

Simulation numérique en physique statistique  
Cours commun aux Parcours “Physique des Liquides”  
et “Modélisation Statistique et Algorithmique des  
systèmes hors d'équilibre.

Pascal Viot  
Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Boîte 121,  
4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05  
Email : [viot@lptl.jussieu.fr](mailto:viot@lptl.jussieu.fr)

5 décembre 2006

---

Ce cours est destiné à donner une introduction à l'usage des méthodes de simulation numérique en mécanique statistique classique.

En nous appuyant sur des systèmes modèles simples, nous présentons dans une première partie les principes généraux de la méthode Monte Carlo et de la Dynamique Moléculaire.

Une seconde partie est consacrée à l'introduction des grandeurs microscopiques accessibles par les méthodes de simulation, puis à la description des méthodes permettant l'étude des transitions de phase.

Dans une troisième partie, nous abordons l'étude des systèmes hors d'équilibre et des méthodes de caractérisation de leur dynamique : en particulier, les phénomènes de vieillissement sont présentés.

# Chapitre 1

# Mécanique statistique et simulation numérique

## Contenu

---

<b>1.1</b>	<b>Historique de la simulation</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Moyennes d'ensembles</b>	<b>5</b>
1.2.1	Ensemble microcanonique	5
1.2.2	Ensemble canonique	5
1.2.3	Ensemble grand-canonical	6
1.2.4	Ensemble isobare-isotherme	7
<b>1.3</b>	<b>Les systèmes modèles</b>	<b>8</b>
1.3.1	Introduction	8
1.3.2	Les liquides simples	8
1.3.3	Modèle d'Ising et gaz sur réseau. Equivalence	9
<b>1.4</b>	<b>Moyenne temporelle. Ergodicité</b>	<b>13</b>

---

## 1.1 Historique de la simulation

La naissance de la simulation numérique remonte aux débuts des années mille neuf cent cinquante où les premiers ordinateurs purent être utilisés pour un usage civil. En particulier, à Los Alamos, la machine MANIAC est devenue opérationnelle en 1952<sup>1</sup>. La simulation apporte des informations complémentaires aux outils théoriques<sup>2</sup>. Les domaines de la physique où les approches perturbatives sont efficaces (gaz dilués, vibrations de solides quasi-harmoniques) ont peu fait appel aux techniques de simulation. Inversement, la théorie des liquides denses, pour laquelle peu de résultats exacts sont connus et dont la qualité des développements théoriques n'est pas toujours clairement établie, ont largement fait appel à la simulation. La première simulation Monte Carlo

---

<sup>1</sup> L'ordinateur MANIAC est l'acronyme de "mathematical and numerical integrator and computer". MANIAC I est devenu opérationnelle le 15 March 1952.

<sup>2</sup> Parfois les théories sont quasi-inexistantes et la simulation numérique est le seul moyen pour étudier un système

remonte au travail de Metropolis *et al.* en 1953<sup>3</sup>. La première simulation de dynamique moléculaire a été effectuée sur le modèle de disques durs par Alder and Wainright en 1956. La première Dynamique Moléculaire d'un liquide simple (Argon) a été réalisée par Rahman en 1964.

Durant cette dernière décennie, la progression constante de la puissance des ordinateurs associée à l'abaissement considérable des coûts a ouvert la possibilité de réaliser des simulations numériques sur des ordinateurs personnels. Même si quelques super-ordinateurs restent nécessaires pour des simulations très importantes, il devient possible de faire exécuter des simulations numériques sur des ordinateurs bon marché. L'unité de mesure pour mesurer les performances d'un ordinateur est le MFlops (ou million d'opérations de "virgule flottante par seconde"). Un PC actuel (par exemple Optéron 2.6Gz) peut délivrer une puissance d'environ 5GFlops. Après une relative stagnation de l'accroissement de la puissance des processeurs, il est apparu durant l'année 2006 de plus en plus de processeurs possèdant deux coeurs et l'année prochaine, les processeurs quadri-coeurs devrait apparaître. Même si pour des applications courantes le gain de puissance n'est pas une fonction linéaire du nombre de coeurs, le calcul scientifique peut facilement exploiter cette fonctionnalité à travers une parallelisation du code. Cela se fait assez simplement avec une librairie de type OpenMP. Réservé jusqu'à quelques semaines à des compilateurs commerciaux, le compilateur gcc dispose par exemple de cette fonctionnalité sur Linux (distribution Fedora) dès aujourd'hui. La parallelisation massive des codes scientifiques a été faite depuis plusieurs années afin de bénéficier de la puissance d'une architecture où les processeurs sont très nombreux (plusieurs milliers).

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques et puissances des ordinateurs les plus puissants dans le monde. Quelques remarques concernant les évolutions :

Rang	Fabricant/Nbre Proc.	(TFlops)	Pays
1	IBM Blue Gene / 131072	367.8 280.6	Livermore USA 2005
2	IBM Blue Gene /40960	91.3 .5	IBM Research Center USA 2005
3	IBM /12208	92.781 75.76	Livermore USA 2006
4	SGI/ 10160	60.96 51.87	NASA Ames Research Center 2005
5	Bull / 8704	42.9 55.7	France 2006

TAB. 1.1 – Classement Juin 2006 des superordinateurs

en 2003, sur les dix premières machines les plus puissantes, 9 sur 10 étaient installées aux Etats Unis, la première étant au Japon. En 2004, il n'y a plus que 5 sur 10, les quatres autres se répartissant de la manière suivante : deux

<sup>3</sup>Metropolis, Nicholas Constantine (1915-1999) à la fois mathématicien et physicien de formation, a été recruté par J. Robert Oppenheimer au Los Alamos National Laboratory en Avril 1943. Il a été un des scientifiques du projet Manhattan Project, et a collaboré avec Enrico Fermi et Edward Teller sur les premiers réacteurs nucléaires. Après la guerre, Metropolis retourna à Chicago as an assistant professor, et revint à Los Alamos en 1948 en y créant la division Théorique et il construisit l'ordinateur MANIAC en 1952, puis 5 ans plus tard MANIAC II. Il retourna de 1957 à 1965 à Chicago et créa la division de Computer Research, puis retour définitif à Los Alamos

sont installées en Angleterre, une autre au Japon et une en Chine, qui fait une entrée remarquable.

Après une absence totale de superordinateurs installés en France depuis de nombreuses années, un ordinateur placé en cinquième place a été installé en France cette année. Il s'agit bien entendu d'une machine destiné au CEA pour des applications militaires. La recherche civile représenté jusqu'à l'année dernière par le Centre IDRIS du CNRS est placée de la 132ème place en 2004 puis à la 281ème place en 2005 et à la trappe cette année car les machines ne sont référencées au delà de la place 500.

## 1.2 Moyennes d'ensembles

La connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à l'ensemble de ses grandeurs thermodynamiques. Nous passons rapidement en revue les principaux ensembles utilisés en mécanique statistique. Nous supposons que la limite thermodynamique des différents ensembles conduit aux mêmes grandeurs thermodynamiques. Pour des systèmes de taille finie (ce qui correspond toujours aux systèmes étudiés en simulation numérique), il peut subsister néanmoins des différences qu'il conviendra d'analyser.

### 1.2.1 Ensemble microcanonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume  $V$  du système, l'énergie totale  $E$  du système et le nombre  $N$  de particules. Cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel pour des observations expérimentales. Dans ces dernières, on travaille

- soit à nombre de particules, pression  $P$  et température  $T$  constants, ensemble  $(N, P, T)$  ou ensemble isobare-isotherme,
- soit à potentiel chimique  $\mu$ , volume  $V$  et température  $T$ , ensemble  $(\mu, V, T)$  ou ensemble grand-canonical,
- voire à nombre de particules, à volume et à température constants, ensemble  $(N, V, T)$  ou ensemble canonique.

Il existe une méthode Monte Carlo développée par M. Creutz utilisant l'ensemble microcanonique, mais elle est très peu utilisée en particulier pour les systèmes moléculaires. En revanche, l'ensemble microcanonique est l'ensemble naturel pour la dynamique moléculaire d'un système conservatif, car l'énergie est conservée au cours du temps.

Les variables conjuguées aux grandeurs définissant l'ensemble fluctuent. Il s'agit de la pression  $P$  (conjuguée de  $V$ ), de la température  $T$  (conjuguée de  $E$ ), et du potentiel chimique  $\mu$  (conjuguée de  $N$ ).

### 1.2.2 Ensemble canonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume  $V$  du système, la température  $T$  et le nombre  $N$  de particules. Soit  $\mathcal{H}$  le

Hamiltonien du système, la fonction de partition s'écrit

$$Q(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha)) \quad (1.1)$$

où  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  constante de Boltzmann). La sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations  $\alpha$  du système. L'énergie libre  $F(V, \beta, N)$  du système est égale à

$$\beta F(V, \beta, N) = -\ln(Q(V, \beta, N)). \quad (1.2)$$

La probabilité d'avoir une configuration  $\alpha$  est donnée par

$$P(V, \beta, N; \alpha) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha))}{Z(V, \beta, N)}. \quad (1.3)$$

Les dérivées thermodynamiques sont reliées aux moments de cette fonction de probabilité, donnant une interprétation microscopique aux grandeurs thermodynamiques associées. L'énergie interne ainsi que la chaleur spécifique sont donnés par les relations :

– Énergie interne moyenne

$$U(V, \beta, N) = \frac{\partial(\beta F(V, \beta, N))}{\partial \beta} \quad (1.4)$$

$$= \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(V, \beta, N; \alpha) \quad (1.5)$$

$$= \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle \quad (1.6)$$

– Chaleur spécifique

$$C_v(V, \beta, N) = -k_B \beta^2 \frac{\partial U(V, \beta, N)}{\partial \beta} \quad (1.7)$$

$$= k_B \beta^2 \left( \sum_{\alpha} \mathcal{H}^2(\alpha) P(V, \beta, N; \alpha) - \left( \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(V, \beta, N; \alpha) \right)^2 \right) \quad (1.8)$$

$$= k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}(\alpha)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2) \quad (1.9)$$

### 1.2.3 Ensemble grand-canonical

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume  $V$  du système, la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$ . Soit  $\mathcal{H}_N$  le Hamiltonien du système avec  $N$  particules, la fonction de partition s'écrit

$$\Xi(V, \beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha_N} \exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N)) \quad (1.10)$$

où  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  constante de Boltzmann) et la sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations  $\alpha_N$  du système. Le grand potentiel est égal à

$$\beta \Omega(V, \beta, \mu) = -\ln(\Xi(V, \beta, \mu)) \quad (1.11)$$

La probabilité d'avoir une configuration  $\alpha_N$  (avec  $N$  particules) est donnée par

$$P(V, \beta, \mu; \alpha_N) = \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}_N(\alpha_N) - \mu N))}{\Xi(V, \beta, \mu)} \quad (1.12)$$

Les dérivées thermodynamiques s'expriment comme des moments de cette fonction de probabilité, ainsi :

- Nombre moyen de particules

$$\langle N(V, T, \mu) \rangle = - \frac{\partial(\beta\Omega(V, \beta, \mu))}{\partial(\beta\mu)} \quad (1.13)$$

$$= \sum_N \sum_{\alpha_N} N P(V, \beta, \mu; \alpha_N) \quad (1.14)$$

- Susceptibilité

$$\chi(V, T, \mu) = \frac{\beta}{\langle N \rangle \rho} \frac{\partial \langle N(V, T, \mu) \rangle}{\partial \beta \mu} \quad (1.15)$$

$$= \frac{\beta}{\langle N \rangle \rho} \left[ \sum_N \sum_{\alpha_N} N^2 P(V, \beta, \mu; \alpha_N) - \left( \sum_N \sum_{\alpha_N} N P(V, \beta, \mu; \alpha_N) \right)^2 \right] \quad (1.16)$$

#### 1.2.4 Ensemble isobare-isotherme

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : la pression  $P$ , la température  $T$  et le nombre total  $N$  de particules. Comme cet ensemble est généralement appliqué à des systèmes moléculaires et non pas à des systèmes sur réseau, on se restreint aux systèmes continus. La fonction de partition s'écrit

$$Q(P, \beta, N) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV \exp(-\beta PV) \int_0^V d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (1.17)$$

où  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  constante de Boltzmann).

Le potentiel de Gibbs du système est égal à

$$\beta G(P, \beta, N) = -\ln(Q(P, \beta, N)). \quad (1.18)$$

La probabilité  $\Pi(P, \beta, \mu; \alpha_V)$ <sup>4</sup> d'avoir une configuration  $\alpha_V \equiv \mathbf{r}^N$  (particules repérées par les positions  $\mathbf{r}^N$ , système à la température  $T$  et à la pression  $P$ ) est donnée par

$$\Pi(P, \beta, \mu; \alpha_V) = \frac{\exp(-\beta V) \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N)))}{Q(P, \beta, N)}. \quad (1.19)$$

Les dérivées thermodynamiques s'expriment comme des moments de cette fonction de probabilité, ainsi

---

<sup>4</sup>Pour éviter la confusion avec la pression imposée au système, la probabilité est notée  $\Pi$ .

- Volume moyen du système de particules

$$\langle V(P, T, N) \rangle = \frac{\partial(\beta G(P, \beta, N))}{\partial \beta P} \quad (1.20)$$

$$= \int_0^\infty dVV \int_0^V d\mathbf{r}^N \Pi(P, \beta, \mu; \alpha_V). \quad (1.21)$$

Cet ensemble est utile pour l'étude des équations d'état. Rappelons qu'un ensemble statistique ne peut pas être défini à partir de trois variables intensives  $P, T, \mu$ . En fait, nous verrons au chapitre 6 qu'une technique dite de l'ensemble de Gibbs se rapproche d'un tel ensemble.

## 1.3 Les systèmes modèles

### 1.3.1 Introduction

Les méthodes exposées dans la suite de ce cours s'appliquent formellement à l'ensemble des modèles de la mécanique statistique classique, ce qui signifie que les systèmes quantiques ne sont pas considérés. Ayant le souci d'illustrer les méthodes sur des exemples concrets, nous allons introduire un peu longuement deux types de systèmes modèles que nous utiliserons dans la suite de notre exposé.

### 1.3.2 Les liquides simples

On appelle *liquide simple* un système constitué de  $N$  particules ponctuelles numérotées de 1 à  $N$ , de masse  $m$ , soumises (éventuellement) à un potentiel extérieur  $U_1(\mathbf{r}_i)$  et interagissant par un potentiel de paires  $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  (c'est à dire un potentiel d'interaction où les particules interagissent deux à deux). Le Hamiltonien de ce système s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_1(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (1.22)$$

où  $\mathbf{p}_i$  est la quantité de mouvement de la particule  $i$ .

Dans l'ensemble grand-canonique, la fonction de partition  $\Xi(\mu, \beta, V)$  s'écrit

$$\Xi(\mu, \beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{(d^d \mathbf{p}_i)(d^d \mathbf{r}_i)}{h^{dN}} \exp(-\beta(\mathcal{H} - \mu N)) \quad (1.23)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $d$  la dimension de l'espace.

L'intégrale sur la quantité de mouvement peut être calculée analytiquement, car il y a factorisation de l'intégrale multiple sur les  $\mathbf{p}_i$ . L'intégrale simple sur chaque moment est une intégrale gaussienne. En utilisant la longueur thermique de de Broglie

$$\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1.24)$$

on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^d p}{h^d} \exp(-\beta p^2/(2m)) = \frac{1}{\Lambda_T^d}. \quad (1.25)$$

La fonction de partition se réécrit alors comme

$$\Xi(\mu, \beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda_T^d} \right)^N Z_N(\beta, N, V) \quad (1.26)$$

où  $Z_N(\beta, N, V)$  est l'intégrale de configuration :

$$Z_N(\beta, N, V) = \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (1.27)$$

On note aussi  $z = e^{\beta\mu}$  qui est la fugacité.

