

[Imprimer](#)

Wiki des projets 2018-2019

Résumé du projet et problématique:

Dans le cadre de notre projet final de P2I, nous nous sommes consacrés à la conception d'un simulateur capable de prévoir le comportement d'un élastomère. Cette étude part d'une approche orientée dynamique des particules. Pour ce faire, nous sommes partis d'un modèle qui prend en compte la structure d'un élastomère, en adoptant les hypothèses suivantes : température constante lors des déformations que l'on suppose réversibles en considérant un matériau qui regagne sa structure initiale par le biais d'une force de rappel, et une évolution sans rupture. Nous avons implémenté par la suite un ensemble d'interventions extérieures (contraction, chauffage) pour pouvoir observer les différentes réponses. Le but final étant de comparer les résultats de nos simulations à ceux de la littérature, notamment des courbes de traction réelles obtenues dans le cadre de recherches expérimentales et disponibles dans des encyclopédies de matériaux.

Un élastomère, qu'est-ce que c'est ?

D'un point de vue structure, les élastomères sont constitués de longues chaînes de polymères qui, vu leur grande taille, se retrouvent enchevêtrées. Il s'agit de macromolécules constituées de monomères : des unités qui se répètent et qui sont reliées entre elles par différentes forces d'interaction. Aussi allons-nous nous intéresser à ces interactions, parce qu'en les connaissant, nous arriverons à modéliser les polymères et par la suite les élastomères. De par leur grande longueur, ces chaînes sont le siège d'enchevêtrements qui provoquent une distinction au niveau de la dynamique de ce qui se passe dans le contour et la normale à la chaîne, d'où leurs propriétés rhéologiques particulières, à savoir une viscosité complexe. Les polymères peuvent présenter une multitude de conformations dont 'étroitement enroulés' et 'très allongés'.

Source [1]

Source [2]

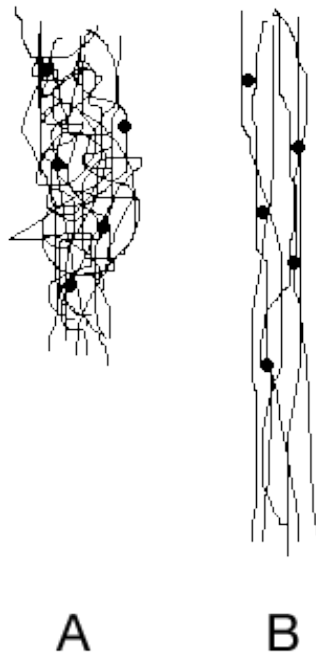


Figure 1: Représentation schématique d'un polymère au repos (A) et subissant une contrainte de traction (B).

Les points représentent les nœuds du réseau.

Démarche scientifique, méthodes numériques

Cette partie est structurée suivant deux volets :

1. *Explication de la démarche scientifique suivie* : hypothèses, potentiels interatomiques, représentation de la température et thermostat numérique.
2. *Méthodes numériques* : choix du schéma numérique et itérations, structure des méthodes auxquelles le programme fait appel, les raisons qui ont motivés le recours à certains algorithmes a priori pas évidents.

Potentiels interatomiques

La simulation est basée sur un modèle énergétique qui définit les forces d'interaction entre atomes. Il est donc essentiel de comprendre les potentiels qui régissent ces interactions.

Un peu de culture générale : les forces interatomiques peuvent être classées en deux types, à savoir liaisons faibles et liaisons fortes. Pour n'en citer que quelques exemples :

Liaisons fortes:

- Liaison covalente : elle traduit le recouvrement des nuages électroniques autour des atomes.
- Liaison ionique: elle traduit l'interaction entre atomes chargés d'électronégativités très différentes.
- Liaison métallique: existe entre atomes d'électronégativités voisines et traduit la propriété des électrons d'énergie élevée à quitter leur orbite.

Liaisons faibles:

- Liaison hydrogène: se produit lorsqu'un atome électronégatif est à proximité d'un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un autre atome électronégatif.

- Van der Waals: des liaisons faibles, attractives, entre atomes électriquement neutres. Il s'agit d'interactions dipolaire.

[3] Source

De par la nature du matériau à étudier, notre simulation fait appel aux potentiels de Lennard-Jones et FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic).

Lennard-Jones

Bien qu'il soit développé à son origine pour étudier des gaz, le potentiel Lennard-Jones est un modèle simple pour représenter les interactions entre deux atomes, et peut être généralisé à des liquides et des solides. Son expression est donnée par :

$$U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

- r étant la distance entre les deux particules considérés ;
- ε étant profondeur du puits du potentiel ;
- σ étant la distance où le potentiel s'annule.

Un type d'atome serait donc caractérisé par une combinaison de ces paramètres qui lui est propre.

Le premier terme est un terme répulsif décrivant les interactions de Pauli à courte distance liées au recouvrement des orbitales des électrons. Le second terme est le terme décrivant l'attraction à longue portée dont les interactions de Van der Waals.

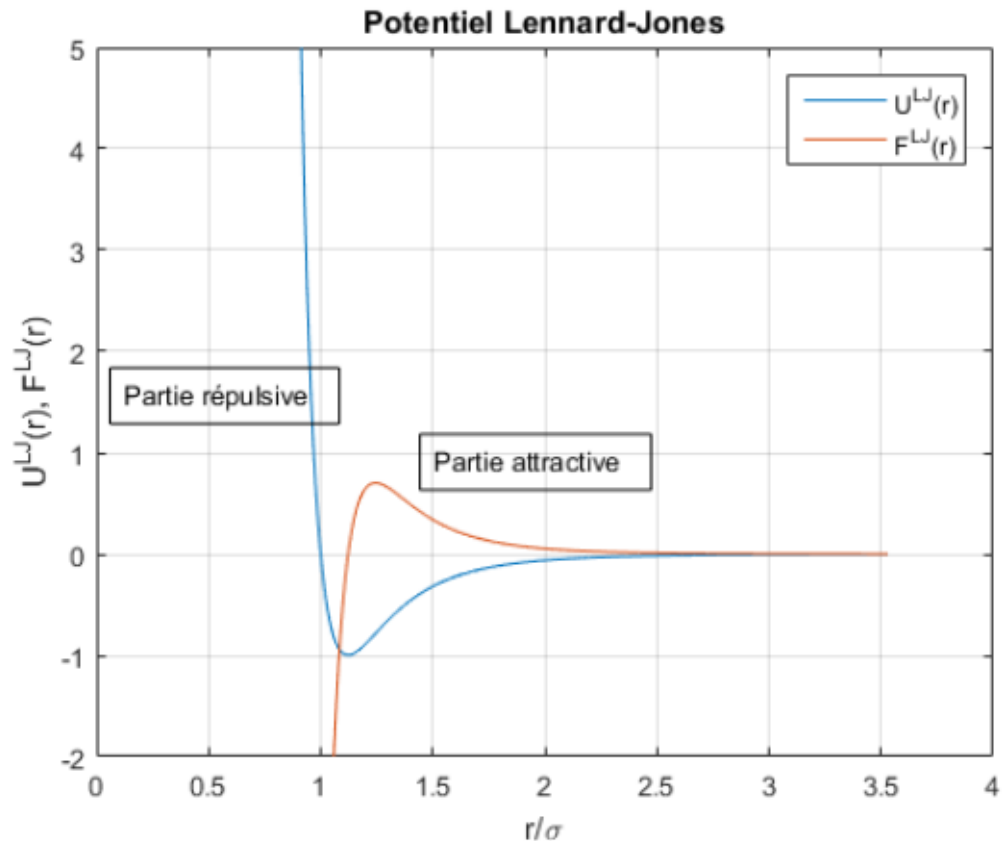


Image 2: Évolution du potentiel Lennard-Jones et de la force résultante pour l'Argon

Étant donné que ce potentiel s'annule rapidement pour $r = 2.5\sigma$. On peut donc se permettre de procéder à une simplification du modèle en ne calculant que les interactions entre les atomes dont la distance est inférieure à $r_c = 2.5\sigma$.

On adoptera désormais la forme suivante pour rendre compte de cette condition :

$$U^{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic)

En gardant en tête que deux atomes ne peuvent pas trop s'écarter au risque de se retrouver avec des chaînes croisées par exemple, et dans le but général d'avoir un modèle fidèle à la réalité et qui respecte les lois de la physique et la nature des liaisons covalentes, il a été nécessaire d'introduire un potentiel qui rend compte de ces propriétés et qui répond à ces conditions. Il s'agit du Finite Extensible Nonlinear Elastic » ou FENE. Ce potentiel doit tendre vers l'infini quand on va écarter deux atomes pour que deux chaînes se croisent.

L' énergie potentielle FENE est alors donnée par:

$$E = -0.5KR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon$$

Où

- $K=30\epsilon/\sigma^2$
- $R_0= 1.5\sigma$

Les paramètres σ et ϵ sont les mêmes que ceux définis pour le potentiel LJ.

Simplifications du modèle:

De par la particularité qu'a notre projet d'être une étude généraliste et vu qu'on ne s'intéresse pas à matériau bien particulier, on simplifie le problème en travaillant en unité Lennard-Jones. Dans ce cadre, toutes les quantités sont sans unité et, sans perte d'informations, les quantités fondamentales au calcul sont données par :

$$\epsilon = \sigma = m = Kb = 1$$

Bilans de forces interatomiques

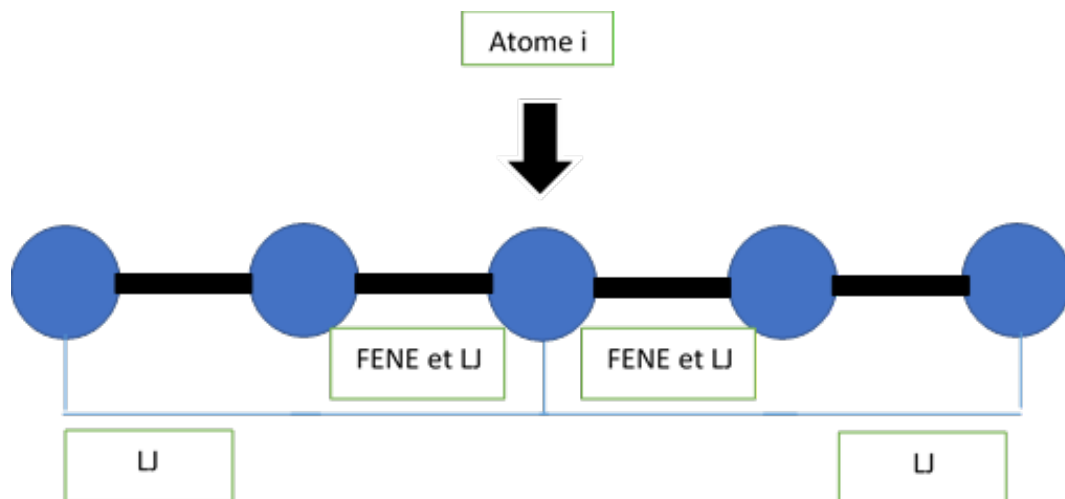


Image 3: Les différentes forces qui agissent sur un atome i par les autres particules de la chaîne. Entre un atome d'indice i et ses voisins immédiats (indexés $i-1$ et $i+1$) il existe un potentiel de type FENE + Lennard-Jones, alors qu'entre deux atomes dont la différence d'indice est supérieure ou égale à 2 ne s'applique qu'un potentiel Lennard-Jones.

Intégration de Newton

Calcul de la position des atomes

Connaissant les forces que subit un atome, on peut avoir accès à la trajectoire qui est régie par l'équation de Newton.

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i$$

où \vec{r}_i est la position de l'atome i à l'instant t et \vec{F}_i la force qu'il subit. Cette dernière est la somme des forces dues aux interactions avec tous les autres atomes j à l'instant t , soit :

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_v} \vec{F}_{ij}(\vec{r}_{ij}(t)),$$

Où N_v est le nombre d'atomes voisins, i.e. les atomes distants de moins de r_c et $\vec{r}_{ij}(t)$ est la distance entre l'atome i et l'atome j à l'instant t .

Relation entre le potentiel et la force

Les potentiels atomiques ne suffisent pas pour bien définir la trajectoire des atomes. Cherchons l'expression de force due à ces interactions.

Pour une particule i lors d'un déplacement élémentaire, le travail de la force est l'opposé de la différentielle de l'énergie potentielle:

$$\begin{aligned}\vec{F} \cdot d\vec{r} &= -dU \\ \Leftrightarrow \vec{F} &= \frac{dU}{dr} \vec{e}_r\end{aligned}$$

Avec \vec{e}_r le vecteur unitaire de $d\vec{r}$.

En l'occurrence, on a pour un liquide Lennard-Jones :

$$\vec{F}_i = - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_v} \frac{dU^{LJ}}{dr}(r = \|\vec{r}_{ij}\|) \vec{e}_{ij} = -24 \frac{\varepsilon}{\sigma} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_v} \left[2 \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_{ij}\|} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_{ij}\|} \right)^7 \right] \vec{e}_{ij}$$

avec \vec{e}_{ij} le vecteur unitaire portant la force orienté de i vers j .

[4] Source

Données enregistrés

Les données sont stockées dans des matrices 3D (une dimension pour le nombre d'atomes, une pour les 3 axes de l'espace et une dernière pour les instants t).

Itération et choix du schéma numérique :

Comme on l'a bien mis en évidence, la connaissance de la trajectoire d'un atome met en jeu la somme des forces qui nous donne accès, via la loi fondamentale de Newton, à l'accélération. Pourtant, il est impossible de trouver une solution analytique pour cette équation pour chaque atome. On utilise alors un schéma numérique pour l'intégrer pas à pas. En modules théoriques, on s'est familiarisé avec plusieurs schémas, notamment ceux d'Euler implicite et explicite, le schéma RK4 et celui de Verlet. Il a donc bien fallu faire un choix à un moment donné. Justifions-le !

Un bon schéma, c'est un schéma qui offre le meilleur compromis entre précision et coût en calcul. On a procédé par élimination en tenant compte de ces deux critères.

