des systèmes où les interactions seraient décrites par d'autres modèles.

Références

- [1] Auto-Math. Auto-math. <https://www.auto-math.be/public/6/module/11/theorie/40>, 2024. Accessed : 2024-12-21.
- [2] Daan Frenkel and Berend Smit. Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications. Academic Press, San Diego, CA, 2nd edition, 2001. Accessed : 2024-11-26.
- [3] J. Karl Johnson, John A. Zollweg, and Keith E. Gubbins. The lennard-jones equation of state revisited. School of Chemical Engineering, Cornell University, 2006. Published online : 22 Aug 2006.
- [4] Baichuan Sun. Monte carlo simulation for lennard-jones fluid equation of state. <https://community.wolfram.com/groups/-/m/t/490664>, 2013. Posted 10 years ago, Accessed : 2024-12-21.