Le potentiel thermodynamique associé  $\Omega(\mu, \beta, V)$  est

$$\Omega(\mu, \beta, V) = -\frac{1}{\beta} \ln(\Xi(\mu, \beta, V)) = -PV \quad (1.28)$$

où  $P$  est la pression.

On note que, pour les systèmes classiques, seule la partie de la fonction de partition concernant l'énergie potentielle est non triviale. Il y a découplage entre la partie cinétique et la partie potentielle.

### 1.3.3 Modèle d'Ising et gaz sur réseau. Equivalence

Le modèle d'Ising, qui permet à la fois de représenter un grand nombre de situations physiques, en particulier des systèmes magnétiques, est un modèle sur lequel un grand nombre de résultats sont connus. Soit un réseau régulier dans un espace de dimension  $d$ , en chaque site  $i$  de ce réseau, il existe une variable notée  $S_i$  (spin) qui peut prendre les valeurs  $+1$  ou  $-1$ . On suppose que les spins interagissent avec les plus proches voisins du réseau. Le Hamiltonien s'écrit alors

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (1.29)$$

où  $\langle i,j \rangle$  désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins, et  $J$  l'amplitude de l'interaction. Si  $J > 0$ , l'interaction est dite ferromagnétique et inversement, si  $J < 0$ , l'interaction est dite antiferromagnétique. La solution analytique du système à une dimension montre qu'il ne présente pas de transition de phase à température finie. A deux dimensions, Onsager (1944) a obtenu la solution exacte en champ nul. A trois dimensions, aucune solution analytique n'a été obtenue, mais utilisés conjointement, les développements théoriques et les simulations numériques permettent de connaître les caractéristiques du système dans l'ensemble du diagramme aimantation-température.

Le modèle du gaz sur réseau a été introduit par Lee et Yang. L'idée de base, largement reprise depuis, est de penser que certaines propriétés macroscopiques d'un système à grand nombre de particules ne dépendent pas fortement du détail microscopique du système. On va donc réaliser une moyenne locale

du système microscopique et construire un système dont le nombre de degrés de liberté est moins important (coarse graining, en anglais). Cette idée reste utilisée constamment en mécanique statistique, car il est souvent nécessaire de réduire la complexité du système initial pour diverses raisons : 1) pratiques : les développements analytiques sont plus simples et les simulations peuvent être conduites pour des tailles de système plus importantes. 2) théoriques : certaines propriétés macroscopiques des systèmes ne dépendent que d'une partie des degrés de liberté microscopiques, d'où l'idée de réduire ces degrés de liberté ou de faire une sorte de moyenne. Cette démarche présuppose l'existence d'une certaine universalité chère aux physiciens.

Pour passer du Hamiltonien d'un liquide simple à celui d'un gaz sur réseau, le processus se déroule selon trois étapes. La première consiste à réécrire le Hamiltonien à partir d'une nouvelle variable microscopique ; cette étape est exacte. La deuxième étape consiste à faire une moyenne locale et à définir le Hamiltonien sur réseau ; il s'agit alors d'effectuer des approximations et de définir si possible leur domaine de validité. Dans un troisième temps on peut transformer le modèle du gaz sur réseau en un modèle d'Ising ; cette étape est à nouveau exacte.

### Réécriture du Hamiltonien

Tout d'abord, réexprimons le Hamiltonien microscopique du liquide simple en fonction de la densité microscopique<sup>5</sup>,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.30)$$

En utilisant la propriété de la "fonction" de Dirac

$$\int f(x)\delta(x - a) = f(a) \quad (1.31)$$

on obtient

$$\sum_{i=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \int_V U_1(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)d^d\mathbf{r} = \int_V U_1(\mathbf{r})\rho(r)d^d\mathbf{r} \quad (1.32)$$

de manière similaire

$$\sum_{i \neq j} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i \neq j} \int_V U_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)d^d\mathbf{r} \quad (1.33)$$

$$= \sum_{i \neq j} \int_V \int_V U_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j)d^d\mathbf{r}d^d\mathbf{r}' \quad (1.34)$$

$$= \int_V \int_V U_2(\mathbf{r}', \mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d^d\mathbf{r}d^d\mathbf{r}' \quad (1.35)$$

---

<sup>5</sup>Cette grandeur est une somme de distributions de Dirac et ne doit pas être confondue avec la densité locale dans un fluide où une moyenne locale a été effectuée donnant une fonction variant "lentement" dans l'espace.

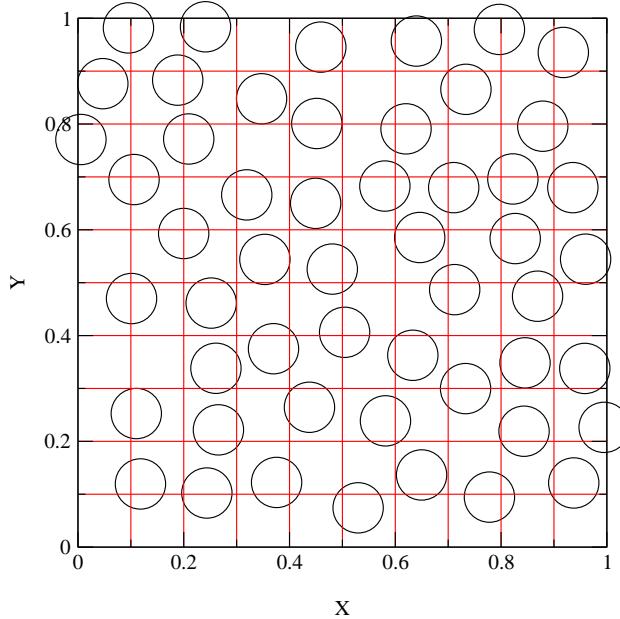


FIG. 1.1 – Configuration de particules dans un liquide simple. La grille représente les cellules utilisées pour la moyenne locale. Chaque carré ne peut accepter qu'un centre de particule.

### Moyenne locale

On divise le volume  $V$  du liquide simple en  $N_c$  cellules telles que la probabilité de trouver plus d'une particule<sup>6</sup> par cellule soit négligeable (typiquement, cela signifie que la diagonale de chaque cellule est légèrement inférieure au diamètre d'une particule, voir Fig. 1.1). En notant  $a$  la dimension linéaire de la cellule, on a

$$\int_V \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i = a^d \sum_{\alpha=1}^{N_c} \quad (1.36)$$

ce qui donne  $N_c = V/a^d$ .

Le Hamiltonien sur réseau s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_1(\alpha) n_{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha, \beta}^{N_c} U_2(\alpha, \beta) n_{\alpha} n_{\beta} \quad (1.37)$$

où  $n_{\alpha}$  est une variable entière telle que  $n_{\alpha} = 1$  si le centre d'une particule occupe la cellule  $\alpha$ , et 0 autrement. Notons que l'indice  $\alpha$  de ce nouvel hamiltonien est un entier associé aux cellules alors que l'indice de l'hamiltonien original est

<sup>6</sup>Le terme de particule est choisi volontairement car il modélise grossièrement un atome ou une molécule par un objet géométrique d'extension spatiale bien défini.

un entier associé aux particules. On a bien évidemment  $U(\alpha, \alpha) = 0$ , absence d'énergie propre, car les particules ne peuvent pas se recouvrir. Dans la mesure où l'interaction  $U_2(r)$  est à courte portée limitée, on peut la remplacer par une interaction entre cellules voisines et

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_1(\alpha) n(\alpha) + U_2 \sum_{<\alpha\beta>} n_\alpha n_\beta \quad (1.38)$$

Le facteur  $1/2$  disparaît car la notation  $<\alpha\beta>$  désigne les paires distinctes.

### Equivalence avec un modèle d'Ising

Soit l'ensemble grand-canonical du gaz sur réseau, on doit alors considérer

$$\mathcal{H} - \mu N = \sum_{\alpha} (U_1(\alpha) - \mu) n_{\alpha} + U_2 \sum_{<\alpha,\beta>} n_{\alpha} n_{\beta}. \quad (1.39)$$

On introduit les variables suivantes :

$$S_i = 2n_i - 1. \quad (1.40)$$

La variable de spin vaut alors  $+1$  quand un site est occupé par une particule ( $n_i = 1$ ) et  $-1$  quand le site est vide ( $n_i = 0$ ). On a alors

$$\sum_{\alpha} (U_1(\alpha) - \mu) n_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (U_1(\alpha) - \mu) S_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (U_1(\alpha) - \mu) \quad (1.41)$$

et

$$U_2 \sum_{<\alpha,\beta>} n_{\alpha} n_{\beta} = \frac{U_2}{4} \sum_{<\alpha,\beta>} (1 + S_{\alpha})(1 + S_{\beta}) \quad (1.42)$$

$$= \frac{U_2}{4} \left( \frac{N_c c}{2} + c \sum_{\alpha} S_{\alpha} + \sum_{<\alpha,\beta>} S_{\alpha} S_{\beta} \right) \quad (1.43)$$

où  $c$  est la coordinance (nombre de plus proches voisins) du réseau. Ainsi on a

$$\mathcal{H} - \mu N = E_0 - \sum_{\alpha} H_{\alpha} S_{\alpha} - J \sum_{<\alpha,\beta>} S_{\alpha} S_{\beta} \quad (1.44)$$

avec

$$E_0 = N_c \left( \langle U_1(\alpha) \rangle - \frac{\mu}{2} + \frac{U_2 c}{8} \right) \quad (1.45)$$

où  $\langle U_1(\alpha) \rangle$  représente la moyenne de  $U_1$  sur l'ensemble des sites.

$$H_{\alpha} = \frac{\mu - U(\alpha)}{2} - \frac{c U_2}{4} \quad (1.46)$$

et

$$J = -\frac{U_2}{4} \quad (1.47)$$

En conséquence, on obtient

$$\Xi_{gaz}(N, V, U(r)) = e^{-\beta E_0} Q_{Ising}(H, J, N_c). \quad (1.48)$$

La fonction de partition du modèle d'Ising dans l'ensemble canonique correspond à la fonction de partition du gaz sur réseau dans l'ensemble grand-canonical. On peut facilement montrer que la fonction de partition du modèle d'Ising avec la contrainte de l'aimantation constante correspond à la fonction de partition canonique du gaz sur réseau.

Quelques commentaires concernant ces résultats : tout d'abord, on vérifie que si le potentiel est attractif,  $U_2 < 0$ , on a  $J > 0$ , ce qui correspond à une interaction ferromagnétique. Comme l'interaction est divisée par 4, la température critique du modèle d'Ising est quatre fois supérieure à celle du modèle sur réseau correspondant. On note que cette équivalence concerne l'intégrale de configuration et non pas la fonction de partition initiale complète. Cela signifie que, comme pour le modèle d'Ising, le gaz sur réseau n'a pas de dynamique microscopique prédéfinie, contrairement au modèle de liquide simple originel. Avec la moyenne locale, on a créé une symétrie entre les trous et les particules qui n'existe pas dans le modèle du fluide original. Cela induit pour le modèle du gaz sur réseau une courbe de coexistence symétrique autour de la densité  $1/2$ . A titre de comparaison, pour le fluide de Lennard-Jones, la fraction d'empilement au point critique pour le système à trois dimensions est égale 0.3. De plus les courbes de coexistence liquide-gaz présentent un assymétrie entre les densités liquide et gazeuse alors que le modèle de gaz sur réseau possède une symétrie  $\rho_{liq} = 1 - \rho_{gaz}$  le long de la courbe de coexistence.

Avant de démarrer une simulation, il est généralement nécessaire d'avoir une estimation du diagramme de phase pour choisir judicieusement le domaine des paramètres. La théorie de champ moyen donne une première approximation pour la température critique du gaz sur réseau. On obtient :

$$T_c = cJ = \frac{cU_2}{4} \quad (1.49)$$

Comme toujours, l'approximation de champ moyen surestime la valeur de la température critique, car cette approximation néglige une partie des fluctuations du système et "permet" une mise en ordre (transition) à une température plus haute que la température critique réelle du système. Contrairement aux exposants critiques qui ne dépendent pas du réseau, la température critique est une grandeur non universelle qui dépend de toutes les échelles du problème et sa valeur dépend du système. Plus la valeur de la coordinance  $c$  est élevée, plus la température critique exacte se rapproche de celle du champ moyen.

## 1.4 Moyenne temporelle. Ergodicité

Dans les différents ensembles considérés au dessus, les moyennes ont un sens purement statique, et sont définies sur l'ensemble des états accessibles au système. Ceci ne correspond pas à la moyenne que l'on effectue dans une expérience, dans une simulation de Dynamique Moléculaire, ou dans une simulation

Monte Carlo. Dans ces trois situations, on réalise une série de mesures ou de simulations durant des intervalles de temps finis et on détermine la moyenne sur ces mesures ou simulations.

Pour être plus concret, considérons dans un liquide simple, la densité locale moyenne obtenu par Dynamique Moléculaire

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_i)} \int_{t_i}^t dt' \rho(\mathbf{r}, t') \quad (1.50)$$

où  $i$  est indice qui parcourt un ensemble de conditions initiales et  $t_i$ , le temps initial correspondant à l'indice  $i$ .

Dans la mesure où l'ensemble des conditions initiales contient des éléments compatibles avec l'ensemble statistique approprié (dans le cas de la Dynamique Moléculaire, il s'agit de l'ensemble microcanonique  $(N, V, E)$ ), on obtient

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_1)} \int_{t_1}^t dt' \langle \rho(\mathbf{r}, t') \rangle \quad (1.51)$$

Comme la moyenne d'ensemble ne dépend pas de l'instant initial, il y a une équivalence entre la moyenne sur l'instant initial et la moyenne temporelle

$$\overline{\rho(\mathbf{r})} = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.52)$$

Ainsi, si le système est capable d'explorer, durant le temps de l'expérience, l'espace des phases de manière à reproduire un ensemble représentatif de conditions initiales de la moyenne d'ensemble, on a équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble. En pratique, conjointement sur le plan expérimental et sur le plan de la simulation numérique (dans ce dernier cas, la dynamique est une dynamique fictive), l'émergence d'états métastables conduit à une biseure d'ergodicité, et il devient très difficile, voire impossible d'échantillonner correctement l'espace des phases.

## Chapitre 2

# Méthode Monte Carlo

### Contenu

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	15
<b>2.2</b>	<b>Échantillonnage aléatoire et pondéré</b>	16
<b>2.3</b>	<b>Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre</b>	17
<b>2.4</b>	<b>Algorithme de Métropolis</b>	19
<b>2.5</b>	<b>Application : Modèle d'Ising</b>	20
2.5.1	Quelques résultats connus	20
2.5.2	Simulation Monte-Carlo	21
<b>2.6</b>	<b>Application : systèmes continus</b>	23
2.6.1	Résultats	23
2.6.2	Simulation Monte Carlo	23
<b>2.7</b>	<b>Les générateurs de nombres aléatoires</b>	25
2.7.1	Génération de nombres aléatoires non uniformes	26

---

### 2.1 Introduction

Une fois que la modélisation relative à un système physique donné a été choisie, la deuxième étape du travail consiste à déterminer les propriétés statistiques du modèle en effectuant une simulation. Si l'on s'intéresse aux propriétés statiques du modèle, nous avons vu au chapitre précédent que le calcul de la fonction de partition du système se ramène au calcul d'une intégrale ou d'une somme discrète (de configuration) de la forme

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U(i)) \tag{2.1}$$

où  $i$  est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système<sup>1</sup>. Si l'on prend le simple exemple d'un modèle de gaz sur réseau tridimensionnel dont la dimension linéaire est 10, le nombre de configurations est égale à  $2^{1000} \simeq 10^{301}$ , ce qui rend impossible le calcul complet de la somme dans l'équation (2.1). Pour un système continu, il est de toute façon nécessaire de

---

<sup>1</sup>Nous utiliserons à partir de ce chapitre l'indice  $i$  pour désigner les configurations.

discréteriser l'intégrale. En prenant 10 points pour chaque coordonnée d'espace et avec 100 particules évoluant dans un espace à 3 dimensions, le nombre de points est alors égal à  $10^{300}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que pour un système sur réseau précédent qui avait un nombre de particules beaucoup plus grand. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les intégrales multidimensionnelles. La technique utilisée est la méthode dite de Monte Carlo avec un algorithme d'"échantillonnage d'importance".

