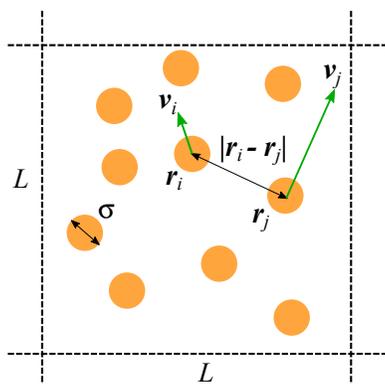


Dynamique moléculaire et propriétés du fluide de Lennard-Jones

Contact : pierre.illien@sorbonne-universite.fr

On considère une suspension de particules à trois dimensions décrite par les équations de la mécanique classique. On considèrera un potentiel d'interaction de Lennard-Jones. On écrira un programme de dynamique moléculaire, qui fait évoluer la position des particules en intégrant les équations du mouvement à l'aide de l'algorithme de Verlet. On utilisera des conditions aux bords périodiques. L'objectif sera ensuite d'étudier différentes propriétés du fluide de Lennard-Jones.

1 Modèle



On considère N particules de masse m dans une boîte à trois dimensions de taille $L \times L \times L$ (représentée ci-contre à 2D pour simplifier). On définit la densité $\rho = N/L^3$. On note $\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)$ les positions des particules à l'instant t . Les particules interagissent par le potentiel de Lennard-Jones :

$$U^*(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

où σ représente la taille d'une particule et ε la dimension d'une énergie. On choisit pour ce qui suit un système d'unités réduites où σ est l'unité de longueur, ε l'unité d'énergie, et m l'unité de masse. On peut construire toutes les unités à partir de ce choix : l'unité de temps est $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$, l'unité de température est ε/k_B . Dans ce système d'unités, le potentiel d'interaction devient simplement :

$$U(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

L'évolution de la position de chaque particule est donnée par les équations de la mécanique classique :

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i} \nabla_i U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad ; \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (3)$$

2 Implémentation

L'algorithme de dynamique moléculaire est construit comme suit :

1. On définit les paramètres de la simulation (température T , nombre de particules V , densité $\rho = N/V$, pas de temps $\Delta t \dots$).
2. On initialise le système, c'est-à-dire qu'on définit les positions initiales de particules et leurs vitesses. Concernant les positions des particules, on peut soit les placer au hasard dans la boîte, soit les placer sur un réseau périodique. Discuter les avantages et inconvénients des deux méthodes. Les composantes de la vitesse de chaque particule sont tirées aléatoirement dans une distribution uniforme sur l'intervalle $[-0.5, 0.5]$. On translatera toutes les vitesses initiales pour s'assurer que la quantité de mouvement totale du système est initialement nulle.

3. A chaque pas de temps, et pour chaque particule, on calcule les composantes de la force f_i exercée par les $N - 1$ autres. On pourra introduire une distance critique au-delà de laquelle le potentiel de Lennard-Jones est nul. Expliquer en quoi ce choix peut accélérer la simulation, et proposer une valeur raisonnable pour cette distance critique.
4. Intégrer les équations du mouvement en utilisant l'algorithme de Verlet (qu'on écrit ici pour la composante x par souci de clarté) :

$$r_{i,x}(t + \Delta t) \simeq 2r_{i,x}(t) - r_{i,x}(t - \Delta t) + \frac{f_{i,x}(t)}{m} \Delta t^2 \quad ; \quad v_{i,x}(t) \simeq \frac{r_{i,x}(t + \Delta t) - r_{i,x}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4)$$

Remarque : pour appliquer cette opération à la première étape de l'intégration, il est nécessaire de connaître $r_i(-\Delta t)$, qu'on pourra approximer par $r_i(-\Delta t) \simeq r_i(0) - v_i(0)\Delta t$.

Cette étape et la précédente sont à répéter pour chacune des N particules.

5. On peut alors calculer les observables qu'on cherche à moyenner, et passer au pas de temps suivant.

3 Observations

1. **Energie du système.** Mesurer à chaque pas de temps l'énergie cinétique par particule \mathcal{K}/N et l'énergie potentielle par particule \mathcal{U}/N . Les tracer en fonction du temps. Vérifier que leur somme reste constante.
2. **Fonction de distribution radiale.** La fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélations de paires) décrit comment la densité varie en fonction de la distance à une particule de référence. Pour calculer la fonction de distribution radiale $g(r)$ à une distance r donnée, on considère une particule et une couronne circulaire d'épaisseur δr autour de la particule. En notant δn_r le nombre de particules ayant leur centre dans cette couronne, on définit

$$g(r) = \frac{\delta n_r}{2\pi r \delta r \cdot \rho}, \quad (5)$$

où ρ est la densité moyenne de la suspension. Tracer $g(r)$.

3. **Pression.** Calculer la pression dans le système

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (6)$$

avec $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ et où la moyenne porte sur plusieurs réalisations. Tracer la pression en fonction de la densité. Comment faire le lien avec l'équation d'état du gaz parfait ?

4 Pour aller plus loin

1. Ecrire un code en Python permettant de représenter la configuration de la suspension colloïdale à un instant donné, ainsi que de représenter des trajectoires animées.
2. Utiliser le calcul de $g(r)$ pour vérifier les relations suivantes :

$$\frac{\mathcal{U}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 U(r) g(r) \quad ; \quad P = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty dr U'(r) r^3 g(r) \quad (7)$$

3. Calculer le coefficient d'auto-diffusion, défini comme $D = \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle - \langle \mathbf{r}(0)^2 \rangle] / (6t)$ où les moyennes portent sur toutes les particules et sur plusieurs réalisations.