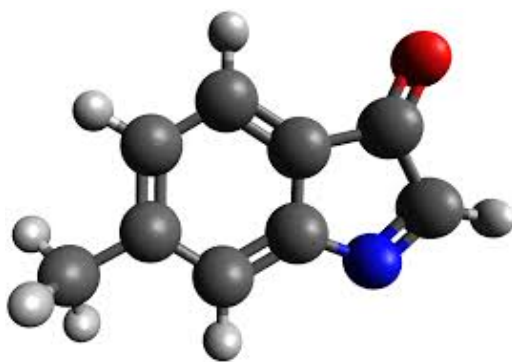


# TP 2 Argon: Analyse des propriétés structurale et dynamiques

Modélisation Numérique des Nanomatériaux - Boris Baudel

Université du Mans, Master 2 de Physique, Nanophysique et Optique Appliquée



## Contents

<b>1. Étude des phases : gaz, liquide, solide et supercritique</b>	<b>2</b>
1.1 Fichier d'entrée LAMMPS et scripts d'analyse . . . . .	2
1.2 Paramétrage du volume et de la densité . . . . .	2
1.3 Thermostat Nosé-Hoover . . . . .	2
1.4 Lancement d'une simulation . . . . .	2
1.5 Protocole numérique . . . . .	2
<b>2. Analyse des simulations : calcul des observables</b>	<b>3</b>
2.1 Facteur de structure $S(Q)$ . . . . .	4
2.2 Fonction de distribution radiale $g(r)$ . . . . .	4
2.3 Déplacement moyen carré (MSD) . . . . .	4
2.4 Interprétation du facteur de structure . . . . .	4
2.5 Fonction de distribution radiale $g(r)$ . . . . .	5
<b>3. Analyse de la phase solide</b>	<b>5</b>
3.1 Distances interatomiques via la RDF . . . . .	5
3.2 Pics de diffraction et maille FCC . . . . .	5
<b>4. Analyse des phases fluides</b>	<b>6</b>
4.1 Facteurs de structure expérimentaux . . . . .	6
4.2 Comparaison simulation / expérience . . . . .	6
4.3 Discussion des facteurs de structure . . . . .	6
4.4 Le facteur de structure $S(Q)$ et les corrélations interparticules . . . . .	6

4.5	Structure du Gaz . . . . .	8
4.6	Structure de l'état supercritique . . . . .	8
4.7	Structure de l'état supercritique . . . . .	9
4.8	Discussion du déplacement moyen carré (MSD) . . . . .	9
<b>5.</b>	<b>Analyse de la VACF et de la densité d'états vibrationnelle</b>	<b>10</b>
5.1	Phase gazeuse ( $\rho = 2,5$ , courbe bleue) . . . . .	10
5.2	Phase supercritique ( $\rho = 8,0$ , courbe orange) . . . . .	11
5.3	Temps de relaxation et coefficient de diffusion . . . . .	11

## 1. Étude des phases : gaz, liquide, solide et supercritique

Dans cette section, nous analyserons les propriétés structurales et dynamiques de l'argon dans quatre régimes de phase : gaz, liquide, solide et supercritique. Pour ce faire, nous réalisons quatre simulations en conditions canoniques (NVT), à volume et température fixés, afin d'échantillonner une portion de l'espace des phases.

### 1.1 Fichier d'entrée LAMMPS et scripts d'analyse

Le moteur de calcul utilisé est toujours LAMMPS, mais avec un nouveau `in.nvt` situé dans le répertoire :

```
/home/etudiant/TP_MD/NVT
```

Ce même dossier contient quatre scripts Python destinés à extraire et analyser les configurations générées en sortie de LAMMPS.

### 1.2 Paramétrage du volume et de la densité

Le principal changement par rapport aux simulations précédentes réside dans le redimensionnement homogène de la boîte périodique. On calcule le facteur de mise à l'échelle linéaire à partir du rapport des volumes :

$$\lambda = \left( \frac{\rho_{\text{cristal}}}{\rho_{\text{cible}}} \right)^{1/3},$$

où  $\rho_{\text{cristal}}$  est la densité du cristal à basse température et  $\rho_{\text{cible}}$  la densité souhaitée (variable `rho`).

### 1.3 Thermostat Nosé–Hoover

Nous travaillons en ensemble NVT, sans réglage de pression. Seul un thermostat de Nosé–Hoover est appliqué, avec une température-cible fixe (variable `T`) tout au long de la simulation.