## 2.2 Échantillonnage aléatoire et pondéré

Pour comprendre l'utilité d'un échantillonnage pondéré, nous allons tout d'abord considérer l'exemple le plus simple, celui d'une intégrale unidimensionnelle

$$I = \int_a^b dx f(x). \quad (2.2)$$

Cette intégrale peut être réécrite sous la forme

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (2.3)$$

où  $\langle f(x) \rangle$  représente la moyenne de la fonction sur l'intervalle  $[a, b]$ . En choisissant aléatoirement et uniformément  $N_r$  points le long de l'intervalle  $[a, b]$  et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, on obtient une estimation de l'intégrale par l'expression

$$I \simeq \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i). \quad (2.4)$$

La convergence de cette méthode peut être estimée en calculant la variance,  $\sigma^2$ , de la somme  $I^2$ . Or, on a

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r^2} \sum_{i=1}^{N_r} \sum_{j=1}^{N_r} (\langle f(x_i) - \langle f(x_i) \rangle \rangle) (\langle f(x_j) - \langle f(x_j) \rangle \rangle). \quad (2.5)$$

Les points étant choisis indépendamment, les termes croisés s'annulent, et on obtient

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} (\langle f(x_i)^2 \rangle - \langle f(x_i) \rangle^2). \quad (2.6)$$

La dépendance en  $1/N_r$  donne une convergence a priori assez lente, mais il n'y a pas de modifications simples pour obtenir une convergence plus rapide. On peut à l'inverse modifier de façon importante l'écart-type. Pour cela, il paraît clair que si la fonction  $f$  ne prend des valeurs significatives que sur des petites régions de l'intervalle  $[a, b]$ , il est inutile de calculer la fonction en des points

---

<sup>2</sup>La distribution de points  $x_i$  étant choisi uniformément sur l'intervalle  $[a, b]$ , le théorème de la limite centrale s'applique et l'intégrale est converge vers la valeur exacte avec une probabilité gaussienne.

où sa valeur est très faible. En utilisant une distribution aléatoire non uniforme avec un poids  $w(x)$ , l'intégrale se réécrit

$$I = \int_a^b dx \frac{f(x)}{w(x)} w(x). \quad (2.7)$$

Si  $w(x)$  est toujours positif, on peut définir  $du = w(x)dx$  avec  $u(a) = a$  et  $u(b) = b$ , et

$$I = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{w(x(u))}, \quad (2.8)$$

on a alors une estimation de l'intégrale qui est donnée par

$$I \simeq \frac{(b-a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))}, \quad (2.9)$$

avec la distribution de poids  $w(x)$ . De manière similaire, la variance de l'estimation devient alors

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \left( \left\langle \left( \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))} \right\rangle^2 \right). \quad (2.10)$$

En choisissant la fonction de poids  $w$  proportionnelle à  $f$ , la variance s'annule. Cette merveilleuse astuce n'est possible qu'à une dimension. En dimension supérieure, le changement de variables dans une intégrale multiple fait intervenir la valeur absolue d'un jacobien et on ne peut donc pas trouver de manière intuitive le changement de variable à effectuer pour obtenir une fonction de poids satisfaisante.

## 2.3 Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre

Reprendons notre problème de mécanique statistique : nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la moyenne thermique d'une grandeur et non directement par la fonction de partition. :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z}. \quad (2.11)$$

On peut noter que

$$P_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad (2.12)$$

définit la probabilité d'avoir la configuration  $i$  à l'équilibre ( $P_i$  est toujours positif et  $\sum_i P_i = 1$ ). Si l'on était capable de générer des configurations avec ce poids, la moyenne thermique de  $A$  serait estimée par

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i \quad (2.13)$$

où  $N_r$  est le nombre de points calculés ; on serait alors ramené au calcul de la section précédente.

L'astuce imaginée par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 est d'avoir imaginé une méthode générant une dynamique stochastique Markovienne stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre  $P_{eq}$ .

Avant d'expliciter ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations  $i$ , on introduit un temps  $t$  prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel du système. On appelle  $P(i, t)$  la probabilité du système d'être dans la configuration  $i$  au temps  $t$ .

Reprendons maintenant les termes de la dynamique choisie : dynamique stochastique signifie que le passage d'une configuration à une autre est le choix d'une procédure aléatoire et Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration  $j$  à l'instant  $t + dt$ ,  $dt = 1/N$  où  $N$  est le nombre de particules dans le système), sachant que le système était dans la configuration  $i$  à l'instant  $t$ , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant  $t$ ) ; cette probabilité conditionnelle est notée  $W(i \rightarrow j)dt$ . L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maîtresse suivante :

$$P(i, t + dt) = P(i, t) + \sum_j (W(j \rightarrow i)P(j, t) - W(i \rightarrow j)P(i, t))dt \quad (2.14)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant  $t + dt$ , la probabilité du système d'être dans l'état  $i$  est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état  $i$  et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état  $i$  puisse aller vers n'importe quelle autre configuration.

A l'instant  $t = 0$ , le système est placé dans une configuration initiale  $i_0$  qui s'exprime comme  $P(i) = \delta_{i_0, i}$ , ce qui signifie que, quel que soit le choix de cette configuration, le système ne satisfait pas  $P(i) = N_i$  qui est la condition recherchée.

Afin que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution (2.14), on obtient l'ensemble des conditions suivantes

$$\sum_j W(j \rightarrow i)N_j = N_i \sum_j W(i \rightarrow j) \quad (2.15)$$

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par

$$W(j \rightarrow i)N_j = W(i \rightarrow j)N_i \quad (2.16)$$

Cette relation, (2.16), est connue sous le nom de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, (ou état d'équilibre si le processus n'a pas engendré une brisure d'ergodicité), la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre  $i$  vers un état  $j$  est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre  $j$  vers un état  $i$ . Ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé simultanément que la

solution du système d'équations (2.15) est unique et que l'équation (2.16) est la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes Monte Carlo repose sur cette solution.

L'équation (2.16) peut être aisément réécrite sous la forme

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{N_j}{N_i} \quad (2.17)$$

$$= \exp(-\beta(U(j) - U(i))). \quad (2.18)$$

Cela implique que les inconnues  $W(i \rightarrow j)$  que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de la fonction  $Z$ , mais uniquement du facteur de Boltzmann.

## 2.4 Algorithme de Métropolis

Le choix du processus Markovien stationnaire pour satisfaire l'ensemble des équations (2.16) est l'une des solutions. Nous verrons par la suite d'autres méthodes. Afin d'obtenir des solutions des équations (2.16) ou, en d'autres termes d'obtenir la matrice de transition ( $W(i \rightarrow j)$ ), notons que le processus stochastique élémentaire dans un algorithme Monte Carlo est la succession de deux étapes :

1. A partir d'une configuration  $i$ , on tire au hasard une configuration  $j$ , avec une probabilité  $\alpha(i \rightarrow j)$ .
2. Cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité  $\Pi(i \rightarrow j)$ .

Ainsi, on a

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\Pi(i \rightarrow j). \quad (2.19)$$

Dans l'algorithme original de Metropolis (et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo), on choisit  $\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$ ; nous nous limiterons à ce cas dans le reste du chapitre.

Dans ce cas, les équations (2.18) se réexpriment comme

$$\frac{\Pi(i \rightarrow j)}{\Pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad (2.20)$$

La solution choisie par Metropolis *et al.* est

$$\Pi(i \rightarrow j) = \exp(-\beta(U(j) - U(i))) \quad \text{si } U(j) > U(i) \quad (2.21)$$

$$= 1 \quad \text{si } U(j) \leq U(i) \quad (2.22)$$

Comme nous allons le voir plus loin, cette solution est, dans la plupart des cas, très efficace et simple à mettre en oeuvre. Nous verrons au chapitre 5 des méthodes plus élaborées pour l'étude des transitions de phase, mais il est conseillé de toujours commencer par un algorithme de type Metropolis pour simuler un système : on obtient ainsi une référence utile avant de mettre en oeuvre des algorithmes plus compliqués.

Quelques commentaires concernant la mise en place ou l'utilisation d'un algorithme Monte Carlo :

1. Le calcul d'une moyenne thermique ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre, c'est à dire quand  $P \simeq P_{eq}$ . Ainsi dans une simulation Monte Carlo, il y a généralement deux périodes : la première, où partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre ; la seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et où le calcul des moyennes est réalisé. En l'absence de critère précis, la durée de la première période n'est pas facilement prévisible. Une première technique a constitué pendant longtemps à suivre l'énergie instantanée du système et à considérer que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur quasi-stationnaire. Une méthode plus précise consiste à estimer le temps de relaxation de fonction de corrélation et de choisir un temps assez nettement supérieur à ce temps pour commencer la deuxième période. Pour des systèmes sans désordre gelé, et pour des températures assez supérieures à une transition de phase, ce critère reste raisonnable, en première approximation. Des critères plus précis sont apparus au cours des vingt dernières années pour déterminer le moment où un système peut être considéré comme équilibré. Nous en rediscuterons dans les prochains chapitres.

Nous allons maintenant considérer quelques systèmes modèles et appliquer pratiquement l'algorithme décrit ci-dessus.

## 2.5 Application : Modèle d'Ising

### 2.5.1 Quelques résultats connus

Soit le modèle d'Ising (ou de manière équivalente un modèle de gaz sur réseau) défini par le Hamiltonien

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (2.23)$$

où la somme  $\langle i,j \rangle$  signifie que l'interaction est limitée aux paires distinctes de plus proches voisins. Si  $J > 0$ , l'interaction est dite ferromagnétique et si  $J < 0$ , l'interaction est dite anti-ferromagnétique.

A une dimension, ce modèle possède une solution analytique et l'on montre que la température critique est la température nulle.

A deux dimensions, Onsager (1944) a résolu le modèle en champ externe  $H$  nul et montré qu'il y a une transition de phase à température finie. Pour le réseau carré, cette température critique vaut

$$T_c = J \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \quad (2.24)$$

ce qui donne numériquement  $T_c \simeq 2.269185314 \dots J$ .

A trois dimensions, le modèle n'a pas été résolu analytiquement, mais les simulations numériques sur ce modèle ont été nombreuses et les estimations numériques de la température critique sont très précises (voir tableau 2.1).

La température critique prédicta par la théorie de champ moyen est donnée par la formule

$$T_c = cJ \quad (2.25)$$

où  $c$  est le nombre de coordonnées.

D	Réseau	$T_c/J$ (exact)	$T_{c,MF}/J$
1		0	2
2	carré	2.269185314	4
2	triangulaire	3.6410	6
2	nid d'abeilles	1.5187	3
3	cubique	4.515	6
3	bcc	6.32	8
3	diamant	2.7040	4
4	hypercube	6.68	8

TAB. 2.1 – Températures critiques du modèle d'Ising pour différents réseaux de 1 à 4 dimensions :

Le tableau 2.1 illustre que les estimations données par la théorie du champ moyen fournissent toujours une borne supérieure de la température critique et que cette prédition est d'autant meilleure que la dimension du système est grande et le nombre de coordonnées grand.

### 2.5.2 Simulation Monte-Carlo

Comme les systèmes que l'on peut simuler sont de taille finie, le rapport de la surface sur le volume de l'échantillon est généralement important. Pour éviter ces effets de surface, les systèmes sont généralement simulés avec des conditions aux limites périodiques. Ceci signifie qu'il est nécessaire de prendre une géométrie de boîte de simulation compatible avec les conditions aux limites périodiques. Les cas d'un réseau carré à deux dimensions dans une boîte carrée et d'un réseau cubique à trois dimensions, dans une boîte cubique satisfont, par exemple, ces conditions.

Pour démarrer une simulation Monte Carlo, il faut tout d'abord définir une configuration initiale qui peut être par exemple :

1. l'état fondamental avec tous les spins égaux à +1 ou -1,
2. un état à température infinie : pour chaque spin on tire un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 à partir d'une distribution uniforme. Si le nombre est compris entre 0 et 0.5, le spin du site est choisi égal à +1 ; si le nombre est compris entre 0.5 et 1, le spin est choisi égal à -1.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la dynamique est constituée de deux étapes élémentaires : en premier, le choix d'une nouvelle configuration et en second son acceptation ou son refus.

Afin que la nouvelle configuration ait des chances raisonnables d'être acceptée (sinon le système reste trop longtemps dans un état qui devient en quelque sorte un piège), il est nécessaire que cette nouvelle configuration soit choisie

parmi un ensemble proche de la configuration où se trouve le système. Il est nécessaire que la différence d'énergie entre deux configurations successives soit modeste, ce qui est réalisé si l'on choisit de ne modifier que l'état d'un seul spin. Pour que le choix entre configurations successives reste bien aléatoire, on ne doit pas sélectionner les spins selon un ordre régulier. La séquence itérative de la dynamique Metropolis pour un système de spins est la suivante :

1. On sélectionne un site, en tirant au hasard un nombre entier  $i$  compris entre 1 et le nombre total de sites du réseau.
2. On calcule la différence d'énergie entre la nouvelle configuration dans laquelle le spin sélectionné a été retourné et l'ancienne configuration. Pour une interaction à courte portée, cette différence d'énergie est en quelque sorte locale car elle ne fait intervenir que le site du spin sélectionné et ses proches voisins.
3. Si la nouvelle configuration est d'énergie plus basse, la nouvelle configuration est acceptée. Si la nouvelle configuration est d'énergie plus haute, on tire au hasard un nombre entre 0 et 1, si ce nombre est inférieur à  $\exp(\beta(U(i) - U(j)))$ , la nouvelle configuration est acceptée, sinon on garde l'ancienne configuration.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques (énergie moyenne, chaleur spécifique, magnétisation, susceptibilité, ...) peut être fait simplement. En effet, si une nouvelle configuration est acceptée, la mise à jour de ces grandeurs ne nécessite pas de calcul supplémentaire : on a  $E_n = E_o + \Delta E$  où  $E_n$  et  $E_o$  représentent respectivement l'énergie de la nouvelle et de l'ancienne configuration ; de même pour la magnétisation, on a  $M_n = M_o + 2\text{sgn}(S_i)$  où  $\text{sgn}(S_i)$  est le signe du spin  $S_i$  dans la nouvelle configuration. Bien évidemment, dans le cas où la configuration est inchangée, les grandeurs sont inchangées, mais il ne faut pas oublier d'incrémenter le temps.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les grandeurs thermodynamiques dérivées se calculent à partir des moments de la distribution d'énergie ou de la distribution de la magnétisation. Une manière efficace consiste à créer des histogrammes pour l'énergie et/ou la magnétisation et de stocker ces histogrammes en fin de calcul. Cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser une place disque et une occupation en mémoire qui peuvent être importantes, mais elle permet de calculer les grandeurs thermodynamiques après que la simulation ait été effectuée.

