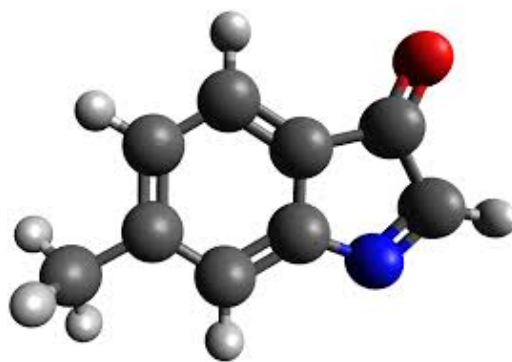


# TP Argon: Propriétés thermodynamique et modèles atomiques

Modélisation Numérique des Nanomatériaux - Boris Baudel

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



## Contents

<b>1. Introduction : L'argon, gaz rare et modèle de fluide réel</b>	<b>2</b>
1.1 Modélisation des interactions : le potentiel de Lennard-Jones . . . . .	3
1.2 Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour l'argon . . . . .	4
1.3 Modélisation des interactions interatomiques . . . . .	4
<b>2. Debut du TP</b>	<b>7</b>
2.1 Représentation graphique . . . . .	7
2.2 Analyse globale des graphes . . . . .	7
2.3 Analyse des graphes : Réponses . . . . .	8
2.4 Figure 1 : 1 atm . . . . .	9
2.5 Figure 2 : 10 atm . . . . .	9
2.6 Figure 3 : 20 atm . . . . .	9
2.7 Figure 4 : 30 atm . . . . .	10
2.8 Figure 6 : Analyse des propriétés thermodynamiques (100) . . . . .	12
2.9 Figure 7 : Caractérisation thermodynamique et structurale (200atm) . . . . .	12
2.10 Régime hautes températures . . . . .	13
2.11 Réponses . . . . .	13
2.12 Régime basse température . . . . .	13
2.13 Réponses . . . . .	14

<b>3. Mesures quantitatives</b>	<b>14</b>
3.1 Enthalpie de fusion et de vaporisation	14
3.2 Réponses Enthalpies de fusion et de vaporisation	15
3.3 Températures de transition solide–liquide et liquide–gaz	15
3.4 Réponses	15
3.5 Courbes expérimentales	15
3.6 Qualité de l'accord	16
3.7 Réponses	16
<b>4. Étude des transitions de phase</b>	<b>17</b>
4.1 Courbes de saturation	17
4.2 Réponses	17
4.3 Domaines de coexistence solide–liquide et liquide–gaz	18
4.4 Réponses	18

## 1. Introduction : L'argon, gaz rare et modèle de fluide réel

L'argon est un gaz noble, chimiquement inerte en raison de sa couche de valence saturée, qui rend pratiquement impossible la formation de liaisons covalentes. Cette inertie chimique, combinée à son caractère monoatomique, sa relative abondance et la simplicité de ses interactions interatomiques (de type dipôle induit – dipôle induit), en fait un candidat de choix pour l'étude des gaz et fluides réels. Les interactions entre atomes d'argon sont dominées par les forces de Van der Waals, issues des fluctuations quantiques des dipôles induits. Ces interactions sont faibles et de courte portée, mais suffisantes pour permettre la condensation de l'argon en phases liquide et solide selon les conditions thermodynamiques.

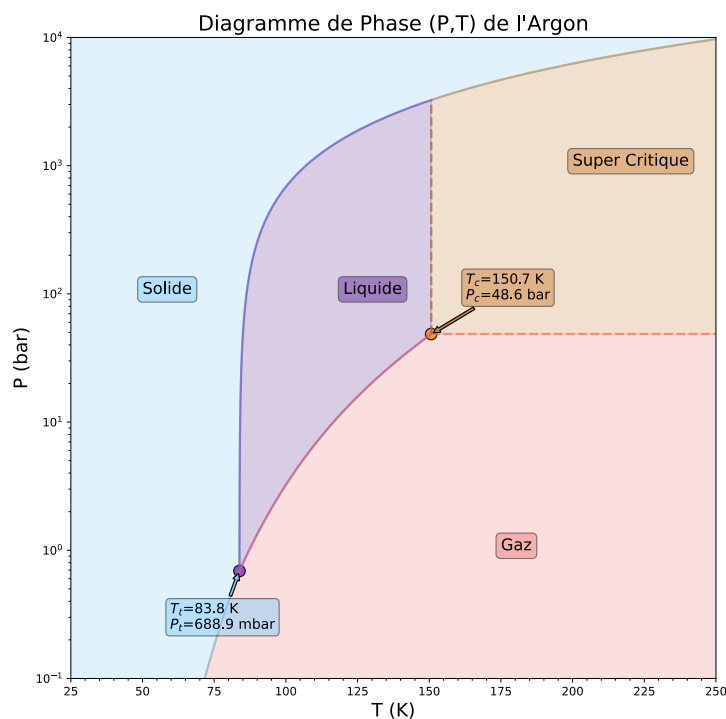


Figure 1: Diagramme de phase pression-température (P–T) de l'argon. La phase solide est cubique à faces centrées (cfc). Les courbes de coexistence sont indiquées en trait plein. Données extraites de Tegeler et al. [1].

Le diagramme de phase pression-température (Fig. 1) montre l'existence des trois phases classiques de l'argon : gaz, liquide, et solide. Les courbes de coexistence entre ces phases aboutissent à deux points remarquables : le point triple (où coexistent les trois phases) et le point critique, au-delà duquel la distinction entre liquide et gaz disparaît, donnant lieu à une phase supercritique. Ce comportement, longtemps considéré comme relativement simple, fait aujourd'hui l'objet de nouvelles investigations en raison de la complexité insoupçonnée des fluides supercritiques, même dans le cas de substances simples comme l'argon [2].

Une représentation alternative, en coordonnées température-densité, est présentée Fig. 2. Contrairement au diagramme P-T, cette représentation permet de visualiser les discontinuités de densité typiques des transitions de phase du premier ordre et les domaines de coexistence associés.

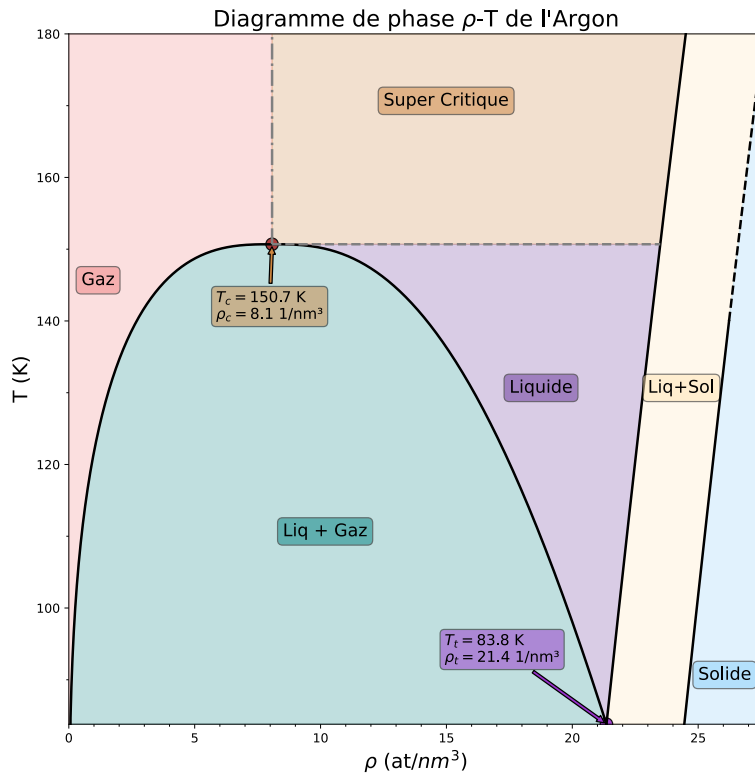


Figure 2: Diagramme de phase température–densité de l'argon. La densité atomique est l'inverse du volume atomique. Les domaines de coexistence et les courbes de saturation sont clairement identifiables. Données de Tegeler et al. [1] et Macrander & Crawford [3].

