



# La dynamique moléculaire

par Maire Raphaël



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Étude physique</b>	<b>2</b>
2.1	La dynamique moléculaire . . . . .	2
2.2	Le potentiel de Lennard-Jones . . . . .	2
2.3	Distribution de Maxwell et température . . . . .	3
2.3.1	Distribution de Maxwell-Boltzmann . . . . .	3
2.3.2	Température . . . . .	4
2.4	Équation d'état . . . . .	5
2.4.1	L'équation des gaz parfaits . . . . .	5
2.4.2	L'équation de Van der Waals . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Étude numérique</b>	<b>6</b>
3.1	Liquide ou gazeux ? . . . . .	6
3.2	Le mouvement brownien . . . . .	6
3.3	La distribution de Maxwell-Boltzmann . . . . .	8
3.4	L'équation d'état . . . . .	9
3.4.1	Parfait ou réel ? . . . . .	9
3.4.2	Détermination de $a$ et $b$ . . . . .	10
3.4.3	Critique du modèle et des résultats . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Annexe</b>	<b>13</b>
5.1	Considérations, $u$ , $p$ et constantes . . . . .	13
5.2	Pression et équation d'état . . . . .	13
5.3	L'équation d'état de Van der Waals . . . . .	14
5.4	Les solides avec Lennard-Jones . . . . .	15
5.4.1	Le modèle ! . . . . .	15
5.4.2	Propagation d'une onde . . . . .	16
5.4.3	La 2D et la 3D . . . . .	17
5.5	La marche aléatoire . . . . .	18
5.6	Étude énergétique d'un gaz réel . . . . .	18
5.7	Sur le programme et les choix faits concernant les méthodes utilisées . . . .	19

5.7.1	Le programme . . . . .	19
5.7.2	Intégrateur . . . . .	19
5.7.3	Pas de temps adaptatif . . . . .	19
5.8	Figures énormes . . . . .	20

# Chapitre 1

## Introduction

L'avènement de l'informatique a révolutionné notre manière de faire de la physique. Des problèmes auparavant inaccessibles sont devenus faisables en quelques heures avec un ordinateur. Au lieu de chercher les solutions exactes ou approchées, il est maintenant possible de simuler un système complet et d'en extraire des informations avec une précision remarquable. Ainsi, des domaines comme la simulation galactique, la mécanique des fluides ou la théorie cinétique des gaz ont tout particulièrement profité des capacités de calcul monumentales puisqu'il peut être nécessaire de calculer des centaines de milliers de fois des milliers d'interactions entre des corps.

Mon sujet, la dynamique moléculaire, aura pour but de simuler l'évolution d'un fluide régi par l'interaction de Lennard-Jones au cours du temps. Je m'attacherai tout particulièrement à tester la cohérence du modèle (c'est à dire utiliser le « bon sens » afin de voir si le fluide se comporte de manière correct au vu de sa température, de sa pression, ...) et voir si on peut trouver une équation d'état décrivant correctement le fluide.

La première partie sera dédiée à l'étude physique du sujet et la seconde à la présentation et l'étude des résultats obtenus numériquement.

# Chapitre 2

## Étude physique

### 2.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation numérique ayant pour but la simulation d'interactions entre particules. En utilisant les lois de Newton (et donc dans une limite classique dans mon cas) on modélise l'ensemble des interactions entre les particules. On tente, à partir des mouvements microscopiques, de faire émerger des grandeurs macroscopiques comme la pression ou la température.

Soit  $\vec{F}_{i \rightarrow j}$  la force qu'exerce la particule  $i$  sur  $j$  alors l'équation du mouvement de la particule  $j$  lorsqu'elle est en interaction avec  $N$  molécules est :

$$m_j \vec{a}_j = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \vec{F}_{i \rightarrow j} \quad (2.1)$$

Il est intéressant de noter que cette équation n'a pas de solutions exactes pour  $N \leq 3$ . Il est donc indispensable de passer par une méthode numérique si l'on veut étudier **une** par **une** les particules<sup>1</sup>.

### 2.2 Le potentiel de Lennard-Jones

La force qui simulera les interactions sera celle de Lennard-Jones. Le potentiel (qui est une énergie) est donné par :

$$E_p = 4\epsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

$d$  et  $\epsilon$  étant des constantes<sup>2</sup> on posera  $d=1$  u.p  $d$  et  $4\epsilon = 6$  u.p (Voir en annexe 5.1 le sens de u.p ainsi que la liste des constantes mises à 1 u.p et « les considérations faites ».)

---

1. A l'aide de la théorie des perturbations, il est tout de même possible de trouver des solutions approchées [1].

2.  $d$  est égal à deux fois le rayon de Van der Waals [2] de la particule en question et  $\epsilon$  représente « l'intensité de l'interaction » ; c'est aussi la profondeur du puits de potentiel.

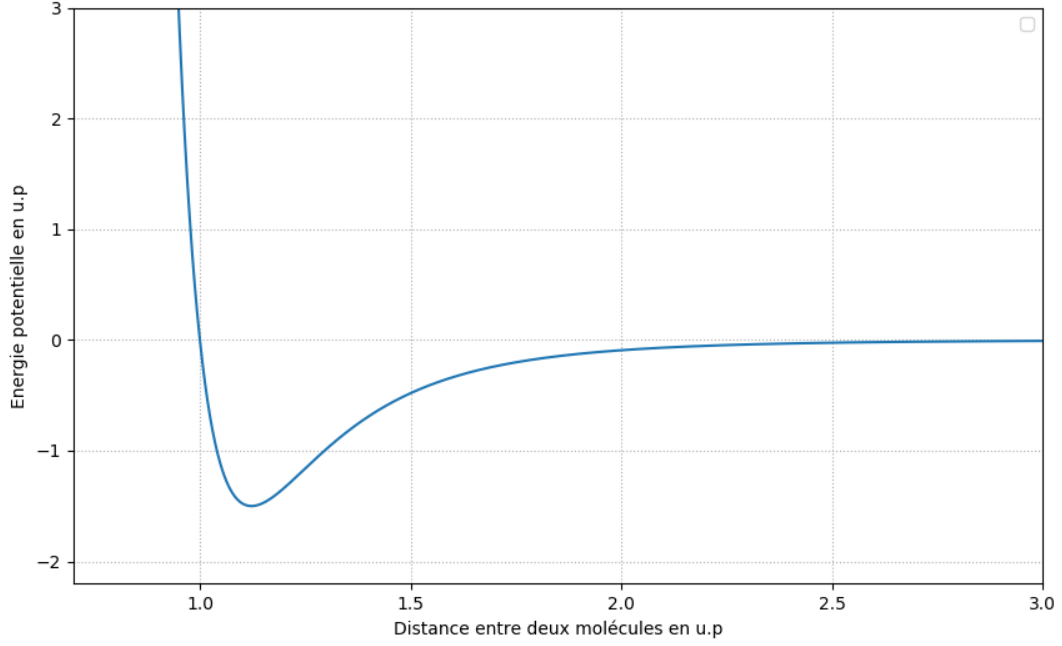


FIGURE 2.1 – Potentiel de Lennard-Jones : Énergie potentielle en fonction de la distance entre deux molécules

Sur la figure 2.1 est tracé<sup>3</sup> le potentiel  $E_p$  (qui sera utilisé pour la simulation) . Le terme en  $-r^{-6}$  correspond à l'interaction attractive de Van der Waals. Le terme  $r^{-12}$  correspond à la répulsion due au principe d'exclusion de Pauli<sup>4</sup>.

On a ainsi :

$$\vec{F}_p = -\vec{\nabla} E_p = \epsilon \left( 12 \frac{d^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{d^6}{r^7} \right) \vec{u}_r \quad (2.3)$$

## 2.3 Distribution de Maxwell et température

### 2.3.1 Distribution de Maxwell-Boltzmann

La distribution de Maxwell (voir figure 2.2 et les sources [3] et [4]) donne la densité de probabilité de trouver une particule à une vitesse et une température donnée. Elle est

3. A noter que le minimum de la fonction est atteint en  $r_s = \sqrt[6]{2}$ , deux particules placées à  $r_s$  seront en équilibre stable.

4. Le terme repulsif, à l'instar du terme attractif n'a pas de « justification physique », il est juste une bonne approximation d'un effet purement quantique !

de la forme :

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (2.4)$$

Elle décrit la distribution des particules dans un gaz parfait, il sera intéressant de voir, si le potentiel de Lennard-Jones « distribue » de la même manière les vitesses.