Pratiquement, pour un système discret, comme le modèle d'Ising, on connaît l'ensemble des valeurs permises pour la magnétisation (ou l'énergie), ce qui permet de fixer la taille initiale du tableau à créer,  $histom[2N + 1]$ , où  $N$  est le nombre de spins. Après une initialisation à zéro de l'ensemble des valeurs de ce tableau, on utilise à chaque pas de temps de la simulation l'instruction suivante.

$$histom[magne] = histom[magne] + 1 \quad (2.26)$$

où  $magne$  est la variable qui stocke la magnétisation du système.

## 2.6 Application : systèmes continus

### 2.6.1 Résultats

On rappelle qu'un liquide simple est un système de particules ponctuelles interagissant par un potentiel de paires. Pour déterminer le diagramme de phase constitué de régions où le système est liquide et de régions où le système est gazeux (et éventuellement solide), il est nécessaire que le potentiel d'interaction contienne à la fois une interaction répulsive à courte distance, pour tenir compte de l'impossibilité du recouvrement des atomes, et une interaction attractive à longue distance (de type Van der Waals). Un potentiel satisfaisant ces critères, qui a été très étudié, celui de Lennard-Jones

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.27)$$

où  $\epsilon$  fixe l'échelle d'énergie et  $\sigma$  représente le diamètre d'un atome. Comme d'habitude pour une simulation, l'ensemble des grandeurs calculées est exprimé dans un système de coordonnées réduites : la température est alors  $T^* = k_B T / \epsilon$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, la distance est  $r^* = r / \sigma$  et l'énergie est  $u^* = u / \epsilon$ . Ce modèle a un point critique  $T_c^* = 1.3$  et  $\rho_c^* = 0.3$ , et un point triple  $T_t^* = 0.6$  et  $\rho_t^* = 0.8$

### 2.6.2 Simulation Monte Carlo

Pour un système continu, on génère une configuration en déplaçant aléatoirement une particule, choisie elle-même au hasard parmi l'ensemble des particules. Ainsi, pour le déplacement élémentaire d'une particule évoluant dans un espace tridimensionnel, l'algorithme est le suivant

$$x'_i \rightarrow x_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad (2.28)$$

$$y'_i \rightarrow y_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad (2.29)$$

$$z'_i \rightarrow z_i + \Delta(\text{rand} - 0.5) \quad (2.30)$$

$$(2.31)$$

où  $\text{rand}$  désigne un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, choisi dans une distribution uniforme.  $\Delta$  est une distance de déplacement maximum dans un pas élémentaire, que l'on se donne a priori. Le choix  $x'_i \rightarrow x_i + \Delta \text{rand}$  par exemple serait incorrect car il n'autorise que les déplacements positifs et viole le bilan détaillé (voir Eq. (2.16)).

Le calcul de l'énergie d'une nouvelle configuration est plus compliqué que pour des systèmes sur réseau. En effet, toutes les particules interagissant entre elles, ce calcul requiert la prise en compte de  $N$  termes, où  $N$  est le nombre de particules contenues dans la boîte. De plus, les conditions aux limites périodiques impliquent que l'on doit sommer sur les potentiels d'interaction contenus dans l'ensemble des autres boîtes

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j,\mathbf{n}} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|) \quad (2.32)$$

où  $L$  est la longueur de la boîte de base et  $\mathbf{n}$  un vecteur arbitraire de composantes entières. Pour des potentiels décroissant suffisamment vite (pratiquement pour des potentiels tels que  $\int dV u(r)$ , où  $dV$  est le volume élémentaire du système soit finie), la somme peut être limitée par la convention d'image minimale ; pour calculer l'énergie d'interaction entre la particule  $i$  et la particule  $j$ , on teste pour chaque coordonnée spatiale si  $|x_i - x_j|$  (respectivement  $|y_i - y_j|$  et  $|z_i - z_j|$ ) est inférieure à la taille de la demi-boîte  $L/2$ . Si le nombre  $|x_i - x_j|$  (respectivement  $|y_i - y_j|$  et  $|z_i - z_j|$ ) est supérieur en valeur absolue à  $L/2$ , on calcule  $x_i - x_j \bmod L$  (respectivement  $y_i - y_j \bmod L$  et  $z_i - z_j \bmod L$ ), ce qui revient à considérer la particule  $j$  située dans la boîte la plus proche.

Cette première étape est très longue car la mise à jour de l'énergie nécessite le calcul de  $N^2/2$  termes. Dans le cas où le potentiel décroît rapidement (cas du potentiel Lennard-Jones), à longue distance la densité  $\rho(r)$  devient uniforme et on peut estimer cette contribution à l'énergie potentielle moyenne par la formule suivante

$$u_i = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4r^2 dr u(r) \rho(r) \quad (2.33)$$

$$\simeq \frac{\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4r^2 dr u(r) \quad (2.34)$$

Cela signifie que l'on remplace le potentiel complet par un potentiel tronqué de la forme suivante :

$$u^{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_c, \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.35)$$

Avec ce potentiel de portée finie, le calcul de l'énergie consiste à sommer sur un nombre fini de particules, ce qui rend le temps de calcul simplement proportionnel au nombre total de particules  $N$  et non pas au carré  $N^2$  dans le cas d'un potentiel non tronqué. Il faut noter que le potentiel tronqué produit une discontinuité dans le potentiel ce qui donne une contribution "d'impulsion" à la pression. Cette correction peut être ajoutée dans le calcul de la simulation de Monte Carlo, mais n'introduit pas de biais. Pour la Dynamique Moléculaire, ce n'est pas le cas, et nous verrons qu'il est nécessaire de modifier à nouveau la procédure.

De manière analogue à ce qui a été vu pour le modèle d'Ising (et plus généralement pour les systèmes sur réseau), on peut utiliser un histogramme pour stocker l'énergie. Compte tenu du fait que les valeurs de l'énergie ne soient plus discrètes, mais continues, il est nécessaire de modifier la procédure de la manière suivante. Pour un système continu, on doit définir un intervalle ( $\Delta E$ ). Si la dimension du tableau de l'histogramme est  $N_h$ , on pourra échantillonner l'énergie de  $E_{min}$  à  $E_{min} + \Delta E(N_t)$ . Si  $E(t)$  est l'énergie du système à l'instant  $t$ , on détermine l'indice de l'élément du tableau à incrémenter par la relation

$$i = \text{Int}(E - E_{min}/\Delta E) \quad (2.36)$$

Dans ce cas, les valeurs des moments calculées à partir de l'histogramme défini ci-dessus ne sont pas exactes comme dans les systèmes sur réseaux, mais

seulement approchées. Il faut choisir un pas suffisamment petit pour que cette approximation ne conduise pas une estimation trop erronée des moments.

## 2.7 Les générateurs de nombres aléatoires

La simulation Monte Carlo repose sur l'existence d'un générateur de nombres aléatoires dont le prototype doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire une infinité de critères : à la fois, la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme. De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles,...

Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Dans les premiers temps de l'informatique, les générateurs utilisaient une représentation des nombres sur 8 bits ; des périodes étaient très courtes et les résultats systématiquement faux pour les simulations Monte Carlo. Les temps ont changé, mais cela a quelque peu traumatisé la communauté des scientifiques durant de longues années.

Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages, mais d'autres qualités sont nécessaires, comme l'absence de corrélation entre les séquences de nombres ; l'initialisation correcte du générateur reste un point encore trop souvent négligé.

Il existe deux grands types d'algorithme pour obtenir des générateurs de nombres aléatoires. Le premier type est basé sur la congruence linéaire

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod m \quad (2.37)$$

Ce type de relation génère une suite (pseudo-aléatoire) de nombres entiers compris entre 0 et  $m - 1$ .  $m$  donne la période du générateur. Parmi les générateurs utilisant cette relation, on trouve les fonctions randu d'IBM, ranf du Cray, drand48 sur les machines Unix, ran de Numerical Recipes (Knuth), etc. Les périodes de ces suites de nombres vont de  $2^{29}$  (randu IBM) à  $2^{48}$  (ranf).

Sachant que  $2^{30} \simeq 10^9$ , si on considère un réseau de spins tridimensionnel cubique de  $100^3$ , cela permet  $10^3$  tirages par spin ce qui se révèle très insuffisant. Pour un réseau modeste de  $10^3$ , ce nombre est mille fois plus élevé et devient donc raisonnable pour étudier le diagramme de phase, en dehors de la région critique.

Le générateur rng cmrg (Lecuyer)<sup>3</sup> fournit une suite de nombres à partir de :

$$z_n = (x_n - y_n) \bmod m1, \quad (2.38)$$

---

<sup>3</sup>P. Lecuyer a contribué à développer de nombreux générateurs basés soit sur la congruence, soit sur la deuxième méthode qui est celle de déplacement de registre.

où les  $x_n$  et  $y_n$  sont donnés par les relations suivantes

$$x_n = (a_1 x_{n-1} + a_2 x_{n-2} + a_3 x_{n-3}) \bmod m1 \quad (2.39)$$

$$y_n = (b_1 y_{n-1} + b_2 y_{n-2} + b_3 y_{n-3}) \bmod m2 \quad (2.40)$$

$$\cdot \quad \quad \quad (2.41)$$

La période de ce générateur de  $2^{305} \simeq 10^{61}$

La deuxième classe de générateurs est basée sur le déplacement de registre à travers l'opération “ou exclusif” Un exemple est donné par le générateur de Kirkpatrick et Stoll.

$$x_n = x_{n-103} \bigoplus x_{n-250} \quad (2.42)$$

Sa période est grande,  $2^{250}$ , mais il nécessite 250 mots à stocker. Le générateur avec la période la plus grande est sans doute celui de Matsumoto et Nishimura connu sous le nom MT19937 (Mersenne Twister générateur). Sa période est de  $10^{6000}$  ! Il utilise 624 mots par générateur et il est équidistribué dans 623 dimensions !

### 2.7.1 Génération de nombres aléatoires non uniformes

#### Introduction

Si, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il est possible d'obtenir un “bon” générateur de nombres aléatoires uniformes, il existe de nombreuses situations physiques, où il est nécessaire de pouvoir générer des nombres selon une distribution de probabilité  $f(x)$  sur un intervalle  $I$ , telle que  $\int_I dx f(x) = 1$  (condition de normalisation de la probabilité). Nous allons voir ci-dessous plusieurs méthodes qui permettent de générer des distributions non uniformes.

#### Transformation inverse

Soit une distribution de probabilité  $f(x)$  définie sur un intervalle  $I$ . Considérons la distribution de probabilité cumulée  $F$  telle que

$$F(x) = \int^x f(t) dt \quad (2.43)$$

S'il existe une fonction inverse  $F^{-1}$ , alors  $u = F^{-1}(x)$  définit une fonction de distribution cumulée pour une variable aléatoire de distribution uniforme sur l'intervalle  $[0, 1]$ .

Par exemple, si on a une distribution de probabilité exponentielle de moyenne  $\lambda$ , notée classiquement  $\mathcal{E}(\lambda)$ , on a

$$\begin{aligned} F(x) &= \int_0^x dt \lambda e^{-\lambda t} \\ &= 1 - e^{-\lambda x} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Ainsi en inversant la relation  $u = F(x)$ , on obtient

$$x = -\frac{\ln(1-u)}{\lambda} \quad (2.45)$$

Si on considère la distribution de probabilité cumulée  $F(x) = 1 - x$ , on obtient immédiatement que  $u$  est une variable aléatoire uniforme sur l'intervalle unité,  $1 - u$  est aussi une variable uniforme sur le même intervalle. Ainsi, l'équation (2.45) peut être réécrite sous la forme

$$x = -\frac{\ln(u)}{\lambda} \quad (2.46)$$

### Méthode de Box-Muller

La distribution gaussienne est très fréquemment utilisée dans les simulations. Malheureusement, la distribution cumulée est une fonction erreur. Pour une gaussienne de variance unité centrée à zéro, notée classiquement  $\mathcal{N}(0, 1)$  (le  $\mathcal{N}$  fait référence à distribution normale), on a

$$F(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x dt e^{t^2/2} \quad (2.47)$$

Cette fonction n'est pas inversible et l'on ne peut pas appliquer la méthode précédente. On peut toutefois considérer un couple de variables aléatoires  $(x, y)$  avec une distribution gaussienne chacune. En utilisant la transformation en coordonnées polaires, la distribution de probabilité jointe  $f(x, y)dx dy$  se transforme en  $f(r, \theta)r dr d\theta$ , soit encore  $f(r^2)dr^2 d\theta = \exp(-r^2/2)/2dr^2 d\theta$ . La variable  $r^2$  est une variable aléatoire avec une distribution exponentielle de moyenne  $1/2$ , soit  $\mathcal{E}(1/2)$ , et  $\theta$  est une variable aléatoire uniforme sur l'intervalle  $[0, 2\pi]$ .

Si  $u$  et  $v$  sont des variables aléatoires uniformes sur l'intervalle  $[0, 1]$ , soit  $\mathcal{U}_{[0,1]}$ , on a

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{-2 \ln(u)} \cos(2\pi v) \\ y &= \sqrt{-2 \ln(u)} \sin(2\pi v) \end{aligned} \quad (2.48)$$

### Méthode d'acceptation et de refus

La méthode précédente n'est pas facilement utilisable pour d'autres exemples ; la méthode que nous allons voir permet en principe de générer des types de distribution plus générale que ceux que nous avons rencontrés jusqu'à présent.

La méthode consiste à utiliser la propriété suivante

$$f(x) = \int_0^{f(x)} dt \quad (2.49)$$

Ainsi si on considère un couple de variables aléatoires uniformes la distribution de probabilité jointe  $g(x, u)$  telle que  $0 < u < f(x)$ , la fonction  $f(x)$  est la distribution de probabilité marginal en  $x$  de la distribution jointe, c'est-à-dire

$$f(x) = \int du g(x, u) \quad (2.50)$$

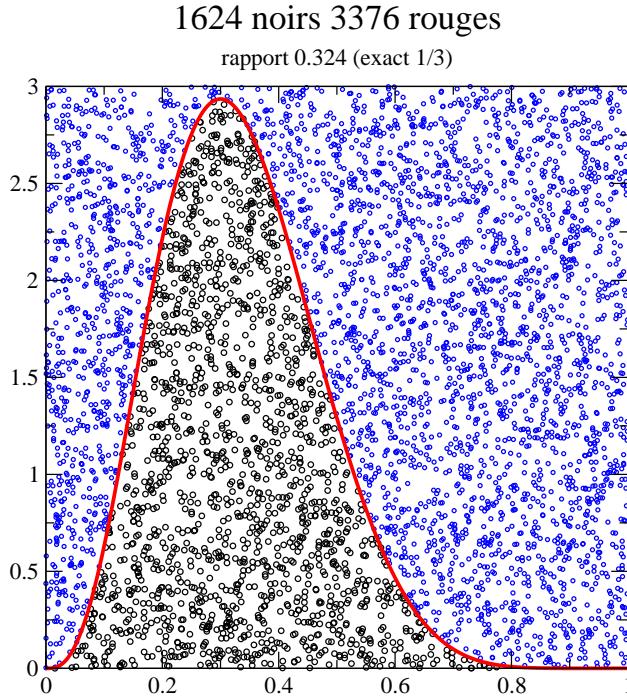


FIG. 2.1 – Calcul par la méthode d’acceptation-refus d’une distribution de probabilité  $\mathcal{B}(4, 8)$  en utilisant 5000 points.