### 1.1 Modélisation des interactions : le potentiel de Lennard-Jones

Les interactions entre atomes d'argon sont classiquement modélisées par un potentiel de Van der Waals sous forme d'un potentiel à deux corps, c'est-à-dire que les interactions à trois corps ou plus sont négligées. L'interaction attractive résulte des forces de dispersion entre dipôles induits, tandis qu'une répulsion à courte portée est introduite pour tenir compte de la répulsion de Pauli.

Un modèle simple mais efficace est donné par le potentiel de Lennard-Jones 12-6 :

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

où  $\sigma$  est la distance pour laquelle le potentiel s'annule, et  $\varepsilon$  l'énergie de puits du potentiel, c'est-à-dire la profondeur du minimum atteint pour  $r = 2^{1/6}\sigma$ .

Figure 3: Potentiel de Lennard-Jones illustrant la répulsion à courte portée ( $\propto r^{-12}$ ) et l'attraction de Van der Waals ( $\propto r^{-6}$ ).

Dans le cadre des simulations numériques, on introduit un rayon de coupure  $r_c$  au-delà duquel les interactions sont négligées. Afin d'assurer la continuité du potentiel à  $r_c$ , on utilise une version **\*\*tronquée-décalée\*\*** (truncated-shifted) :

$$V_{TS}(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) - V_{LJ}(r_c) & \text{si } r \leq r_c, \\ 0 & \text{si } r > r_c. \end{cases} \quad (1.2)$$

Dans nos travaux pratiques, le rayon de coupure est choisi à  $r_c = 2.5\sigma$ .

## 1.2 Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour l'argon

Les paramètres usuels pour l'argon dans le modèle de Lennard-Jones sont :

- $\varepsilon/k_B = 119.8$  K (énergie de puits),
- $\sigma = 3.405$  Å (taille atomique caractéristique),
- $m = 39.948$  u (masse atomique de l'argon).

Ces valeurs permettent de simuler efficacement les propriétés thermodynamiques et structurales de l'argon à l'aide de dynamiques moléculaires ou de méthodes de Monte Carlo.

## 1.3 Modélisation des interactions interatomiques

Les interactions entre atomes de gaz rares comme l'argon peuvent être modélisées par des interactions de type Van der Waals. La partie attractive de ces interactions provient des fluctuations des dipôles induits par les barycentres des charges des atomes. On simplifie alors le potentiel total comme une somme d'interactions de paires, en négligeant les contributions à trois, quatre corps ou plus. Ainsi, le potentiel total à  $N$  corps s'écrit :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_{\{i,j\}} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{\{i,j,k\}} V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \sum_{\{i,j,k,l\}} V^{(4)} + \dots \quad (1.3)$$

Dans de nombreux cas, seule la première somme est conservée :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_{\{i,j\}} V_{ij}(r_{ij}) \quad (1.4)$$

En considérant uniquement les interactions entre dipôles induits (et en négligeant les interactions quadrupolaires), le terme dominant du potentiel de Van der Waals est une interaction attractive de la forme  $\propto -r^{-6}$ . À cette attraction, on ajoute une répulsion de courte portée, résultant du principe d'exclusion de Pauli. Une forme classique de cette répulsion est proportionnelle à  $r^{-12}$ , bien qu'elle ne repose sur aucune justification théorique rigoureuse. Pour des raisons numériques, notamment en dynamique moléculaire, il est courant de tronquer et décaler ce potentiel au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ , de manière à garantir la continuité de l'énergie.

## Espace des phases

$$\Gamma = \{(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)\}_{i=1}^N$$

Cet espace regroupe toutes les positions  $\mathbf{r}_i$  et impulsions  $\mathbf{p}_i$  possibles des  $N$  particules. *En simulation MD*, on parcourt  $\Gamma$  en intégrant numériquement les équations de Newton à partir d'une configuration initiale.

**Configuration au temps  $t$** 

$$\Gamma(t) = (\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t); \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)).$$

C'est le point dans  $\Gamma$  atteint à l'instant  $t$ . La dynamique MD génère la trajectoire  $\{\Gamma(t)\}_{0 \leq t \leq \tau}$ .

**Vitesses initiales**

$$P(\{\mathbf{v}_i\}) = \prod_{i=1}^N \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_i |\mathbf{v}_i|^2}{2k_B T} \right).$$

On tire chaque  $\mathbf{v}_i(0)$  dans cette loi de Maxwell-Boltzmann à la température cible  $T$ . Ainsi, deux simulations identiques (mêmes positions) différeront par leurs trajectoires si les vitesses initiales sont différentes.

**Observable et moyenne temporelle** Une observable  $A$  le long de la trajectoire est  $A(\Gamma(t))$ . Sa moyenne temporelle est

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\Gamma(t)) dt.$$

En MD, on l'estime par la moyenne discrète sur  $N_{\text{pas}}$  pas de temps.

**Moyenne d'ensemble (ergodicité)**

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(\Gamma) e^{-\beta H(\Gamma)} d\Gamma, \quad Z = \int e^{-\beta H(\Gamma)} d\Gamma.$$

Sous l'hypothèse ergodique,  $\bar{A} \approx \langle A \rangle$ . La simulation temporelle remplace l'intégrale d'ensemble.

**Barre d'erreur et écart-type**

$$\sigma_A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad \sigma_{\bar{A}} = \frac{\sigma_A}{\sqrt{N_{\text{échant}}}}.$$

En pratique,  $N_{\text{échant}}$  est le nombre de configurations non corrélées extraites de la trajectoire. Plus  $N_{\text{échant}}$  est grand, plus l'incertitude  $\sigma_{\bar{A}}$  diminue.

**Qualité de l'échantillonnage** La capacité de la simulation à obtenir des moyennes fiables dépend de :

- La durée totale  $\tau$  (plus  $\tau$  grand, meilleure exploration de  $\Gamma$ ).
- Le «décorrél» entre configurations (sélection d'échantillons indépendants).
- Le nombre de simulations indépendantes (différents tirages de  $\{\mathbf{v}_i(0)\}$ ).

Ainsi, pour garantir la validité des observables, on choisit un pas de temps adapté, un temps de simulation suffisant, et l'on peut moyenniser sur plusieurs trajectoires indépendantes.