Les calculs concernent les positions de tous les atomes selon trois axes X, Y, et Z à chaque pas d'itération. Les schémas d'Euler explicite ou implicite cumulent et amplifient rapidement l'erreur, d'où leur élimination immédiate. Le schéma de RK4, quant à lui, est d'une grande précision, mais se révèle extrêmement coûteux en terme de calcul matriciel.

```

Editor - untitled*
+1 cancelRot.m centerDeMasse.m momentInertie.m omega.m posRel.m vitesse.m tenseurInertie.m main.m untitled* +
2 for i=1:Niter
3   for k=2:Natome
4     fext1=forcetot(P(k+1,:,i),P(k,:,i),P(:, :,i),k)+forcetot(P(k-1,:,i),P(k,:,i),P(:, :,i),k);
5     Vtemp1(k,:,i+1)=V(k,:,i);
6     Ptemp1(k,:,i+1)=P(k,:,i)+dt/2*Vtemp1(k,:,i+1)+(dt/2)^2/2*fext1/m;
7   end
8   for k=2:Natome
9     fext2(k,:,i+1)=forcetot(Ptemp1(k+1,:,i+1),Ptemp1(k,:,i+1),Ptemp1(:, :,i+1),k)+forcetot(Ptemp1(k-1,:,i+1),Ptemp1(k,:,i+1),Pten
10    Vtemp2(k,:,i+1)=V(k,:,i)+dt/2*fext2/m;
11    Ptemp2(k,:,i+1)=P(k,:,i)+dt/2*Vtemp2(k,:,i+1)+(dt/2)^2/2*fext2/m;
12  end
13  for k=2:Natome
14    fext3(k,:,i+1)=forcetot(Ptemp2(k+1,:,i+1),Ptemp2(k,:,i+1),Ptemp2(:, :,i+1),k)+forcetot(Ptemp2(k-1,:,i+1),Ptemp2(k,:,i+1),Pten
15    Vtemp3(k,:,i+1)=V(k,:,i)+dt/2*fext3/m;
16    Ptemp3(k,:,i+1)=P(k,:,i)+dt*Vtemp3(k,:,i+1)+dt^2/2*fext3/m;
17  end
18  for k=2:Natome
19    fext4(k,:,i+1)=forcetot(Ptemp3(k+1,:,i+1),Ptemp3(k,:,i+1),Ptemp3(:, :,i+1),k)+forcetot(Ptemp3(k-1,:,i+1),Ptemp3(k,:,i+1),Pten
20    Vtemp4=V(k,:,i)+dt*fext4/m;
21  end
22  for k=2:Natome
23    P(k,:,i+1)=P(k,:,i)+dt/6*(Vtemp1(k,:,i+1)+2*Vtemp2(k,:,i+1)+2*Vtemp4(k,:,i+1)+Vtemp4(k,:,i+1));
24  end
25
26  fext1_1=forcetot([0,0,0],P(1,:,i),P(:, :,i),1)+forcetot(P(2,:,i),P(1,:,i),P(:, :,i),1);
27  Vtemp1_1=V(1,:,i);
28  Ptemp1_1=P(1,:,i)+dt/2*Vtemp1_1+(dt/2)^2/2*fext1_1/m;
29  fext2_1=forcetot([0,0,0],Ptemp1_1,Ptemp1(:, :,i+1),1)+forcetot(Ptemp1(2,:,i),Ptemp1_1,Ptemp1(:, :,i+1),1);
30  Vtemp2_1=V(1,:,i)+dt/2*fext2_1/m;
31  Ptemp2_1=P(1,:,i)+dt/2*Vtemp2_1+(dt/2)^2/2*fext2_1/m;
32  fext3_1=forcetot([0,0,0],Ptemp2_1,Ptemp2(:, :,i+1),1)+forcetot(Ptemp2(2,:,i),Ptemp2_1,Ptemp2(:, :,i+1),1);
33  Vtemp3_1=V(1,:,i)+dt/2*fext3_1/m;
34  Ptemp3_1=P(1,:,i)+dt/2*Vtemp3_1+(dt/2)^2/2*fext3_1/m;

```

Image 4 : Aperçu d'une partie de du schéma RK4 pas retenu dans le programme final car pas très optimisé et, il ne faut quand même pas se voiler la face, pas des plus beaux à regarder.

Pour ne pas sacrifier de la précision, autrement dit un pas de temps assez petit, et d'assurer une évolution suffisante pour le système, nous optons finalement pour le schéma de Verlet.

Notre choix s'est intuitivement porté sur la 'version' à deux pas du schéma :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m} \vec{F}_i(t) + O(\Delta t^4).$$

Le souci qu'on a rencontré en avançant dans la conception du programme au niveau de la partie thermostat (thermoquoi ? ça sera détaillé plus tard, patience !) surgit du fait qu'il ne dépend pas de la vitesse, une grandeur à laquelle on doit avoir accès et modifier à chaque itération. Et même si on essaie de la déduire de cette variété du schéma, sa modification ne se reflète pas au niveau des vecteurs positions ce qui résulte en des résultats incohérents. On l'a donc abandonné pour employer plutôt un bon vieux schéma à un pas qui s'écrit ;

$$\begin{cases} \vec{r}_{n+1} &= \vec{r}_n + h\vec{v}_n + \frac{h^2}{2}\vec{a}_n \\ \vec{v}_{n+1} &= \vec{v}_n + \frac{h}{2}(\vec{a}_n + \vec{a}_{n+1}) \end{cases}$$

[5] Source

Choix du pas de temps:

Dans le domaine de la dynamique moléculaire, le choix du pas de temps de première importance ! Il est déterminant pour la précision et l'optimisation du simulateur. Un pas trop grand ne réussira pas à être exhaustif par rapport à l'ensemble des interactions d'une particule avec son environnement alors qu'un pas trop petit ralentira la simulation, peut-être sans aucun gain en information ou en précision, au détriment du coût.

Le temps caractéristique d'un atome, relatif à ses oscillations autour de sa position d'équilibre sous l'effet de la température et des interactions avec ses atomes voisins, est de l'ordre de grandeur de 10^{-13} s. Il nous faut donc un pas de temps plus petit, autour la femto seconde ($\approx 10^{-15}$ s). N'oublions pas que dans le cadre de la simplification adoptée, on est en unité Lennard-Jones. Ce pas de temps correspond donc à une valeur autour de 0,005s.

Thermostat numérique

Les caractéristiques des élastomères varient avec la température, il est donc important de garder la température constante lors de la simulation. Agir sur la la température d'un système, c'est fournir une vitesse aux particules le constituant (voir paragraphe suivant pour l'affectation des vitesses).

Certes, l'algorithme de Verlet conserve l'énergie total du système mais l'énergie cinétique et potentiel peuvent varier tout en gardant une somme constante. Le problème est donc le suivant : avec une énergie cinétique qui change, la température n'est pas maintenu constante dans le simulateur. La solution la plus pratique est le recours à un thermostat numérique. A chaque fois que la température du système change, on va modifier toutes les vitesses en multipliant leurs normes par un facteur commun qui sert à imposer la température désirée.

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_o}{T(t)}}$$

où:

- T_o est la température désirée
- $T(t)$ est la température actuelle au pas de temps t

Vitesses aléatoires...ou le sont-elles vraiment ?

Le but est de chauffer la chaîne et d'observer son évolution. Pour ce faire, on part de la relation reliant énergie cinétique (elle même directement proportionnelle à la vitesse) à la température : $E_c = \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}mv^2$. On communique à chacune des particules une vitesse dans une direction aléatoire de sorte à ce que les normes des différentes vitesses suivent une distribution gaussienne autour de la valeur correspondant à la température ciblée.

Or, en affectant des directions a priori aléatoires dans une espace associé à repère cartésien, et donc cubique, on se retrouve face à un manque d'équiprobabilité; les diagonales du cube sont des directions privilégiées. Pour y remédier, on se restreint à l'intérieur d'une boule qui, de par sa nature géométrique, assure l'équiprobabilité des directions.

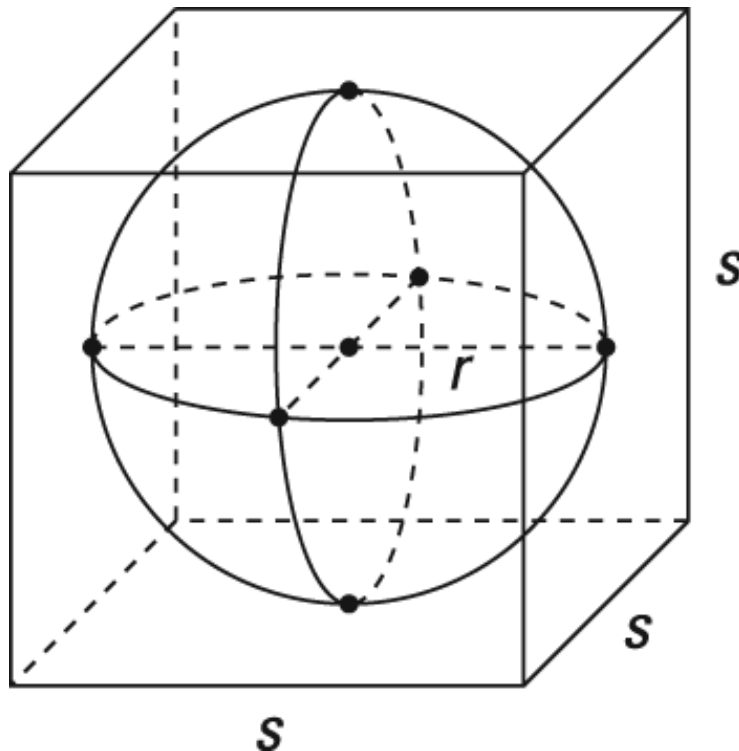


Image 5 : Sphère dans un cube.

On introduit donc la condition suivante qui vérifie à chaque fois que l'affectation se fait au sein de cette boule en imposant aux coordonnées de vérifier son équation.

```

7  for i=1:Natome
8      x=(rand-0.5)*2;
9      y=(rand-0.5)*2;
10     z=(rand-0.5)*2;
11     while(x^2+y^2+z^2>1)
12         x=(rand-0.5)*2;
13         y=(rand-0.5)*2;
14         z=(rand-0.5)*2;
15     end
16     V(i,:)=v*[x,y,z]/sqrt(x^2+y^2+z^2);
17 end
18 end
19

```

Image 6 : Condition d'équiprobabilité.

Correction des moments linéaire et angulaire pour un système stable

L'affectation des vitesses initiales étant purement aléatoire, si on avait un système infini de particules, la résultante aurait tendance à s'annuler avec les différents vecteurs dans tous les sens qui se compensent en moyenne. Or, sachant qu'on est en situation d'ensemble fini, ce n'est pas le cas. On se retrouve donc avec une création de moment linéaire et angulaire et donc un système qui se met à se déplacer en translation et à tourner sur lui même, ce qui n'est pas très physique !

La solution se présente sous la forme de deux algorithmes développés par nos soins et qui mettent en pratique des connaissances acquises en deuxième semestre de mécanique générale de 2A.

1. Annulation du moment linéaire :

Pour empêcher la translation du système, on corrige les vitesses ce qui revient à retrancher, pour chacune des particules, la vitesse du barycentre du système

```

3  function newvit = cancelTrans (V)
4  Vtrans=mean(V,1); % moyenne de la vitesse en m
5  newvit=V;
6  % annulation de la vitesse de translation selon 3 axes
7  for i=1:size(V,2)
8      newvit(:,i)=V(:,i)-Vtrans(1,i);
9  end
10 end

```

Image 7: Annulation de la translation.

2. Annulation du moment angulaire (ou cinétique) :

Cette partie est un peu plus délicate et met en jeu un calcul de tenseurs. Heureusement que Matlab soit bien optimisé pour le calcul matriciel !

L'idée est de retrancher, au vecteur vitesse de chaque atome, une quantité $-\mathbf{r}\boldsymbol{\omega}$ avec \mathbf{r} le vecteur position relatif au centre de masse et $\boldsymbol{\omega}$ le vecteur vitesse.

On calcul dans un premier temps les coordonnées x_G, y_G, z_G du centre de masse, les formules sont simples et données par :

$$x_G = \frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i}$$

$$y_G = \frac{\sum m_i y_i}{\sum m_i}$$

$$z_G = \frac{\sum m_i z_i}{\sum m_i}$$

où x_i, y_i, z_i sont les coordonnées de l'atome d'indice i .

Le code :

```

1  function posG=centerDeMasse(P)
2  global Natome m
3  posG=zeros(1,3);
4  for k=1:Natome
5      posG(1,1)=posG(1,1)+(P(k,1)*m);
6      posG(1,2)=posG(1,2)+(P(k,2)*m);
7      posG(1,3)=posG(1,3)+(P(k,3)*m);
8  end
9  posG=posG/Natome/m;
10 end

```

Image 8: Calcul des coordonnées du barycentre.

Une fois c'est fait, on calcule l'ensemble des vecteurs positions relatifs à ce centre. Ces vecteurs nous seront utiles pour le calcul du moment cinétique qui se fait par rapport au centre de masse du système. Les coordonnées sont données par :

$$r_{x_i} = x_i - x_G$$

$$r_{y_i} = y_i - y_G$$

$$r_{z_i} = z_i - z_G$$

```

1  function R=posRel(P)
2  global Natome
3  posG=centerDeMasse(P);
4  R=zeros(Natome,3);
5  for k=1:Natome
6      R(k,:)=P(k,:)-posG(1,:);
7  end
8  end
9

```

Image 9: Calcul des vecteurs positions en prenant le centre de masse comme origine.

On a maintenant besoin de déterminer entièrement le vecteur vitesse angulaire. La méthode qu'on a adoptée en se basant sur notre cours de mécanique demande la connaissance en amont du tenseur d'inertie ainsi que du moment cinétique. Calculons-les !