### 1.4 Lancement d'une simulation

Pour exécuter LAMMPS sur  $N$  processeurs, à la température  $T$  (en K) et la densité  $\rho$  (en atomes/nm<sup>3</sup>), on utilise :

```
mpirun -np N lmp -in in.nvt -var T 140 -var rho 21.0
```

### 1.5 Protocole numérique

1. Création du réseau cristallin initial.
2. Redimensionnement homogène de la boîte pour atteindre  $\rho_{\text{cible}}$ .
3. Minimisation de l'énergie potentielle.

4. Attribution aléatoire des vitesses selon la distribution de Maxwell–Boltzmann à la température  $T$ .
5. Court pré-équilibrage en NVT (quelques dizaines de ps) pour stabiliser la température et la pression interne.
6. Sauvegarde de la configuration d’amorce dans `Start_T_X_rho_R.lampstrj`, où  $X$  et  $R$  sont respectivement la valeur de température et de densité.
7. Simulation de production NVT de 250000 pas ( $\Delta t = 2\text{fs}$ , soit 500ps).
  - Positions et vitesses exportées toutes les 25 itérations (0,05ps) au format NetCDF sous le nom `Ar_NVT_T_X_rho_R.nc`.
8. À la fin de la production, écriture de la configuration finale dans `Final_T_X_rho_R.lampstrj`.

Ce protocole garantit un échantillonnage rigoureux de l’ensemble canonique pour chacune des quatre phases étudiées.

On simule un réseau de 500 atomes d’argon (potentiel LJ) dans les quatre états suivants (cf. Fig. 9) :

Table 1: États thermodynamiques à simuler

État	Température (K)	Densité (atm./nm <sup>3</sup> )
Supercritique	160	8,0
Gaz	140	2,5
Liquide	140	21,5
Solide	140	32,0

## 2. Analyse des simulations : calcul des observables

Les trajectoires et vitesses extraites au format NetCDF sont post-traitées par quatre scripts Python, produisant :

Table 2: Observables calculées et scripts associés

Observable	Script	Exemple d’utilisation et options
Facteur de structure $S(Q)$	<code>compute_sq.py</code>	<code>compute_sq.py --input Ar_NVT_T_X_rho_R.nc --qmax 30</code>
Fonction de distribution radiale $g(r)$	<code>compute_gr.py</code>	<code>compute_gr.py --input ... --rmax 10 --dr 0.01</code>
Déplacement moyen carré (MSD)	<code>compute_msd.py</code>	<code>compute_msd.py --input ... --time_window 500</code>
ACV / densité d’états vibrationnelle	<code>compute_vacf.py</code>	<code>compute_vacf.py --input ... --dt 0.05 --normalize</code>

Le script `compute_vacf.py` calcule la fonction d’autocorrélation des vitesses

$$Z(t) = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \frac{1}{N-n} \sum_{k=0}^{N-n-1} \frac{\mathbf{v}_i(k\Delta t) \cdot \mathbf{v}_i((k+n)\Delta t)}{\mathbf{v}_i(k\Delta t) \cdot \mathbf{v}_i(k\Delta t)}, \quad n = \frac{t}{\Delta t},$$

puis sa transformée de Fourier, donnant la densité d'états vibrationnelle :

$$g(\omega) = \int_0^\infty Z(t) e^{-i\omega t} dt,$$

normalisée de façon à  $\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1$ .

## 2.1 Facteur de structure $S(Q)$

Pour chaque configuration, on calcule la densité spatiale en espace réciproque :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{at}}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i).$$

Le facteur de structure s'écrit alors

$$S(Q) = \frac{1}{N_{\mathbf{k} \in Q}} \sum_{\mathbf{k} \in Q} \langle \rho^*(\mathbf{k}) \rho(\mathbf{k}) \rangle,$$

où la moyenne  $\langle \cdot \rangle$  porte sur toutes les configurations.

## 2.2 Fonction de distribution radiale $g(r)$

Pour chaque configuration,  $g(r)$  est obtenu par histogramme :

$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(r - |\mathbf{r}_{ij}|),$$

puis moyenné sur l'ensemble des configurations.

## 2.3 Déplacement moyen carré (MSD)

Pour une série de configurations échantillonnées à intervalles réguliers  $\Delta t$ , on note  $n = t/\Delta t$ . Le MSD moyen du système s'écrit :

$$\langle \Delta r^2(n) \rangle = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \underbrace{\frac{1}{N-n} \sum_{k=0}^{N-n-1} |\mathbf{r}_i(k+n) - \mathbf{r}_i(k)|^2}_{\langle \Delta r_i^2(n) \rangle}.$$

On peut montrer qu'il est équivalent à une somme de corrélations:

$$\sum_{k=0}^{N-n-1} [\mathbf{r}_i(k+n)^2 + \mathbf{r}_i(k)^2 - 2 \mathbf{r}_i(k) \cdot \mathbf{r}_i(k+n)],$$

ce qui relie le MSD à la fonction d'autocorrélation des positions, plus rapide à calculer.