Ainsi, en utilisant une méthode de type Monte Carlo avec échantillonnage uniforme, on peut obtenir une distribution de nombres aléatoires avec une distribution non inversible. Le prix à payer est illustré sur la figure 2.1 où on échantillonne une distribution de probabilité  $x^\alpha(1-x)^\beta$ , soit avec les notations classiques  $\mathcal{B}(\alpha, \beta)$ . Pour que cette méthode fonctionne, il est nécessaire de choisir une distribution uniforme pour  $u$ ,  $\mathcal{U}_{[0, m]}$  avec  $m$  supérieur où égal au maximum de  $f(x)$ . Il est donc nécessaire de déterminer le maximum de  $f(x)$  sur son intervalle de définition avant de générer des nombres aléatoires

En utilisant une valeur maximale pour  $u$  égale au maximum de la fonction, on optimise la méthode.

De manière générale l’efficacité de la méthode est donnée par le rapport du rectangle de la figure sur la surface se trouvant sous la courbe (en l’occurrence, une surface égale à l’unité). Pour la fonction de distribution  $\beta(3, 7)$  et en prenant une valeur maximum de  $u$  égalé à 3, on obtient un rapport 1/3 entre les nombres aléatoires acceptés sur la totalité des nombres aléatoires générés. En pratique, pour un nombre de 5000 nombres générés, on obtient sur la figure 2.1 1624 acceptations et 3376 refus.

On voit de ce fait les limitations de cette méthode et les possibilités d’amélioration : éliminer le nombre de refus qui pénalisent rapidement la possibilité

de générer une distribution de probabilité quelconque.

Il existe une première amélioration de cette méthode en déterminant une enveloppe de la fonction  $f$  par une fonction  $g$  très simple à calculer. Dans ce cas, on génère des nombres aléatoires selon la distribution  $g$  (soit par une méthode d'inversion, soit par la méthode d'acceptance refus elle-même, puis on applique la méthode d'acceptation-refus sur la fonction  $f(x)/g(x)$ ). On obtient alors une génération de nombres aléatoires dont le nombre de refus devient plus faible.

### Méthode des rapports de nombres aléatoires uniformes : ROU (Ratio of uniform numbers)

Le principe de cette méthode repose le fait de générer des rapports de nombres aléatoires uniformes. Soit  $z = a_1 + a_2 y/x$  où  $x$  et  $y$  sont des nombres aléatoires uniformes.

Soit une fonction  $r$  intégrable normalisée à l'unité, si  $x$  est uniforme sur l'intervalle  $[0, x^*]$  et  $y$  sur l'intervalle  $[y_*, y^*]$ , et soit  $w = x^2$  and  $z = a_1 + a_2 y/x$ , si  $w \leq r(z)$ , alors  $z$  a la distribution  $r(z)$ , pour  $-\infty < z < \infty$ .

Pour démontrer ce résultat, considérons la distribution jointe  $f_{X,Y}(x, y)$  qui est uniforme sur ce domaine  $\mathcal{D}$  ce qui se trouve à l'intérieur du rectangle  $[0, x^*] \times [y_*, y^*]$ . La distribution jointe  $f_{W,Z}(w, z)$  est donnée par

$$f_{W,Z}(w, z) = J f_{X,Y}(\sqrt{w}, (z - a_1)\sqrt{w}/a_2) \quad (2.51)$$

où  $J$  est le jacobien de la transformation.

Ainsi, on

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial w} & \frac{\partial x}{\partial z} \\ \frac{\partial y}{\partial w} & \frac{\partial y}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (2.52)$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{1}{2\sqrt{w}} & 0 \\ \frac{z-a_1}{2a_2\sqrt{w}} & \frac{\sqrt{w}}{a_2} \end{vmatrix} \quad (2.53)$$

$$= \frac{1}{a_2} \quad (2.54)$$

Si on calcule

$$f_Z(z) = \int dw f_{W,Z}(w, z) \quad (2.55)$$

on obtient facilement que  $f_Z(z) = r(z)$ .

Pour déterminer les équations du domaine  $\mathcal{D}$ , il faut résoudre les équations

$$x(z) = \sqrt{r(z)} \quad (2.56)$$

$$y(z) = (z - a_1)x(z)/a_2 \quad (2.57)$$

Prenons l'exemple de la gaussienne. On choisit  $a_1 = 0$  et  $a_2 = 1$ . On a donc  $r(z) = e^{-z^2}$ , on  $x^* = 1$ ,  $y_* = 0$  et  $y^* = \sqrt{2/e}$ . On peut montrer que le rapport du domaine  $\mathcal{D}$  sur le rectangle accessible aux valeurs de  $x$  et de  $y$  est égal à  $\sqrt{\pi e}/4 \simeq 0.7306$ . Même si un nombre généré sur 4 est "perdu", la distribution est générée sans calculer d'exponentielles ni de fonctions trigonométriques, ce qui selon l'architecture des ordinateurs permet une exécution plus rapide.



## Chapitre 3

# Dynamique Moléculaire

### Contenu

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	31
<b>3.2</b>	<b>Équations du mouvement</b>	32
<b>3.3</b>	<b>Discrétisation. Algorithme de Verlet</b>	33
<b>3.4</b>	<b>Algorithme respectant le renversement du temps.</b>	35
3.4.1	Formalisme de Liouville	35
3.4.2	Discrétisation de la solution de Liouville	37
<b>3.5</b>	<b>Modèle des sphères dures</b>	39
<b>3.6</b>	<b>Dynamique Moléculaire dans d'autres ensembles</b>	40
3.6.1	Algorithme d'Andersen	41
3.6.2	Algorithme de Nose-Hoover	41

---

### 3.1 Introduction

La limitation intrinsèque de la simulation Monte Carlo provient de ce qu'on ne considère pas la dynamique "réelle" du système. Pour des systèmes continus définis à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations du mouvement pour l'ensemble des particules. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément les propriétés dynamiques (corrélations temporelles) d'un système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Cette méthode permet de calculer aussi les grandeurs statiques d'équilibre (corrélations spatiales) comme dans une simulation Monte Carlo afin d'être comparées directement à l'expérience.

L'utilisation efficace d'un nouvel outil repose sur la connaissance de ses possibilités ; les ordres de grandeur des systèmes accessibles à la puissance des ordinateurs permettent d'appréhender le type de phénomène que l'on peut étudier grâce à la dynamique moléculaire. Pour un système tridimensionnel, on peut résoudre les équations du mouvement pour des systèmes de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de particules ; même pour les plus grands systèmes, cela signifie que, le long d'une arête de la boîte de simulation, le nombre de particules est de l'ordre de  $(10^4)^{(1/3)} \simeq 21$ .

Pour des systèmes atomiques en dehors de la région critique, cela est très suffisant, mais se révèle très limitant pour des édifices moléculaires plus complexes (molécules biologiques). En se basant sur un potentiel de Lennard-Jones, le temps obtenue à partir d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système ( $m$  la masse d'une particule,  $\sigma$  son diamètre, et  $\epsilon$  l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction) est

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad (3.1)$$

Ce temps représente le temps pour un atome de se déplacer sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Par exemple, pour l'argon, on a  $\sigma = 3\text{\AA}$ ,  $m = 6.63 \cdot 10^{-23}\text{kg}$  et  $\epsilon = 1.64 \cdot 10^{-20}\text{J}$ , ce qui donne  $\tau = 2.8 \cdot 10^{-14}\text{s}$ . Pour une intégration numérique des équations du mouvement, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps  $\tau$ , typiquement  $\Delta t = 10^{-15}\text{s}$ , voire plus petite. Le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique est typiquement de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7$ , ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va jusqu'à  $10^{-8}\text{s}$ .

Pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont très inférieurs à  $10^{-8}\text{s}$  et la dynamique moléculaire est un très bon outil. Dans le cas des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse, on observe des temps de relaxation qui croissent jusqu'à  $1000\text{s}$  et plus ; les changements de conformation des protéines au contact d'une surface solide se déroulent sur des temps de l'ordre de la milliseconde. Pour ces situations, une simulation microscopique est à l'heure actuelle hors de portée. Il est alors nécessaire de modifier l'approche : une solution consiste à moyenner sur une partie des degrés de liberté microscopiques et à construire un modèle où le nouveau temps de la simulation est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs au temps microscopique.

## 3.2 Équations du mouvement

Nous considérons ci-dessous l'exemple du liquide Lennard-Jones. Les équations du mouvement de la  $i$ ème particule sont données par

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{r}_i} u(\mathbf{r}_{ij}). \quad (3.2)$$

Pour simuler un milieu infini, on utilise dans une simulation des conditions aux limites périodiques. Le calcul de la force interagissant entre deux particules  $i$  et  $j$  se fait souvent entre l'image de  $j$  la plus proche de  $i$  et non pas entre les deux particules appartenant à la boîte de référence (voir plus haut).

Comme dans le cas de la simulation Monte Carlo, le calcul de la force agissant sur la particule  $i$  nécessite a priori le calcul de  $(N - 1)$  forces élémentaires provenant des autres particules. L'utilisation d'un potentiel tronqué permet alors de limiter le calcul de la force aux particules entourant la particule  $i$  dans une sphère dont le rayon est celui de la troncature du potentiel.

Pour que les forces restent finies quelle que soit la distance entre particules, le potentiel tronqué utilisé en dynamique moléculaire est le suivant

$$u^{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c. \end{cases} \quad (3.3)$$

Il faut bien entendu tenir compte de l'erreur que ce nouveau potentiel introduit dans les grandeurs thermodynamiques par rapport au potentiel original.

### 3.3 Discrétisation. Algorithme de Verlet

Pour intégrer numériquement des équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est a priori possible, mais comme nous allons le voir par la suite, il est très important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps (l'ensemble statistique est microcanonique). L'algorithme proposé par L. Verlet est historiquement l'un des premiers introduit et il reste encore l'un des plus utilisé actuellement.

Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système conservatif constitué de  $N$  particules identiques et nous appelons  $\mathbf{r}$ , un vecteur à  $3N$  composantes :  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , où  $\mathbf{r}_i$  désigne le vecteur position de la particule  $i$ . L'équation d'évolution du système peut s'écrire formellement comme.

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)). \quad (3.4)$$

En faisant un développement de Taylor, on a

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (3.5)$$

et de manière similaire,

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4). \quad (3.6)$$

En sommant ces deux équations, on obtient

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4). \quad (3.7)$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de  $(\Delta t)^4$ . Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions. On peut toutefois déterminer celles-ci de la manière suivante,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}((\Delta t)^2) \quad (3.8)$$

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire est évidemment liée à la qualité de l'algorithme utilisé et à ses propriétés. La rapidité de l'exécution du programme peut être aussi déterminante. Notons que l'essentiel du temps de

calcul dans une dynamique moléculaire est consommé dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal.

La précision du calcul pour l'algorithme de Verlet est grossièrement donnée par

$$\Delta t^4 N_t \quad (3.9)$$

où  $N_t$  est le nombre de pas de la simulation, le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par  $\Delta t N_t$ . Il semble intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées des coordonnées à des ordres plus élevés. Il faut savoir que d'une part la quantité d'information à garder en mémoire augmente rapidement, et que d'autre part, la précision du calcul diminue à cause des erreurs d'arrondi non prises en compte dans l'équation (3.9).

Les algorithmes d'ordres plus élevés ont tendance à fournir une dynamique aux temps courts de meilleure qualité, mais l'énergie totale du système tend à ne pas rester constante aux temps longs. L'algorithme de Verlet possède au contraire la vertu de conduire à une dérive énergétique faible aux temps longs.

Une symétrie particulièrement importante, contenue dans les équations de Newton du système, est la symétrie par renversement du temps. Il est important de noter que l'algorithme de Verlet satisfait cette symétrie. En effet, en changeant  $\Delta t \rightarrow -\Delta t$ , l'équation (3.7) reste inchangée. La conséquence de cette propriété est que, si à un instant  $t$  de la simulation on inverse la flèche du temps, la trajectoire de la dynamique moléculaire revient sur ses pas. Les erreurs d'arrondi accumulés dans la simulation limitent la réversibilité quand le nombre de pas de calcul devient important. En revanche, on peut en utilisant cette propriété de l'algorithme tester l'importance des erreurs d'arrondi, en inversant le temps dans la simulation pour des temps de plus en plus grands.

Les systèmes Hamiltoniens ont la propriété de conserver le volume de l'espace des phases quand le système évolue et l'on souhaite respecter celle-ci en Dynamique Moléculaire. Si un algorithme ne possède pas cette propriété, cela implique que l'énergie ne peut pas être conservée au delà des temps courts. Pour que cette propriété soit vérifiée, il est nécessaire qu'entre deux temps le jacobien de la transformation entre les nouvelles et les anciennes coordonnées dans l'espace des phases soit égal à 1. Nous allons voir par la suite que cela est vérifié pour l'algorithme de Verlet.

Signalons un algorithme, apparenté à celui de Verlet, connu sous le nom d'algorithme Leapfrog (algorithme saute-mouton) basé sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions sont obtenues pour les intervalles de temps entiers. Si on définit les vitesses pour les temps  $t + \Delta t/2$  et  $t - \Delta t/2$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t}, \quad (3.11)$$

on obtient immédiatement

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (3.12)$$

et, de manière similaire,

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t. \quad (3.13)$$

En utilisant l'équation (3.7), on obtient la relation

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3). \quad (3.14)$$

Puisqu'il est aussi basé sur l'équation (3.7), cet algorithme est identique à l'algorithme de Verlet en ce qui concerne le calcul des trajectoires (les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul). Il peut être toutefois différent pour le calcul des grandeurs thermodynamiques car la moyenne de l'énergie potentielle peut être calculée aux temps entiers (elle fait intervenir les positions), tandis que la moyenne de l'énergie cinétique fait intervenir des temps demi-entiers (elle fait intervenir les vitesses).

Les efforts pour dériver de meilleures algorithmes ont été nombreux. Nous allons voir que le formalisme de Liouville permet de comprendre la dérivation de tels algorithmes et aussi de généraliser ce type d'algorithme à des ordres plus élevés en  $\Delta t$ .

## 3.4 Algorithme respectant le renversement du temps.

### 3.4.1 Formalisme de Liouville

Dans la formulation de Gibbs, la distribution des points de l'espace des phases est décrite par une distribution de probabilité  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  où  $N$  est le nombre de particules du système considéré,  $\mathbf{r}^N$  représente l'ensemble des coordonnées spatiales du système et  $\mathbf{p}^N$  celui des quantités de mouvement. Si  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  est connue, on peut calculer la moyenne de quantité microscopique.

L'évolution temporelle de cette distribution est donnée par l'équation de Liouville qui traduit le fait que cette distribution évolue dans l'espace des phases comme celle d'un fluide incompressible.