Le tenseur d'inertie est une matrice carrée, symétrique et réelle (et donc inversible d'après notre cours d'algèbre du semestre 4). Elle est donnée par :

$$\bar{\bar{I}}_{O,S} = \begin{bmatrix} A & -F & -E \\ -F & B & -D \\ -E & -D & C \end{bmatrix}_R$$

$$\begin{aligned} A &= \iiint_S (y^2 + z^2) dm & D &= \iiint_S (yz) dm \\ B &= \iiint_S (x^2 + z^2) dm & E &= \iiint_S (xz) dm \\ C &= \iiint_S (x^2 + y^2) dm & F &= \iiint_S (xy) dm \end{aligned}$$

Image 10 : Tenseur d'inertie (D'après le cours de mécanique de Mr. MARQUIS-FAVRE)

Le calcul intégral est remplacé au niveau du code par des sommes discrètes :

```

2  function I=tenseurInertie(P)
3  global Natome m
4  I=zeros(3,3);
5  R=posRel(P);    % matrice des positions relatives
6  for k=1:Natome
7      I(1,1)=I(1,1)+m*(R(k,2)^2+R(k,3)^2);    % m*(y^2+z^2)
8      I(2,2)=I(2,2)+m*(R(k,1)^2+R(k,3)^2);    % m*(x^2+z^2)
9      I(3,3)=I(3,3)+m*(R(k,1)^2+R(k,2)^2);    % m*(x^2+y^2)
10     I(1,2)=I(1,2)-m*R(k,1)*R(k,2);    % -m*x*y
11     I(2,3)=I(2,3)-m*R(k,2)*R(k,3);    % -m*y*z
12     I(1,3)=I(1,3)-m*R(k,1)*R(k,3);    % -m*x*z
13 end
14 % le tenseur est symetrique
15 I(2,1)=I(1,2);
16 I(3,2)=I(2,3);
17 I(3,1)=I(1,3);
18 end

```

Image 11 : Fonction Matlab qui calcule le tenseur d'inertie

Passons au calcul du moment cinétique. Il s'agit de la somme des produits vectoriels des vecteurs position (relatifs au centre de masse) et des quantités de mouvement de chaque particule. En notant (en gras pour des quantités vectorielles) \mathbf{L}^* , \mathbf{GM} et \mathbf{P} respectivement le moment cinétique, le vecteur position (par rapport à G) et la quantité de mouvement, on a :

$$\mathbf{L}^* = \sum \mathbf{GM} \wedge \mathbf{P} = \sum \mathbf{GM} \wedge \begin{pmatrix} mV_x \\ mV_y \\ mV_z \end{pmatrix} = m \sum \begin{pmatrix} r_{y_i} V_{z_i} - r_{z_i} V_{y_i} \\ r_{z_i} V_{x_i} - r_{x_i} V_{z_i} \\ r_{x_i} V_{y_i} - r_{y_i} V_{x_i} \end{pmatrix}$$

```

3  function L=momentCinetique(P,V)
4  global Natome m
5  L=zeros(3,1);
6  R=posRel(P);    % matrice des positions relatives
7  % L=somme(vecteur position^quantite de mouvement)
8  for k=1:Natome+1
9      L(1,1)=L(1,1)-m*(R(k,2)*V(k,3)-R(k,3)*V(k,2)); % composante x
10     L(2,1)=L(2,1)-m*(R(k,3)*V(k,1)-R(k,1)*V(k,3)); % composante y
11     L(3,1)=L(3,1)-m*(R(k,1)*V(k,2)-R(k,2)*V(k,1)); % composante z
12 end
13 end

```

Image 12: Code du moment cinétique

On a tout ce qu'il faut ! En partant de la relation $\mathbf{L}=\mathbf{I}\boldsymbol{\omega}$ où \mathbf{I} est le tenseur d'inertie, $\boldsymbol{\omega}$ est donc donnée par le produit matriciel du moment cinétique pris comme matrice colonne, et de l'inverse de la matrice carrée de l'inertie. On a gagné !

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}^{-1}$$

On peut désormais corriger les vitesse pour annuler la rotation. Il s'agit encore une fois d'un calcul vectoriel explicité comme suit (une flèche signifie une affectation qui écrase l'ancienne valeur d'un point de vue algorithmique) :

$$\mathbf{V} \leftarrow \mathbf{V} - \mathbf{r} \wedge \boldsymbol{\omega} = \mathbf{V} - \begin{pmatrix} r_{x_i} \\ r_{y_i} \\ r_{z_i} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{x_i} \\ V_{y_i} \\ V_{z_i} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} r_{y_i}\omega_z - r_{z_i}\omega_y \\ r_{z_i}\omega_x - r_{x_i}\omega_z \\ r_{x_i}\omega_y - r_{y_i}\omega_x \end{pmatrix}$$

Maintenant qu'on a notre algorithme, testons le sur un système quelconque et regardons la différence qu'il fait.

Avant correction, on peut très bien voir le système en train de se déplacer :

Vidéo 1 : Évolution du système sans correction des moments

Après avoir fait appel à l'algorithme correcteur, on aboutit au résultat voulu :

Vidéo 2 : Évolution du système après correction des moments

Résultats

Notre projet concerne une problématique assez répandue dans le domaine de la sciences des matériaux ce qui nous a permis de bien en tester la validité vu l'abondance des résultats expérimentaux. On s'est intéressé à la traction des élastomères avec deux types de traction différentes toujours en laissant fixe le premier atome de la chaîne.

- Traction à vitesse constante
- Traction à force qui augmente de forme linéaire (celle retenue dans le programme, dont les résultats seront élaborés ultérieurement).

Traction à vitesse constante :

Dans cette version, la trajectoire du dernier atome est donnée par la relation de vitesse ($dz=v_{trac} \cdot dt$) mais pas par la relation d'itération. C'est-à-dire, on calcule d'abord la position du dernier atome, ensuite dans l'itération nous calculons les positions et les vitesses du 1^{er} au Nième atome.

Puisque les positions sont déjà bien définies, il suffit de calculer les forces de rappel à l'instant t pour tracer le graphe et calculer le module de Young. C'est aussi l'avantage de cette version. Le 2ème avantage est la possibilité d'obtenir une video où le tirage est plus évident, car le mouvement du dernier atome est de vitesse constante.

Remarque : à cause de l'existence du mouvement des atomes, notre courbe de force-déformation présente trop de bruit, la courbe oscille autour d'une droite. Plus la temperature est élevée, plus l'oscillation est évidente, car le mouvement des atomes est plus intense. Ainsi nous avons besoin de calculer la moyenne glissante(ou calculer les moyennes sur tous les sous-intervalle) afin d'harmoniser notre courbe (pour filtrer les bruits). Le problème ici est le fait d'avoir déjà un simulateur correct, mais vu que nous prenons en compte le mouvement des atomes, notre résultat est assez chaotique. Nous devons donc analyser les données par des méthodes 'statistiques' pour obtenir finalement un résultat plus satisfaisant.

Module de Young :

Dans le domaine d'élastique linéaire, la loi de Hooke et le module de Young jouent toujours des rôles très importants. Le rapport entre la contrainte et la déformation de la matière est critique à l'estimation l'élasticité d'un élastomère. Donc pour vérifier la validité de notre projet nous allons essayer de comparer les résultats de nos simulations à des courbes de traction réelles d'élastomères. On va donc utiliser le module de Young comme critère de comparaison !

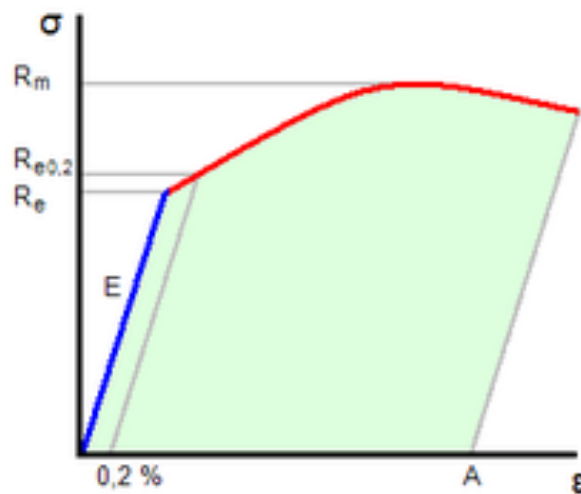


Image 13: Représentation du module de Young, la pente en bleu.

D'abord on va détailler les différentes hypothèses qu'on avait avant d'avoir lancé nos simulations puis on va présenter les courbes qu'on a obtenues en les analysant et finalement on va conclure avec la validité de notre modélisation.

[6] Source:

Croyance intuitive déconstruite par l'étude :

On penserait intuitivement que le caoutchouc devient moins raide dans un environnement plus chaud, à l'instar d'à peu tous les matériaux que l'on connaît. Le contraire est pourtant vrai : dans l'environnement à température plus élevée, le module de Young augmente aussi.

Résultats de la modélisation

Dans l'évolution de la chaîne d'élastomère, pour le premier tiers d'itérations, on laisse la chaîne évoluer librement à partir d'une forme linéaire, où un bout est toujours fixé à [0 0 0], et l'autre reste libre. Au fur et à mesure, la chaîne va tendre vers une boule.

Puisque l'extrémité libre ne passe pas forcément par [0 0 0], on choisit la moyenne des positions de derniers moments d'évolution libre.

Après l'évolution libre, on commence à tirer l'extrémité libre avec une force augmentant linéairement.

60000 itérations au total :

1-20000 : évolution libre à partir d'une chaîne linéaire

12001-20000 : moyenner la position balance de l'extrémité libre

20001-60000 : la force augment de 0 à 20.

Le choix de la position 'balance' se fait en moyennant les positions de derniers instants, c'est une représentation absolue du point de départ. Si on laisse la chaîne évoluer librement et qu'on prend suffisamment de positions pour moyenner, la position balance doit tendre vers [0 0 0]. Maintenant on prend 8000 fois comme une approximation au lieu de choisir directement [0 0 0].

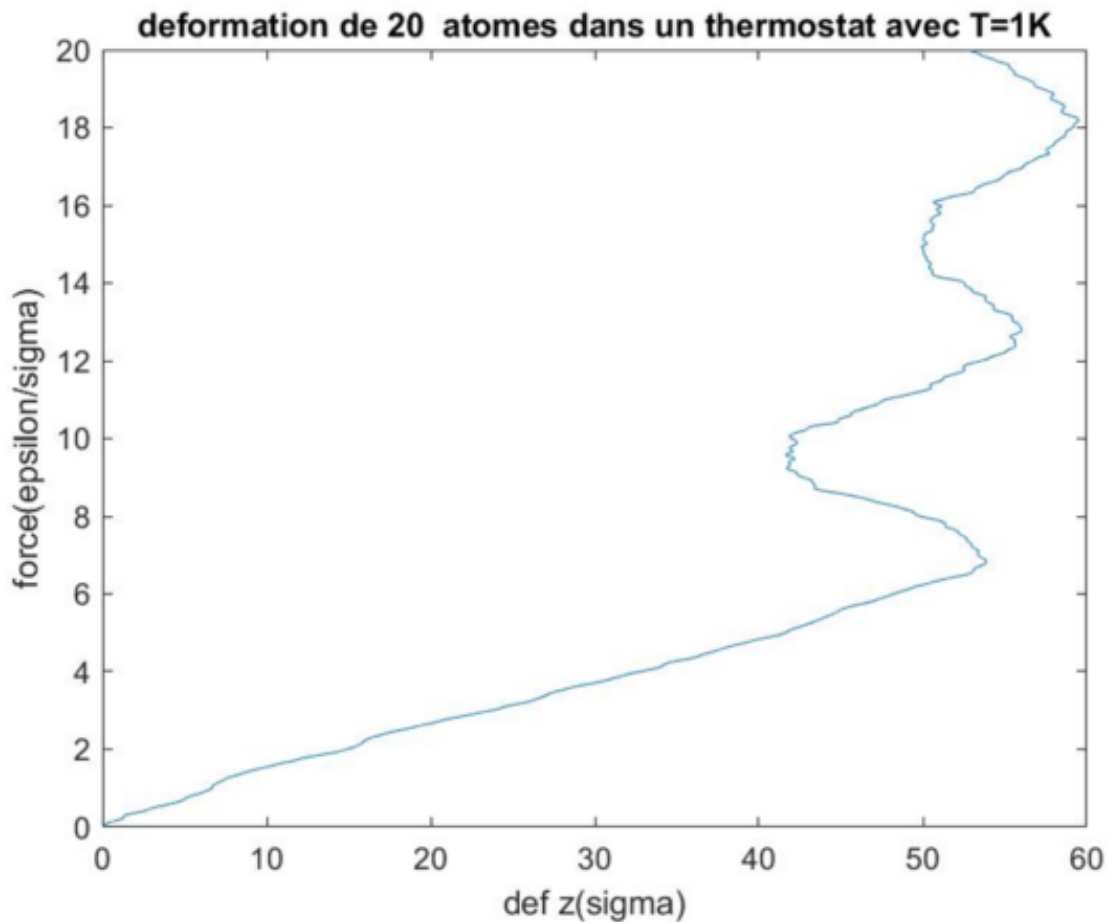


Image 14 : Courbe déformation

La force de traction en fonction de la déformation pour une température de 1K
(20001-60000)

Ici on voit bien que le point de départ de traction est proche de la position de balance moyenne.

Dans la figure, la partie de 0 à 6 epsilon/sigma représente la traction s'opposant plutôt à l'élasticité des liaisons faibles, autrement dit contre le potentiel de LJ. La chaîne va d'une boule à l'état étiré linéairement car le vecteur de la force de traction ne change pas, où la norme de la chaîne n'augmente pas forcément. Et on voit bien une relation linéaire. Le point extremum est atteint pour une déformation d'environ 53 sigma.

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points de l'image nous intéressent : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (53,7).

Au-delà de 6 epsilon/sigma, puisque la chaîne est déjà étendue, le potentiel de LJ est moins important. Dans cette condition, la force de traction s'oppose plutôt au potentiel de FENE (partie 'ressort') entre les molécules voisines. Le système ressemble plus à un ressort, c'est pourquoi on voit les oscillations de la chaîne dont la déformation moyenne augmente quand même.