## 2.4 Interprétation du facteur de structure

Le facteur de structure  $S(Q)$  peut se voir comme la densité de corrélations dans l'espace de Fourier. Dans le modèle du gaz parfait, les particules sont non corrélées et la densité reste uniforme, ce qui implique

$$S(Q) = 0 \quad \forall Q.$$

Dès qu'apparaissent des corrélations à longue ou courte portée dans l'espace réel, les différents modes de densité deviennent modulés suivant la longueur d'onde. Le signal le plus marqué est le *pic principal*, dû à l'ordre entre premiers voisins, localisé autour de

$$Q_p \approx \frac{2\pi}{\sigma}.$$

Dans la limite des petits vecteurs d'onde ( $Q \rightarrow 0$ , limite thermodynamique), on montre que

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = \frac{1}{N} \langle \delta N \delta N \rangle = \frac{1}{N} \langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T,$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme.

Si la taille caractéristique  $\xi$  des fluctuations locales de densité vérifie  $Q\xi \ll 1$ , on atteint donc cette limite thermodynamique. En revanche, lorsque  $\xi \sim 2\pi/Q$ , c'est-à-dire pour  $Q \approx 2\pi/\xi$ ,

$$S(Q) = \frac{1}{N} \langle \delta N_Q \delta N_Q \rangle$$

peut devenir très grand. À l'approche d'une transition de phase, les fluctuations de densité croissent fortement et la longueur de corrélation  $\xi$  diverge, entraînant une divergence de  $S(Q)$  pour les petites valeurs de  $Q$  (opalescence critique).

## 2.5 Fonction de distribution radiale $g(r)$

Dans un système isotrope, la fonction de distribution radiale  $g(r)$  est définie comme le rapport :

$$g(r) = \frac{\rho_{\text{loc}}(r)}{\rho},$$

où  $\rho_{\text{loc}}(r)$  est la densité atomique moyenne à la distance  $r$  d'un atome de référence, et  $\rho$  la densité atomique globale du système.

- Si  $g(r) > 1$ , la densité locale est supérieure à la moyenne (*attraction préférentielle*) : les atomes ont tendance à se regrouper à cette distance.
- Si  $g(r) < 1$ , la densité locale est inférieure à la moyenne (*répulsion préférentielle*) : cette distance est défavorisée.
- Si  $g(r) = 1$ , la densité locale coïncide avec la densité moyenne : absence de corrélation à cette échelle.

## 3. Analyse de la phase solide

### 3.1 Distances interatomiques via la RDF

- À partir de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ , repérer les positions des premiers pics et en déduire les distances entre premiers voisins.

### 3.2 Pics de diffraction et maille FCC

- Localiser sur le facteur de structure  $S(Q)$  les positions des principaux pics de diffraction.
- Montrer que ces positions sont cohérentes avec un réseau *face-centé cubique* (FCC):

$$Q_{hkl} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2} \quad (h, k, \ell \in \mathbb{Z})$$

- En ajustant  $Q_{111}, Q_{200}, \dots$ , déterminer le paramètre de maille  $a$ .
- Vérifier que les distances extraites des pics de la RDF ( $r_1 \approx a/\sqrt{2}$ , etc.) concordent avec  $a$  obtenu ci-dessus.

## 4. Analyse des phases fluides

### 4.1 Facteurs de structure expérimentaux

**Liquide**  $\rho = 21.5$ ,  $T = 140$  K : courbe  $S(Q)$  mesurée par Yarnell *et al.* [5] à  $\rho \approx 21.3$ ,  $T = 85$  K.

**Gaz**  $\rho = 2.5$ ,  $T = 140$  K : courbe  $S(Q)$  mesurée par Andriesse & Legrand [6].

### 4.2 Comparaison simulation / expérience

- Superposer le  $S(Q)$  simulé et le  $S(Q)$  expérimental pour le liquide, commenter la forme et l'amplitude du pic principal.
- Idem pour le gaz, vérifier la proximité avec la référence du gaz parfait ( $S(Q) \approx 1$  hors pic).