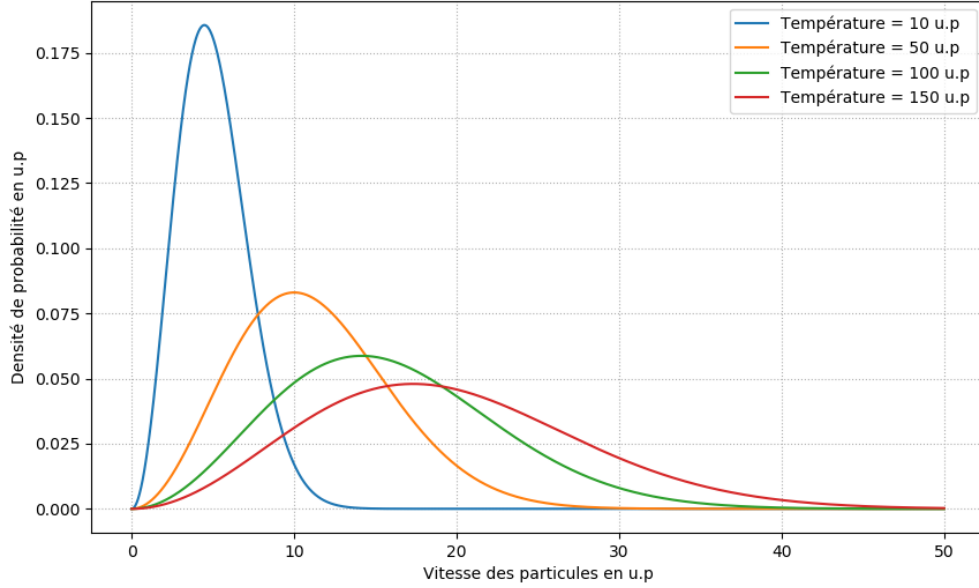


FIGURE 2.2 – Densité de probabilité des particules en fonction de leurs vitesses

### 2.3.2 Température

La température et l'agitation microscopique sont intimement liées. Ainsi, on peut trouver une relation entre  $E_c$  et  $T$  [5] :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.5)$$

Ce qui nous permet de poser :  $N \langle E_c \rangle = E_{ctot} = \frac{3}{2} N k_B T$ .

Il faut noter que puisque la distribution de Maxwell-Boltzmann est dérivée du comportement des gaz parfaits, rien ne nous dit que pour un gaz réel, la température  $T$  associée à l'énergie  $E_c$  vérifie l'équation 2.5. On verra plus loin (attention SPOIL) qu'aux énergies considérées les vitesses suivent bien une distribution de Maxwell et que donc, l'équation 2.5 est bien vérifiée.

## 2.4 Équation d'état

Une équation d'état est une relation reliant plusieurs paramètres macroscopiques importants d'un système comme la température, la pression, le volume qu'il occupe, ... On tentera de trouver quelle équation décrit le mieux notre potentiel de Lennard-Jones.

### 2.4.1 L'équation des gaz parfaits

Dans le cas d'un gaz, dit parfait, où l'on ne prend pas en compte les interactions (densité et pression basse) l'équation d'état est :

$$\boxed{PV = Nk_B T} \quad (2.6)$$

$P$  la pression,  $V$  le volume,  $N$  le nombre de particules et  $T$  la température. Voir en annexe 5.2 ou [6] pour plus d'informations.

### 2.4.2 L'équation de Van der Waals

On peut approximer l'équation d'état d'un gaz réel par l'équation :

$$\boxed{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT} \quad (2.7)$$

Avec  $n$  le nombre de moles qui est numériquement égal à  $N$  en *u.p*

On remarque que l'équation 2.7 se réduit à l'équation 2.6 si on considère que les constantes  $a$  et  $b$  sont nulles. Van der Waals a modifié l'équation d'état des gaz parfaits pour y incorporer les effets des forces de Van der Waals et de la taille des molécules [7].

Le coefficient  $b$  traduit le fait que les molécules ne sont pas de taille infiniment petite (et donc l'augmentation de la pression pour une température donnée<sup>5</sup>). Il peut être vu comme le volume effectif d'une mole de gaz, de ce fait, on peut approximer **très** grossièrement sa valeur :  $b = N_A \frac{4}{3} \pi r^3 = 1 \frac{4}{3} \pi 0.5^3 \approx 0.52$  *u.p*.

Le coefficient  $a$  traduit l'interaction attractive entre molécules (et donc l'amenuisement de la pression pour une température donnée). A priori il n'est pas facilement estimable ni « à la main » ni numériquement (dans le contexte de ma simulation en tout cas) comme on le verra plus loin !

Pour un développement plus ample, voir en annexe 5.3.

---

5. comparé à un gaz parfait.



# Chapitre 3

## Étude numérique

### 3.1 Liquide ou gazeux ?

Un fluide peut selon la température et la pression être sous forme liquide ou gazeux. Ainsi, en jouant sur la vitesse de chaque particule on peut avoir soit un liquide soit un gaz.

Sur les figures 5.5 et 5.6 (voir en annexe 5.8 car elles sont ÉNORMES ou en vidéo : [8] pour l'animation) est représentée l'évolution d'un système lorsque l'on donne initialement deux vitesses différentes (mais des positions strictement égales). Dans la figure 5.5, la vitesse initiale est quasiment nulle, l'énergie mécanique étant négative, le système est lié et les particules restent « côte à côte », le fluide est sous forme liquide<sup>1</sup>. Le liquide prend une forme sphérique puisqu'il n'y a pas de champ de gravité (comme dans les vidéos de l'ISS. J'ai aussi tenté une simulation naïve d'un liquide dans un champ de gravité ici : [9]). Au contraire, lorsque la vitesse initiale est élevée, comme sur la figure 5.6, les molécules ont un mouvement beaucoup plus erratique rappelant évidemment le mouvement brownien et il faut ajouter des murs pour que les particules ne s'échappent pas à l'infini. C'est un gaz !

Et qu'en est t-il des solides ? Rendez vous en annexe 5.4 pour une analyse détaillée ! C'est sûrement la partie la plus intéressante, mais pour ne pas risquer le hors sujet, elle passera en annexe...

### 3.2 Le mouvement brownien

Le mouvement brownien caractérise l'agitation microscopique des particules. Ce mouvement est une marche aléatoire en 3D. En effet, chaque particule va cogner sa voisine et partir dans une autre direction (voir figure 5.7).

Il est possible de montrer que dans une marche aléatoire, la distance moyenne parcourue par une particule est proportionnelle à la racine du temps (voir annexe 5.5). On obtient

---

1. Il est intéressant de remarquer que certaines particules s'échappent de la « sphère centrale » et leur nombre est d'autant plus grand que la température est élevée (dans la limite d'un liquide bien sur). On peut interpréter cet effet comme de l'évaporation.

ainsi :

$$r(t) = \sqrt{v_m l} \sqrt{t} = \sqrt{\frac{v_m V}{\sqrt{2} N \pi d^2}} \sqrt{t} \quad (3.1)$$

avec  $r$  la distance parcourue,  $v_m$  la vitesse moyenne et  $l$  le libre parcours moyen d'une particule dans le gaz<sup>2</sup>.

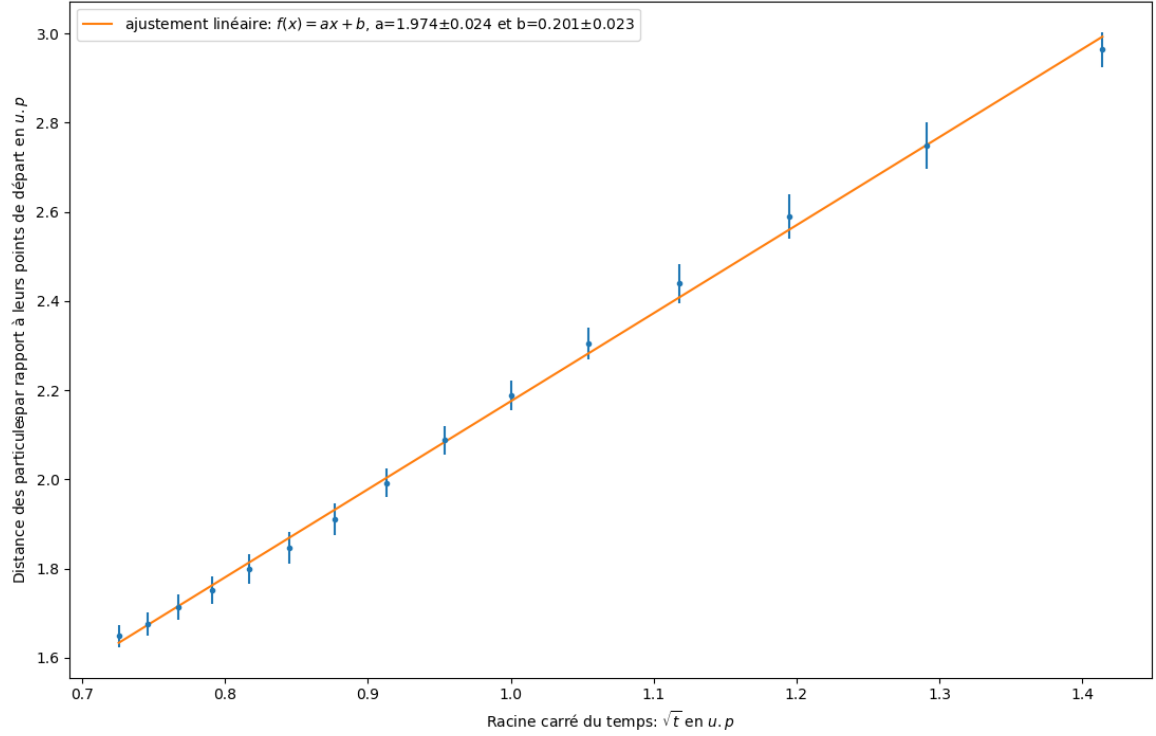


FIGURE 3.1 – Évolution de la distance moyenne parcourue en fonction de  $\sqrt{t}$  par des particules dans un gaz de 1000 molécules de température  $7.381 \pm 0.29$  u.p contenues dans un volume de  $12^3$  u.p