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0, \quad (3.15)$$

soit encore,

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} - \{\mathcal{H}_N, f^{(N)}\} = 0, \quad (3.16)$$

où  $\mathcal{H}_N$  désigne le Hamiltonien du système comprenant  $N$  particules, et l' accolade  $\{A, B\}$  désigne le crochet de Poisson<sup>1</sup>. L'opérateur de Liouville est défini

<sup>1</sup> Pour deux fonctions  $A$  et  $B$  dépendant de  $\mathbf{r}^N$  et  $\mathbf{p}^N$ , on appelle crochet de Poisson entre  $A$  et  $B$

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \quad (3.17)$$

par la relation

$$\mathcal{L} = i\{H_N, \cdot\} \quad (3.18)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left( \left( \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \left( \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (3.19)$$

avec

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (3.20)$$

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = -\mathbf{f}_i = -\frac{d\mathbf{p}_i}{dt}. \quad (3.21)$$

$$(3.22)$$

Ainsi l'équation (3.16) se réécrit simplement

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)}, \quad (3.23)$$

et on obtient la solution formelle

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \exp(-i\mathcal{L}t)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0). \quad (3.24)$$

De même, toute fonction  $A$  qui dépend des coordonnées spatiales,  $\mathbf{r}^N$ , et des quantités de mouvement,  $\mathbf{p}^N$ , (et sans dépendance explicite du temps) obéit à l'équation d'évolution

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right). \quad (3.25)$$

Exprimée à l'aide de l'opérateur de Liouville, cette équation devient

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A, \quad (3.26)$$

ce qui donne formellement

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = \exp(i\mathcal{L}t)A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)). \quad (3.27)$$

Malheureusement (ou heureusement car sinon le monde serait bien simple), le calcul de l'exponentielle est impossible dans le cas général. On peut toutefois résoudre cette équation pour deux cas particuliers. Remarquons d'abord que l'on peut toujours écrire l'opérateur de Liouville comme la somme de deux opérateurs

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p \quad (3.28)$$

où

$$i\mathcal{L}_r = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.29)$$

et

$$i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (3.30)$$

Appelons

$$i\mathcal{L}_r^0 = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.31)$$

et calculons

$$A(t) = \exp(i\mathcal{L}_r^0 t) A(0) \quad (3.32)$$

On a, en développant l'exponentielle

$$A(t) = A(0) + i\mathcal{L}_r^0 A(0) + \frac{(i\mathcal{L}_r^0)^2}{2!} A(0) + \dots \quad (3.33)$$

$$= \exp \left( \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) t \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) A(0) \quad (3.34)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i \frac{\left( \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) t \right)^n}{n!} \left( \frac{\partial^n}{\partial \mathbf{r}_i^n} \right) A(0) \quad (3.35)$$

$$= A \left( \left( \mathbf{r}_i + \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) t \right), \mathbf{p}^N(0) \right) \quad (3.36)$$

La solution correspond à une simple translation des coordonnées spatiales . En appliquant à  $A$ , l'opérateur  $\mathcal{L}_p^0$  défini de manière similaire à  $\mathcal{L}_r^0$ , on obtient évidemment la solution de l'équation de Liouville qui correspond à une simple translation des quantités de mouvement.

### 3.4.2 Discréétisation de la solution de Liouville

Nous avons vu que l'opérateur de Liouville complet peut être écrit comme la somme de deux opérateurs  $\mathcal{L}_r$  et  $\mathcal{L}_p$ . Ces deux opérateurs ne commutent pas entre eux, ce qui induit que

$$\exp(\mathcal{L}t) \neq \exp(\mathcal{L}_r t) \exp(\mathcal{L}_p t). \quad (3.37)$$

Le point clé, à cette étape du raisonnement, consiste à rappeler l'identité de Trotter,

$$\exp(B + C) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( \exp \left( \frac{B}{2P} \right) \exp \left( \frac{C}{P} \right) \exp \left( \frac{B}{2P} \right) \right)^P. \quad (3.38)$$

Cette formule exacte donne pour un nombre  $P$  fini, mais grand

$$\exp(B + C) = \left( \exp \left( \frac{B}{2P} \right) \exp \left( \frac{C}{P} \right) \exp \left( \frac{B}{2P} \right) \right)^P \exp \left( \mathcal{O} \left( \frac{1}{P^2} \right) \right) \quad (3.39)$$

ce qui exprime le fait que pour  $P$  grand mais fini, la formule de Trotter est approchée et que le premier terme correctif est de l'ordre de  $1/P^2$ . Ainsi, en

utilisant  $\Delta t = t/P$ , en remplaçant la solution formelle de l'équation Liouville par sa version discrétisée, et en posant,

$$\frac{B}{P} = \frac{i\mathcal{L}_p t}{P} \quad (3.40)$$

et

$$\frac{C}{P} = \frac{i\mathcal{L}_r t}{P}, \quad (3.41)$$

on obtient que pour un pas élémentaire, on doit appliquer l'opérateur

$$e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2}. \quad (3.42)$$

On a

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) = \\ A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) \end{aligned} \quad (3.43)$$

puis

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) = \\ A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) \end{aligned} \quad (3.44)$$

et finalement en appliquant  $e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2}$ , il vient

$$A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt} + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(\Delta t)}{dt}\right)^N\right) \quad (3.45)$$

Ainsi, en résumé, on obtient les transformations suivantes

$$\begin{cases} \mathbf{p}(0) \rightarrow \mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2}(\mathbf{f}(0) + \mathbf{f}(\Delta t)) \\ \mathbf{r}(0) \rightarrow \mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\Delta t/2)}{dt} \\ \quad = \mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(0)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \mathbf{f}(0) \end{cases} \quad (3.46)$$

ce qui redonne précisément les règles de transformation de l'algorithme de Verlet.

Vérifions que l'application successive des trois opérateurs conserve le volume de l'espace des phases. Le Jacobien de l'opérateur de l'équation (3.42) est le produit des Jacobiens de chaque opérateur. Or, chaque opération est une translation soit dans l'espace des coordonnées, soit dans l'espace des quantités de mouvement, ce qui donne un Jacobien égal à 1 pour chaque opérateur. Le Jacobien global est donc aussi égal à 1 et le volume de l'espace des phases est conservé.

### 3.5 Modèle des sphères dures

Le modèle des sphères dures est défini par le Hamiltonien suivant

$$\mathcal{H}_N = \sum_i^N \left( \frac{1}{2} m v_i^2 + u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right), \quad (3.47)$$

où

$$u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \begin{cases} +\infty & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq \sigma \\ 0 & |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > \sigma \end{cases} \quad (3.48)$$

De la définition du potentiel, on voit que les facteurs de Boltzmann intervenant dans le calcul de l'intégrale de configuration  $\exp(-\beta u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))$  valent soit 0 (dès que les deux sphères de diamètre  $\sigma$  se recouvrent partiellement), soit 1, ce qui signifie que cette intégrale ne dépend pas de la température, mais uniquement de la densité. Comme tous les systèmes ne possédant qu'une interaction répulsive, le modèle des sphères dures ne peut donc pas présenter de transition liquide-gaz ; en revanche, une transition liquide-solide existe.

Ce modèle a été largement étudié, tant sur le plan théorique que sur le plan numérique. Cet intérêt s'est trouvé renouvelé ces dernières années dans le contexte des milieux granulaires. Quand le milieu n'est pas trop dense, le modèle des sphères dures inélastiques est un bon modèle de référence. Dans ce cas, le potentiel est celui des sphères dures élastiques, c'est à dire que les interactions entre particules correspondent à des collisions instantanées, seules les règles de collisions sont modifiées, voir chapitre 7.

Il faut bien remarquer que, vu la nature singulière des forces entre particules, une étude par Dynamique Moléculaire ne peut pas utiliser l'algorithme de Verlet qui suppose que les forces entre particules soient des fonctions continues.

Pour des sphères dures, la vitesse des particules ne change qu'au moment des collisions. Entre deux collisions, les particules suivent une trajectoire rectiligne. De plus, comme la collision est instantanée, la probabilité que trois sphères subissent ensemble une collision au même instant est infinitésimale. La dynamique se ramène donc à une suite de collisions binaires.

Considérons, pour deux sphères de même masse : lors de la collision entre deux sphères, bien évidemment conservation de la quantité de mouvement

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2 \quad (3.49)$$

Pour une collision élastique, la composante normale de la vitesse de contact est inversée. En notant  $\Delta\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}'_i$ , on a donc

$$(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = -(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1), \quad (3.50)$$

tandis que la composante tangentielle est inchangée.

$$(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{r}_{12}^\perp = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{r}_{12}^\perp, \quad (3.51)$$

où  $\mathbf{r}_{12}^\perp$  représente le vecteur normal à l'axe de la collision et appartenant au plan des vitesses des deux particules impliquées.

En utilisant les équations (3.50) et (3.51), on obtient les expressions des vitesses après collision

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (3.52)$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (3.53)$$

Il est facile de vérifier que l'énergie cinétique totale est conservée au cours de la collision.

Pratiquement, l'algorithme pour les systèmes de sphères dures est le suivant : à partir d'une configuration, on recherche la collision qui va intervenir la première entre les particules. Pour cela, on calcule pour chaque paire de particules, le temps de collision, si celui-ci existe, possible si les deux particules étaient isolées. Les trajectoires étant rectilignes entre deux collisions, on a entre la particule  $i$  et la particule  $j$  les équations du mouvement suivantes

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{v}_i t \quad (3.54)$$

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^0 + \mathbf{v}_j t \quad (3.55)$$

où  $\mathbf{r}_i^0$  et  $\mathbf{r}_j^0$  sont les positions des particules  $i$  et  $j$  après la dernière collision.

La condition de contact entre les deux particules est donné par la relation

$$\sigma^2 = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = (\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)^2 + (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)^2 t^2 + 2(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)t \quad (3.56)$$

Une condition nécessaire pour qu'il ait une solution positive pour  $t$  (collision dans le futur) est que

$$(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) < 0 \quad (3.57)$$

Si cette condition est satisfaite la solution retenue est celle qui donne le temps le plus court. Une fois effectuée cette opération pour chaque paire de particule, on sélectionne le temps le plus court qui correspond à la collision qui va avoir effectivement avoir lieu dans le système.

On fait alors évoluer l'ensemble des particules jusqu'à l'instant de la nouvelle collision (le calcul des trajectoires est exact, car les forces entre particules ne sont que des forces de contact). A l'instant de la collision, on modifie les vitesses des deux particules impliquées, et on recalcule l'instant de la collision suivante.

Un tel algorithme calcule les trajectoires avec une précision très grande (limitée seulement par les erreurs d'arrondi de la précision utilisée dans le programme). Le pas d'intégration n'est pas constant comme dans l'algorithme de Verlet. Cela permet d'avoir une méthode quasi-exacte, mais quand le système devient très dense, le temps moyen entre deux collisions diminue rapidement et l'évolution temporelle du système devient faible pour un nombre important de collisions.

## 3.6 Dynamique Moléculaire dans d'autres ensembles

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la simulation par dynamique moléculaire impose l'utilisation d'un ensemble micro canonique. Des généralisations existent

en considérant d'autres ensembles, par exemple l'ensemble canonique . Dans ce cas, notons que l'introduction de forces aléatoires pour représenter le bain thermique conduit généralement à changer la dynamique microscopique du système, qui n'est plus celle observée expérimentalement. La dynamique de ce type de simulation est alors plus proche de celle obtenue par une simulation de type Monte Carlo. Les méthodes utilisées consistent alors à modifier les équations du mouvement afin d'obtenir une distribution des vitesses qui tendent vers la distribution de Boltzmann que l'on doit obtenir à l'équilibre dans un ensemble canonique . Nous allons voir deux méthodes pour réaliser cet objectif

### 3.6.1 Algorithme d'Andersen

Le principe de l'algorithme d'Andersen est le suivant : le système est couplé à un thermostat. Ce couplage est réalisé par des forces stochastiques instantanées qui modifient aléatoirement les vitesses des particules. Ce mécanisme peut être interprété comme des déplacements de type Monte-Carlo du système entre des surfaces d'isoénergie. Entre les collisions stochastiques, le système évolue selon un dynamique Newtonienne habituelle. L'importance du couplage est contrôlé par le paramètre de la fréquence de collision noté  $\nu$ . De plus, on suppose que les collisions stochastiques doivent rester totalement décorrélées, ce qui conduit à choisir une distribution de collision de forme Poissonnienne,  $P(\nu, t)$

$$P(\nu, t) = e^{-\nu t} \quad (3.58)$$

Ainsi  $P(\nu, t)$  représente la probabilité que la prochaine collision d'une particule avec le bain intervienne dans un intervalle de temps  $dt$ .

En pratique, l'algorithme se compose de trois étapes

- Le système suit la dynamique Newtonienne sur un (ou plusieurs) pas de temps élémentaire(s) de la dynamique newtonienne. On note par commodité ce temps d'intégration  $\Delta t$ .
- On choisit aléatoirement un nombre de particules candidates aux collisions stochastiques. La probabilité qu'une particule soit choisie dans un intervalle de temps  $\Delta t$  est  $\nu \Delta t$ .
- Si une particule a été sélectionnée, sa vitesse est sélectionnée aléatoirement dans une distribution Maxwellienne à la température  $T$ . Les vitesses des autres particules ne sont pas alors mises à jour.

On est assuré que le système converge vers une distribution canonique , mais bien évidemment, on a tué la dynamique réelle du système. En particulier, les fonctions de corrélation temporelles ont des temps de relaxation qui dépendent très fortement du couplage imposé avec le thermostat.

### 3.6.2 Algorithme de Nose-Hoover

Par construction, le principe de l'algorithme d'Andersen conduit à détruire la dynamique de la simulation ce qui est très gênant car il s'agit de l'un des intérêts premiers de la méthode de la dynamique moléculaire. Une approche plus systématique a été introduit par Nose sur la notion de degrés de liberté supplémentaires que l'on ajoute au système. Ce degré de liberté permet de

modifier la dynamique hamiltonienne en introduisant une force de “friction” qui va soit augmenter les vitesses des particules soit les diminuer.

Tout d'abord considérons le Lagrangien suivant

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i s^2}{2} \left( \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 - \frac{L}{\beta} \ln(s) \quad (3.59)$$

où  $L$  est un paramètre quelconque a priori et  $U(\mathbf{r}^N)$  le potentiel d'interaction entre les  $N$  particules.  $Q$  représente la masse effective de la variable spatiale unidimensionnelle  $s$ . Les équations de Lagrange de ce système s'écrivent

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.60)$$

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (3.61)$$

$$(3.62)$$

Cela conduit en utilisant la transformée de Legendre à un Hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i)^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{(p_s)^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln(s) \quad (3.63)$$

Nous allons exprimer la fonction de partition micro canonique d'un système de  $N$  particules couplées à cet degré de liberté supplémentaire.

$$Q = \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(\mathcal{H} - E) \quad (3.64)$$

Cela traduit le fait que nous avons  $N$  particules indiscernables et dans l'ensemble micro-canonique les configurations acceptables sont celles qui ont la même énergie et sont alors comptées avec un poids égal dans la fonction de partition.

En posant  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$ , on obtient

$$Q = \frac{1}{N!} \int dp_s ds s^{3N} d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \times \delta \left( \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}'_i)^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{(p_s)^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln(s) - E \right) \quad (3.65)$$

En définissant  $\mathcal{H}'$  comme

$$\mathcal{H}' = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}'_i)^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) \quad (3.66)$$

la fonction de partition devient

$$Q = \frac{1}{N!} \int dp_s ds s^{3N} d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \times \delta \left( \mathcal{H}' + \frac{(p_s)^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln(s) - E \right) \quad (3.67)$$

On intègre alors sur la variable  $s$  en se servant de la propriété suivante

$$\delta(h(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{h'(s_0)} \quad (3.68)$$

où  $h(s)$  est une fonction ne s'annulant qu'une seule fois sur l'axe réel pour la valeur  $s = s_0$ . Ainsi, on a

$$\delta(\mathcal{H}' + \frac{(p_s)^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln(s) - E) = \frac{\beta s}{L} \delta(s - \exp(-\frac{\beta}{L}(\mathcal{H}' + \frac{p_s^2}{2Q} - E))) \quad (3.69)$$

Cela donne pour la fonction de partition

$$Q = \frac{\beta \exp(E(3N+1)/L)}{LN!} \int dp_s d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \exp\left(\frac{\beta(3N+1)}{L}(\mathcal{H}' + \frac{(p_s)^2}{2Q})\right) \quad (3.70)$$

Avec le choix  $L = 3N + 1$  la fonction de partition  $Q$  de l'ensemble micro-canonical de départ, (système des  $N$  particules et de la variable supplémentaire), correspond à un système de  $N$  particules dans l'ensemble canonique avec les variables  $r$ ,  $p'$  et  $t'$ .