### 4.3 Discussion des facteurs de structure

1. Comparer qualitativement la forme de  $S(Q)$  dans les trois états : liquide, gaz, supercritique.
2. Analyser l'évolution de l'intensité du pic principal :  $I_{\max} \propto$  longueur de corrélation entre atomes. En déduire la distance intervoisins caractéristique via la relation de Bragg  $Q_p = 2\pi/r_1$ .
3. Les distances interatomiques varient-elles significativement d'un état à l'autre?
4. Étudier le comportement à bas  $Q$  pour le liquide: homogénéité de la densité (plat de  $S(Q)$ )?
5. Estimer la compressibilité isotherme  $\chi_T$  du liquide via

$$\chi_T = \frac{S(0)}{\rho k_B T},$$

en prenant la valeur expérimentale  $S(0)$  à  $\rho = 21.3$ ,  $T = 140$  K.

6. Pour le gaz et l'état supercritique, commenter  $S(Q \rightarrow 0)$  : homogénéité à grande échelle, proximité d'un gaz parfait.

On rappelle ici une fonction de distribution radiale dans un système isotrope est déterminée comme le rapport entre

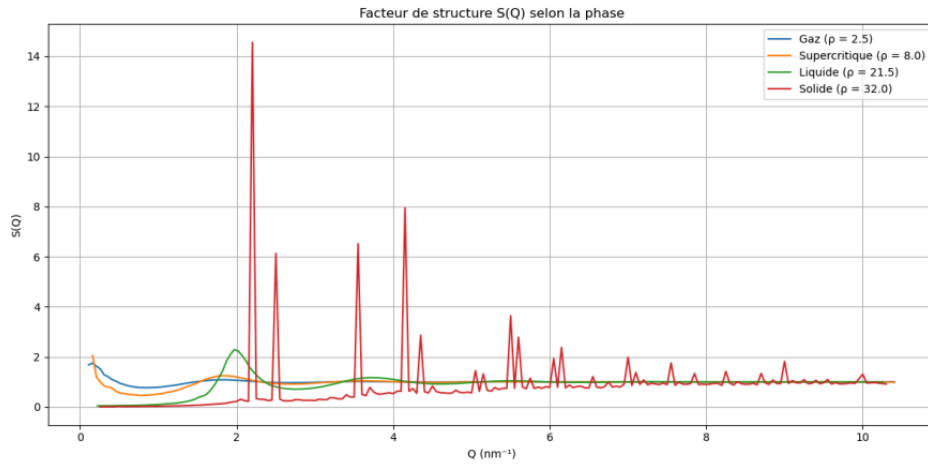
- la densité atomique locale moyenne à la distance  $r$  d'un atome donné d'une part
- la densité atomique moyenne d'autre part

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}$$

Si  $g(r) > 1$  la densité locale est plus importante que la densité moyenne (attraction préférentielle) et si  $g(r) < 1$  la densité locale est inférieure à la densité moyenne (répulsion préférentielle), dans ces deux cas, une corrélation existe. Lorsque  $g(r) = 1$  la densité locale est identique à la densité moyenne.

### 4.4 Le facteur de structure $S(Q)$ et les corrélations interparticules

Le facteur de structure  $S(Q)$  reflète les corrélations entre particules à différentes échelles spatiales. Dans le cas du gaz,  $S(Q)$  est globalement plat et proche de 1, indiquant une absence de structure locale : les particules sont faiblement corrélées, comme dans un gaz parfait. À très faible vecteur d'onde  $Q$ , on observe une légère élévation, qui peut traduire de faibles fluctuations de densité sur de longues distances. Dans la phase supercritique,  $S(Q)$  présente un comportement intermédiaire : il reste proche de celui du gaz à bas  $Q$ , mais un léger pic commence à émerger autour de  $Q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$ , signe que des corrélations locales commencent à apparaître. Enfin, dans le liquide, un pic principal bien marqué se

Figure 1: Facteur de structure  $S(Q)$  pour les 4 phases d'argon

développe à  $Q \approx 2,2 \text{ nm}^{-1}$ , accompagné d'oscillations secondaires. Cela reflète une structure à courte portée typique des liquides, où les particules sont localement ordonnées, bien que l'ordre ne s'étende pas au-delà de quelques couches atomiques. En comparant l'intensité du pic principal selon la phase, on observe une progression nette : elle est faible dans le gaz, modérée dans le supercritique, forte dans le liquide et très élevée dans le solide. Cette évolution traduit l'augmentation de la longueur de corrélation entre particules, c'est-à-dire jusqu'à quelle distance l'organisation locale se maintient. La position du pic principal  $Q_{\text{max}}$  donne accès à la distance caractéristique entre premiers voisins via la relation de Bragg simplifiée :