Sur la figure 3.1 est tracée la distance moyenne parcourue par une particule. En calculant le coefficient directeur théorique on trouve :  $a_{th} = 2.290 \pm 0.025$  u.p. Le z test donne<sup>3</sup>  $z = 9.23 > 1.96$ , au risque 5% les deux résultats ne sont pas compatibles. De même, aux incertitudes près, l'ordonnée à l'origine ne peut pas être nulle.

Pour autant, les ordres de grandeurs sont très proches, ce qui me laisse penser que les résultats ne sont peut être pas si incohérents. Le problème majeur est que les particules

2. Les collisions ne sont d'ailleurs pas faites « mécaniquement » mais pas l'intermédiaire de la partie répulsive du potentiel.

3. Les mesures ont été faites sur 11 simulations et  $4\epsilon = 1$  u.p pour avoir une courbe moins "saccadée" et donc une incertitude moins grande puisqu'en en prenant un  $\epsilon$  faible, je limite les accélérations brusques. Il est possible de limiter ces à-coups en augmentant la densité, mais si je veux garder un temps de calcul raisonnable et une boîte assez grande, il est plus facile de toucher directement à l'énergie

sont contenues dans une boîte (puisque le fluide est un gaz) du coup, leurs mouvements sont entravés par les bords de la boîte<sup>4</sup> et leur libre parcours moyen diminue ce qui amenuise le coefficient directeur [10]. Il faudrait prendre une boîte très grande (et une pression assez élevée pour avoir un grand nombre de collisions) ce que la puissance de mon ordinateur ne me permet pas vraiment de faire. Afin de limiter les effets des parois j'ai pris un temps très petit mais il se peut que les vitesses n'aient pas eu le temps de s'homogénéiser lors des toutes premières mesures<sup>5</sup>.

### 3.3 La distribution de Maxwell-Boltzmann

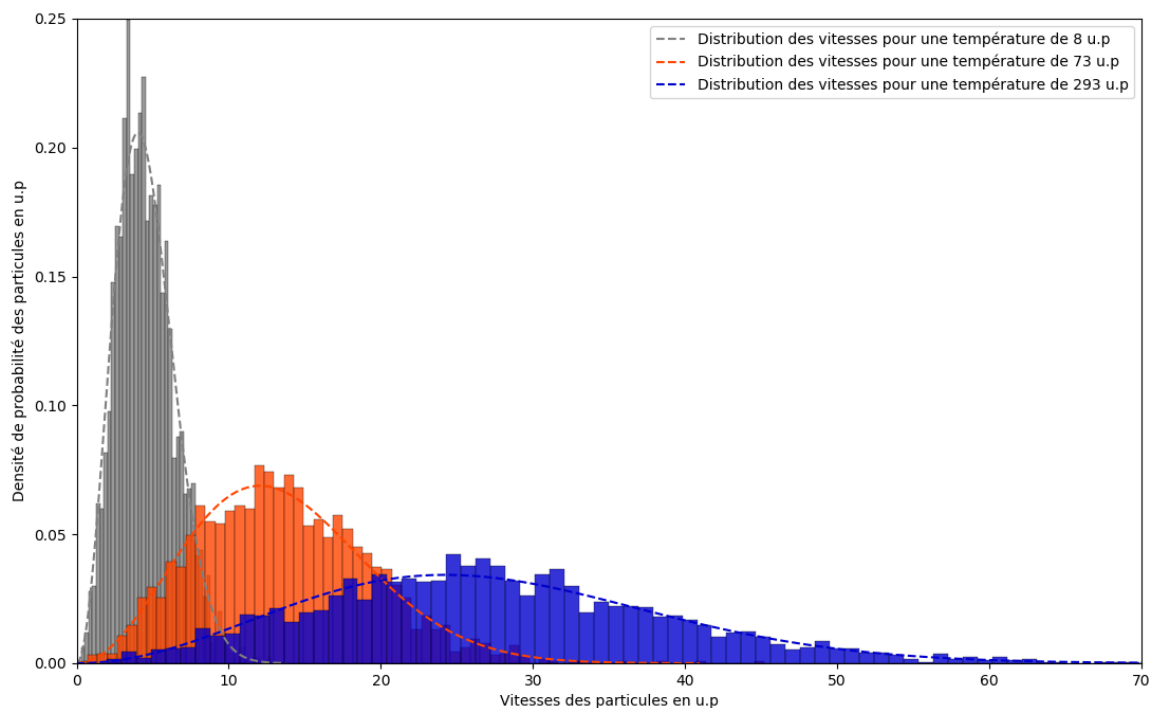


FIGURE 3.2 – Figure représentant les histogrammes des vitesses expérimentales et le tracé des distributions théoriques de Maxwell (avec le pire choix de couleurs possible!).

La figure 3.2 montre que les vitesses suivent bien une distribution de Maxwell, il sera donc possible d'utiliser les relations données plus haut (je l'ai déjà fait pour la partie sur

4. Pour remédier à cela, j'ai pris en compte uniquement les particules se trouvant au centre à l'instant  $t=0$ , mais elles sont toujours en interaction avec les particules se trouvant sur les bords

5. Après avoir refait des mesures, il s'avère que la courbe est par fois très différente de celle attendue théoriquement... A priori, cela se passe lorsque la densité est soit trop faible (pas assez de chocs) soit trop élevée (on quitte **totale**ment la modélisation d'un gaz parfait en plus de cela, le pas de temps est peut être trop élevé pour ces températures.). Par contre, les déplacements sont toujours modélisables par une marche aléatoire car la distance parcourue reste en moyenne proportionnelle à  $\sqrt{t}$  ce qui est réconfortant!!!

le mouvement brownien, mais on le taira!).

## 3.4 L'équation d'état

### 3.4.1 Parfait ou réel ?

Comme vu plus haut, une équation d'état relie les différentes grandeurs macroscopiques d'un système. Dans cette partie, on essaiera de voir par quelle équation d'état, le système peut être décrit. On étudiera tout particulièrement la relation entre  $P$  et  $T$  avec  $N$  et  $V$  fixés<sup>6</sup>.

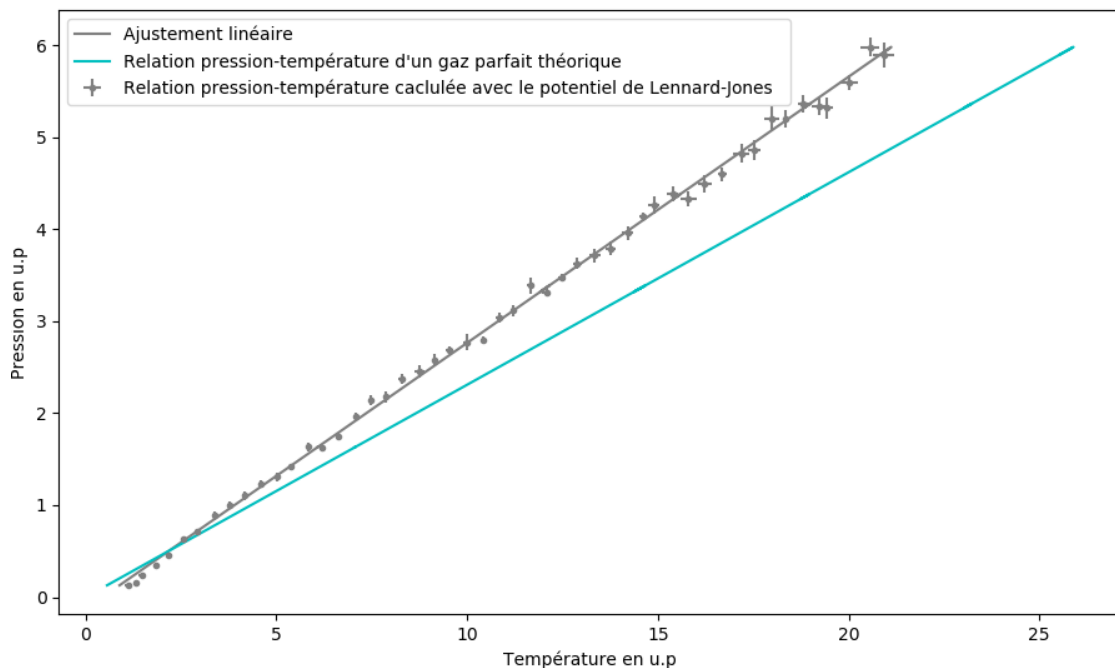


FIGURE 3.3 – Comparaison de la pression en fonction de la température en  $u.p$  avec 15 particules dans un volume de  $4^3 u.p$  avec  $4\epsilon = 6 up$ .