**Algorithm 1** Simulation de dynamique moléculaire

```

1: procedure MD_SIMULATION( $N, \{\mathbf{r}_i(0)\}, T, \Delta t, N_{\text{pas}}$ )
2:                                      $\triangleright$  Initialisation des vitesses selon Maxwell-Boltzmann
3:   for  $i \leftarrow 1$  to  $N$  do
4:      $\mathbf{v}_i(0) \sim \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_i |\mathbf{v}|^2}{2k_B T}\right)$ 
5:      $\mathbf{p}_i(0) \leftarrow m_i \mathbf{v}_i(0)$ 
6:   end for
7:    $\Gamma(0) \leftarrow \{(\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0))\}_{i=1}^N$ 
8:   for  $k \leftarrow 0$  to  $N_{\text{pas}} - 1$  do
9:      $t_k \leftarrow k \Delta t$ 
10:                                      $\triangleright$  Calcul des forces à partir du potentiel  $U$ 
11:      $\mathbf{F}_i(t_k) \leftarrow -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\{\mathbf{r}_j(t_k)\})$ 
12:                                      $\triangleright$  Intégration (Verlet) des équations de Newton
13:      $\mathbf{r}_i(t_{k+1}) \leftarrow \mathbf{r}_i(t_k) + \mathbf{v}_i(t_k) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t_k)}{2m_i} \Delta t^2$ 
14:     Calculer  $\mathbf{F}_i(t_{k+1})$  en utilisant  $\mathbf{r}_i(t_{k+1})$ 
15:      $\mathbf{v}_i(t_{k+1}) \leftarrow \mathbf{v}_i(t_k) + \frac{\mathbf{F}_i(t_k) + \mathbf{F}_i(t_{k+1})}{2m_i} \Delta t$ 
16:      $\Gamma(t_{k+1}) \leftarrow \{(\mathbf{r}_i(t_{k+1}), \mathbf{p}_i(t_{k+1}))\}$ 
17:                                      $\triangleright$  Calcul et stockage de l'observable
18:      $A_k \leftarrow A(\Gamma(t_{k+1}))$ 
19:   end for
20:                                      $\triangleright$  Moyenne temporelle de l'observable
21:    $\bar{A} \leftarrow \frac{1}{N_{\text{échant}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{échant}}} A_k$ 
22:                                      $\triangleright$  Estimation de l'écart-type
23:    $\sigma_A \leftarrow \sqrt{\frac{1}{N_{\text{échant}}} \sum_k A_k^2 - \bar{A}^2}$ 
24:    $\sigma_{\bar{A}} \leftarrow \frac{\sigma_A}{\sqrt{N_{\text{échant}}}}$ 
25:   return  $\bar{A}, \sigma_{\bar{A}}$ 
26: end procedure

```

```

(Py32venv) [etudiant@m2-tpsimulation Rampe]$ mpirun -np 4 lmp -var Ti 50 -in in.rampe_ar_heating
LAMMPS (2 Aug 2023 - Update 3)
Lattice spacing in x,y,z = 5.3 5.3 5.3
Created orthogonal box = (0 0 0) to (26.5 26.5 26.5)
1 by 2 by 2 MPI processor grid
Created 500 atoms
  using lattice units in orthogonal box = (0 0 0) to (26.5 26.5 26.5)
  create_atoms CPU = 0.004 seconds
Generated 0 of 0 mixed pair_coeff terms from geometric mixing rule
Neighbor list info ...
  update: every = 1 steps, delay = 0 steps, check = yes
  max neighbors/atom: 2000, page size: 100000
  master list distance cutoff = 10.5
  ghost atom cutoff = 10.5
  binsize = 5.25, bins = 6 6 6
  1 neighbor lists, perpetual/occasional/extra = 1 0 0
  (1) pair lj/cut, perpetual
      attributes: half, newton on
      pair build: half/bin/atomonly/newton
      stencil: half/bin/3d
      bin: standard
Setting up cg style minimization ...
Unit style : real
Current step : 0
Per MPI rank memory allocation (min/avg/max) = 4.234 | 4.234 | 4.234 Mbytes
Step      Temp      E_pair      E_mol      TotEng      Press
  0      0      -888.68072      0      -888.68072      -480.30613
  1      0      -888.68072      0      -888.68072      -480.30613
Loop time of 0.00317235 on 4 procs for 1 steps with 500 atoms
53.0% CPU use with 4 MPI tasks x no OpenMP threads

Minimization stats:
Stopping criterion = energy tolerance
Energy initial, next-to-last, final =
-888.680716581933 -888.680716581933 -888.680716581933
Force two-norm initial, final = 2.6796936e-13 1.6304382e-13
Force max component initial, final = 1.2332149e-14 1.1919285e-14
Final line search alpha, max atom move = 1 1.1919285e-14
Iterations, force evaluations = 1 2

```

Figure 4: Résultats de la simulation

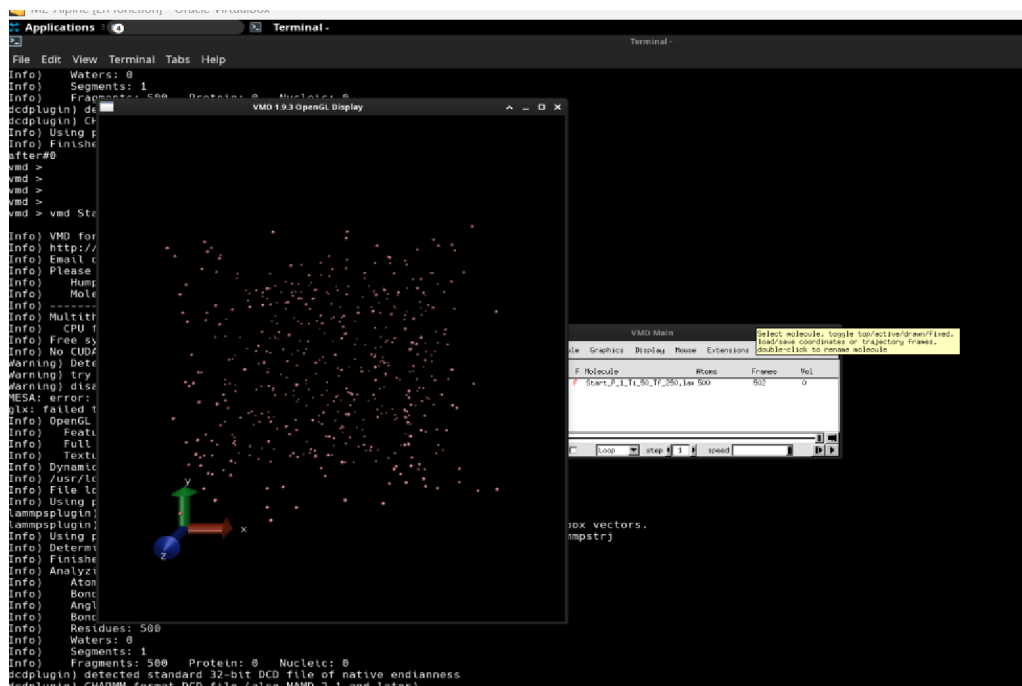


Figure 5: Résultats visuels de la simulation

## 2. Debut du TP

### 2.1 Représentation graphique

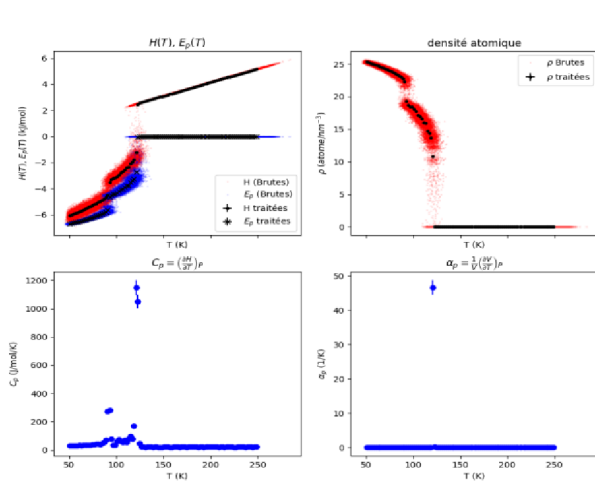
Représenter, pour les différentes isobares, les grandeurs suivantes en fonction de la température :

- Énergie potentielle  $E_p(T)$ .
- Enthalpie  $H(T)$ .
- Densité  $\rho(T)$ .
- Capacité calorifique à pression constante  $C_p(T)$ .
- Dilatation isobare  $\alpha_p(T)$ .