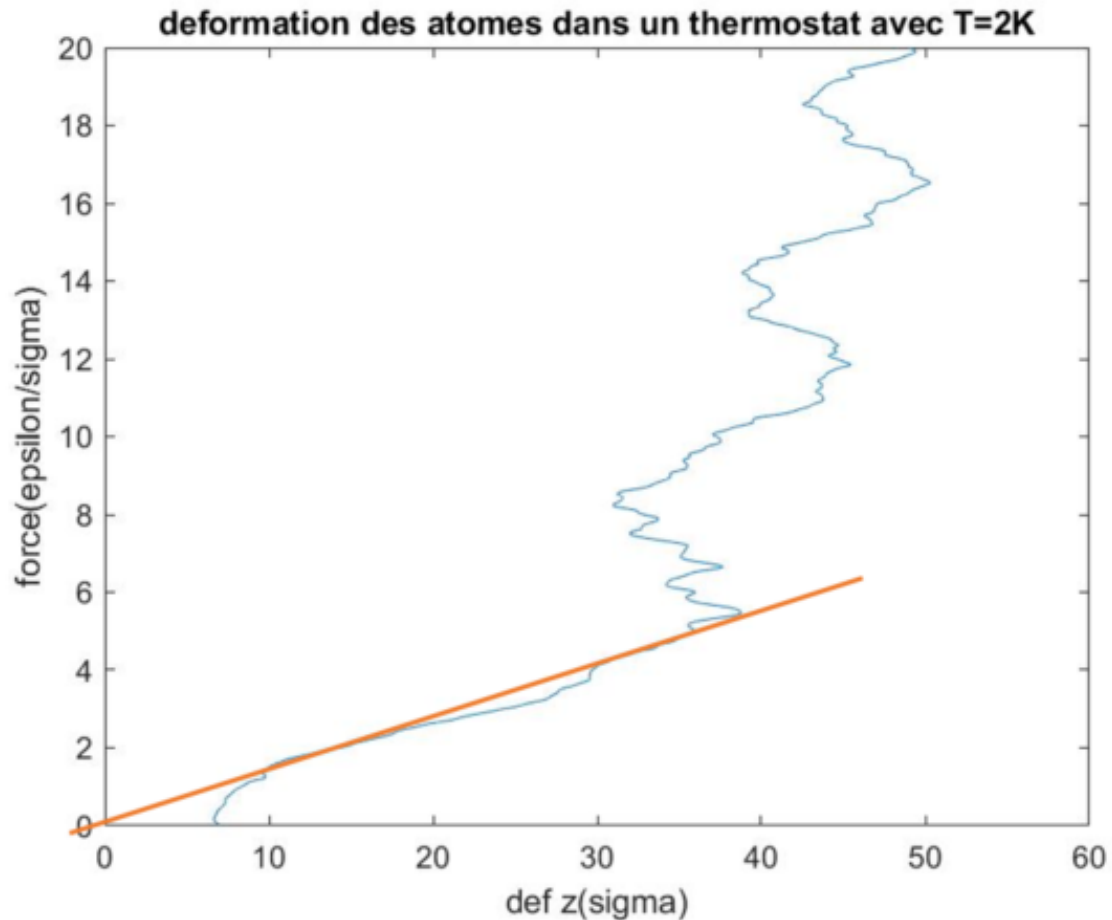


Image 15 : Courbe déformation

La force de traction en fonction de déformation quand la température est maintenant 2K.

Malheureusement le point de départ de traction n'est pas proche de la position balance moyenne.

Si on prolonge la pente vers 0, on voit que la relation entre la force de traction et la déformation dans le premier régime est encore linéaire.

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points de l'image nous intéressent : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (38,5.6).

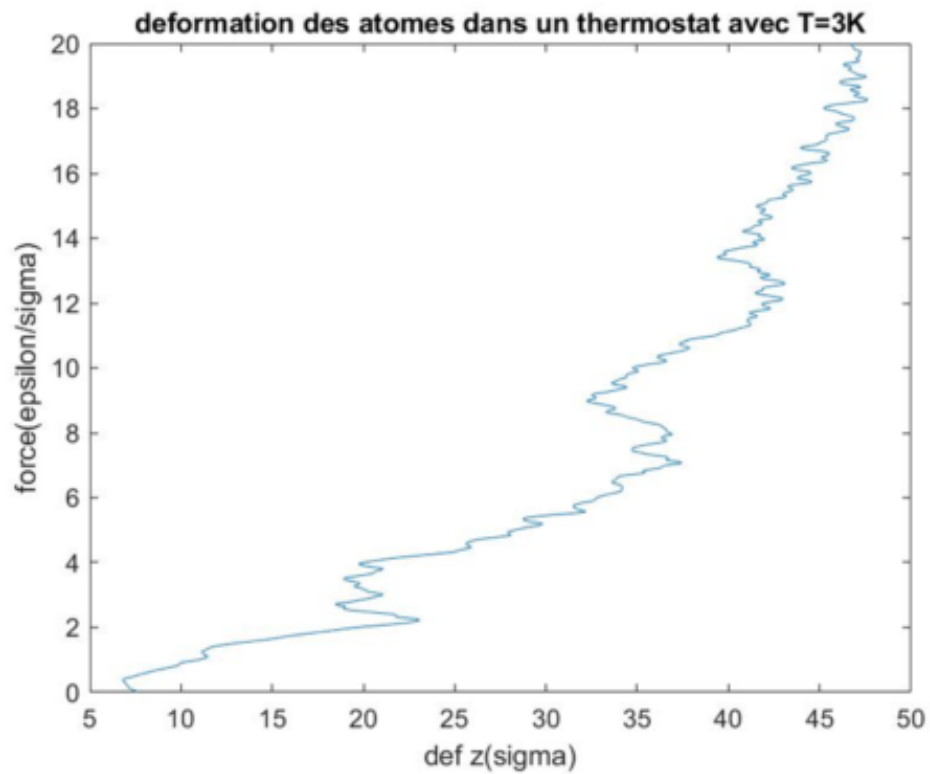


Image 16 : Courbe déformation

Quand on augmente la température, on voit plus de comportements relativement chaotiques car la vitesse des molécules est plus grande, du coup on voit les oscillations avant d'atteindre une extrémité.

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points de l'image nous intéressent : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (37,7).

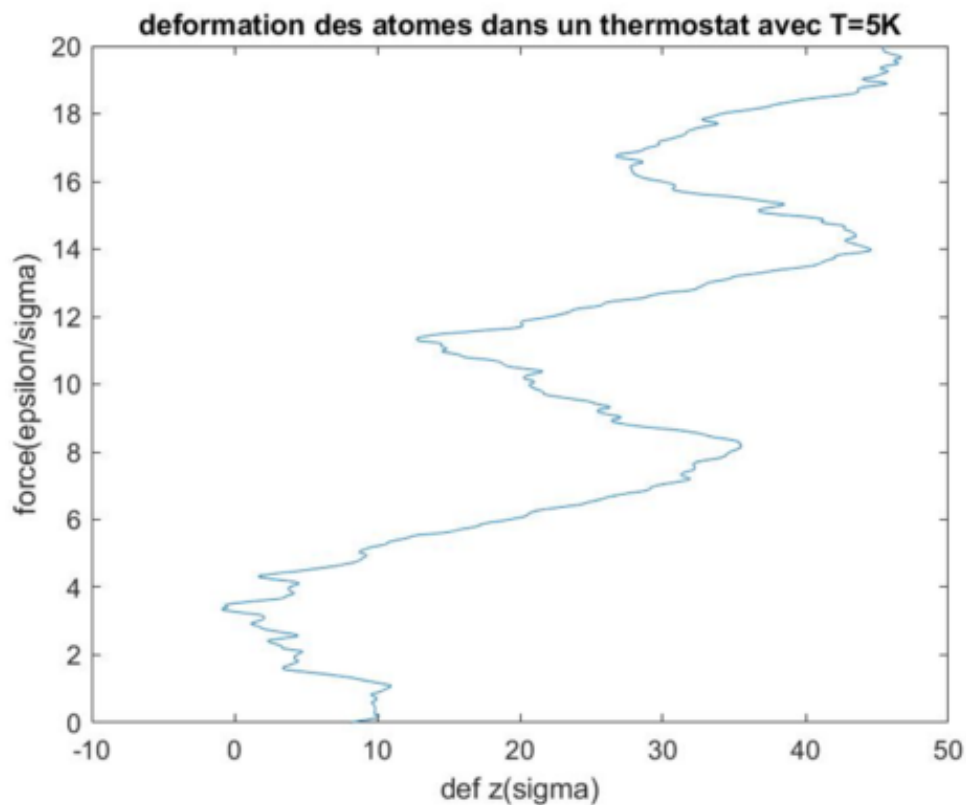


Image 17 : Courbe déformation

A 5K, les petites forces de traction sont petites devant les forces intermoléculaires au début ce qui fait que la chaîne est dans l'état libre car la force de traction n'est pas assez importante au début.

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points de l'image nous intéresse : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (36,8.3).

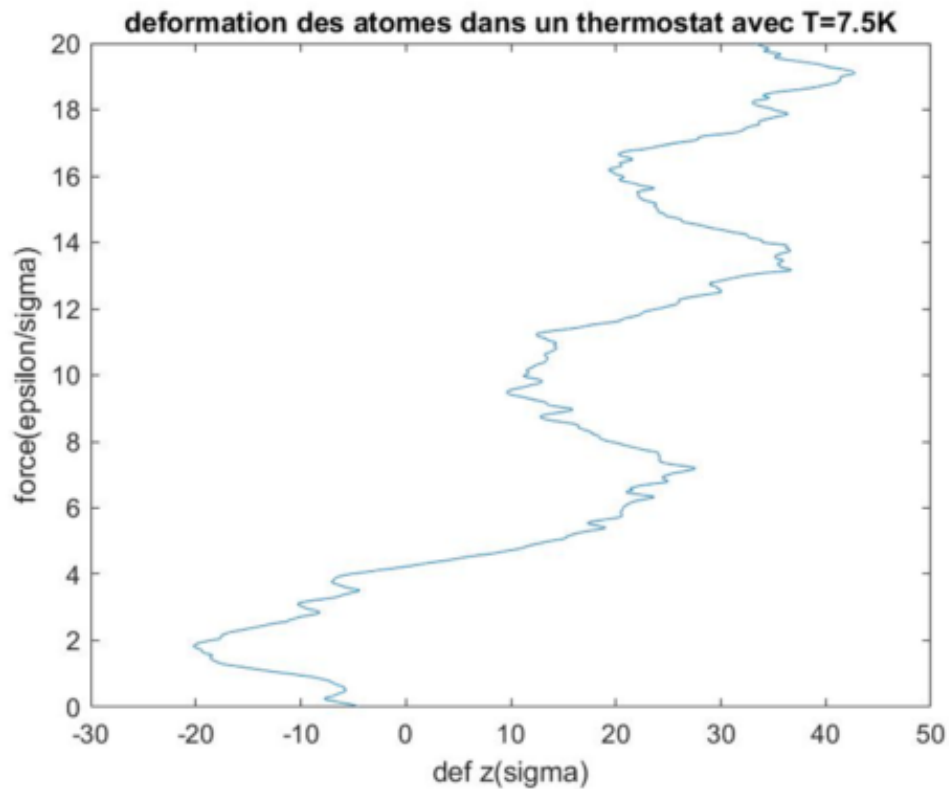


Image 18 : Courbe déformation

A 7.5K, l'état libre est plus évident et le comportement 'normal' commence avec une force de traction plus grande.

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points dans l'image nous intéressent : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (28,7.3).

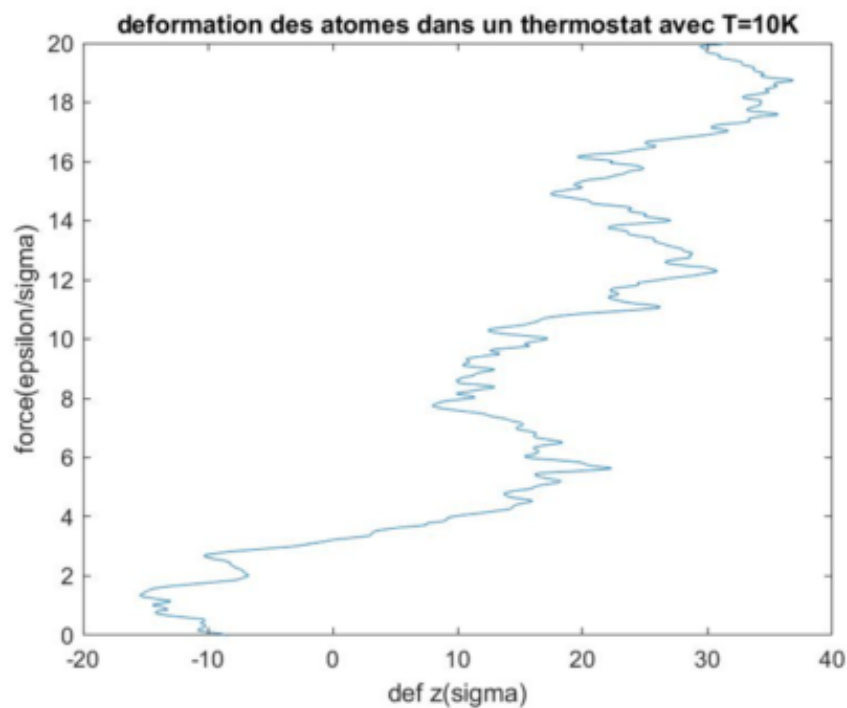


Image 19 : Courbe déformation

Pour étudier le module de Young, uniquement 2 points dans l'image nous intéressent : le point (0,0) et le point où on atteint la première fois l'état étendu (22,6).