Sur la figure 3.3<sup>7</sup>, on se rend compte, que le potentiel de Lennard-Jones ne simule pas un gaz réel (Voir figure 3.4 pour voir la comparaison avec un gaz réel). La courbe

6. Il aurait été possible d'étudier les relations entre les autres grandeurs. Dans ce cas là, un problème se serait posé, en effet si on étudiait  $N$  et  $V$  par exemple, il faudrait faire en sorte de garder  $P$  et  $T$  constant, ce qui n'est pas forcément simple. . La fonction *TempModif* avait au début ce but, mais au final, son utilité est limitée car rien ne nous dit qu'après avoir modifié la température, elle ne va pas changer. Il faudrait donc faire en sorte de ne prendre la mesure en compte uniquement si le régime transitoire est fini, ce qui est relativement compliqué à estimer au vu des oscillations de l'énergie et donc de la température. . Et après cela, réutiliser *TempModif* pour essayer à nouveau d'atteindre la température voulue si l'opération a échoué.

7. Faite avec 5 simulations sur 50 températures

tracée fait penser au comportement d'un gaz réel, au dessus d'une certaine température, la pression est supérieure à celle attendue pour un gaz réel (prise en compte du volume) en dessous de cette même température, la pression est inférieure à celle attendue (prise en compte des interactions dipôle-dipôle). Voir en annexe 5.6 pour une analyse énergétique des courbes.

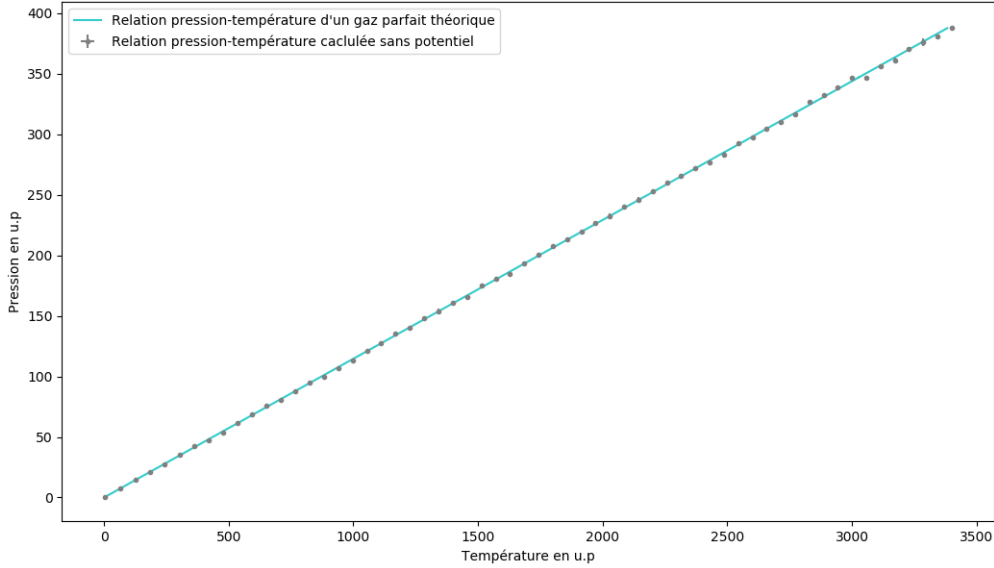


FIGURE 3.4 – Relation pression-température pour une simulation d'un gaz sans potentiel

### 3.4.2 Détermination de $a$ et $b$

L'allure de la courbe 3.3 nous indique qu'il est probablement possible de la relier avec celle de l'équation d'état d'un gaz réel ! On peut montrer que l'équation d'état de Van der Waals donne :

$$P \frac{\left(\frac{V}{n} - b\right)}{R} + a \frac{\frac{n}{V} \left(1 - \frac{n}{V} b\right)}{R} = T \quad (3.2)$$

A l'aide de cette équation, il est possible de déterminer  $a$  et  $b$ . Nous ferons varier  $\epsilon$  afin de voir l'évolution des coefficients.

Sur la figure 3.5, on peut voir que  $b$  est du même ordre de grandeur que la valeur estimée plus haut ( $0.52 \text{ u.p}$ ). Étant donné que ce n'était qu'une estimation, la mesure est plausible. Son augmentation avec  $\epsilon$  semble vraisemblable puisque si l'on augmente ce paramètre, on augmente la profondeur du puits de potentiel et donc la force avec laquelle la particule sera repoussée ce qui aura pour effet d'augmenter le nombre de chocs contre les murs.

Concernant  $a$ , il n'est pas vraiment possible de l'estimer, tout ce que l'on peut dire est

qu'il a l'air d'augmenter linéairement avec la valeur d' $\epsilon$ . Il est en tout cas normal qu'il augmente avec l'accroissement des forces attractives.

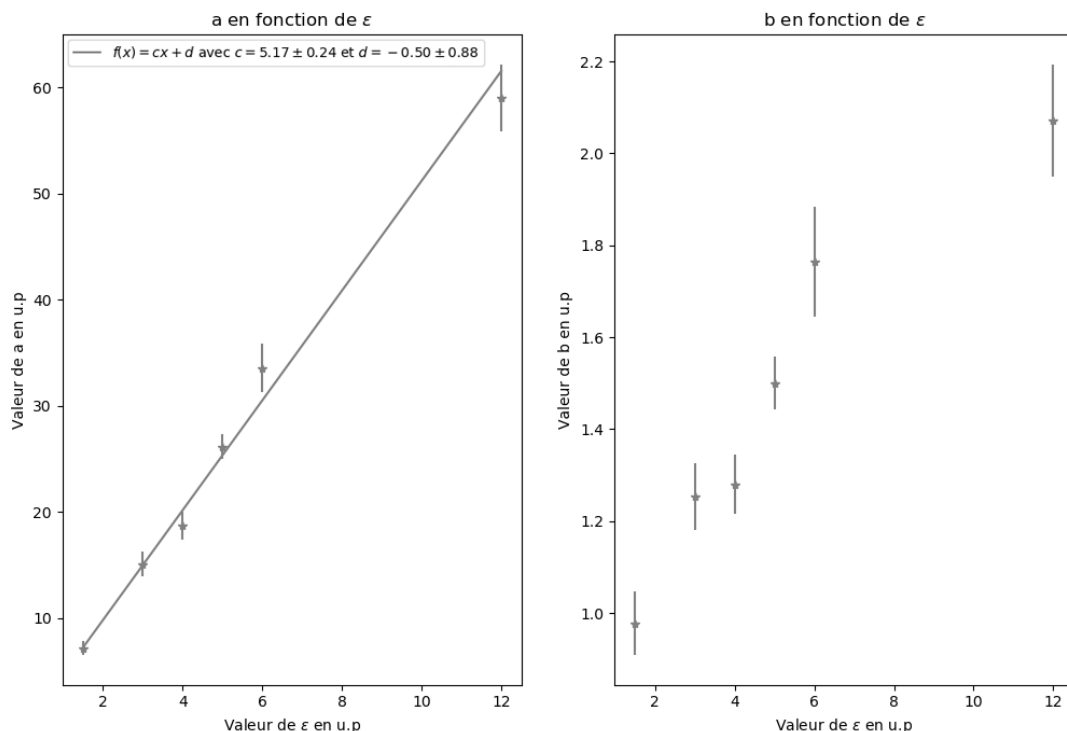


FIGURE 3.5 – Évolution des paramètres a et b en fonction de l'énergie

### 3.4.3 Critique du modèle et des résultats

L'équation d'état de Van der Waals décrit très bien les gaz « de la nature » (tant qu'ils sont neutres) et particulièrement les gaz rares. Un des problème de la simulation est qu'elle a été faite avec un gaz très dense comparé à ceux de l'atmosphère par exemple. Chose que je ne pouvais pas vraiment changer car il me fallait beaucoup de données pour la pression par exemple et un gaz de densité faible aurait requis une durée de simulation énorme pour avoir des résultats statistiquement valables. Par exemple, si la densité est trop élevée  $b$  réduit de manière significative puisque  $(V - nb)$  doit rester positif ce qui a pu être un problème pour ma simulation. De la même manière si les forces répulsives prennent trop d'ampleur à cause de la densité élevée, l'imprécision (inhérente à la méthode de mesure et à la discrétisation du temps) de la mesure de  $P$  et de  $T$  rend la mesure de  $a$  difficile car il devient négligeable face aux effets de  $b$ . A cela vient s'ajouter le fait que plus la vitesse (*i.e*  $\epsilon$ ) augmente, plus le calcul est faux (à cause du pas de temps que je n'ai pas fait varier selon la vitesse) ce que l'on peut voir sur la figure 3.5 !