Une telle procédure conduit à un algorithme avec un pas de temps variable, ce qui n'est pas très aisés à manipuler dans une simulation de dynamique moléculaire. Il est possible d'éliminer le pas de temps variable et de travailler avec un temps fixe et effectuant des transformations supplémentaires. Ce travail a été réalisé par Hoover qui a dérivé à partir de ces équations établi par Nose, un système d'équations qui peut être intégré avec un pas de temps constant. On a alors le système d'équations suivant

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.71)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \quad (3.72)$$

$$\dot{\xi} = \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{L}{\beta} \right) \frac{1}{Q} \quad (3.73)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \xi \quad (3.74)$$

Les deux premières équations constituent un ensemble fermé d'équations pour l'évolution du système des  $N$  particules. La dernière équation assure la consistance de l'équation du système durant la simulation.



# Chapitre 4

## Fonctions de corrélation

### Contenu

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	45
<b>4.2</b>	<b>Structure</b>	46
4.2.1	Fonction de distribution radiale	46
4.2.2	Facteur de structure	49
<b>4.3</b>	<b>Dynamique</b>	50
4.3.1	Résultats de la théorie de la réponse linéaire	50
4.3.2	Fonction de corrélation	50
4.3.3	Coefficients de transport	52

---

### 4.1 Introduction

Avec une simulation Monte Carlo ou une Dynamique Moléculaire, on peut calculer les quantités thermodynamiques comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, mais aussi les fonctions de corrélations spatiales. Ces fonctions caractérisent la structure du modèle simulé et fournissent des quantités beaucoup plus détaillées que les simples données thermodynamiques. Elles peuvent de plus être confrontées d'une part directement aux résultats expérimentaux de diffusion de neutrons, et d'autre part aux différentes approximations théoriques qui ont été développées ces dernières décennies (principalement les équations intégrales de la théorie des liquides).

Les fonctions de corrélations dynamiques ne peuvent être comparées qu'avec une simulation de Dynamique Moléculaire qui comprend une évolution microscopique réelle, par opposition à une simulation Monte Carlo dont la dynamique est donnée par une équation d'évolution stochastique fictive. En utilisant la théorie de la réponse linéaire, on peut caractériser la dynamique de retour à l'équilibre en calculant les fonctions de corrélations temporelles de l'équilibre, et déterminer les différents coefficients de transport.

A noter que la dynamique Monte Carlo, qui est une dynamique stochastique et non pas une dynamique microscopique, ne peut pas être utilisée pour une comparaison avec des résultats expérimentaux. Nous verrons cependant aux chapitres 7 et 8 que si le modèle est défini à partir d'une dynamique stochastique,

on pourra utiliser de manière similaire les résultats de la théorie de la réponse linéaire.

## 4.2 Structure

### 4.2.1 Fonction de distribution radiale

Nous allons dériver les expressions des fonctions de corrélation à l'équilibre, en fonction de la densité locale (notion introduite au premier chapitre) et montrer que cela conduit à une formulation qui se traduit naturellement en termes d'algorithme. De plus, nous allons prêter une attention particulière aux effets de taille finie ; en effet, la boîte de simulation contenant un nombre fini de particules, les grandeurs présentent des différences avec les mêmes grandeurs à la limite thermodynamique et il convient parfois d'en tenir compte.

Considérons un système constitué de  $N$  particules, défini par le Hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}^N). \quad (4.1)$$

Dans l'ensemble canonique, la distribution de densité associée à la probabilité de trouver  $n$  particules autour de l'élément de volume  $\prod_{i=1}^n d\mathbf{r}_i$ , que l'on note par la suite de manière abrégée comme  $d\mathbf{r}^n$ , est donnée par

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta V(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^{N-n}}{Z_N(V, T)} \quad (4.2)$$

où

$$Z_N(V, T) = \int \dots \int \exp(-\beta V(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N. \quad (4.3)$$

La normalisation de  $\rho_N^{(n)}(r^n)$  est telle que

$$\int \dots \int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}, \quad (4.4)$$

ce qui correspond au nombre de possibilités de trouver  $n$  particules parmi  $N$ . En particulier, on a

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}^1) d\mathbf{r}^1 = N \quad (4.5)$$

$$\int \int \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}^2) d\mathbf{r}^2 = N(N-1) \quad (4.6)$$

ce qui correspond pour l'équation (4.5) au fait que dans l'ensemble du volume se trouvent  $N$  particules et pour l'équation (4.6), se trouvent un nombre de paires  $N(N-1)$  de particules.

La fonction de distribution de paires est définie comme

$$g_N^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}^2) / (\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)). \quad (4.7)$$

Pour un système homogène (mais ce n'est pas toujours le cas, les problèmes aux interfaces sont très étudiés), on a  $\rho_N^{(1)}(r) = \rho$  et la fonction de distribution ne dépend que de la distance relative entre particules :

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{\rho_N^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\rho^2} \quad (4.8)$$

où  $g(r)$  est appelée la fonction de distribution radiale.

Quand la distance  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  est très grande, la fonction de distribution tend vers  $1 - \frac{1}{N}$ . À la limite thermodynamique, on retrouve bien que la fonction de distribution tend vers 1, mais en taille finie, il apparaît une correction par rapport à la limite habituelle concernant un système de taille infini.

En notant que

$$\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle = \frac{1}{Z_N(V, T)} \int \dots \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp(-\beta V_N(\mathbf{r}^N)) d\mathbf{r}^N \quad (4.9)$$

$$= \frac{1}{Z_N(V, T)} \int \dots \int \exp(-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.10)$$

la densité de probabilité se réexprime comme

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle. \quad (4.11)$$

De manière similaire, on peut écrire

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle. \quad (4.12)$$

Pour un système homogène uniforme et isotrope, on obtient alors

$$\rho g(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \rangle. \quad (4.13)$$

Dans une simulation avec des conditions aux limites périodiques (avec une symétrie cubique), on ne peut pas connaître la structure du système au delà d'une distance égale à  $L/2$  (pour une boîte à symétrie cubique), car le système est périodique dans chaque direction principale de la boîte. Le calcul de la fonction de distribution radiale nécessite une discrétisation de l'espace. Pratiquement, on crée un histogramme basé sur des couronnes sphériques de pas  $\Delta r$ , on intègre l'équation (4.13) sur la couronne repérée par un indice  $j$  d'épaisseur  $\Delta r$  en utilisant la formule approchée suivante :

$$\rho g(\Delta r(j + 0.5)) = \frac{1}{N(V_{j+1} - V_j)} 2N_p(r), \quad (4.14)$$

où  $N_p(r)$  est le nombre de paires distinctes dont la distance entre centres de particules est comprise entre  $j\Delta r$  et  $(j + 1)\Delta r$  et où  $V_j = \frac{4\pi}{3}((j + 1)\Delta r)^3$ .

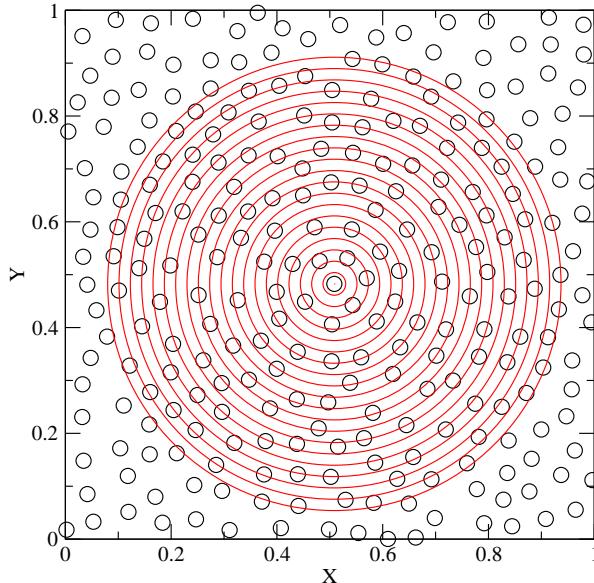


FIG. 4.1 – Principe du calcul de la fonction de distribution de paires : a partir d'une particule, on détermine le nombre de paires situées des les couronnes successives construites à partir de la discréétisation donnée par l'équation (4.14).

La validité de cette formule repose sur l'approximation suivant laquelle la fonction  $g(r)$  ne varie que très peu sur l'intervalle compris entre  $r$  et  $r + \Delta r$ . Une diminution de la largeur du pas permet de vérifier a posteriori que cette condition est satisfaite. Il faut par contre se garder de trop diminuer le pas, car le nombre de paires comprises dans chaque élément d'histogramme devient trop faible et les erreurs statistiques augmentent.

En dernier lieu, le calcul de cette fonction (pour une configuration donnée) croît comme le carré du nombre de particules (on somme sur les paires de particules), ce qui est intrinsèque à la fonction de distribution. Comme il faut réaliser une moyenne sur des configurations suffisamment différentes, on peut calculer la fonction de corrélation une fois que toutes les particules ont été déplacées une fois en moyenne, ce qui diminue d'un facteur  $1/N$  le coût du calcul associé à la fonction de corrélation et le rend comparable à celui de la dynamique de la simulation. On peut aussi, diminuer le coût de ce calcul pour une distance inférieure à la demi-boîte si la fonction recherchée tend vers zéro très rapidement, ou encore si seule la structure à courte distance nous intéresse.

En réexprimant la fonction de distribution radiale à l'aide de la densité locale, cette fonction peut être définie de manière purement statistique. La moyenne d'ensemble qui est symbolisée par les crochets n'est pas limitée à la seule distribution de Gibbs. Nous verrons, en particulier au chapitre 7, qu'il est

possible de calculer cette fonction pour un système qui obéit à une dynamique d'addition séquentielle aléatoire, pour laquelle il n'existe pas de distribution de Gibbs décrivant le processus.

### 4.2.2 Facteur de structure

Le facteur de structure statique,  $S(\mathbf{k})$ , est une grandeur accessible expérimentalement par diffusion de neutrons ; c'est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ .

Pour un fluide simple, le facteur de structure statique est défini comme

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (4.15)$$

En utilisant à nouveau les “fonctions” delta, on peut réécrire  $S(k)$  comme

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \int \int \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (4.16)$$

ce qui donne

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \int \int \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4.17)$$

Pour un fluide homogène (uniforme et isotrope)

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\rho^2}{N} \int \int \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4.18)$$

Pour un fluide isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . On obtient alors

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r}. \quad (4.19)$$

Comme le système est isotrope, la transformée de Fourier ne dépend que du module  $k$  du vecteur d'onde,  $|\mathbf{k}|$ , ce qui donne à trois dimensions

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int r^2 g(r) \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta dr \quad (4.20)$$

et, après calcul,

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (4.21)$$

Ainsi, le calcul du facteur de structure est ramené à celui d'une transformée de Fourier en sinus d'une fonction à une variable sur l'axe réel positif. Il existe des programmes de transformée de Fourier rapides (FFT) qui permettent d'obtenir  $S(k)$  très aisément.

Dans une simulation, on peut donc soit calculer  $g(r)$  et obtenir  $S(k)$  par transformée de Fourier, soit calculer directement  $S(k)$  à partir de l'équation (4.15),

puis calculer  $g(r)$  par transformée de Fourier inverse. Dans les deux cas, la connaissance des corrélations est limitée à une distance égale à la demi-longueur de la boîte.

Pour le facteur de structure, cela entraîne qu'il y a un vecteur d'onde minimum ( $\pi/L$ ) au dessous duquel la simulation ne peut donner plus d'information. Comme le calcul de la fonction de corrélation de nécessite une sommation sur les paires de particules, pour un pas de simulation, le nombre de termes à sommer est proportionnel à  $N^2$  (multiplié par le nombre de fois que cette moyenne est réalisée au cours de la simulation). Dans le calcul direct du facteur de structure  $S(k)$ , le nombre de termes à calculer est proportionnel à  $N$  multiplié par le nombre de vecteur d'onde utilisé par le stockage du facteur de structure (et multiplié aussi par le nombre de fois que cette moyenne est réalisée).

Le calcul des fonctions trigonométriques dans l'évaluation de la somme de l'équation (4.15) peut pénaliser le calcul du facteur de structure et il possible d'utiliser des tables pour éviter de recalculer des cosinus et sinus en grand nombre.

En principe, le calcul de  $g(r)$ , suivi de la transformée de Fourier de ce dernier, devrait donner le même résultat que le calcul direct du facteur de structure ; mais compte tenu de la durée finie de la simulation et de la distance limitée par la taille de la boîte, les erreurs statistiques ainsi que les erreurs d'arrondi peuvent produire des différences entre les deux calculs.

## 4.3 Dynamique

### 4.3.1 Résultats de la théorie de la réponse linéaire

Quand on perturbe faiblement un système à l'équilibre, la théorie de la réponse linéaire fournit le résultat suivant : la réponse du système et son retour à l'équilibre sont directement reliés à l'aptitude intrinsèque du système à l'équilibre (en l'absence d'une perturbation extérieure) à répondre aux fluctuations (hypothèse de régression des fluctuations d'Onsager). La dérivation de la relation entre fonction de réponse et fonction de corrélation des fluctuations est donnée dans l'appendice A.

### 4.3.2 Fonction de corrélation

Dans une simulation, il est en général beaucoup plus simple de calculer une fonction de corrélation qu'une fonction de réponse linéaire, cela pour plusieurs raisons : i) le calcul d'une fonction de corrélation se fait pour le système à l'équilibre. On peut donc en pratique calculer simultanément des fonctions de corrélations pour des grandeurs différentes, au cours d'une seule simulation. ii) Si on veut calculer des fonctions de réponse, il est nécessaire d'effectuer autant de simulations indépendantes qu'il y a de fonctions de réponse à calculer. De plus, pour obtenir la partie linéaire de la fonction de réponse (réponse d'une quantité  $B(t)$  à une perturbation  $\Delta F$ ), il faut s'assurer que le rapport  $\langle \Delta B(t) \rangle / \Delta F$  est indépendant de  $\Delta F$  : cela implique de choisir  $\Delta F$  petit, mais

si cette perturbation est trop faible, la fonction  $\langle \Delta B(t) \rangle$  sera petite et risque de devenir de l'ordre de grandeur des fluctuations statistiques de la simulation<sup>1</sup>.

Nous allons maintenant détailler le principe du calcul d'une fonction de corrélation particulière, celle des vitesses<sup>2</sup>. Celle-ci est définie comme

$$C_{eq}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(t) v_i(0) \rangle. \quad (4.22)$$

La moyenne temporelle d'une grandeur dans une dynamique moléculaire (ou même dans une simulation Monte Carlo si on considère que l'évolution temporelle décrit une dynamique relaxant vers l'équilibre) est calculée à partir une moyenne temporelle, ce qui suppose que l'espace des phases soit exploré de manière quasi-ergodique. A l'équilibre il y invariance par translation dans le temps, et l'on peut obtenir une moyenne statistique en faisant la moyenne à différents temps

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} du v_i(t+u) v_i(u). \quad (4.23)$$

où l'instant initial est un temps correspond un temps où le système est déjà à l'équilibre.

Pour une simulation qui s'effectue durant un temps fini et dont l'intégration est faite avec un pas de temps constant, l'équation (4.23) pour calculer la fonction de corrélation s'écrit alors comme

$$C(t_k) = \frac{1}{N_j(t_k)} \sum_{j=0}^{N_j(t_k)-1} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(t_k + t_j) v_i(t_j) \right), \quad (4.24)$$

où les valeurs  $t_k$  sont généralement choisies régulièrement espacées (avec  $t_0 = 0$  et  $t_{N_c-1} = (N_c - 1)\Delta t_c$ ) et où  $N_j(t_k)$  désigne le nombre de fois que le calcul de la corrélation entre deux configurations distantes de  $t_k$  a été effectué.