Observation : dans les 6 évolutions, on constate que la déformation maximale avant les oscillations diminue quand la température augmente, ce qui correspond à notre hypothèse. En conséquent, non seulement la pente/ le module de Young, mais également la déformation maximale dans le premier régime peuvent indiquer un changement de température.

Température (K)	Déformation maximum dans le premier régime (sigma)
1	53
2	38.5
3	37
5	36.8
7.5	28.7
10	22

Température (K)	Module de Young (pente)
1	0.132
2	0.147
3	0.189
5	0.231
7.5	0.261
10	0.273

Ensuite, on essaie d'étudier la pente qui existe dans un intervalle de l'image.

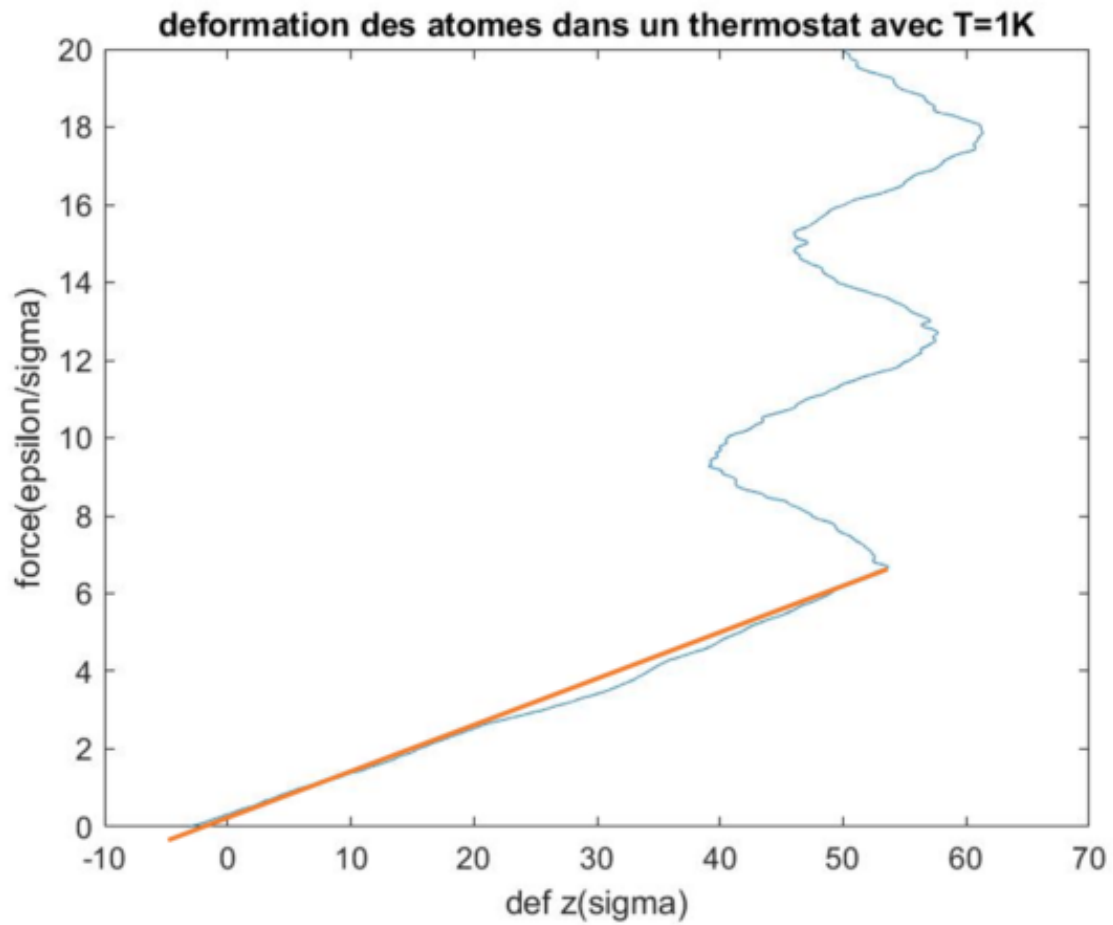


Image 20 : Courbe déformation

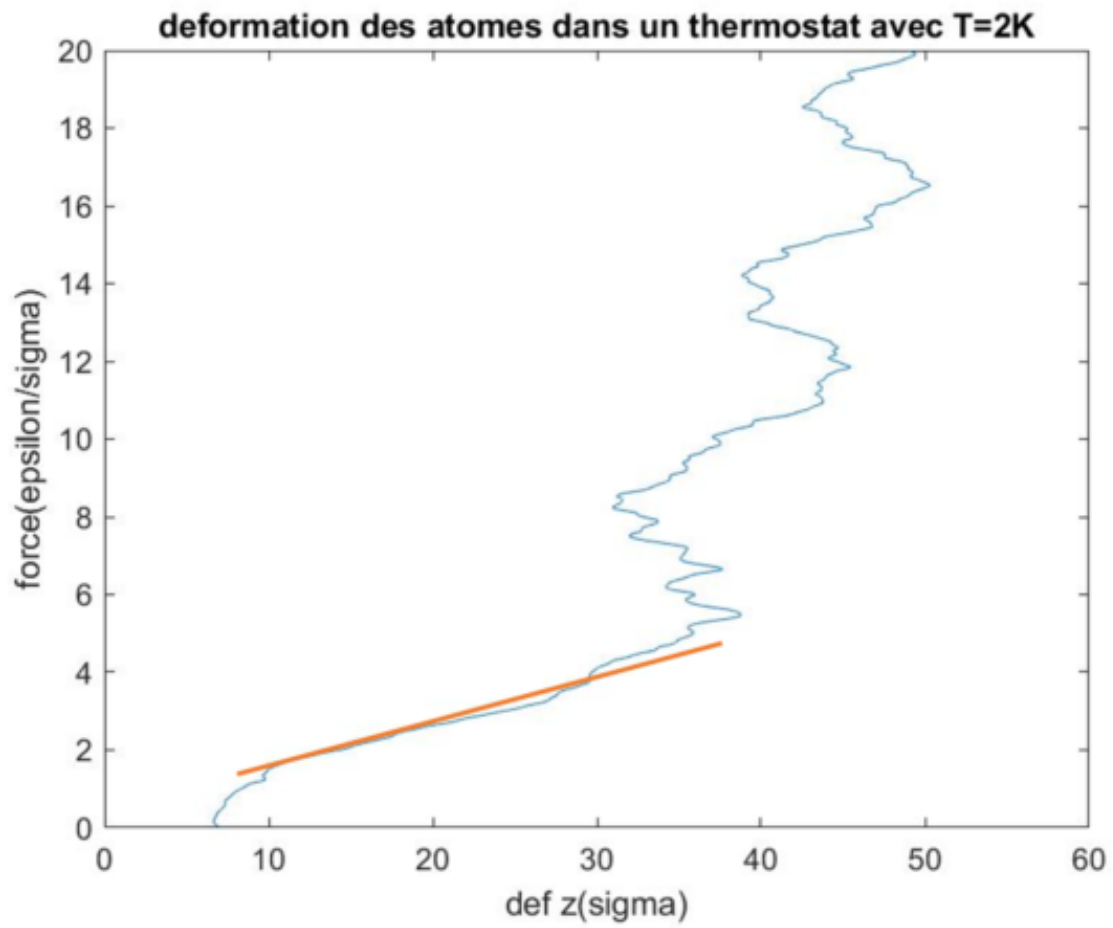


Image 21 Courbe déformation

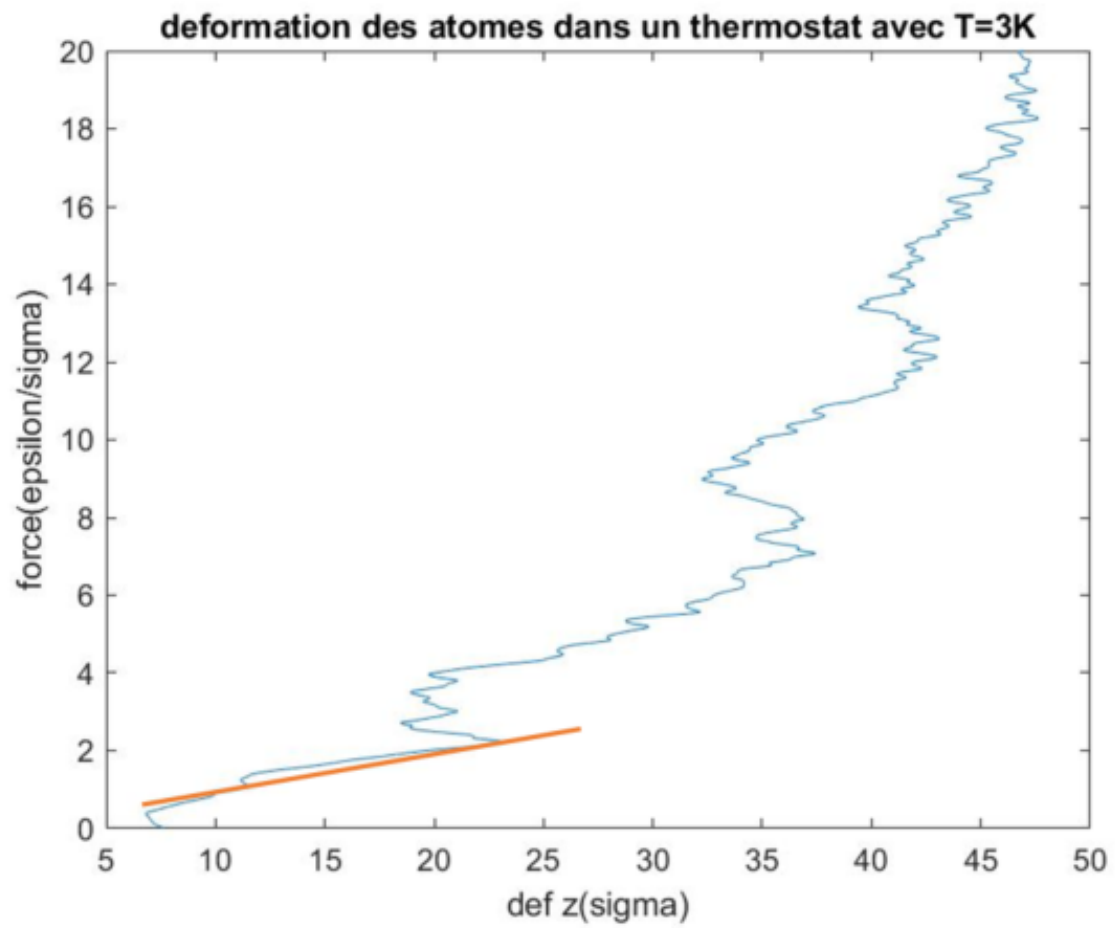


Image 22 : Courbe déformation

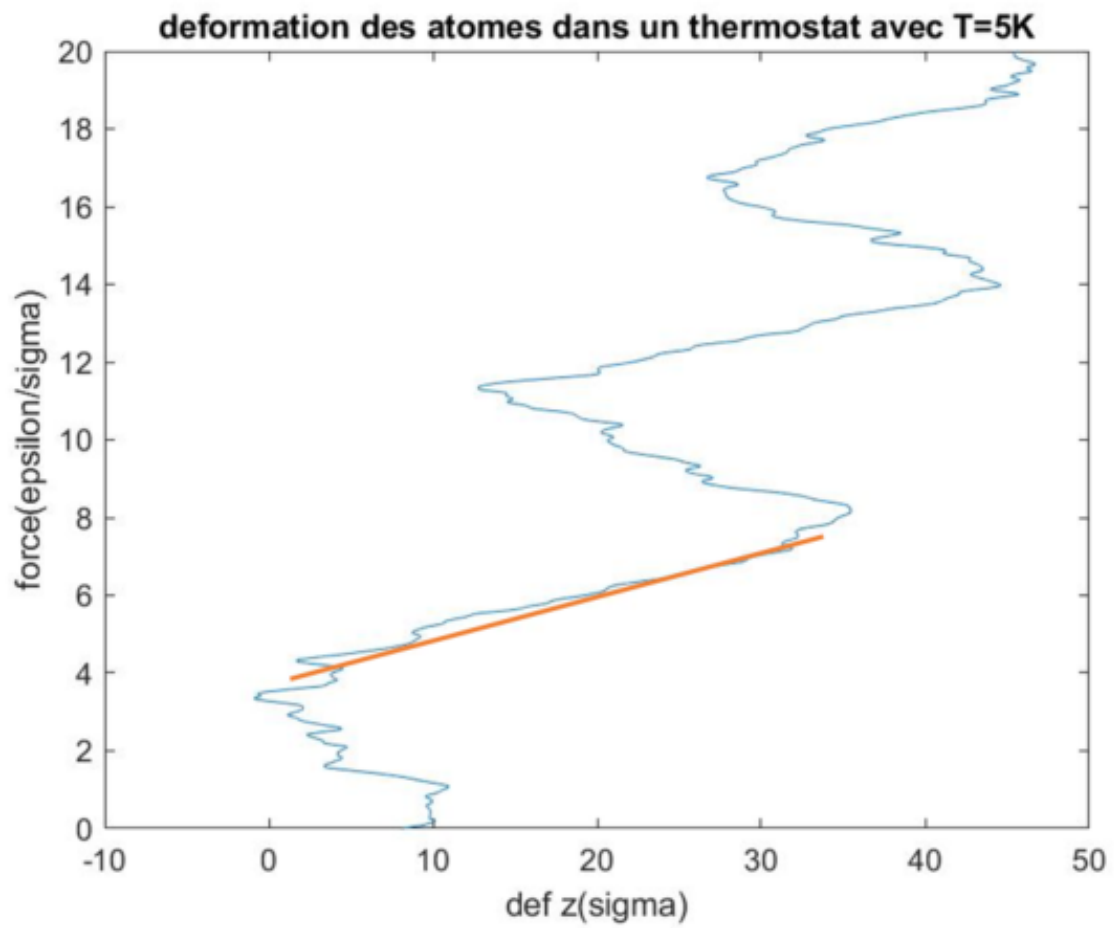


Image 23 : Courbe déformation