# Chapitre 4

## Conclusion

Les mesures effectuées ont été relativement cohérentes mais si on aurait pu s'attendre à avoir une simulation plus prédictive. Par la suite, il faudrait faire en sorte de simuler de vrais gaz afin de comparer les valeurs établies avec la simulation ainsi que d'ajouter des fonctions qui permettraient de fixer  $T$  par exemple pour pouvoir étudier d'autres paramètres de l'équation d'état. Il serait aussi intéressant d'étudier la diffusion (thermique ou non) dans le gaz.

Ce projet m'a beaucoup plu puisqu'il abordait une partie de la physique que je n'avais pas encore touché ou presque et que le code qu'il a fallu écrire a pu être adapté pour d'autres types de simulations physique (ça [11] par exemple ou l'étude du solide en annexe). J'ai également beaucoup apprécié devoir modéliser des lois et chercher à optimiser le programme. . . Voir le gaz s'animer de façon plausible et l'énergie se conserver était plus que réconfortant !

# Chapitre 5

## Annexe

### 5.1 Considérations, $u.p$ et constantes

Puisque je ne m'intéresserai qu'au comportement du système et pas spécialement à des valeurs réelles, je fais en sorte de choisir des unités spéciales appelées  $u.p$  avec lesquelles toutes les constantes ci dessous seront égales à 1  $u.p$ ! En effet, utiliser  $k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$  n'est pas spécialement pratique, je préfère manipuler des grandeurs avec un ordre de grandeur petit.

Les constantes suivantes sont égales à 1  $u.p$  :  $G$ ,  $k_B$ ,  $R$  et donc puisque  $R = N_A.k_B$  :  $N_A$  La masse  $m$  ainsi que le diamètre de Van der Waals  $d$  des particules sont aussi égales à 1  $u.p$ .

De cette manière, bien que l'on conserve les dimensions, certaines unités comme la mole perdent un peu de leurs sens (puisque le nombre d'Avogadro vaut désormais 1  $u.p$ ). J'espère que ça ne pose pas de problème.

### 5.2 Pression et équation d'état

La pression peut être vue comme une grandeur qui émerge des chocs des particules contre une paroi par exemple.

Considérons une boîte de volume  $V = L^3$  remplie de particules. On définit la pression  $P$  comme  $P = \frac{\vec{F}_{tot}}{A} \vec{u}_n$  avec  $\vec{F}_{tot}$  la force appliquée sur une aire  $A = L^2$ . Nous nous occuperons uniquement d'une seule paroi, celle perpendiculaire à  $\vec{u}_x$  et se trouvant du côté positif des  $x$ . D'après le second principe de la dynamique, la force appliquée sur une particule est :  $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$  avec  $\Delta p = 2mv_x$  la variation de quantité de mouvement lorsque la particule cogne le mur (le facteur 2 venant du changement de signe de la vitesse) et  $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$  la durée **moyenne** qu'a mise une particule ayant la vitesse  $v_x$  pour cogner le mur (le facteur 2 vient du fait que l'on ne prend en compte uniquement les chocs sur **une des deux** parois perpendiculaire à  $u_x$ ).

On obtient alors :  $F_{tot} = N \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{L}$ . De plus,  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  donc puisque  $v^2 =$



$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  on a :  $\langle v_x \rangle = \frac{1}{3} \langle v \rangle$ . Ce qui finalement nous mène à :  $F_{tot} = \frac{2Nm\langle v^2 \rangle}{6L} = \frac{2N\langle E_c \rangle}{3L}$ .  
 Le gaz est considéré comme parfait donc :  $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  ce qui amène à :  $F_{tot} = N \frac{k_B T}{L}$ .  
 En considérant  $N$  particules, on retrouve :

$$P = \frac{F_{tot}}{L^2} = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T$$

### 5.3 L'équation d'état de Van der Waals

L'équation d'état a valu à Van der Waals le prix nobel de physique de 1910. Il a été le premier à introduire des termes « correctifs » dans l'équation d'état des gaz parfaits pour palier à ses manques lorsque l'on traite un gaz réel. Il a pris en compte le fait que les molécules n'étaient pas des points ponctuels mais avaient bien un volume et que des forces dites de Van der Waals affectaient le déplacement de celles-ci.

Commençons par prendre un gaz parfait avec des atomes considérés comme ponctuels. Comme décrit plus haut, on peut obtenir relativement facilement l'équation :  $PV = Nk_B T = nRT$ .

Maintenant considérons que les atomes ont un volume et qu'une mole d'atome occupe un volume  $b$  (dit plus simplement le volume molaire du gaz est  $b$ ). Alors le volume **disponible dans la même boîte que tout à l'heure est réduit**, ce qui était avant  $V$  est maintenant  $(V - nb)$ <sup>1</sup>. Ce qui nous donne :

$$P(V - nb) = nRT$$

On s'aperçoit que pour un même volume  $V$  et une température  $T$ , l'équation corrigée renvoie une pression plus grande, ce qui est cohérent avec le fait que le potentiel présente une partie répulsive.

Il ne reste plus qu'à s'occuper de l'inclusion des forces attractives de Van der Waals qui vont réduire la pression pour  $T$  et  $V$  donnés. On part du principe que le gaz est homogène. En faisant cela, on remarque que les molécules se trouvant sur le bord du cube seront attirées vers le centre<sup>2</sup>. On peut émettre l'hypothèse que cette force sera d'autant plus grande, que la densité de particule est élevée et que ces deux grandeurs sont reliées linéairement. Ainsi, la pression réelle est inférieure à la pression attendue dans le cas où l'on ne prend pas en compte les forces (puisque les particules s'éloignent du mur). A cela s'ajoute le fait que (en dehors de la force exercée par les particules) le nombre de particules se trouvant proches des bords est proportionnel à la densité de particule, on ajoute donc un facteur  $\frac{n}{V}$ . Ce qui donne :  $P_{reel} = P_{parfait} - a \frac{n^2}{V^2}$ ,  $a$  étant un facteur de

1. Le potentiel de Lennard-Jones « simule » le volume de l'atome par le terme en  $(\frac{d}{r})^{12}$ .  $d$  étant le diamètre de Van der Waals, cela justifie le calcul approximatif de  $b$  fait plus haut

2. Une particule à droite de la boîte sera attirée en moyenne vers la gauche alors qu'une particule se trouvant au centre, se verra appliquée une force totale nulle.

proportionnalité quantifiant l'intensité de l'interaction.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

## 5.4 Les solides avec Lennard-Jones

### 5.4.1 Le modèle !

En cours d'ondes et vibrations (et ici [12] !), nous avons vu qu'il était possible d'approximer les interactions entre atomes comme celle d'un ressort.

Lorsque l'on est proche de  $r_s = \sqrt[6]{2}$ , on peut faire un développement limité du potentiel de Lennard-Jones et obtenir :  $E_p(r) \approx E_p(r_s) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_p}{dr^2} \Big|_{r_s} (r - r_s)^2$ . La dérivée première est nulle car  $E_p$  change de signe en  $r_s$ . Ce qui nous amène à :

$$E_p(r) \approx E_p(r_s) + \frac{1}{2} K (r - r_s)^2 \Rightarrow F(r) = -K(r - r_s) \quad (5.1)$$

Ainsi, l'interaction de Lennard-Jones, tant que les atomes sont à une bonne distance devrait pouvoir simuler un solide (il ne faut quand même pas trop s'en éloigner, voir figure 5.1).