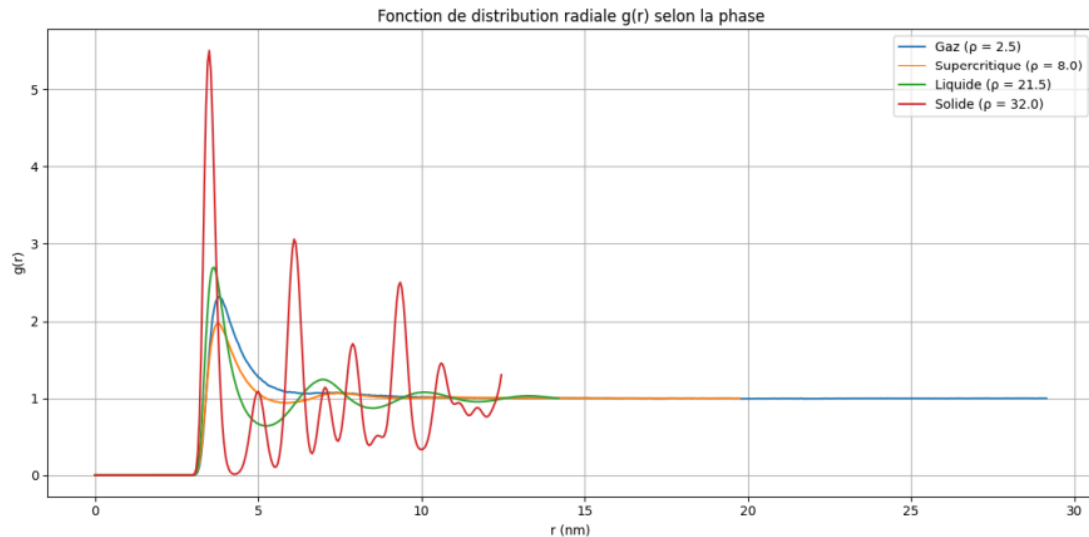
$$d = \frac{2\pi}{Q_{\text{max}}}.$$

Pour toutes les phases, ce pic se situe autour de  $Q \approx 2,2 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance  $d = 2,86 \text{ nm}$ . Ainsi, bien que l'organisation spatiale change radicalement entre les phases, la distance moyenne entre premiers voisins reste étonnamment constante. Les distances interatomiques caractéristiques, déterminées à partir de la position du pic principal, ne varient donc pas significativement entre le gaz, le supercritique et le liquide. Ce sont plutôt les intensités des pics et les oscillations secondaires qui évoluent, reflétant des différences dans la force et l'étendue des corrélations interatomiques. En d'autres termes, les particules restent en moyenne à la même distance les unes des autres, mais leur degré d'ordre varie selon la phase. À faible vecteur d'onde  $Q$ , le comportement de  $S(Q)$  pour le liquide est particulièrement révélateur. Le fait que  $S(Q)$  tende vers une valeur finie (autour de 0,5) et non vers zéro ou une valeur très élevée indique que le liquide est homogène à grande échelle : les fluctuations de densité sur de grandes distances sont modérées. Cela signifie que, bien que le liquide présente une structure locale, il n'y a pas d'hétérogénéités de densité majeures à des échelles plus larges. À partir de la valeur de  $S(Q)$  à bas  $Q$ , on peut estimer la compressibilité isotherme  $\chi_T$  du liquide via la relation thermodynamique :

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T.$$

En utilisant les données fournies (une densité  $\rho = 21,3 \text{ at/nm}^3$ , une température de 140 K et la constante de Boltzmann  $k_B$ ), on trouve une valeur de  $S(0)$ , ce qui est en accord avec le graphique. Cela valide expérimentalement la compressibilité isotherme  $\chi_T$  donnée.

Les trois systèmes restent globalement homogènes à grande échelle. En particulier, pour le gaz,  $S(Q)$  tend vers 1 lorsque  $Q \rightarrow 0$ , ce qui reflète un comportement très proche de celui d'un gaz parfait. Dans l'état supercritique,  $S(0)$  est légèrement inférieur à 1, signe d'une organisation naissante tout en conservant une homogénéité significative aux longues distances. Ces résultats montrent que la transition du gaz au liquide via l'état supercritique s'opère par un renforcement graduel des corrélations plutôt que par une réorganisation soudaine de la structure interatomique moyenne.