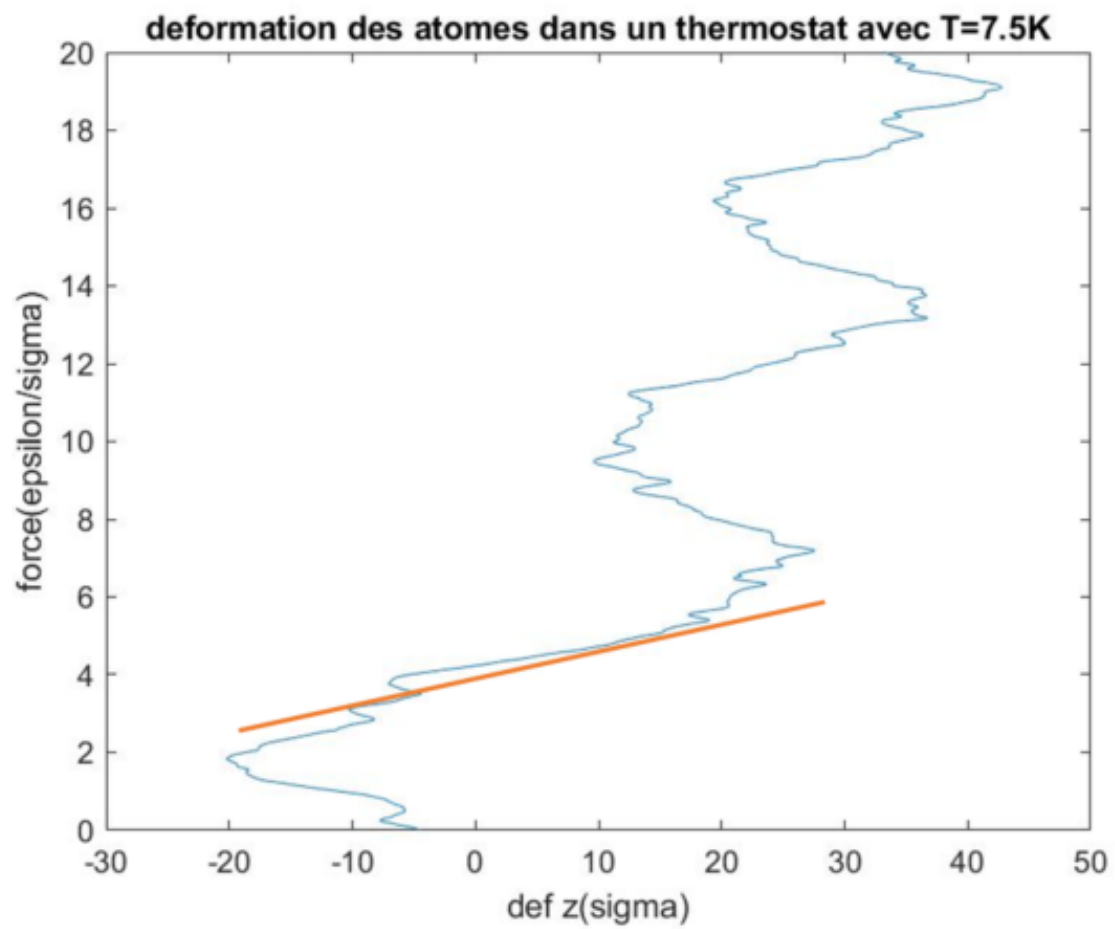


Image 24 : Courbe déformation

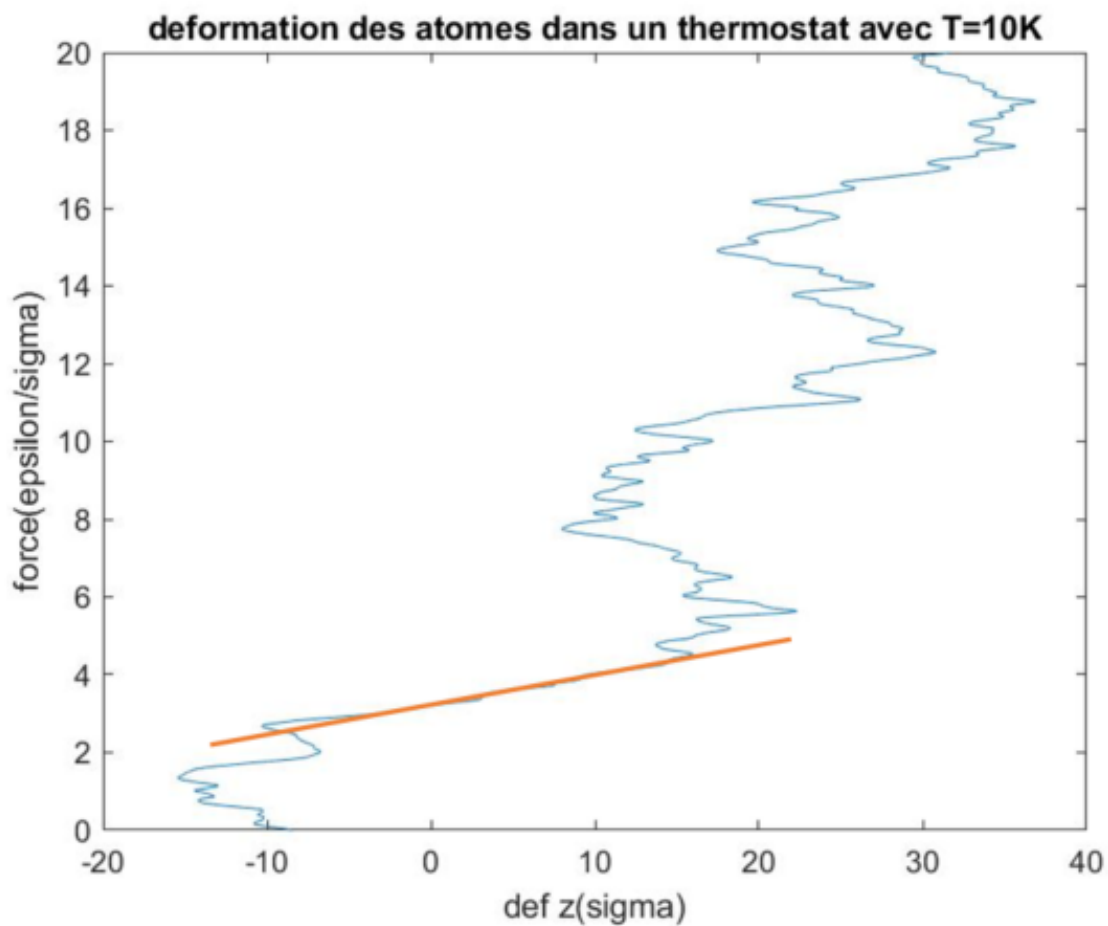


Image 25 Courbe déformation

Température (K)	Module de Young
1	0.12
2	0.121
3	0.102
5	0.083
7.5	0.09
10	0.075

On voit que le module de Young diminue quand on augmente la température, ce qui contredit l'analyse précédent. C'est un résultat aberrant (qui colle plus à nos attentes intuitives).

Ensuite on choisit la position de la 20000ème itération comme point de départ qui est un choix relatif car ensuite on commence la traction.

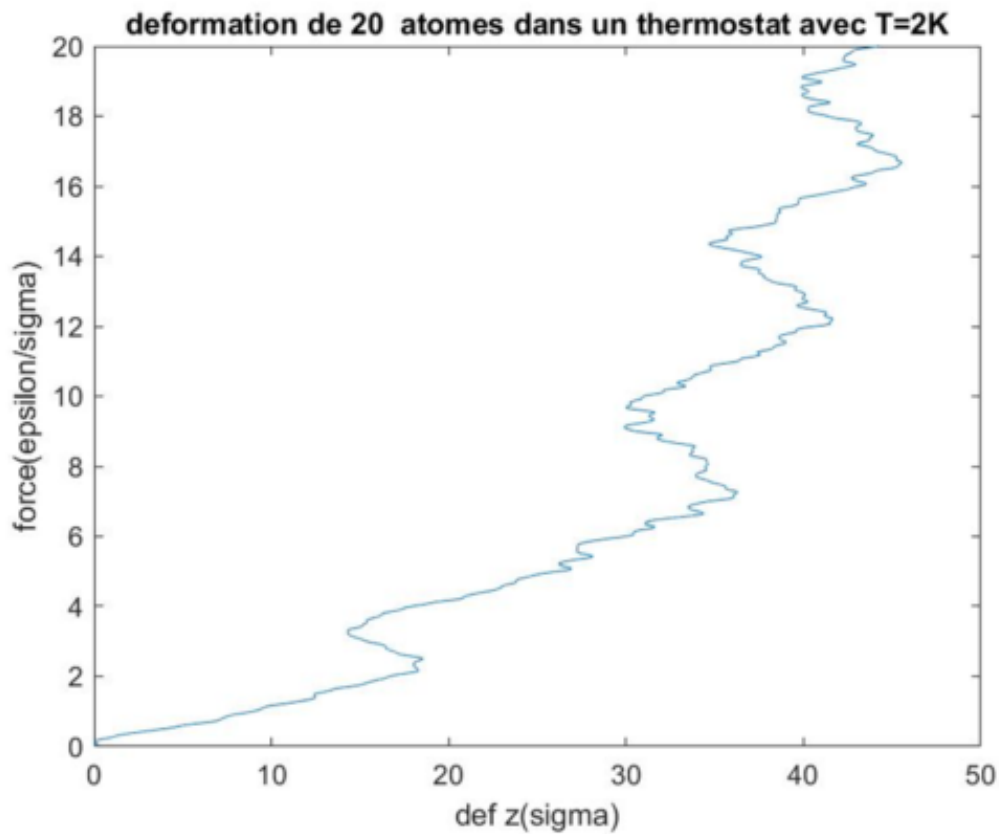


Image 26 : Courbe déformation

Comparaison :

T=2K, point de départ moyenné	Module de Young= 0.147
T=2K, point de départ relatif	Module de Young= 0.189

Puisque le point relatif ne peut représenter qu'un seul instant, cette erreur est prévisible.

D'ailleurs, on va voir la différence entre le point balance moyenné et le point [0 0 0]