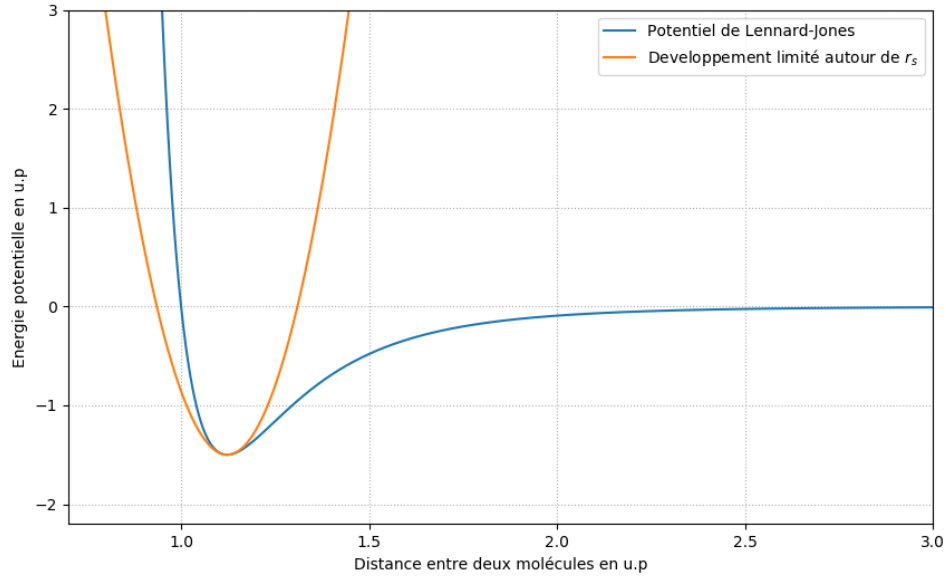


FIGURE 5.1 – Graphe du potentiel de Lennard-Jones et de son développement limité

Testons le modèle en cherchant la fréquence d'oscillation de deux particules très proches. On a :  $m\ddot{r}_1 = -m\ddot{r}_2 = K(r - r_s) \Rightarrow \ddot{r} = \ddot{r}_2 - \ddot{r}_1 = -2\frac{K}{m}(r - r_s)$ . Ce qui donne :

$$\ddot{r} + \omega_0^2(r - r_s) = 0 \quad \omega_0 = \sqrt{2\frac{K}{m}}$$

On peut étudier l'oscillation avec l'énergie potentielle, c'est ce qui est fait sur la figure 5.2. L'oscillation théorique implique une période  $T_0 = 0.479 \text{ u.p.}$ , sur le graphique, on voit que la pulsation est de l'ordre de  $0.5 \text{ u.p.}$  Le modèle fonctionne !

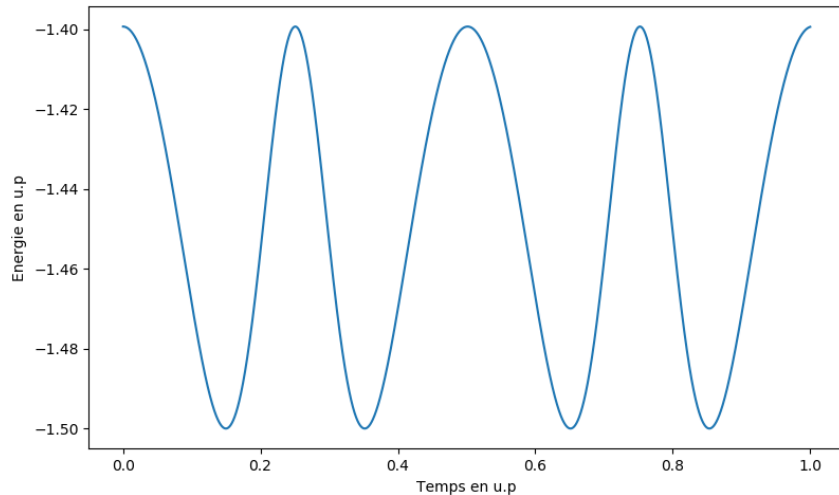


FIGURE 5.2 – Évolution de l'énergie potentiel lors de l'oscillation de deux molécules (on voit ici 2 oscillations)

### 5.4.2 Propagation d'une onde

Il est possible de montrer que le déplacement<sup>3</sup>  $e(x, t)$  des masses dans une chaîne de ressort est soumis à l'équation de d'Alembert.

Soit trois masses reliées par des ressorts. Elles se trouvent respectivement en  $r_{n-1}$ ,  $r_n$  et  $r_{n+1}$  (et s'appelleront  $n-1$ ,  $n$  et  $n+1$ ). Notons  $l_D$  et  $l_G$  la distance entre  $n$  et respectivement  $n+1$  et  $n-1$ .

$l_D = r_s + [e(r_{n+1}, t) - e(r_n, t)]$  et  $l_G = r_s + [e(r_n, t) - e(r_{n-1}, t)]$ . Puisque le déplacement  $e$  est petit, on peut poser que  $e(r_{n-1}, t) = e(r_n - r_s, t)$  et  $e(r_{n+1}, t) = e(r_n + r_s, t)$ . En faisant des développements limités à l'ordre deux de  $l_D$  et  $l_G$ <sup>4</sup>, on arrive à  $l_D - l_G = r_s^2 \frac{d^2 e}{dr^2}$ . La force qui s'applique sur la masse  $n$  est  $F = F_D + F_G = K(l_D - l_G) = Kr_s^2 \frac{d^2 e}{dr^2}$ . En utilisant le second principe de la dynamique, on trouve  $Kr_s^2 \frac{d^2 e}{dr^2} = m \frac{d^2 e}{dt^2}$  et donc :

$$\boxed{\frac{d^2 e}{dr^2} - \frac{1}{\sqrt{\frac{Kr_s^2}{m}}} \frac{d^2 e}{dt^2} = 0 \Rightarrow c = \sqrt{\frac{Kr_s^2}{m}}} \quad (5.2)$$

Lorsque l'on met côte à côte des particules soumises à un potentiel de Lennard-Jones et que l'on envoie une particule contre celles-ci, on voit effectivement une onde se propager

3. Par déplacement, j'étends l'écart entre la position de l'atome à l'équilibre et sa position au temps  $t$ .

4. En faisant l'hypothèse du continu sur la position,  $r_n \rightarrow r$

(voir l'animation [13]). La question à 10 000 € est de savoir si notre modèle prédit bien la vitesse de propagation de l'onde. Encore une fois, tournons nous vers l'énergie pour une analyse facile de la propagation de l'onde. La figure 5.3 montre l'évolution de l'énergie potentielle lors de la propagation de l'onde. La chaîne d'oscillateurs fait  $l = 10 \text{ u.p}$  de longueur et l'onde met  $t = 0.9 \text{ u.p}$  à se propager, on a donc  $v = 11.1 \text{ u.p}$ . Avec l'équation des ondes, on trouve  $c = 10.4 \text{ u.p}$ . Au vu de l'imprécision de la mesure du temps avec l'énergie, les résultats paraissent compatibles!

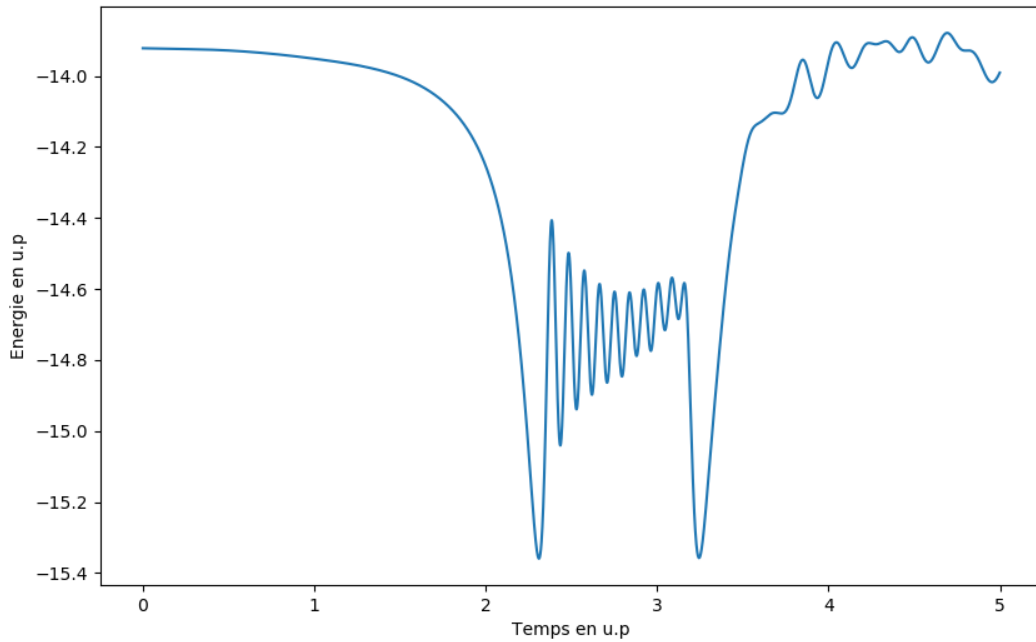


FIGURE 5.3 – Évolution de l'énergie potentielle au passage de l'onde

### 5.4.3 La 2D et la 3D

Après avoir modélisé un solide en 1D, j'ai essayé d'en faire en 2D et 3D (fonction de distribution "Solide2D" et "Solide3D"). Si le solide en 2D est relativement stable (mais pas assez pour faire des mesures, le solide en 3D n'est pas du tout stable et ne garde pas sa forme initiale. Je pensais qu'empiler les particules en décalant les couches comme un cristal suffisait à faire un solide (en cherchant à rendre minimale l'énergie). Mais il s'est avéré que ces conditions ne marchent pas et que l'énergie n'est pas minimale au vu de ma distribution initiale (la recherche d'énergie minimale pour  $N$  particules est par ailleurs un problème de recherche et porte le nom de Lennard-Jones cluster problem [14]). Voir ici [15] les vidéos d'essai de solide en 2D et 3D.