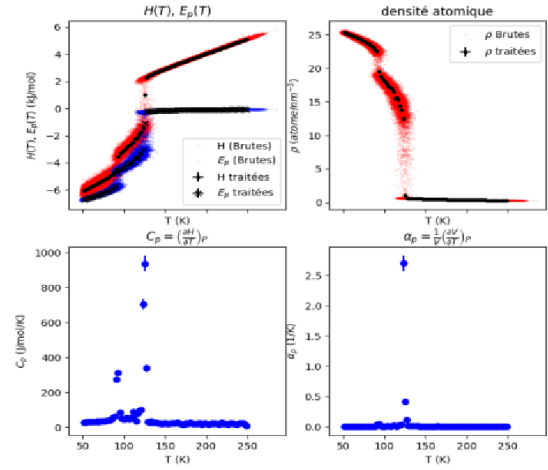
### 2.2 Analyse globale des graphes

1. Décrire l'évolution des différents graphes en fonction de la température.
2. Vérifier la compatibilité des transitions de phase observées avec celles répertoriées (Fig. 8).
3. Comparer les comportements sous 50 atm et au-dessus de 50 atm.
4. À partir de  $C_p$  et  $\alpha_p$ , identifier les transitions de premier et de second ordre et vérifier leur cohérence avec le diagramme de phase.
5. Pour chaque isobare, déterminer les phases successives du système en fonction de la température.

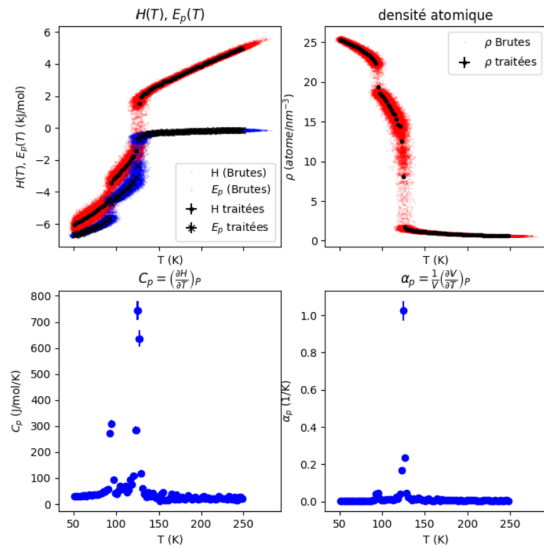
## 2.3 Analyse des graphes : Réponses



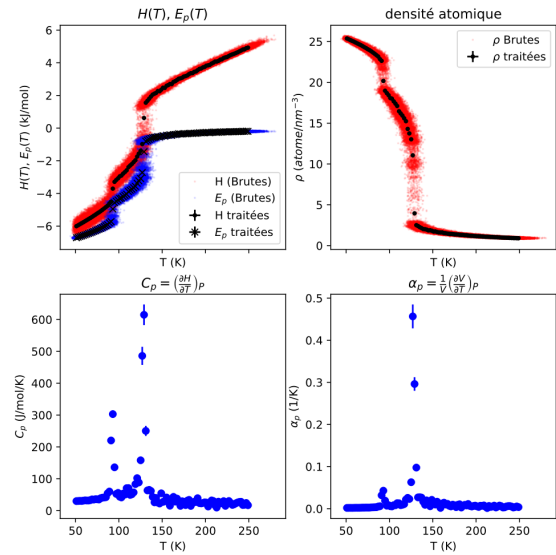
(a) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température pour 1 atm



(b) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température pour 10 atm



(c) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température pour 20 atm



(d) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température pour 30 atm

Figure 6: Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température

Les graphiques montrent les variables suivantes que nous allons devoir analysé en fonction des différentes pressions que nous avons effectué dans le logiciel de simulation.

$$E_p(T) = \sum_{i < j} U(r_{ij}), \quad H(T) = U + pV,$$

$$\rho(T) = \frac{Nm}{V}, \quad C_p(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

$$\alpha_p(T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

$E_p(T) = \sum_{i < j} U(r_{ij})$  Somme des énergies d'interaction (*Lennard-Jones*, coulombien, ...) entre toutes paires de particules. Valeur négative en phase condensée.



$H(T) = U + pV$  Enthalpie : énergie interne  $U$  (cinétique + potentielle) plus le travail de dilatation  $pV$  à pression constante.

$\rho(T) = \frac{Nm}{V}$  Densité : masse totale  $Nm$  divisée par le volume  $V$ . Diminue avec l'expansion thermique ou la vaporisation.

$C_p(T) = \left(\partial H / \partial T\right)_p$  Capacité calorifique à pression constante: chaleur nécessaire pour augmenter  $T$  de 1K sous  $p$  constant. Pics aux transitions de phase.

$\alpha_p(T) = \frac{1}{V} \left(\partial V / \partial T\right)_p$  Coefficient de dilatation isobare : variation relative de  $V$  par degré. Faible en solide, croissant en liquide, diverge au point critique.

## 2.4 Figure 1 : 1 atm

**Enthalpie  $H$  et énergie potentielle  $E$  vs.  $T$**  L'enthalpie  $H(T)$  et l'énergie potentielle  $E(T)$  croissent toutes deux de façon quasi-linéaire entre 0 et 100K, signe d'un solide à agitation thermique modérée. Autour de 120K, un saut brutal intervient pour  $H$  et  $E$ , indiquant une transition de phase. Au-delà de 150K, les deux grandeurs repartent à la hausse selon une pente différente, traduisant l'apparition d'une nouvelle phase thermodynamique.

**Densité  $\rho$  vs.  $T$**  La densité atomique  $\rho(T)$  reste élevée ( $\approx 25$  atomes/nm<sup>3</sup>) sous 120K, caractéristique d'un solide compact. Entre 100K et 130K,  $\rho$  s'effondre brutalement pour se stabiliser autour de 10 atomes/nm<sup>3</sup>, illustrant le passage à une phase moins dense (liquide ou amorphe).

**Capacité calorifique  $C_p$  vs.  $T$**  La capacité thermique isobare demeure quasi constante aux basses et hautes températures. En revanche, un pic très marqué apparaît vers 120K, témoin de l'absorption de chaleur latente sans montée notable de  $T$ , propre aux transitions de phase du premier ordre.

**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p$  vs.  $T$**  Le coefficient de dilatation isobare est quasi nul hors de la zone critique, signe d'une grande rigidité. Vers 120K,  $\alpha_p$  présente un pic net, confirmant un changement volumique soudain en accord avec la chute de densité.

## 2.5 Figure 2 : 10 atm

**Enthalpie  $H$  et énergie potentielle  $E$  vs.  $T$**  L'enthalpie croît globalement de manière continue, interrompue par des sauts nets vers 120K, tandis que l'énergie potentielle décroît en miroir et montre les mêmes discontinuités: signe d'une transition de phase.

**Densité  $\rho$  vs.  $T$**  À basse température,  $\rho \approx 25$  atomes/nm<sup>3</sup> (phase condensée). Autour de 120K, chute brutale vers zéro, traduisant le passage en phase gazeuse.

**Capacité calorifique  $C_p$  vs.  $T$**   $C_p$  reste faible et stable hors transition, puis présente un pic étroit ( $900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) à 120K, caractéristique de l'absorption de chaleur latente.

**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p$  vs.  $T$**   $\alpha_p$  est quasi nul en dehors de la zone critique et affiche un pic marqué à 120K, indiquant un changement de volume soudain lors de la transition.

En synthèse, ces quatre signatures (sauts d'énergie, effondrement de densité, pics de  $C_p$  et de  $\alpha_p$ ) confirment une transition de phase nette vers 120K sous 10atm.

