<u>Ecole Nationale des Ponts et Chaussées</u>

**2005-2006**

# Stage Scientifique

**Prï¿½nom Nom**

# Titre

**Projet réalisé en collaboration avec le CERMICS**
**Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**
**6 et 8 avenue Blaise Pascal**
**Cité Descartes - Champs sur Marne**
**77455 Marne la Vallée Cedex 2**

**Tuteur : Gabriel Stoltz**

26 avril 2022

**Résumé**

Rï¿½sumï¿½ des travaux.

# Table des matières

# Chapitre 1

# La simulation molï¿½culaire

Nous nous intï¿½ressons dans le cadre de cette ï¿½tude ï¿½ la modï¿½lisation de systï¿½mes molï¿½culaires. Par exemple, on pourrait appliquer les rï¿½sultats obtenus ï¿½ un gaz parfait, inerte, comme l'argon.

Il n'est pas possible de connaï¿½tre les solutions exactes des ï¿½quations diffï¿½rentielles qui rï¿½gissent la dynamique molï¿½culaire. Ainsi, on a recours ï¿½ la simulation numï¿½rique, opï¿½ration qui consiste en la discrï¿½tisation des lois fondamentales du problï¿½me ; on obtient alors pour rï¿½sultats des photographies de la solution ï¿½ des instants rï¿½guliers. L'augmentation de la puissance des moyens informatiques permet de rï¿½aliser des simulations sur des temps de plus en plus longs, et les schï¿½mas d'intï¿½gration atteignent le million voire le milliard d'itï¿½rations.

Il est important alors que les mï¿½thodes d'approximation choisies puissent conserver des proprïï¿½tï¿½s qualitatives de la solution. L'approche gï¿½omï¿½trique de l'intï¿½gration apportera des rï¿½ponses ï¿½ ce problï¿½me central. On insistera alors sur les notions clï¿½s qu'il convient de retenir comme critï¿½res de sï¿½lection d'un bon intï¿½grateur.

L'ï¿½tude par mï¿½thodes numï¿½riques des systï¿½mes molï¿½culaires pourra aussi ï¿½tre validï¿½e par le calcul de moyennes de grandeurs physiques du systï¿½me, comme la tempï¿½rature, la capacitï¿½ calorifique ou la pression. Ainsi, on saura si la modï¿½lisation est bonne ou non lorsque les moyennes calculï¿½es correspondront ï¿½ nos attentes thï¿½oriques.

## 1.1 Description des systï¿½mes molï¿½culaires

On considï¿½re un systï¿½me formï¿½ de $N$ particules (typiquement, des atomes), dï¿½crit par une configuration $q = (q_1, ..., q_N)$ (avec $q_i \in \mathbb{R}^d$, oï¿½ $d = 1, 2, 3$ est la dimension de l'espace ambiant). Chaque particule, de masse $m_i$, a une impulsion $p_i = m_i \dot{q}_i$. On note $p = (p_1, ..., p_N)$, et $M$ la matrice de masse du systï¿½me, c'est-ï¿½-dire $M = \mathrm{Diag}(m_1, \ldots, m_N)$.

Les interactions entre les particules sont dï¿½crites par une fonction $V \equiv V(q)$, appelï¿½e ï¿½nergie potentielle. Toute la physique du systï¿½me est contenue dans $V$. Ainsi, pour un gaz parfait tel que l'argon, les interactions entre les atomes sont bien dï¿½crites par un potentiel de paire de type Lennard-Jones. Dans ce cas,

$$V(q) = \sum_{1 \le i < j \le N} \mathcal{V}\left(|q_i - q_j|\right),$$

avec

$$\mathcal{V}(r) = \epsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6 \right).$$

Pour l'argon, $\epsilon / k_{\mathrm{B}} = 120$ K, et $\sigma = 3.405$ Å.

L'ï¿½nergie totale, somme de l'ï¿½nergie potentielle et de l'energie cinï¿½tique, est supposï¿½e pouvoir s'ï¿½crire

$$H(q, p) = V(q) + \frac{1}{2} p^T M^{-1} p.$$

La fonction $H(q,p)$ est le Hamiltonien du systï¿½me.