## 5.5 La marche aléatoire

Soit une particule initialement en  $x = y = z = 0$ , en moyenne, elle se déplace d'une distance  $l = \sqrt{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2}$  appelée libre parcours moyen avant de rencontrer une particule et de changer de direction. Si au bout de  $N$  interactions la particule s'est déplacée d'une distance  $r$ , alors on peut dire que  $r = \sqrt{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2} = \sqrt{N(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)} = \sqrt{N}l$ . De plus  $v_m = \frac{l}{T}$  avec  $T$  le temps de parcours moyen entre deux chocs, je pose alors  $t = NT$  avec  $t$  le temps au bout de  $N$  collisions. On a ainsi :  $N = \frac{v_m t}{l}$ . Ce qui au final nous mène à :

$$r = \sqrt{v_m l} \sqrt{t}$$

Un déplacement en  $\sqrt{t}$  est par ailleurs très inefficace, on le voit sur la diffusion d'une tache par exemple. D'après [16],  $l = \frac{V}{\sqrt{2N}\pi d^2}$ . En remplaçant  $l$  dans l'équation trouvée plus haut, on obtient :

$$r = \sqrt{\frac{v_m V}{\sqrt{2N}\pi d^2}} \sqrt{t}$$

## 5.6 Étude énergétique d'un gaz réel

Sans avoir recours aux formules, on comprend, que plus la température est basse, plus l'énergie potentielle influe sur l'énergie totale. Ainsi, à de faibles températures et densités, les particules sont attirées entre elles puisque l'énergie qui prépondère est négative ; la pression réelle est plus faible que celle d'un gaz idéal. A l'inverse, à des températures plus hautes, l'énergie cinétique prend le dessus, les particules ont plus de chance de se rencontrer et donc la force répulsive (due au volume) prépondère ; la pression réelle est plus élevée que celle d'un gaz idéal.

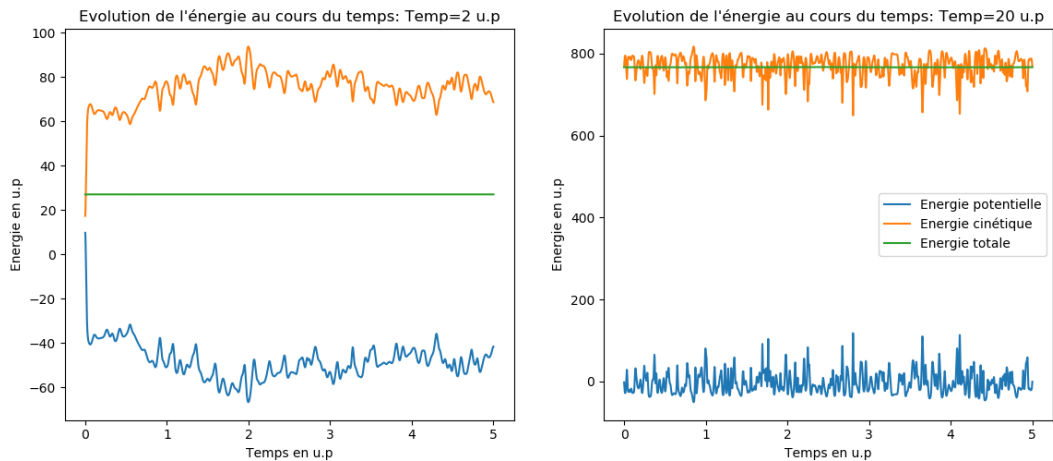


FIGURE 5.4 – Évolution de l'énergie pour deux systèmes à des températures différentes.

Sur la figure 5.4 on remarque clairement que l'énergie potentielle varie en fonction de la température et de la manière prédite. A une température faible, l'énergie potentielle est totalement attractive, à une température élevée, l'énergie potentielle est en moyenne nulle (et souvent répulsive). Ce qui est en accord avec la courbe 3.3.

## 5.7 Sur le programme et les choix faits concernant les méthodes utilisées

### 5.7.1 Le programme

Je choisis aléatoirement les vitesses des particules dans une distribution gaussienne puis les dispose dans l'espace avec une grille ou selon une distribution aléatoire. Je calcule les positions et les vitesses en utilisant 3 boucles imbriquées, la première gère les étapes, la deuxième est utilisée pour définir le corps sur lequel on va faire les calculs et la troisième gère les interactions entre le corps de la boucle 2 et les autres. En même temps je récupère les énergies et la quantité de mouvement transmise aux parois (si la particule arrive à une paroi, j'inverse le signe de sa vitesse perpendiculaire au mur et je la décale dans la boîte à l'endroit où elle aurait du être.). Après le calcul des positions et des vitesses, j'utilise les vitesses pour calculer la température.

### 5.7.2 Intégrateur

J'ai choisi d'utiliser Euler semi-implicite pour intégrer mes équations du mouvement pour plusieurs raisons. La première est que j'ai testé Verlet, qui statistiquement n'était pas plus précis que Euler. Il est sûrement plus prédictif, mais les valeurs **moyennes** comme la température ou l'énergie ne changeait pas d'un modèle à l'autre. Il me fallait aussi un intégrateur symplectique pour ne pas rajouter de l'énergie au système, je ne pouvais pas utiliser le RK4 classique par exemple qui enlève peu à peu de l'énergie, d'autant que je n'ai pas besoin de sa précision puisque mon potentielle ne diverge pas négativement comme le ferait celui de la gravité (je n'ai pas d'infini qui arrive). Et le dernier point et non des moindres, mon calcul de collisions (contre la boîte pour Lennard-Jones ou entre elles pour ma simulation d'un disque protoplanétaire) ne me permet pas d'utiliser un algorithme qui a besoin de la position ou de la vitesse à deux temps différents (comme le ferait Verlet). En effet, Verlet (position) extrapole la position à partir des deux précédentes, dans le cas de la collision contre la boîte, il aura du mal à extrapoler la nouvelle position à partir de l'avant dernière car ce sera la position de la particule AVANT qu'elle ne rebondisse.

### 5.7.3 Pas de temps adaptatif

Je n'en ai pas mis car mon potentiel ne diverge pas et de toute façon, avec numba je peux me permettre de prendre un pas de temps petit.

## 5.8 Figures énormes

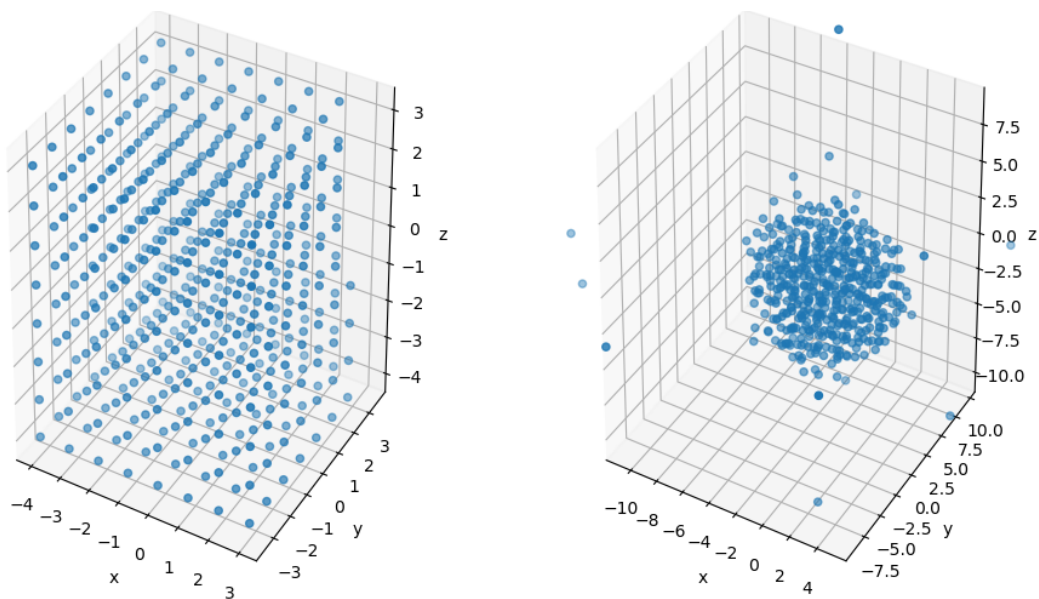


FIGURE 5.5 – Fluide sous forme liquide au temps  $t = 0 \text{ u.p}$  puis  $t = 15 \text{ u.p}$