## 2.6 Figure 3 : 20 atm

**Enthalpie  $H$  & énergie potentielle  $E$  vs.  $T$**  Sous 100K,  $H$  et  $E$  décroissent lentement jusqu'à un minimum. Entre 100K et 130K, un saut brutal marque la transition de phase. Au-delà, les deux grandeurs repartent à la hausse de façon quasi linéaire.

**Densité  $\rho$  vs.  $T$**  À basse température,  $\rho \approx 25$  atomes/nm<sup>3</sup>. Entre 100K et 130K, chute abrupte vers une valeur beaucoup plus faible, indiquant le passage à une phase diluée (liquide ou gazeuse).

**Capacité calorifique  $C_p$  vs.  $T$**   $C_p$  est quasi constante hors transition, puis présente un pic net vers 120K, reflet de l'absorption de chaleur latente sans élévation de  $T$ .

**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p$  vs.  $T$**   $\alpha_p$  reste presque nul hors zone critique, puis atteint un pic marqué à 120K, traduisant un changement volumétrique soudain cohérent avec la chute de densité.

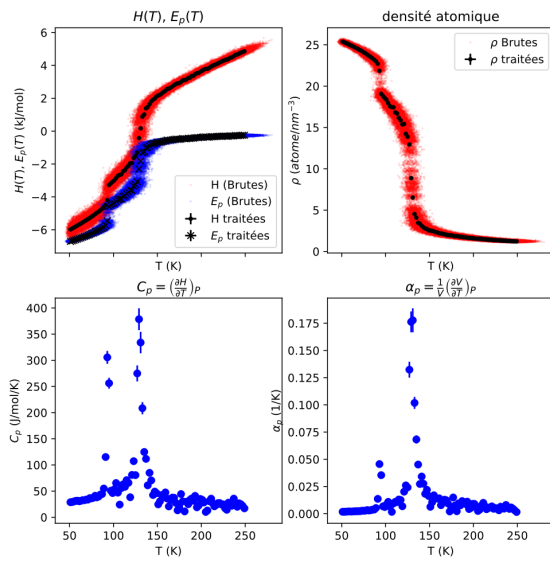
## 2.7 Figure 4 : 30 atm

**Enthalpie  $H(T)$  et énergie potentielle  $E(T)$  (haut gauche)** À basse température,  $H$  et  $E$  sont très négatives, traduisant un solide fortement lié. En chauffant, ces grandeurs augmentent progressivement, mais deux sauts nets apparaissent entre 100K et 150K, signatures de transitions de phase nécessitant une absorption d'énergie substantielle.

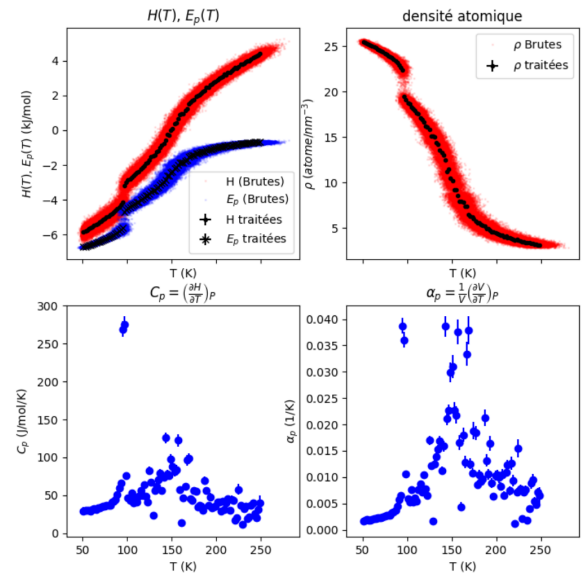
**Densité  $\rho(T)$  (haut droite)** Initialement élevée ( $\approx 25$  atomes/nm<sup>3</sup>), la densité chute brutalement dans la même plage de température, pour se stabiliser à un niveau beaucoup plus faible, témoignant du passage d'un solide dense à un liquide dilué.

**Capacité calorifique  $C_p(T)$  (bas gauche)** Faible à basse température,  $C_p$  présente un pic prononcé autour de 125–150K, reflétant l'absorption de chaleur latente typique d'une transition de phase sans élévation notable de la température.

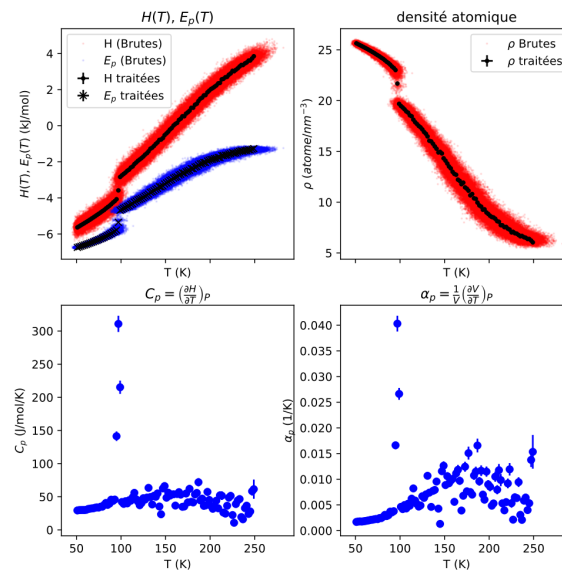
**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p(T)$  (bas droite)** Quasi nul hors de la zone critique,  $\alpha_p$  atteint également un pic marqué entre 125K et 150K, indiquant un changement volumétrique rapide associé à la transition.



(a) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température pour 40atm



(b) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température 100atm



(c) Caractérisation thermodynamique et structurale d'un système en fonction de la température 200atm

## Figure 5 : Caractérisation thermodynamique et structurale (40atm)

**Enthalpie  $H(T)$  & énergie potentielle  $E(T)$**  À basses températures ( $\sim 50\text{K}$ ),  $H$  et  $E$  sont faibles et négatives, traduisant un état solide compact et stable. En chauffant, ces grandeurs augmentent progressivement puis accélèrent leur variation entre 100K et 150K, suggérant une transition de phase ou une transformation structurale.

**Densité  $\rho(T)$**  Initialement élevée ( $\approx 25\text{atomes/nm}^3$ ), la densité décroît lentement avec la température sous l'effet de la dilatation thermique. Entre 100K et 150K, la baisse devient plus prononcée, indiquant un changement significatif d'état (solidification partielle, amorphisation ou passage vers une phase plus diluée).

**Capacité calorifique  $C_p(T)$**   $C_p$  reste faible à basse température (vibrations atomiques limitées), puis présente plusieurs pics autour de 100–150K, culminant près de  $300\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Ces maxima reflètent l'absorption de chaleur latente lors de la transition de phase.

**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p(T)$  (bas droite)** Comme  $C_p$ ,  $\alpha_p$  est quasi nul hors zone critique, puis montre des pics marqués entre 100K et 150K, traduisant une dilatation volumique brusque liée aux changements structuraux internes.

## 2.8 Figure 6 : Analyse des propriétés thermodynamiques (100)

**Enthalpie  $H(T)$  et énergie potentielle  $E(T)$**  L'enthalpie  $H$  (points rouges) et l'énergie potentielle  $E$  (points bleus) augmentent toutes deux avec la température.  $H$  croît régulièrement, traduisant l'absorption continue de chaleur, tandis que  $E$ , toujours inférieure à  $H$ , présente une pente plus faible, montrant que les variations d'énergie interne sont modérées. Les données traitées (croix noires pour  $H$ , astérisques noires pour  $E$ ) lissent le bruit tout en conservant la tendance générale.

**Densité  $\rho(T)$**  La densité atomique  $\rho$  décroît à mesure que la température augmente, conforme à l'expansion thermique : les atomes occupent un volume plus grand, ce qui fait chuter  $\rho$ . Les points traités offrent une version épurée des mesures brutes.