Figure 2: Facteur de structure  $S(Q)$  pour les 4 phases d'argon

#### 4.5 Structure du Gaz

Dans un gaz parfait, les particules sont indépendantes et la densité est uniforme, de sorte que

$$g(r) = 1 \quad (\forall r > 0).$$

En pratique, aucun des états réels (gaz, supercritique, liquide ou solide) n'affiche un  $g(r)$  constant. Par exemple, pour la phase gazeuse simulée à  $\rho = 2,5$  atomes/nm<sup>3</sup>, on observe un premier pic à  $r \approx 3$  nm, révélant une organisation locale due à des interactions interatomiques : l'argon gazeux n'est pas parfaitement idéal.

Dans le modèle du gaz de sphères dures, les particules ne peuvent pas se chevaucher, d'où

$$g(r) = 0 \quad (r < \sigma), \quad g(r) > 0 \quad (r > \sigma),$$

et un pic à  $r \approx \sigma$  correspondant aux contacts fréquents. Cependant, le gaz réel présente des oscillations plus prononcées, même à faible densité, à cause des forces de van der Waals attractives superposées à la simple répulsion stérique. Ces interactions créent un ordre à courte et moyenne portée, visible par des oscillations successives de  $g(r)$ .

À très courte distance ( $r < \sigma$ ), la répulsion forte ( $\sim 1/r^{12}$  dans le potentiel de Lennard-Jones) empêche tout chevauchement, ce qui se traduit par

$$g(r) \approx 0 \quad (r \lesssim 3 \text{ nm}).$$

À longue distance, les forces attractives ( $\sim 1/r^6$ ) deviennent négligeables, et  $g(r) \rightarrow 1$ , signe d'un comportement de plus en plus aléatoire. Enfin, dans les phases condensées (liquide, supercritique), on note parfois  $g(r) < 1$  pour  $r \gtrsim 3$  nm. Cela signifie qu'à certaines distances la probabilité de trouver un autre atome est réduite (corrélations négatives), reflétant la structure en couches du liquide et l'ordre à moyenne portée.

#### 4.6 Structure de l'état supercritique

Dans un liquide, la fonction de distribution radiale  $g(r)$  présente des pics et des creux successifs. Pour  $r > \sigma$ , on observe des intervalles où  $g(r) < 1$ , ce qui signifie que certaines distances sont moins probables : il s'agit d'une conséquence de l'inconfort stérique entre couches de coordination. Ces creux traduisent une *répulsion préférentielle* locale, révélant l'organisation ordonnée des différentes couches de voisins.



Les maxima de  $g(r)$  correspondent aux distances d'équilibre du potentiel interatomique, reflétant des zones d'*attraction préférentielle*, tandis que les minima soulignent la structuration à courte et moyenne portée typique des liquides. À plus grande distance, la décroissance de  $g(r)$  distingue les états de la matière : dans un gaz,  $g(r)$  tend rapidement vers 1 (faibles corrélations), alors que dans un liquide cette convergence est plus lente et accompagnée d'oscillations persistantes, signe de corrélations durables à moyenne portée.