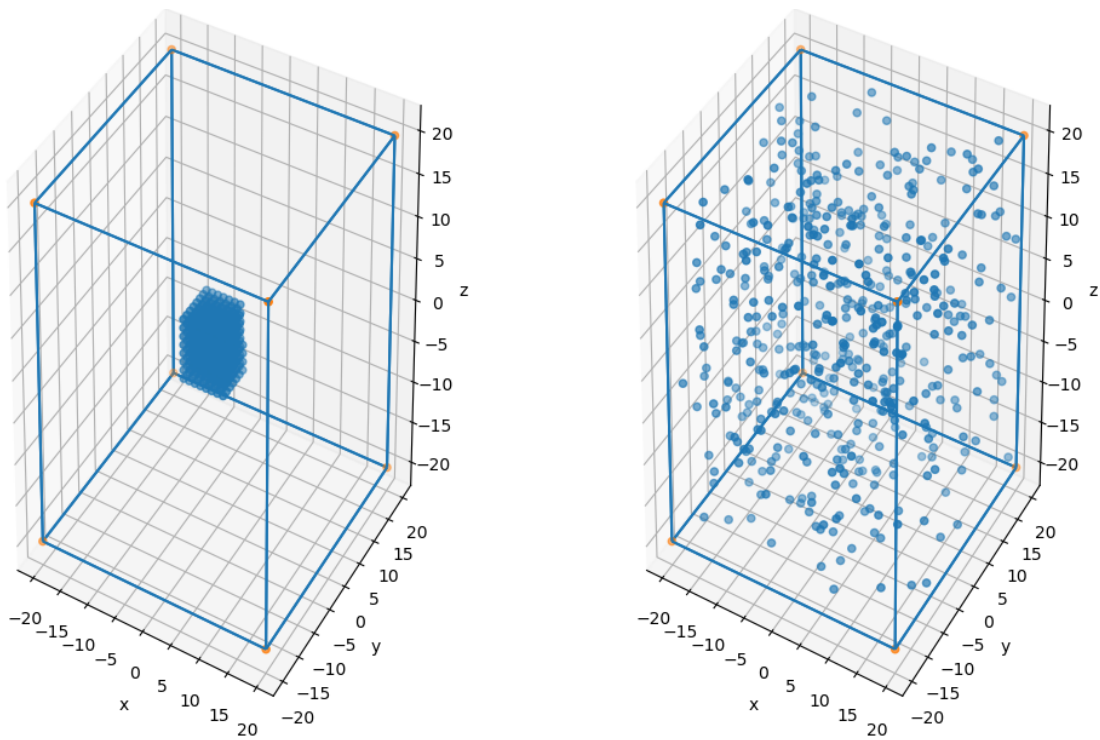


FIGURE 5.6 – Fluide sous forme gazeux au temps  $t = 0 \text{ u.p}$  puis  $t = 15 \text{ u.p}$

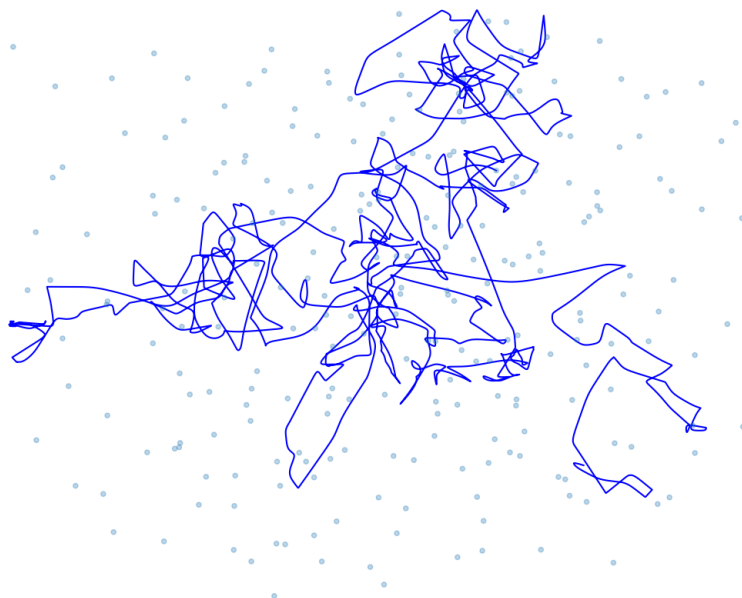


FIGURE 5.7 – Trajet d'une particule dans un gaz



## Bibliographie

- [1] “Problème à  $N$  corps,” Apr. 2019, page Version ID : 158182970. [Online]. Available : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Probl%C3%A8me\\_%C3%A0\\_N\\_corps#Configurations\\_particuli%C3%A8res](https://fr.wikipedia.org/wiki/Probl%C3%A8me_%C3%A0_N_corps#Configurations_particuli%C3%A8res)
- [2] “Covalent Bond Distance, Radius and van der Waals Radius,” Oct. 2013. [Online]. Available : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Chemical\\_Bonding/Fundamentals\\_of\\_Chemical\\_Bonding/Covalent\\_Bond\\_Distance%2C\\_Radius\\_and\\_van\\_der\\_Waals\\_Radius](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Covalent_Bond_Distance%2C_Radius_and_van_der_Waals_Radius)
- [3] “Loi de distribution des vitesses de Maxwell,” Dec. 2018, page Version ID : 155158729. [Online]. Available : [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi\\_de\\_distribution\\_des\\_vitesses\\_de\\_Maxwell&oldid=155158729](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi_de_distribution_des_vitesses_de_Maxwell&oldid=155158729)
- [4] “Annexe : la loi de distribution des vitesses de Maxwell.” [Online]. Available : [http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude\\_saintblanquet/thermo2005/A4\\_theoriecinetique/theorie%20cinetique.htm](http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/A4_theoriecinetique/theorie%20cinetique.htm)
- [5] “Maxwell Velocity Distribution.” [Online]. Available : <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/Thermalhtml/node87.html>
- [6] “The Feynman Lectures on Physics Vol. I Ch. 39 : The Kinetic Theory of Gases.” [Online]. Available : [http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I\\_39.html](http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_39.html)
- [7] “Équation d’état de van der Waals,” Dec. 2018, page Version ID : 155142820. [Online]. Available : [https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation\\_d%27%C3%A9tat\\_de\\_van\\_der\\_Waals](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_d%27%C3%A9tat_de_van_der_Waals)
- [8] Syrocco, “Liquide ou gazeux.” [Online]. Available : <https://www.youtube.com/watch?v=fNem8-24xIY&feature=youtu.be>
- [9] —, “gaz champ de gravité.” [Online]. Available : <https://www.youtube.com/watch?v=MI4NSV3u-ic&feature=youtu.be>
- [10] S. K. Prabha, Sreehari P. D., M. Gopal M., and S. P. Sathian, “The effect of system boundaries on the mean free path for confined gases,” *AIP Advances*, vol. 3, no. 10, p. 102107, Oct. 2013. [Online]. Available : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4824634>
- [11] “Python amas - YouTube.” [Online]. Available : <https://www.youtube.com/watch?v=WqmbKbx62t0&feature=youtu.be>

- [12] “Lennard Jones potential,” Dec. 2018. [Online]. Available : <http://www.iitg.ac.in/asil/Lecture-10.pdf>
- [13] Syrocco, “Propagation d’une onde.” [Online]. Available : <https://www.youtube.com/watch?v=VejFqu0eV-E&feature=youtu.be>
- [14] “Lennard-Jones Clusters.” [Online]. Available : <http://doye.chem.ox.ac.uk/jon/structures/LJ/>
- [15] Syrocco, “Solide 2d et 3d.” [Online]. Available : [https://www.youtube.com/watch?v=iHM-\\_RIsmvs&feature=youtu.be](https://www.youtube.com/watch?v=iHM-_RIsmvs&feature=youtu.be)
- [16] “Mean free path,” Mar. 2019, page Version ID : 886865688. [Online]. Available : [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Mean\\_free\\_path&oldid=886865688](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Mean_free_path&oldid=886865688)