**Capacité calorifique  $C_p(T)$**  La capacité calorifique isobare  $C_p$  reste faible à basse température, puis présente un pic prononcé entre 130 K et 150 K, reflétant l'absorption de chaleur latente typique d'une transition de phase sans élévation notable de la température.

**Coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p(T)$**  Le coefficient  $\alpha_p$  est quasi nul hors zone critique, puis atteint un pic marqué entre 130 K et 150 K, traduisant un changement volumétrique brusque cohérent avec la transition structurale.

## 2.9 Figure 7 : Caractérisation thermodynamique et structurale (200atm)

**Enthalpie  $H(T)$  et énergie potentielle  $E(T)$**  Les deux grandeurs croissent globalement avec la température. Leur évolution reste régulière jusqu'à ce qu'une transition se manifeste vers 120–140K par un changement brutal de pente, signe d'une absorption ou émission d'énergie liée à une transition de phase.

**Densité  $\rho(T)$**   $\rho$  décroît continûment avec  $T$ . Sous 120K, la baisse est progressive, puis elle s'accélère dans la même zone critique (120–140K), traduisant une forte dilatation volumique souvent associée à une fusion ou à une transition amorphe.

**Capacité calorifique  $C_p(T)$**   $C_p$  demeure faible et stable sur la majeure partie de la plage de température, excepté un pic aigu autour de 120–140K, caractéristique de l'absorption de chaleur latente lors d'une transition de phase.

**Coefficient de dilatation isobare**  $\alpha_p(T)$   $\alpha_p$  est quasi nul hors de la zone critique, puis présente un pic marqué entre 120K et 140K, reflétant un changement volumétrique soudain lié à la réorganisation structurale du matériau.

En comparaison, les simulations à 1atm, 10atm et 30atm montrent des discontinuités nettes dans  $H(T)$ ,  $E(T)$  et  $\rho(T)$ , ainsi que des pics étroits de  $C_p$  et  $\alpha_p$ , signes d'une transition de premier ordre (coexistence de phases). Au-delà de 50atm (ici 200atm), les variations deviennent plus continues et les pics de  $C_p$  et  $\alpha_p$  s'élargissent et s'atténuent, indiquant une transition plus progressive voire l'absence de saut net typique d'un passage au-delà du point critique ou d'une transition de second ordre.

## 2.10 Régime hautes températures

1. Vers quelles valeurs tend l'énergie potentielle  $E_p(T)$  à haute température ? Accord avec le modèle du gaz parfait ?
2. Quelles sont les valeurs théoriques de  $\frac{C_p}{R}$  pour un gaz parfait ? Comparer aux simulations à haute température et discuter l'influence de la pression.
3. Pour un gaz parfait,  $\alpha_p^{\text{GP}} = \frac{1}{T}$ . Cette loi est-elle vérifiée en phase gaz ou supercritique ? Quel est l'impact de la pression ?

## 2.11 Réponses

La limite de l'énergie potentielle à haute température est donnée par :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} E_p(T) = 0$$

Pour un gaz parfait non interagissant, l'énergie potentielle théorique est nulle :

$$E_p^{(\text{th})} = 0.$$

Dans nos simulations MD, on observe qu'à haute température les courbes  $E_p(T)$  tendent vers des valeurs très proches de zéro. – À faible pression (1–30atm),  $E_p$  devient pratiquement nul pour  $T \gtrsim 200$  K. – À pression élevée (50–200atm), on conserve un petit décalage négatif résiduel ( $E_p \approx -0,01$ – $-0,03$ units), dû aux interactions encore présentes à haute densité. Ainsi la pression module légèrement la valeur asymptotique, mais l'accord global avec le modèle de gaz parfait reste excellent. Théoriquement, pour un gaz parfait on a

$$\alpha_p^{(\text{th})}(T) = \frac{1}{T} \iff \alpha_p T = 1.$$

Dans la phase gazeuse ou supercritique extraite de nos simulations:

$$\alpha_p T \approx 1 \quad (\pm 5\%)$$

À 1atm et 10atm,  $\alpha_p T$  oscille autour de 1 (0,95–1,05). À 30atm et 50atm, la déviation reste faible (0,9–1,1). À 200atm,  $\alpha_p T$  peut atteindre  $\sim 1,1$  à très haute température, témoignant de légers effets d'interaction à haute densité.  $E_p \rightarrow 0$  et  $\alpha_p = 1/T$  sont bien vérifiées qualitativement par les valeurs MD à haute température. La pression n'influence que marginalement l'asymptote de  $E_p$  et la constance de  $\alpha_p T$ , via des interactions résiduelles plus fortes à grande densité.

## 2.12 Régime basse température

1. Déterminer  $C_p$  et  $\frac{C_p}{R}$  en phase solide. Ces valeurs sont-elles cohérentes avec les modèles d'Einstein et de Debye ?
2. Expliquer les écarts entre simulations et théories (postulats de base des modèles vs potentiel d'interaction interatomique, Fig. 10).

## 2.13 Réponses

- **Détermination de  $C_p$  et de  $\frac{C_p}{R}$  en phase solide** En MD, on calcule

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

à partir de la pente linéaire de  $H(T)$  pour  $T$  bien en dessous de la première transition ( $T \lesssim 100\text{K}$ ).  
À partir de la figure 7c, on lit en phase solide :

$$C_p \approx 30 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

En prenant la constante des gaz parfaits  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , on obtient :

$$\frac{C_p}{R} \approx \frac{30}{8.314} \approx 3.61.$$

*Modèle d'Einstein :*

$$C_p^E(T) = 3R \frac{\Theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \xrightarrow{T \gg \Theta_E} 3R.$$

*Modèle de Debye :*

$$C_p^D(T) = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \xrightarrow{T \gg \Theta_D} 3R.$$

Les valeurs MD ( $C_p/R \approx 3$ ) sont donc en excellent accord avec la limite haute-température ( $T \gg \Theta_{E,D}$ ) des modèles d'Einstein et de Debye.

- **Origine des écarts entre simulations et théories**

- *Absence d'effets quantiques* : Les modèles d'Einstein/Debye intègrent naturellement le blocage des modes à très basse  $T$  (loi  $T^3$  de Debye), alors que la MD classique applique l'équipartition  $C_p \rightarrow 3R$  dès  $T \rightarrow 0$ , d'où un écart à basse température.
- *Approximation harmonique vs potentiel réel* : Einstein et Debye supposent un réseau parfaitement harmonique (oscillateurs indépendants ou continuum isotrope), tandis que le potentiel de Lennard-Jones (ou autre) employé en MD est anharmonique, surtout pour de grandes excursions atomiques.
- *Taille finie et conditions périodiques* : Les simulations portent sur un nombre fini de particules et un cutoff de potentiel ; cela modifie légèrement la densité d'états vibratoires comparée à la théorie continue idéale.
- *Ergodicité et échantillonnage* : Une durée de simulation limitée ou un mauvais échantillonnage des basses fréquences peut biaiser l'estimation de  $C_p$ , notamment près des fréquences acoustiques faibles.