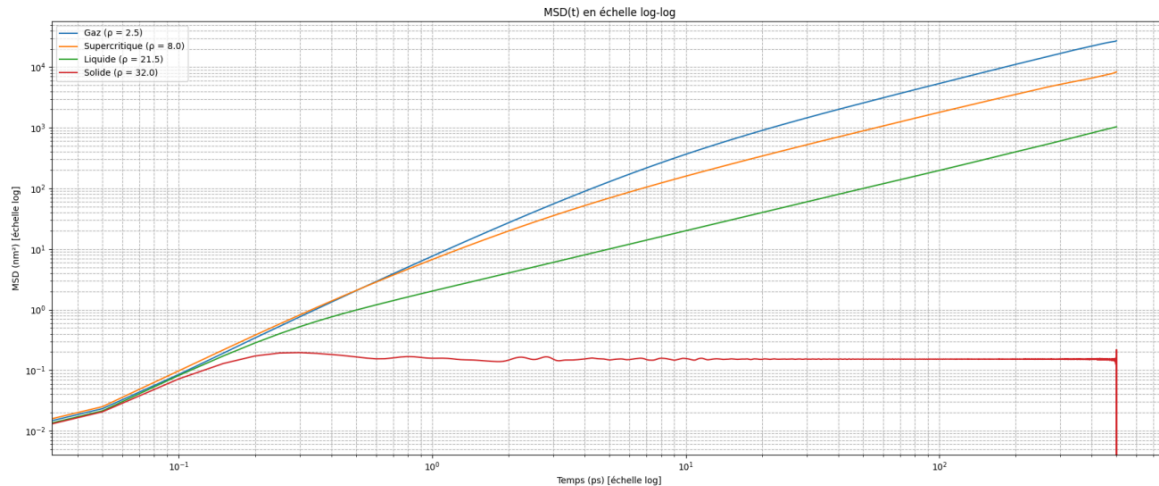


Figure 3: Facteur de structure  $S(Q)$  pour les 4 phases d'argon

#### 4.7 Structure de l'état supercritique

Dans le fluide supercritique, les corrélations se situent entre celles du gaz et du liquide. À courte distance ( $r \approx 3-5\text{nm}$ ),  $g(r)$  présente un pic modéré, plus prononcé que dans la phase gazeuse, révélant une structuration locale plus marquée. En revanche, au-delà de 5nm, les oscillations de  $g(r)$  s'amortissent plus rapidement que dans le liquide, témoignant d'un ordre à moyenne portée moins persistant.

Ainsi, le supercritique combine :

- Une organisation locale comparable à celle du liquide (pic net à courte portée) ;
- Une absence de corrélations longues distances similaire au gaz (oscillations rapidement amorties).

Ce caractère «intermédiaire» se retrouve également dans le facteur de structure  $S(Q)$ : pour faibles  $Q$  (grandes échelles),  $S(Q)$  du supercritique est inférieur à celui du liquide mais supérieur à celui du gaz, traduisant l'évolution progressive des corrélations à mesure que l'on passe du gaz vers le liquide via l'état supercritique.

#### 4.8 Discussion du déplacement moyen carré (MSD)

À longs instants, le MSD des systèmes fluides (gaz, supercritique, liquide) croît de manière continue, attestant d'un comportement diffusif : les particules, libérées de leur position initiale par des collisions fréquentes mais non contraignantes, se propagent de façon persistante à travers le volume. En revanche, dans le solide, le MSD se stabilise à une valeur plateau, témoignant de la confinement des atomes autour de leurs sites d'équilibre et de leurs vibrations dans des cages formées par les voisins.

Le tracé du MSD en échelle log-log révèle deux régimes pour les fluides :

$$\langle r^2(t) \rangle \propto \begin{cases} t^2, & t \ll \tau_c \quad (\text{régime ballistique}) \\ t^1, & t \gg \tau_c \quad (\text{régime diffusif}) \end{cases}$$

Au très court terme, la pente  $\approx 2$  indique que les particules conservent leur vitesse entre collisions (mouvement inertiel). À plus long terme, la pente  $\approx 1$  traduit le régime diffusif, où les collisions successives dispersent les directions de mouvement.

Le temps caractéristique  $\tau_c$  de la transition ballistique-diffusif est défini par le passage de la pente de 2 à 1. Pour un gaz à  $\rho = 2,5$ ,  $\tau_c \approx 0,5$  ps ( $\text{MSD} \approx 1 \text{ nm}^2$ ) ; pour le supercritique ( $\rho = 8,0$ ),  $\tau_c \approx 0,8$  ps ; et pour le liquide ( $\rho = 21,5$ ),  $\tau_c \approx 2$  ps. Le solide ne montre pas de transition : son MSD, constant à  $\approx 0,2 \text{ nm}^2$ , confirme l'absence de diffusion macroscopique.

En régime diffusif, la relation

$$\langle r^2(t) \rangle \approx 6 D t$$

permet d'extraire le coefficient d'autodiffusion  $D$ . À  $t \approx 100$  ps, on lit sur le graphe :

$$\begin{aligned} \text{Gaz : } \langle r^2 \rangle &\approx 10^4 \text{ nm}^2 &\Rightarrow D &\approx \frac{10^4}{6 \times 100} \approx 16,7 \text{ nm}^2/\text{ps}, \\ \text{Supercritique : } \langle r^2 \rangle &\approx 5 \times 10^3 \text{ nm}^2 &\Rightarrow D &\approx 8,3 \text{ nm}^2/\text{ps}, \\ \text{Liquide : } \langle r^2 \rangle &\approx 10^3 \text{ nm}^2 &\Rightarrow D &\approx 1,7 \text{ nm}^2/\text{ps}. \end{aligned}$$

Pour le solide, l'absence de régime linéaire implique  $D \approx 0$ , en accord avec la non-diffusion à l'échelle macroscopique.