On postule que la dynamique du systï¿½me est rï¿½gie par la dynamique de Newton :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{q} = M^{-1} p \\ \dot{p} = -\nabla V(q) \end{array} \right. \tag{1.1}$$

qui peut aussi s'ï¿½crire matriciellement sous la forme :

$$\frac{dy}{dt} = J \nabla H$$

oï¿½ J est la matrice rï¿½elle carrï¿½e de taille $2Nd$ :

$$J = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix},$$

$y$ reprï¿½sentant le vecteur $(q,p)$ de $\mathbb{R}^{2Nd}$. Par la suite, on fera l'hypothï¿½se qu'il y a une et une seule solution ï¿½ (??). Ceci est le cas par exemple si le champ de force $\nabla V$ est globalement lipschitzien (par application du thï¿½orï¿½me de Cauchy-Lipschitz).

## 1.2 Observables

### 1.2.1 Dï¿½finition

On peut dï¿½crire le systï¿½me de particules de $N$ particules de maniï¿½re dï¿½terministe en rï¿½solvant les ï¿½quations de la mï¿½canique. L'ï¿½volution du systï¿½me est alors dï¿½crite par une trajectoire dans un espace ï¿½ $6Nd$ dimensions appelï¿½ espace des phases. A chaque instant, le systï¿½me est complï¿½tement dï¿½crit par la connaissance du $6Nd$-uplet $(q_1, ..., q_N, p_1, ..., p_N)$, oï¿½ $q_i, p_i \in \mathbb{R}^d$, oï¿½ $d = 1, 2, 3$ est la dimension de l'espace ambiant.

On peut rï¿½soudre les ï¿½quations du mouvement. Mais ceci n'est possible que pour des systï¿½mes d'au mieux une centaine de milliers de molï¿½cules et sur des temps trï¿½s courts, de l'ordre de $10^{-8}$ s. Pour un systï¿½me macroscopique, le nombre de particules est de l'ordre du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$. Il est donc totalement inenvisageable de simuler complï¿½tement un systï¿½me macroscopique.

On adoptera ainsi une approche statistique du problï¿½me. On ne s'intï¿½ressera pas aux micro-ï¿½tats, mais ï¿½ leur probabilitï¿½, ce qui nous permettra d'accï¿½der ï¿½ des grandeurs moyennï¿½es sur l'ensemble du systï¿½me, aussi appelï¿½es observables.

A l'ï¿½chelle macroscopique, le systï¿½me est dï¿½crit par des grandeurs globales $A$, comme par exemple la tempï¿½rature $T$ ou la pression $P$. Chacune de ces grandeurs ï¿½volue vers sa moyenne $\langle A \rangle$. Si le systï¿½me subit une lï¿½gï¿½re fluctuation, ces grandeurs reviendront ï¿½ leur valeur moyenne. Elles dï¿½finissent un ï¿½tat d'ï¿½quilibre macroscopique, que l'on appellera macro-ï¿½tat.

### 1.2.2 Quelques exemples

**Chaleur spï¿½cifique ï¿½ volume constant $C_V$**

Pour un fluide dont le comportement est rï¿½gi par un potentiel de paire de type Lennard-Jones, on dï¿½finit la chaleur spï¿½cifique ï¿½ volume constant par :

$$C_V = \frac{N_A}{N k_b T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2).$$

**Pression $P$ dans un liquide**

La pression $P$ dans un liquide peut ï¿½tre dï¿½finie comme une moyenne $P = \langle A \rangle$, oï¿½

$$A = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{p_i^2}{m_i} - q_i \cdot \partial_{q_i} V(q) \right),$$

oï¿½ $V$ est le volume occupï¿½ par le fluide.