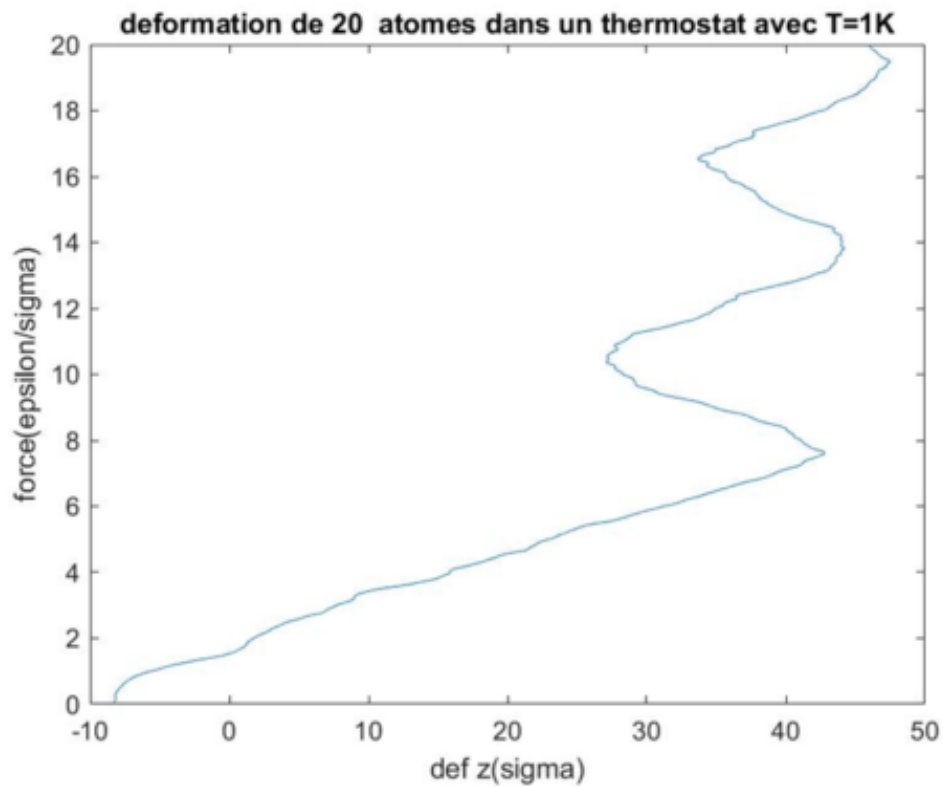


Image 27 : Courbe déformation

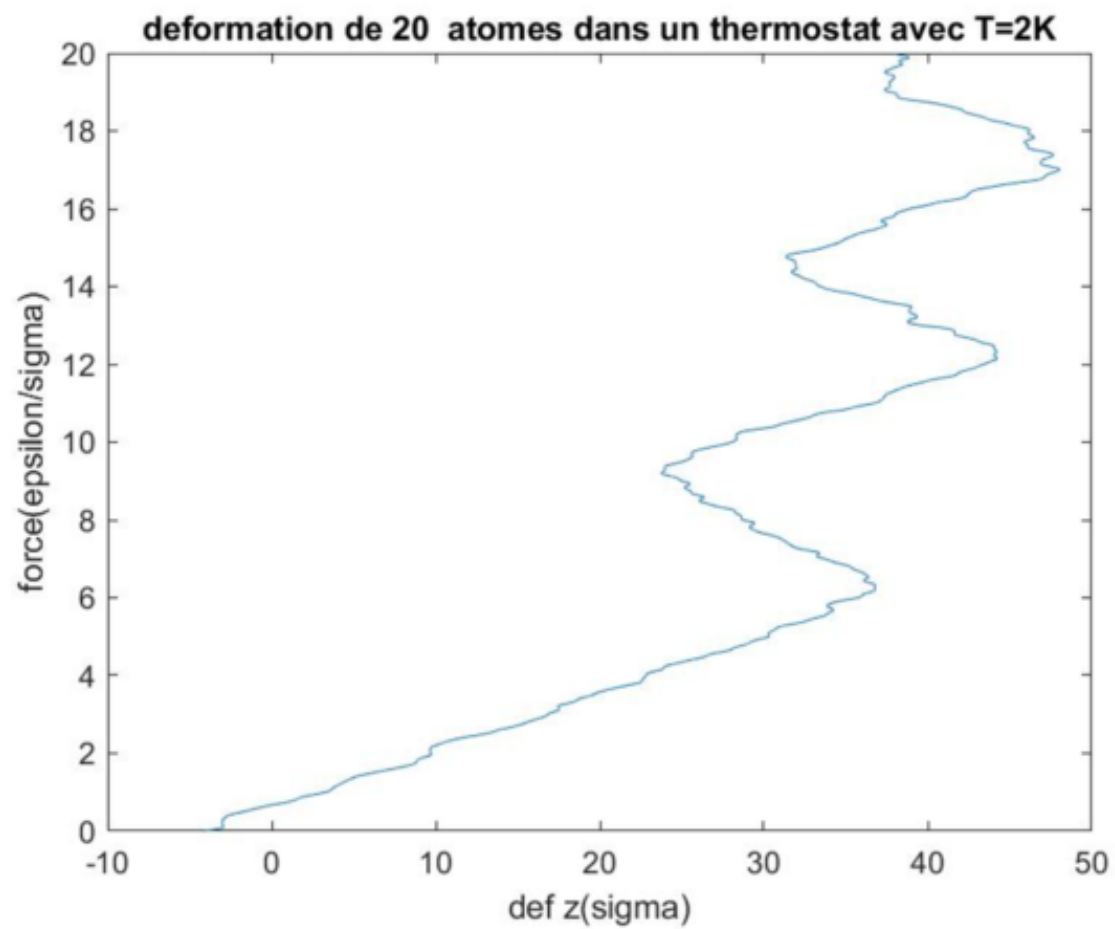
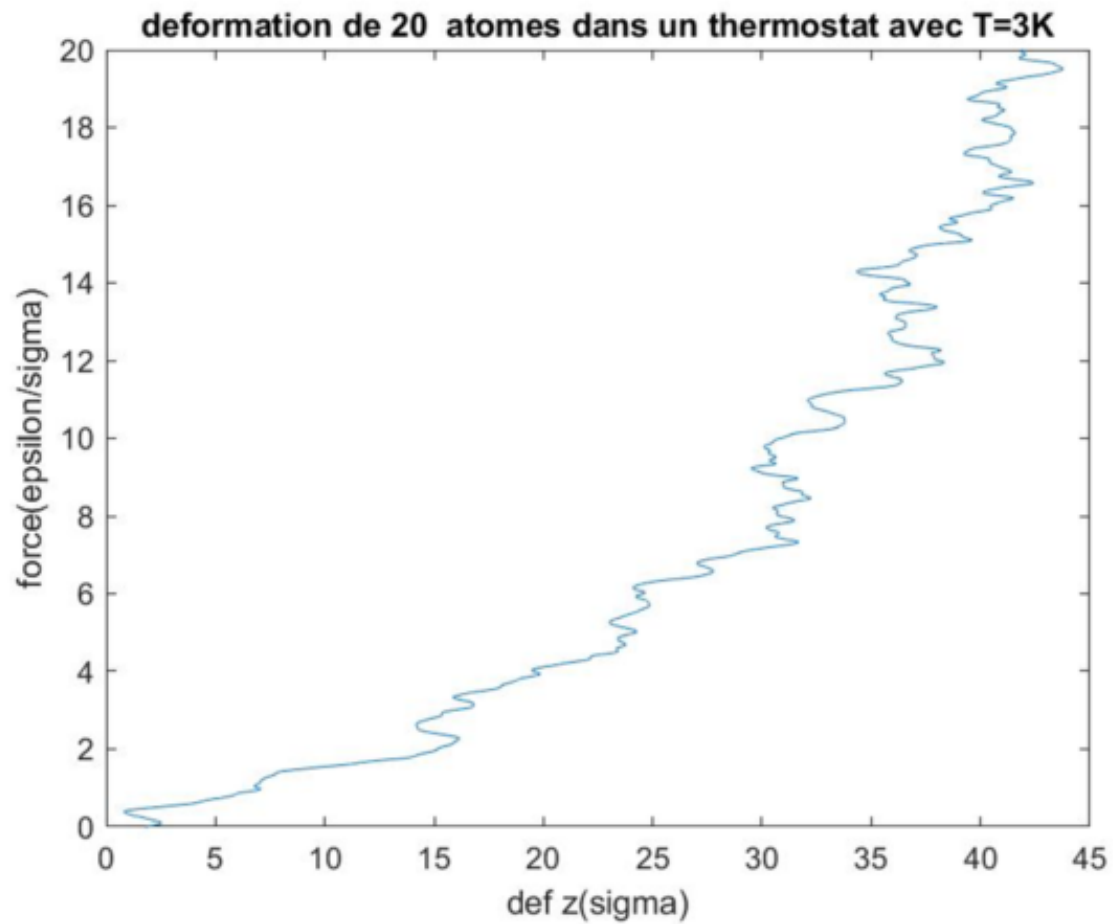


Image 28 : Courbe déformation**Image 29 : Courbe déformation**

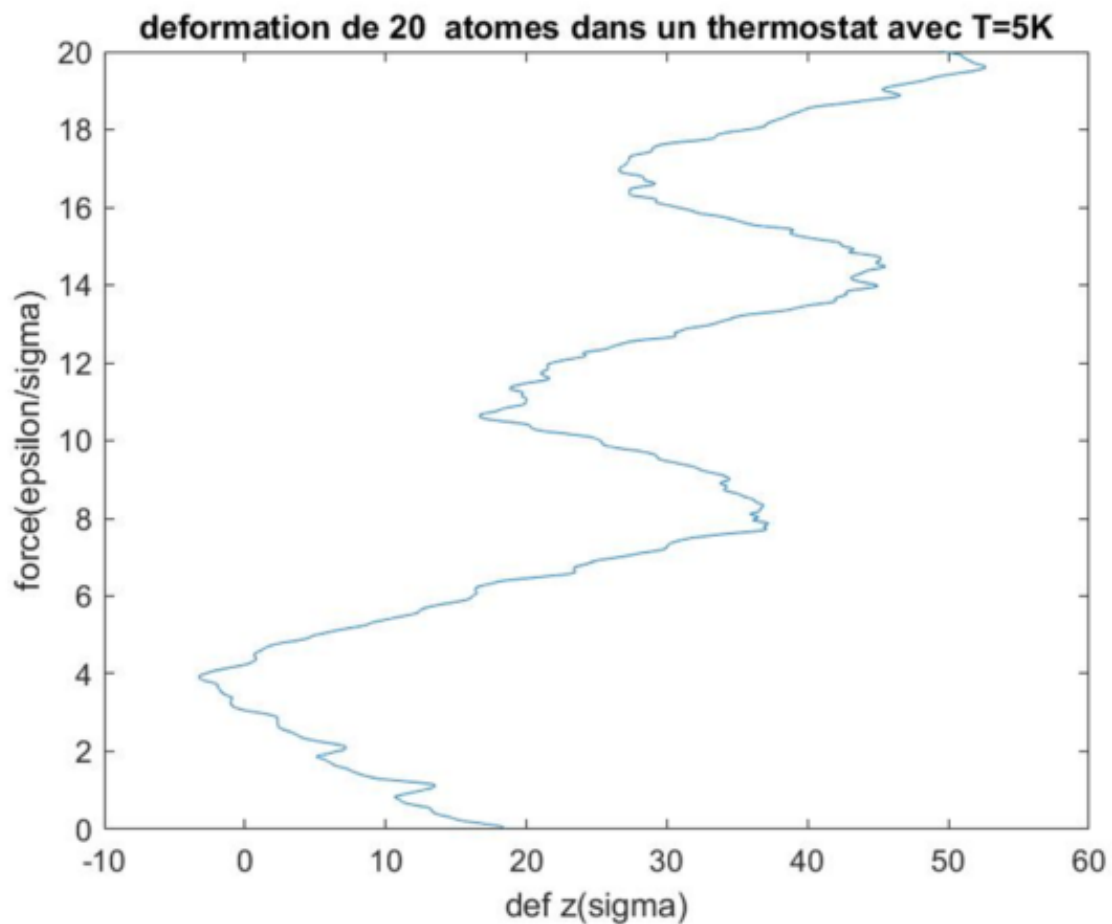


Image 30 : Courbe déformation

Module de Young	[0 0 0]	Point balance
T=1K	0.167	0.132
T=2K	0.171	0.147
T=3K	0.233	0.189
T=5K	0.210	0.231

On voit que la pente pour [0 0 0] n'est pas toujours supérieure à celle du point balance. Le point balance est donc une approximation de [0 0 0] dont la qualité va augmenter si on augmente le nombre de positions moyennes.

En conclusion, après avoir vu les différents choix de la pente et du point de départ, on valide les résultats suivants : la pente décidée par la pente de coordonnées (0,0) et le point extréma du premier régime, et le point de départ moyenné par les dernières positions de l'évolution libre.

Par la suite, on va illustrer l'influence du nombre d'atomes dans la chaîne.