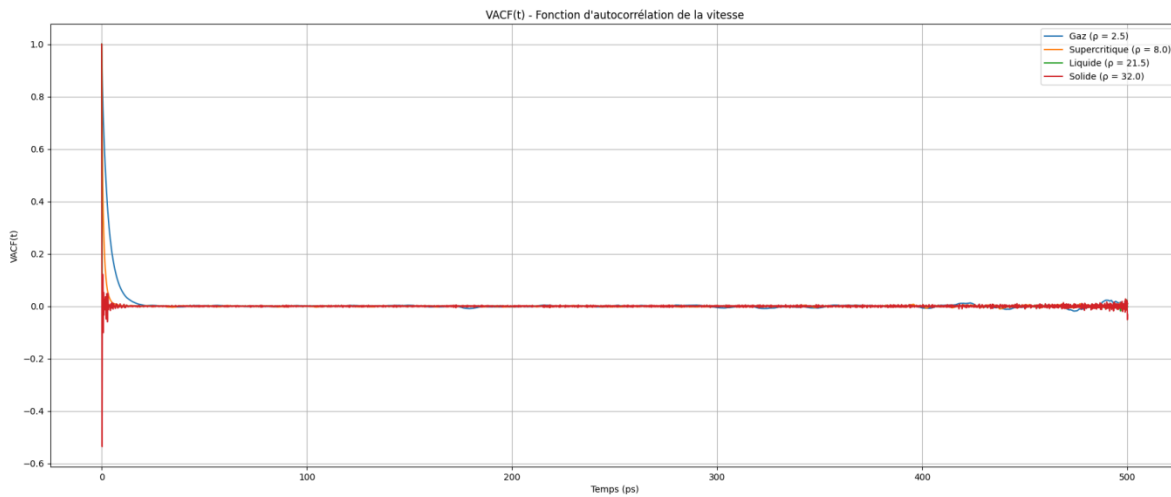


Figure 4: me. Autocorrélation des vitesses - Densité d'état vibrationnelle

## 5. Analyse de la VACF et de la densité d'états vibrationnelle

### 5.1 Phase gazeuse ( $\rho = 2,5$ , courbe bleue)

La fonction d'autocorrélation des vitesses  $Z(t)$  décroît rapidement de manière quasi exponentielle, conforme au modèle de Debye :

$$Z(t) = A e^{-t/\tau},$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation caractéristique. En ajustant cette loi sur les premières dizaines de picosecondes de la courbe, on obtient une estimation de  $\tau$ . Ce comportement reflète le régime dilué du gaz, où les collisions sont peu fréquentes et la mémoire des vitesses s'évanouit rapidement.

La densité d'états vibrationnelle  $g(\omega)$ , obtenue par transformée de Fourier de  $Z(t)$ , adopte alors une forme de Lorentzien :

$$g(\omega) = \frac{B}{1 + (\omega\tau)^2},$$

centré en  $\omega = 0$  et décroissant comme  $\omega^{-2}$ . La validité du modèle de Debye se confirme si  $g(\omega)$  présente cette largeur spectrale et cette décroissance en  $\omega^{-2}$ .

## 5.2 Phase supercritique ( $\rho = 8,0$ , courbe orange)

Dans l'état supercritique,  $Z(t)$  n'est plus purement exponentielle: on distingue un pic initial puis des oscillations soutenues, traduisant la coexistence de comportements «gaz» et «liquide». Les corrélations de vitesse persistent plus longtemps et des modes collectifs interviennent, de sorte que le modèle de Debye ne peut plus rendre compte précisément de la dynamique du système.

## 5.3 Temps de relaxation et coefficient de diffusion

Le temps de relaxation  $\tau$ , déterminé à partir de la VACF  $Z(t)$ , est approximativement l'instant où  $Z(t)$  s'annule. Il coïncide généralement avec la transition entre le régime *ballistique* ( $\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$ ) et le régime *diffusif* ( $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ ) observée sur le déplacement moyen carré. Cette concordance confirme que la perte de mémoire des vitesses marque le passage à une dynamique dominée par la diffusion.

Le coefficient de diffusion peut être obtenu par deux méthodes :

### 1. Par intégration de la VACF

$$D_{\text{VACF}} = \frac{1}{3} \int_0^{t_{\text{max}}} Z(t) dt.$$

Pour limiter les artefacts dus aux oscillations à long terme, on choisit  $t_{\text{max}} = 30\text{ps}$  pour les phases gaz et supercritique, et  $t_{\text{max}} = 5\text{ps}$  pour le liquide.

### 2. Par la pente du MSD en régime diffusif

$$D_{\text{MSD}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}.$$

Une bonne cohérence entre  $D_{\text{VACF}}$  et  $D_{\text{MSD}}$  atteste de la validité des méthodes numériques employées pour caractériser la diffusion.