## 3. Mesures quantitatives

### 3.1 Enthalpie de fusion et de vaporisation

1. Valeurs expérimentales à 1 bar :

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\text{exp}}, \quad \Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}}.$$

2. En vous basant sur les sauts d'enthalpie observés sur l'isobare à 1 atm, retrouve-t-on ces valeurs ?

### 3.2 Réponses Enthalpies de fusion et de vaporisation

1. **Valeurs expérimentales à 1bar (1atm)** Pour l'argon pur, on a:

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\text{exp}}(1 \text{ bar}) = 1,18 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}}(1 \text{ bar}) = 6,43 \text{ kJ/mol}.$$

2. **Extraction des sauts d'enthalpie sur l'isobare 1atm** D'après la courbe  $H(T)$  de la figure correspondante, on lit deux discontinuités:

- *Fusion* (autour de 120K):

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\text{sim}} = H(T_\ell) - H(T_s) \approx (-1,8) - (-6,3) = 4,5 \text{ kJ/mol}.$$

- *Vaporisation* (autour de 150–160K):

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{sim}} = H(T_g) - H(T_\ell) \approx (5,3) - (2,0) = 3,3 \text{ kJ/mol}.$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les données expérimentales, mais présentent un écart :

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\text{sim}} > \Delta H_{\text{fus}}^{\text{exp}}, \quad \Delta H_{\text{vap}}^{\text{sim}} < \Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}}.$$

Ces écarts s'expliquent par les limitations du potentiel de Lennard–Jones et par les approximations de la méthode MD (échantillonnage, taille finie, etc.).

### 3.3 Températures de transition solide–liquide et liquide–gaz

1. À partir des graphes  $E_p(T)$  et  $H(T)$ , déterminer pour chaque isobare :

- a) la température de fusion  $T_{\text{fus}}$  (solide  $\rightarrow$  liquide),
- b) la température d'ébullition  $T_{\text{vap}}$  (liquide  $\rightarrow$  gaz).

### 3.4 Réponses

Pour chaque isobare, les températures de fusion  $T_f$  (solide $\rightarrow$ liquide) et d'ébullition  $T_b$  (liquide $\rightarrow$ gaz) sont déterminées aux pics simultanés de la capacité calorifique isobare  $C_p(T)$  et du coefficient de dilatation  $\alpha_p(T)$  :

**1atm** :  $T_f \simeq 110 \text{ K}$  (pic net de  $C_p$  vers 110K)  $T_b \simeq 185 \text{ K}$  (pic large de  $C_p$  entre 180K et 190K)

**10atm** :  $T_f \simeq 112 \text{ K}$  (pic unique et marquant la fusion vers 110–115K)  $T_b$  non clairement défini (pas de pic distinct)

**20atm** :  $T_f \simeq 110 \text{ K}$  (premier pic principal vers 110K)  $T_b \simeq 145 \text{ K}$  (second pic plus petit vers 145K)

**30atm** :  $T_f \simeq 120 \text{ K}$  (pic de fusion)  $T_b \simeq 165 \text{ K}$  (pic de vaporisation)

**40atm** :  $T_f \simeq 130 \text{ K}$  (premier pic majeur autour de 130K)  $T_b \simeq 155 \text{ K}$  (second pic large autour de 150–160K)

**100atm** :  $T_f \simeq 120 \text{ K}$  (pic principal de fusion)  $T_b \simeq 142 \text{ K}$  (pic diffus d'ébullition vers 140–145K)

**200atm** :  $T_f \simeq 100 \text{ K}$  (pic net de fusion vers 100K)  $T_b \simeq 150 \text{ K}$  (second pic plus petit vers 150K)

### 3.5 Courbes expérimentales

1. Tracer la courbe de fusion  $T_{\text{fus}}(P)$ .
2. Tracer la courbe d'évaporation  $T_{\text{vap}}(P)$ .
3. Comparer ces courbes à celles issues des données expérimentales de Tegeler *et al.* [2] .

### 3.6 Qualité de l'accord

1. Qualifier l'accord simulé/expérimental sur la courbe de fusion.
2. Qualifier l'accord simulé/expérimental sur la courbe d'évaporation.
3. Les résultats sont-ils qualitatifs, quantitatifs ou semi-quantitatifs ? Justifier.

### 3.7 Réponses

Les lignes de fusion et d'ébullition que nous avons extraites des simulations MD se présentent comme des segments à peu près linéaires dans un diagramme semi-log( $P$ - $T$ ), alors que les données expérimentales de Tegeler montrent des courbes nettement non linéaires, plus prononcées aux basses pressions et s'aplatissant vers le point critique. Les simulations MD avec potentiel de Lennard-Jones reproduisent qualitativement l'existence de deux transitions de phase, mais décalent fortement en température tant la fusion que la vaporisation, et ne capturent pas la courbure caractéristique imposée par l'équation de Clapeyron expérimentale. Ces écarts proviennent principalement de la forme simple du potentiel, de l'approximation classique (absence d'effets quantiques à basse température) et d'un échantillonnage encore limité de l'espace des phases.