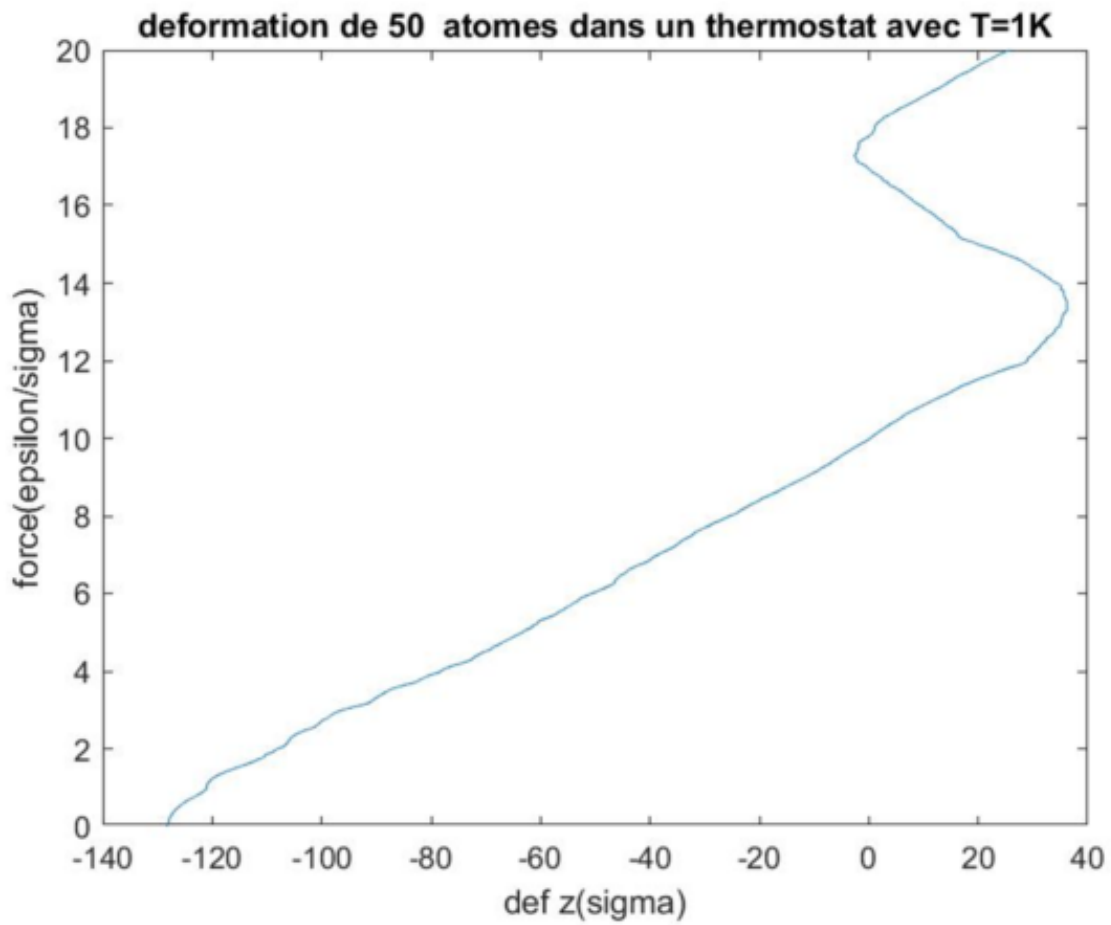


Image 31 : Courbe déformation

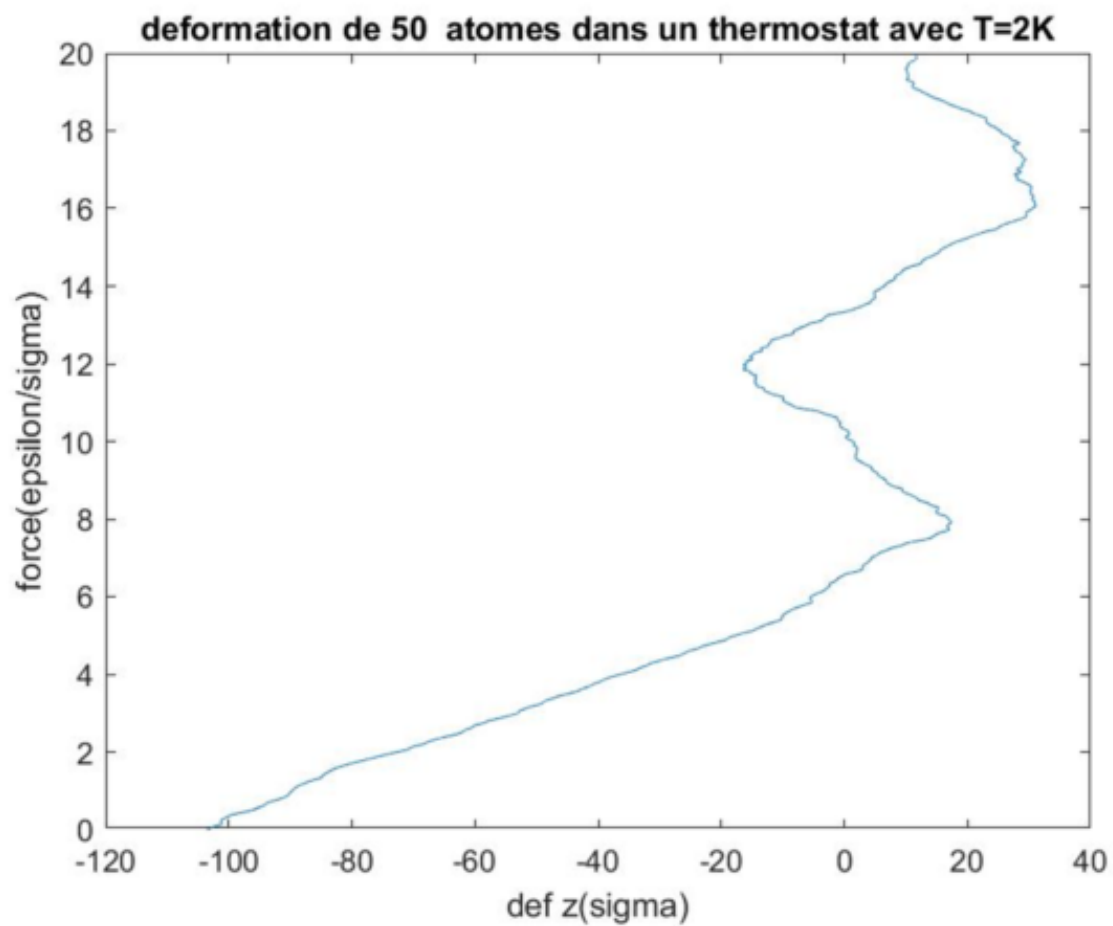


Image 32 : Courbe déformation

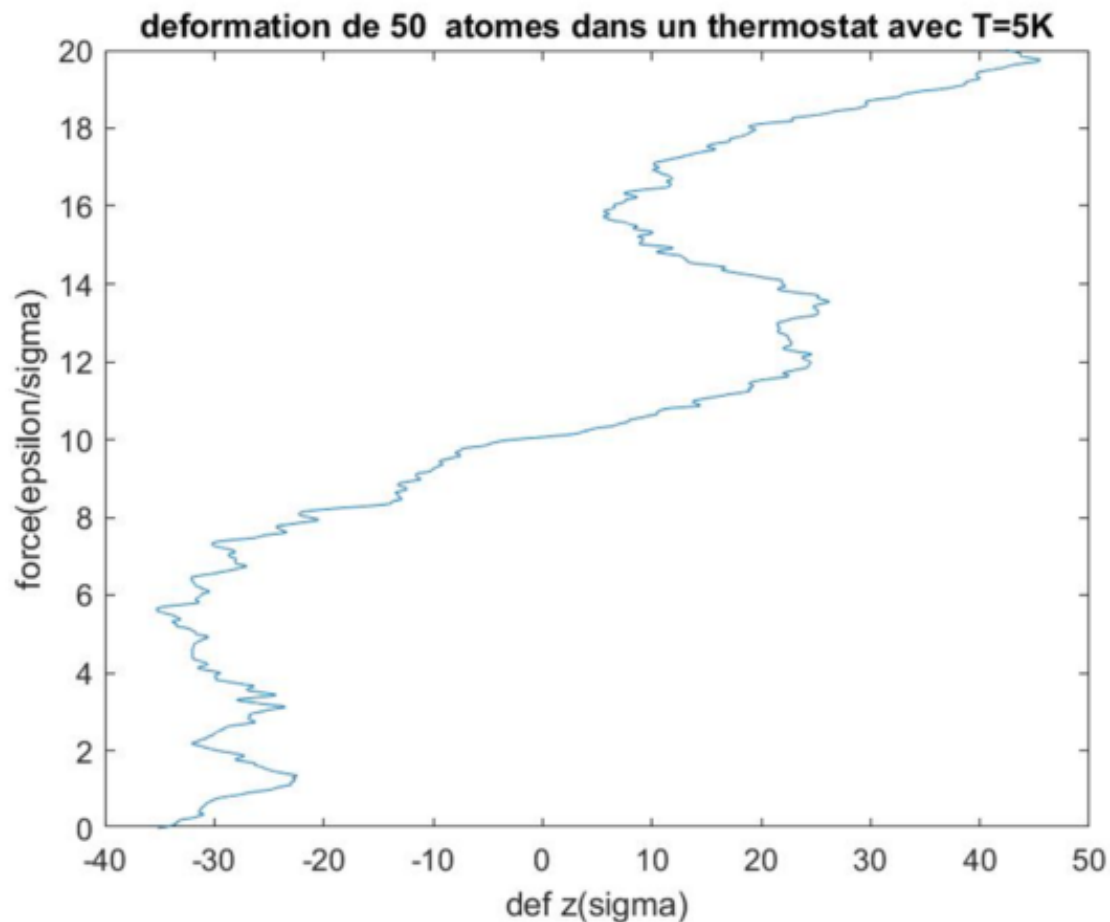


Image 33 : Courbe déformation

Dans la modélisation avec 50 atomes, on voit que la qualité n'est pas bonne. Les déformations peuvent aller jusqu'à -100 sigma par rapport à la position de moyenne de 5000. C'est ç cause du pas de temps trop grande pour 50 atomes. C'est possible que le temps d'itérations libres ne soit pas suffisant pour la formation de la boule (état au repos de la chaine). On va quand même calculer les pentes et faire la comparaison.

Module de Young	20 atomes	50 atomes
T=1K	0.132	0.371
T=2K	0.147	0.417
T=5K	0.231	0.533

Ici on voit que le module de Young change avec le nombre d'atome, qui est anormal. Ce qu'on peut en retirer ,c'est que le module de Young augmente avec la temperature.

Avec 20 atomes, on peut donc conclure que :

Si la temperature reste constante, alors la force de traction est en relation affine avec la deformation.
Le module de Young est proportionnel a la temperature pour la meme chaine.

Video de l'évolution d'un élastomère pendant un tirage dans un thermostat, un de 2 extremité est fixée et tirer sur l'autre

Vidéo 3 : Simulation principale

Conclusions

À travers ce projet on a eu l'occasion de modéliser un vrai phénomène physique avec un logiciel comme Matlab. Pour réussir on a dû de faire des simplifications, considérer l'aspect physique de la matière et faire des approximations numériques. Ce projet nous a beaucoup appris et dans cette partie on va essayer de partager les différents points acquis.

Ressort ou force interatomiques ?

Pendant ce semestre en P2I, on a déjà eu l'expérience de simuler une chaîne d'atomes avec des ressorts ce qui nous a semblé assez pratique; on s'est naturellement dirigé dans cette direction pour notre projet final car on a considéré que c'était une simplification valide. Pourtant, au bout de la première réunion avec notre enseignant encadrant, on s'est rendu compte que le fait de se restreindre à des ressorts allait nous faire perdre en fidélité à la réalité physique qui met en jeu des interactions beaucoup plus sophistiquées et exhaustives. Décidément, bien que toute modélisation est intrinsèquement condamnée à partir d'un ensemble d'hypothèses simplificatrices, il faut être capable de bien estimer l'impact de ces hypothèses et déterminer les limites à ne pas dépasser.

Position initiale de la chaîne

Au début, on partait d'une chaîne allongée, fixée à un bout alors que l'autre est libre et on vient tirer de son côté. Mais une chaîne d'élastomères ne se trouve pas allongée dans la nature ! Cette configuration manquait aussi de réalisme et a été une des raisons pour lesquelles nos résultats n'étaient pas cohérents avec ceux de la littérature. On a donc changé de configuration, en partant d'une chaîne allongée mais à laquelle on donne le temps de se

bien mettre en position naturelle, en boule. Cette solution a été amplement plus satisfaisant et a permis de mettre en évidence la vraie nature des élastomères : en l'absence d'effort extérieurs, ils se retrouvent à leur position au repos, en boule.

En tirant très fort sur une chaîne bien allongée, on ne tirait que sur les liaisons covalentes (de fortes liaisons !), cela donnait donc lieu à une pente pour le module de Young indépendante de la température. Il fallait donc partir d'une chaîne en boule et ne pas appliquer une très grande force pour vraiment visualiser l'impact de cette contraction.

Pourquoi un élastomère revient à sa position initiale ?

On pensait au préalable que cette caractéristique de l'élastomère était due à l'énergie du système, mais avec plus de recul et en prenant en compte les potentiels interatomiques, on a été initié à un nouveau concept, celui d'élasticité entropique.

La contrainte tend à ordonner les segments de chaînes du matériau, cette modification s'accompagne d'une diminution de l'entropie du système ; la suppression de la contrainte ramène le matériau à son état de désordre initial (état le plus probable correspondant à l'entropie la plus élevée du système). Les élastomères, pour lesquels l'état d'équilibre correspond à leur entropie maximale, sont des solides à élasticité entropique ; leur capacité de déformation élastique est importante.

Source: [7]

Utilité de notre projet

Un peu comme tous les travaux de modélisation, notre projet s'inscrit dans cette continuité de pouvoir étudier et anticiper sans avoir à mettre en place des protocoles expérimentaux plus coûteux. Notre programme servira donc à caractériser l'élasticité d'un matériau en fournissant le module de Young le caractérisant à une température donnée sans avoir à réaliser de vraies tractions.

Critique du travail

Points forts du travail

Une modélisation fiable, exhaustive et qui tient la route : on est content d'avoir réussi à réaliser un simulateur d'élastomères qui fonctionne et qui donne des résultats cohérents et conformes à la réalité. Il rend compte de :

- La caractéristique d'élasticité des élastomères : en arrêtant la traction, la chaîne revient à sa position de repos en forme de boule.
- L'impossibilité de croiser deux chaînes : les potentiels qu'on a utilisés empêchent que la distance entre deux atomes dépasse un certain seuil.
- Vérification du module de Young : on trouve un module de Young correct et cohérent aux valeurs de la littérature.
- Dépendance entre le module de Young et la température : on met en évidence une des caractéristiques clés des élastomères, contre-intuitive et qui fait leur force : un module de Young qui croît avec la température ce qui décrit donc un matériau qui devient plus raide en chauffant.
- La statique du système : il a bien fallu rester dans le contexte logique d'un système à l'équilibre. Compte tenu du caractère fini du système qui fait que les vitesses que l'on communique à ses particules ne se compensent

pas en moyenne, il a fallu mettre en place des algorithmes novateurs pour corriger ce défaut statistique et ne pas avoir de création de moment.

Points faibles du travail

- Verlet à un pas. Initialement on voulait utiliser un schéma à deux pas qui nous aurait donné une précision de l'ordre 4. Finalement on a dû se contenter d'un schéma à un pas (ordre 2) pour assurer le fonctionnement du thermostat numérique au détriment d'un peu de précision.
- Une seule chaîne. Nous avons utilisé une simulation qui ne prend en compte qu'une seule chaîne et on pense qu'il y'aurait eu moyen de trouver des résultats intéressants et observer d'autres phénomènes physiques avec plusieurs chaînes.
- Simplifications du potentiel et unités. Le potentiel Lennard-Jones est très généraliste et ne permet pas de décrire toutes les propriétés physiques et chimiques de la matière. On a aussi procédé à une simplification qui consiste en la normalisation des unités dans le cadre d'une étude numérique généraliste. Il aurait peut-être été plus intéressant d'utiliser des valeurs réelles.

Problématique SHS

La modélisation sociale et les biais, notamment involontaires, ancrés dans les algorithmes employés ainsi que les formes de discrimination qui peuvent en découler.



Image 34 : Couverture de l'article SHS

L'article sera disponible le 10 juin comme convenu avec madame Muller.

Bibliographie

- [5] Femto. La méthode de Verlet [en ligne]. In Cours et méthodes pour la physique. Disponible sur <https://femto-physique.fr/omp/methode-de-verlet.php> (Consulté le 04/06/2019).
- [6] Futura Sciences. Module de Young [en ligne]. In Definitions. Disponible sur <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-module-young-2090/> (Consulté le 14/05/2019).
- [1] Khalatur Pavel. 1.16 - Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science: Methods and Main Results [en ligne]. In : Polymer Science: A Comprehensive Reference, 2012, 978-0-08-087862-1. Disponible sur <https://www-sciencedirect-com.docelec.insa-lyon.fr/science/article/pii/B9780444533494000169>. (Consulté le 25/04/2019).
- [2] Pierre MARTINON. Élastomères : mise en oeuvre [en ligne]. In Techniques de l'ingénieur. Disponible sur <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.insa-lyon.fr/res/pdf/encyclopedia/tiaam-a2550-version1.pdf> (Consulté le 25/05/2019).
- [4] Serveur Pédagogique de l'UPMC. F.3. Energie potentielle [en ligne]. In Mécanique - Chapitre F. Disponible sur <http://www.edu.upmc.fr/uel/physique/meca/apprendre/chapitref/f3.htm> (Consulté le 28/05/2019).
- [3] V. Fritsch. Les différents types de liaisons chimiques [en ligne]. In Cours Chimie. Disponible sur https://storage.neros.fr/Cours/Physique/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique11_comprese.pdf (Consulté le 25/05/2019).
- [7] Wikipedia. élastomère [en ligne]. Disponible sur <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lastom%C3%A8re>. (Consulté le 28/05/2019).

Documents utiles pour les projets 'Projet 15', Projet final, P2I-7 FIMI 2e année INSA Lyon.

Simulateur

Le code principale de notre programme ainsi que toutes les fonctions nécessaires à son bon fonctionnement peut être retrouvés sur le Drive public suivant.