## 1.3 Ensemble microcanonique

### 1.3.1 Dï¿½finition

**Propriï¿½tï¿½ 1 (Conservation du Hamiltonien le long d'une trajectoire)** *On montre facilement que la dynamique (??) est telle que l'ï¿½nergie totale $H(q,p)$ est prï¿½servï¿½e le long de la trajectoire. En effet,*

$$\frac{dH(q(t),p(t))}{dt} = \partial_q H(q(t),p(t)) \cdot \dot{q}(t) + \partial_p H(q(t),p(t)) \cdot \dot{p}(t).$$

*Utilisant alors (??) et la dï¿½finition (??) du Hamiltonien $H$,*

$$\frac{dH(q(t),p(t))}{dt} = \nabla V(q(t)) \cdot M^{-1} p(t) + M^{-1} p(t) \cdot (-\nabla V(q(t))) = 0.$$

*Ceci montre que $H(q(t),p(t)) = H(q^0,p^0)$ pour tout temps $t$.*

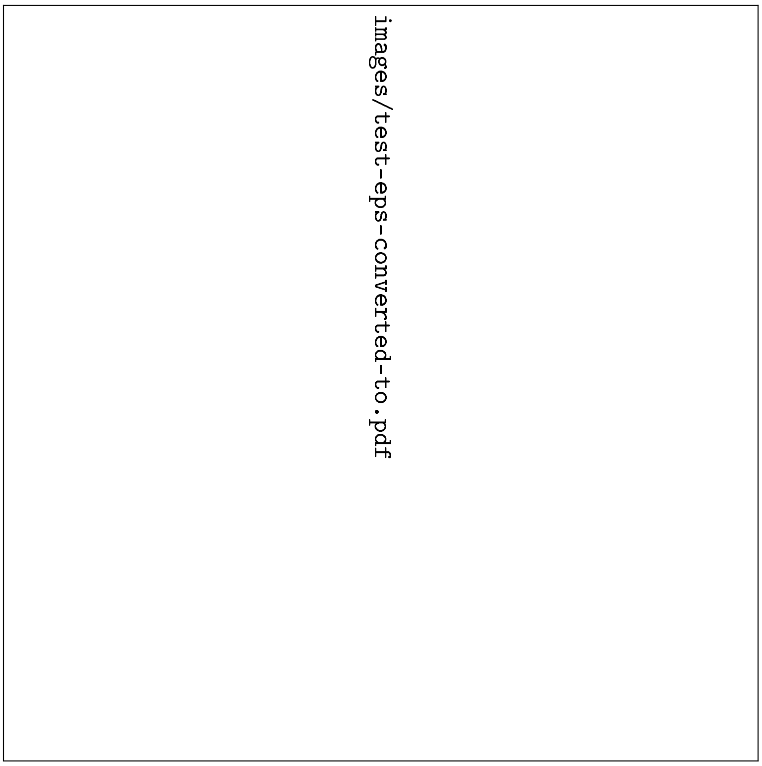


FIGURE 1.1 – Exemple de figure.

Voir la Figure **??** ou **??**.

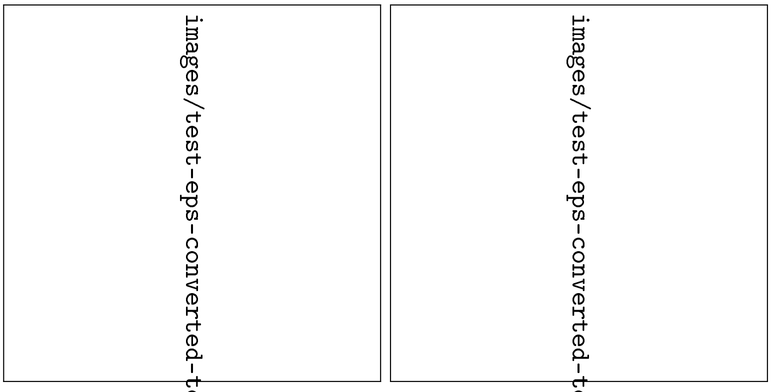


FIGURE 1.2 – Exemple de double figure (ï¿½ prï¿½fï¿½rer).

## Chapitre 2

# Echantillonnage de la mesure microcanonique

etc...

# Bibliographie

[1] E. Hairer, Ch. Lubich, and G. Wanner, *Geometric Numerical Integration, Structure-Preserving Algorithms For Ordinary Differential Equations*, Springer Series in Computational Mathematics **31** (Springer-Verlag, Berlin, 2002).