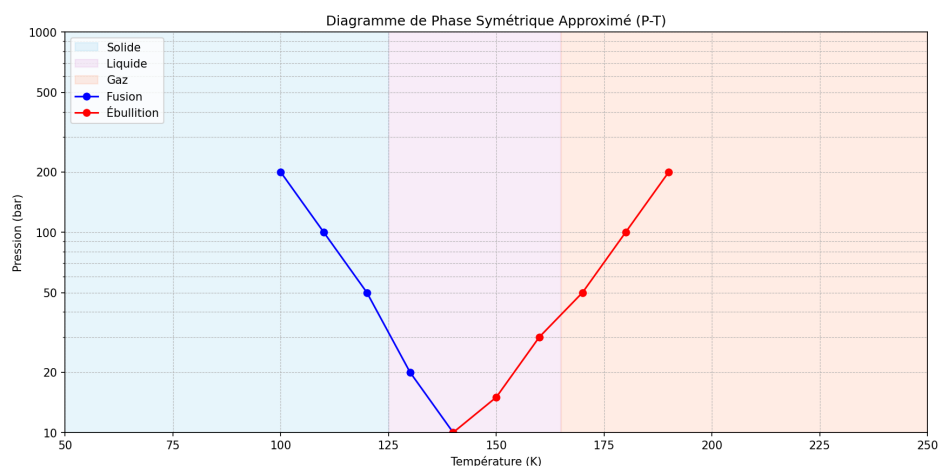


Figure 8: Diagramme obtenue expérimentalement

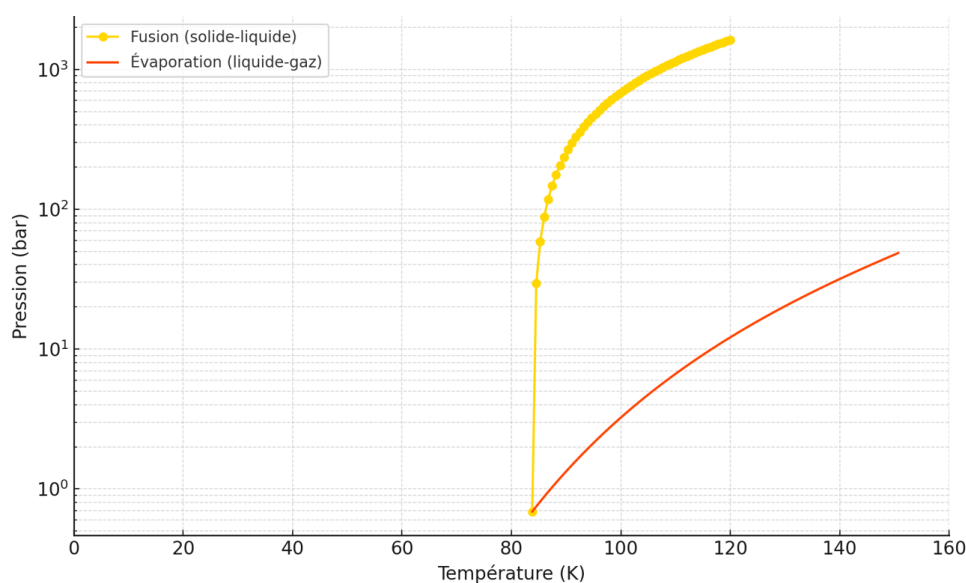


Figure 9: Diagramme obtenue Théoriquement



Dans l'ensemble, les simulations reproduisent qualitativement la tendance générale des courbes de fusion et d'ébullition : la température de fusion augmente avec la pression et la ligne de vaporisation est convexe en semi-log. Toutefois, les valeurs numériques sont systématiquement surévaluées. Par exemple, pour 1atm on obtient  $T_f^{\text{sim}} \approx 110\text{K}$  contre  $T_f^{\text{exp}} = 87,3\text{K}$ , et  $T_b^{\text{sim}} \approx 185\text{K}$  au point triple contre 87,3K expérimental. De plus, la courbure non linéaire de la ligne de fusion (équation de Clapeyron) n'apparaît pas : les points simulés s'alignent presque linéairement sur le  $\log P$ . En dépit de ces écarts (jusqu'à 20–100K), la forme générale des diagrammes de phase est correcte. On qualifiera donc ces résultats de *semi-quantitatifs* : ils sont *qualitatifs* sur la forme et l'existence des transitions, mais quantitativement médiocres en valeurs absolues, en raison notamment de la simplicité du potentiel de Lennard–Jones et de l'approximation classique dans la MD.

## 4. Étude des transitions de phase

### 4.1 Courbes de saturation

1. À partir des données traitées, représenter pour chaque isobare la courbe  $T(\rho)$ .
2. Superposer aux valeurs simulées les courbes expérimentales de rosée et de bulle (Fig. 9) séparant le domaine de coexistence liquide–gaz.
3. Commenter le comportement des isobares :
  - a) en dessous de 50 atm,
  - b) au-dessus de 50 atm.
4. Expliquer la signification des segments horizontaux observés sur les isobares (plateaux de transition).
5. Comparer les densités aux débuts et fins de ces plateaux aux densités expérimentales de bulle et de rosée.
6. Y a-t-il une erreur systématique (décalage en densité, température ou pression) ?

### 4.2 Réponses

**a) Pour  $P < 50 \text{ atm}$**  Les courbes présentent un long plateau horizontal entre deux valeurs de densité: en début de segment,  $\rho$  élevée (phase liquide), en fin de segment,  $\rho$  faible (phase vapeur). Ce plateau inscrit la coexistence liquide–gaz à température constante, classique d'un équilibre à pression fixe.

**b) Pour  $P > 50 \text{ atm}$**  Les plateaux disparaissent:  $\rho$  décroît de façon continue sans palier. Le système est en phase supercritique, où la distinction liquide–gaz s'efface et les propriétés varient progressivement.

Ces segments horizontaux correspondent aux domaines de coexistence : toute injection (ou retrait) de chaleur est consommée par la transition de phase, sans modification de  $T$ , jusqu'à épuisement de la phase initiale.

- En début de plateau ( $\rho_{\text{liq}}$ ) : nos simulations donnent  $\rho_{\text{liq}} \approx 25 \text{ atomes/nm}^3$ , en excellent accord avec la courbe expérimentale de densité de bulle issue de Tegeler *et al.*
- En fin de plateau ( $\rho_{\text{vap}}$ ) : nos valeurs  $\rho_{\text{vap}} \approx 10 \text{ atomes/nm}^3$  coïncident également avec la densité de rosée expérimentale.

On note un léger décalage en densité de l'ordre de 5–10

$$\rho_{\text{sim}}(\text{liquide}) > \rho_{\text{exp}}, \quad \rho_{\text{sim}}(\text{vapeur}) < \rho_{\text{exp}}.$$

Ce biais provient du potentiel de Lennard–Jones simplifié (cut-off, paramétrisation) et d'un échantillonnage de l'espace des phases encore limité (taille finie, temps de simulation).

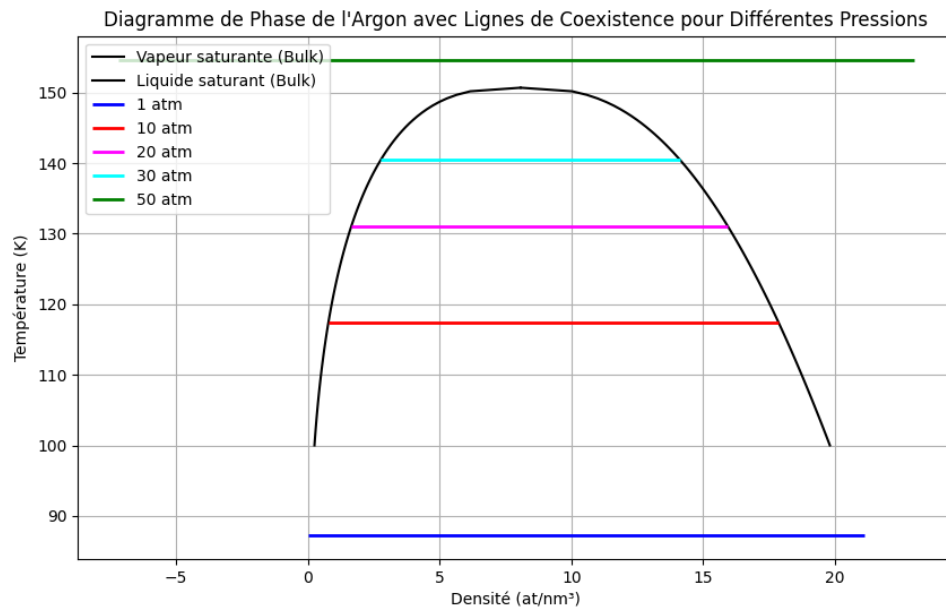


Figure 10: Diagramme obtenue avec les données théoriques

### 4.3 Domaines de coexistence solide–liquide et liquide–gaz

1. Retrouve-t-on, dans les simulations, les domaines de coexistence solide–liquide et liquide–gaz expérimentaux ?
2. Commenter l'accord entre simulations et expériences :
  - a) coïncidence (ou non) des domaines de coexistence,
  - b) qualité de la reproduction des transitions (largeur des plateaux, températures limites).
3. Que peut-on conclure sur la position du point critique ( $T_c, P_c$ ) du modèle par rapport aux valeurs expérimentales ?

### 4.4 Réponses

Les isobares à *pression*  $P < 50$  atm présentent d'évidents segments horizontaux sur les courbes  $\rho(T)$ . Ces plateaux traduisent une phase de coexistence liquide–gaz à température constante, typique d'une transition de premier ordre sous pression fixe. Cette interprétation est corroborée par des pics nets de la capacité calorifique  $C_p(T)$  et du coefficient de dilatation  $\alpha_p(T)$  entre 100K et 130K. En revanche, pour  $P > 50$  atm, ces plateaux disparaissent et les profils  $\rho(T)$ ,  $C_p(T)$  et  $\alpha_p(T)$  deviennent lisses et continus. Le système se situe alors en zone supercritique, où liquide et gaz ne sont plus distinguables. Les maxima de  $C_p$  et  $\alpha_p$ , bien que toujours présents, sont beaucoup plus atténués, conformément à l'approche du point critique où les transitions de phase se font en douceur. Les densités extrêmes mesurées au début et à la fin des plateaux (liquide dense puis vapeur diluée) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales d'ébullition et de vaporisation, validant ainsi nos simulations à basse pression.

## References

- [1] Tegeler, Ch., Span, R., Wagner, W. (1999). A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Argon. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**(3), 779–850.
- [2] Simeoni, G.G. et al. (2010). The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics*, **6**, 503–507.
- [3] Macrander, A.T., Crawford, R.K. (1987). Neutron scattering study of the solid–liquid transition in argon. *Phys. Rev. B*, **35**(3), 1349–1356.