Le stockage de la fonction  $C(t)$  est donc fait dans un tableau avec un pas de temps constant : Il n'est pas nécessaire que ce pas de temps soit celui du pas d'intégration des équations du mouvement, mais on choisit très souvent un multiple de celui-ci.

On note  $\Delta t_c$  le pas de temps de la fonction de corrélation que l'on souhaite calculer. On a  $\Delta t_c = n_s \Delta t$ , où  $\Delta t$  est le pas de l'algorithme de Verlet, où  $n_s$  est un entier positif (le calcul de  $C(t)$  n'intervient que tous les  $n_s$  pas de la simulation).

La dimension du tableau pour le stockage de  $C(t)$  sera notée  $N_c$  et cela fixe le temps maximum  $(N_c - 1)\Delta t_c$  sur lequel la fonction de corrélation est calculée.

Il reste à fixer la suite des points  $t_i$  que l'on choisit régulièrement espacés définie par la relation  $t_i = i\Delta t_c = in_s \Delta t$ .

<sup>1</sup>Toutefois, il existe des contre-exemples, ainsi, pour le calcul de la viscosité, le calcul de la fonction de réponse est plus aisé que celui de la fonction de corrélation.

<sup>2</sup>Si le système est isotrope, les moyennes de chaque composante de la vitesse doivent être identiques. En calculant les moyennes selon chaque direction spatiale, on possède un contrôle simple de l'isotropie du système.

Pour avoir des estimations de la fonction de corrélation sur les instants complètement décorrélés, on doit avoir un temps total de simulation très grand par rapport au temps  $\tau$  qui est le temps caractéristique de la relaxation de la fonction de corrélation, ce qui donne

$$N_c \Delta t_c \ll T_{sim} \quad (4.25)$$

Pratiquement, le calcul de la fonction de corrélation se réalise de la manière suivante : on crée un tableau appelé *stockv* permettant de stocker des vitesses sur  $(N_c - 1)\Delta t_c$  intervalles de temps et un tableau d'entiers *nstockv* de dimension  $N_c$

- Pour les instants allant de  $0, \Delta t_c, 2\Delta t_c, \dots, (N_c - 1)\Delta t_c$ , on remplit le tableau *stov*
- A l'instant  $i_0\Delta t_c$ , on calcule le produit scalaire  $\sum_i v_i(i_0\Delta t_c)v_i(j\Delta t_c)$ , pour  $j$  allant de  $i_0$  à  $0$ , ce qui donne une contribution à la valeur  $C((i_0 - j)\Delta t_c)$  et on ajoute 1 à l'élément *nstockv*[ $i_0 - j$ ]
- A l'instant  $N_c\Delta t_c$ , on stocke les vitesses dans le tableau *stockv* à la place des vitesses de l'instant  $t = 0$ , on calcule les différents produits scalaires  $\sum_i v_i(i_0\Delta t_c)v_i(j\Delta t_c)$ , en notant que la contribution de la valeur  $C(N_c - 1 - j)\Delta t_c$  est fournie en multipliant les vitesses qui viennent d'être stockées avec celles stockées au temps  $j\Delta t_c$  et on ajoute une unité à l'élément *nstockv*[ $N_c - j$ ].
- A l'instant  $(N_c + 1)\Delta t_c$ , stocke les vitesses à la place des vitesses de l'instant  $\Delta t_c$ , et on effectue les produits scalaires correspondants et ainsi de suite.

On voit qu'il est nécessaire de ne garder que la “mémoire” du système sur le temps  $(N_c - 1)\Delta t_c$ .

#### 4.3.3 Coefficients de transport

Soit le Hamiltonien suivant  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - F_x x$ , où  $F_x$  est une petite perturbation dans la direction  $x$  agissant à partir des temps  $t > 0$ . L'expression phénoménologique définissant  $\mu$  la mobilité pour la vitesse d'une particule répondant à la perturbation  $F_x$  est

$$\langle v_x(t) \rangle = \mu F_x. \quad (4.26)$$

A partir de la théorie de la réponse linéaire, on obtient que

$$\langle v_x(t) \rangle = F_x \int_{-\infty}^t dt' \chi_{v_x, x}(t - t') \quad (4.27)$$

$$= F_x \int_0^\infty dt \chi_{v_x, x}(t) \quad (4.28)$$

$$= -F_x \int_0^\infty dt \beta \langle x(0) \frac{dv_x(t)}{dt} \rangle_0, \quad (4.29)$$

$$(4.30)$$

où  $\langle \rangle_0$  est la moyenne à l'équilibre en l'absence de la perturbation  $F_x$ .

En intégrant par parties et comme à l'instant initial la moyenne  $\langle x(0)v(0) \rangle_0$  est nulle, on obtient que

$$\langle v_x(t) \rangle = \beta F_x \int_0^\infty dt \langle v_x(0)v_x(t) \rangle_0, \quad (4.31)$$

ce qui donne pour la mobilité

$$\mu = \beta \int_0^\infty dt \langle v_x(0)v_x(t) \rangle_0. \quad (4.32)$$

Ainsi en calculant l'intégrale de la fonction de corrélation  $C(t)$ , on obtient la mobilité de la particule.



# Chapitre 5

## Transitions de phase

### Contenu

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>55</b>
<b>5.2</b>	<b>Lois d'échelle</b>	<b>56</b>
5.2.1	Exposants critiques	56
5.2.2	Lois d'échelle	58
<b>5.3</b>	<b>Analyse en taille finie</b>	<b>63</b>
5.3.1	Chaleur spécifique	63
5.3.2	Autres grandeurs	64
<b>5.4</b>	<b>Ralentissement critique</b>	<b>65</b>
<b>5.5</b>	<b>Algorithme d'agrégats</b>	<b>66</b>
<b>5.6</b>	<b>Méthode de repondération</b>	<b>68</b>
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>71</b>

---

### 5.1 Introduction

Un aspect particulièrement intéressant des simulations est de pouvoir étudier les transitions de phase alors que celles-ci ne peuvent apparaître *stricto sensu* que pour des systèmes de taille infini (c'est-à-dire à la limite thermodynamique). Ce paradoxe peut être levé de la manière suivante : dans une transition de phase continue (par opposition à une transition de phase du premier ordre), des fluctuations sur des échelles de plus en plus grandes apparaissent quand la température s'approche de la température critique.

Dans une boîte de simulation, tant que les fluctuations sont petites devant la dimension linéaire de la boîte, le système ne se rend pas compte que ses limites sont finies et son comportement (et ses grandeurs thermodynamiques) est très proche de celui d'un système dans la limite thermodynamique. Quand les fluctuations s'étendent sur la totalité de la boîte, le système s'écarte alors du comportement d'un système infini, puis une fois dépassée la température critique, quand les fluctuations redécroissent, le comportement du système fini redevient très proche de celui d'un système infini.

En réalisant cette étude pour des tailles de boîte différentes<sup>1</sup>, on peut, en utilisant la théorie de l'analyse en taille finie, que nous allons exposer dans la troisième partie de ce chapitre, déterminer les exposants critiques du système.

La grande majorité des simulations concernant les phénomènes critiques (transitions de phase continues) a été réalisée sur des modèles sur réseaux ; les études concernant les systèmes continus n'ont été que récemment abordées. Les raisons sont les suivantes : d'après la théorie des phénomènes critiques, les transitions de phase sont caractérisées par des lois d'échelle (lois algébriques) dont les exposants critiques sont des nombres universels qui ne dépendent pas de l'existence ou non d'un réseau sous-jacent. Cela résulte du fait que la transition de phase continue est associée à l'existence de fluctuations qui ont lieu à toutes les échelles de longueur. Ainsi, le détail microscopique du système n'intervient pas dans le comportement universel du système à la transition de phase, mais la dimension de l'espace est par contre importante.

La caractérisation de la transition de phase à partir de la détermination des exposants critiques définit des classes d'universalité : les transitions de phase peuvent être étudiées sur quelques systèmes modèles plus simples. Par exemple, la transition liquide-gaz d'un fluide interagissant par des potentiels de paires appartient à la même classe d'universalité que celle de la transition para-ferromagnétique du modèle d'Ising.

Comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, il est nécessaire de réaliser des simulations pour des tailles de boîte différentes, afin d'extraire l'information conduisant à la détermination des exposants critiques. Entre des systèmes définis sur des réseaux et des systèmes définis dans le continu, le temps d'une simulation est toujours plus court pour les premiers. Pour des systèmes continus, il est très difficile de faire varier la taille du système sur plusieurs ordres de grandeur alors que cela est couramment fait sur des réseaux.

En dernier lieu, notons que pour les systèmes continus comme les fluides, la température critique obtenue par simulation varie généralement peu avec la taille du système alors que pour les systèmes sur réseau, cette dépendance est généralement importante. Avec un système continu de taille modeste, cela implique que on peut facilement avoir une estimation assez bonne de la température critique.

## 5.2 Lois d'échelle

### 5.2.1 Exposants critiques

Les hypothèses de lois d'échelle, postulées au début des années soixante, ont reçu un fondement avec la théorie du groupe de renormalisation, qui a donné

---

<sup>1</sup>Pour obtenir une grande précision sur les exposants critiques, il faut choisir des tailles de boîte de plus en plus grandes (et la précision de ces exposants est donc généralement limitée par la puissance des ordinateurs). En effet, les lois d'échelle utilisés pour le calcul des exposants correspondent à des lois asymptotiques rigoureusement valides pour des tailles de boîtes très grandes ; pour une précision importante, il est nécessaire de tenir des corrections à ces lois (corrections de “scaling”) qui introduisent des paramètres supplémentaires à déterminer numériquement.

un cadre pour l'étude des phénomènes critiques. La présentation détaillée de cette théorie dépasse le cadre de ce cours et nous nous contenterons dans la suite de présenter l'essentiel des idées physiques à la base de cette théorie ainsi que les principaux résultats utiles pour l'étude d'une transition de phase par une simulation.

Pour éviter toute lourdeur de formalisme, nous allons considérer le modèle d'Ising sur réseau, dont le Hamiltonien est donné par

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle}^N S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i \quad (5.1)$$

où  $\langle i,j \rangle$  désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins,  $J$  l'amplitude de l'interaction ferromagnétique, et  $H$  un champ magnétique uniforme.

Au voisinage d'un point critique (pour le modèle d'Ising,  $H = 0$ ,  $T_c/J = 2.2691\dots$  à deux dimensions), les grandeurs thermodynamiques d'un système, ainsi que les grandeurs structurales telles que les fonctions de corrélation, ont des comportements en loi d'échelle. L'aimantation par spin est définie par

$$m_N(t, h) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle, \quad (5.2)$$

où  $t = (T - T_c)/T_c$  est la température réduite et  $h = H/k_B T$  le champ magnétique "réduit".

L'aimantation (équation (5.2)) est définie comme

$$m(t, h) = \lim_{N \rightarrow \infty} m_N(t, h). \quad (5.3)$$

Celle-ci suit en champ nul la relation

$$m(t, h=0) = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ A|t|^\beta & t < 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

où l'exposant  $\beta$  caractérise la courbe d'aimantation spontanée.

De même, le long de l'isotherme critique, on a

$$m(t=0, h) = \begin{cases} -B|h|^{1/\delta} & h < 0 \\ B|h|^{1/\delta} & h > 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

où  $\delta$  est l'exposant de l'aimantation en champ.

La chaleur spécifique  $c_v$  est donnée par

$$c_v(t, h=0) = \begin{cases} C|t|^{-\alpha} & t < 0 \\ C'|t|^{-\alpha'} & t > 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

où  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont les exposants de la chaleur spécifique.

Expérimentalement, on observe toujours que  $\alpha = \alpha'$ . Les amplitudes  $C$  et  $C'$  peuvent être différentes, car ce sont des grandeurs non universelles. De

manière similaire, on peut définir une paire d'exposants pour chaque grandeur selon que la température réduite ou le champ réduit sont positifs ou négatifs. Comme les résultats expérimentaux l'illustrent, et comme le montre le groupe de renormalisation, les exposants sont toujours identiques. Dans la suite, nous ne ferons plus la distinction. La susceptibilité isotherme du système en champ nul diverge au point critique comme

$$\chi_T(h=0) \sim |t|^{-\gamma}, \quad (5.7)$$

où  $\gamma$  est l'exposant de la susceptibilité.

La fonction de corrélation du système, notée  $g(r)$ , se comporte au voisinage du point critique (mais pour  $t \neq 0$ ) comme

$$g(r) \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}}, \quad (5.8)$$

où  $\xi$  est la longueur de corrélation qui se comporte elle-même comme

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad (5.9)$$

où  $\nu$  est l'exposant de la longueur de corrélation.

Cette même fonction de corrélation décroît algébriquement au point critique de la manière suivante

$$g(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad (5.10)$$

où  $\eta$  est l'exposant de la fonction de corrélation.

Ces six exposants  $(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta)$  ne sont pas indépendants ! En faisant une hypothèse de loi d'échelle sur l'énergie libre par unité de volume, ainsi que sur la fonction de corrélation de paires, on obtient que seuls deux exposants sont indépendants.

### 5.2.2 Lois d'échelle

La théorie de Landau, néglige les fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage du point critique, et s'exprime par un développement analytique de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre. L'apport de la théorie des transitions de phase est de supposer que les fluctuations, négligées dans la théorie de champ moyen, s'expriment par l'ajout d'un terme singulier, noté  $f_s(t, h)$ , dans la densité d'énergie libre :

$$f_s(t, h) = |t|^{2-\alpha} F_f^\pm \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right) \quad (5.11)$$

où  $F_f^\pm$  sont des fonctions définies de part et d'autre de la température critique et qui tendent vers une constante non nulle quand  $h \rightarrow 0$  et ont un comportement algébrique quand leur argument tend vers l'infini,

$$F_f^\pm(x) \sim x^{\lambda+1}, \quad x \rightarrow \infty. \quad (5.12)$$

Les propriétés de ce terme singulier vont permettre de dériver les relations entre les exposants critiques définis au-dessus. Ainsi, l'aimantation s'obtient en dérivant l'énergie libre par rapport au champ  $h$ ,

$$m(h, t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial f_s}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-\Delta} F_f^{\pm'} \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right). \quad (5.13)$$

Pour  $h \rightarrow 0$ , on identifie les exposants du comportement algébrique en température :

$$\beta = 2 - \alpha - \Delta. \quad (5.14)$$

De la même manière, en dérivant une deuxième fois la densité singulière d'énergie libre par rapport au champ  $h$ , on obtient la susceptibilité isotherme qui vaut

$$\chi_T(t, h) \sim t^{2-\alpha-2\Delta} F_f^{\pm''} \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right). \quad (5.15)$$

Pour  $h \rightarrow 0$ , on identifie les exposants du comportement algébrique en température :

$$-\gamma = 2 - \alpha - 2\Delta. \quad (5.16)$$

En éliminant  $\Delta$ , on obtient une première relation entre les exposants  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , appelée loi d'échelle de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (5.17)$$

Cette relation ne dépend pas de  $d$ , la dimension d'espace. On obtient de plus que

$$\Delta = \beta + \gamma. \quad (5.18)$$

On peut aussi considérer la limite quand  $t$  tend vers zéro pour  $h \neq 0$ . On obtient alors, pour l'aimantation, le long de l'isotherme critique :

$$m(t, h) \sim |t|^\beta \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right)^\lambda \quad (5.19)$$

$$\sim |t|^{\beta-\Delta\lambda} h^\lambda. \quad (5.20)$$

Pour retrouver l'équation (5.5), il est nécessaire que l'aimantation ne diverge pas ni ne s'annule quand  $t \rightarrow 0$ . Cela implique que

$$\beta = \Delta\lambda, \quad (5.21)$$

et on identifie aussi les exposants de la variable  $h$  dans les équations (5.5) et (5.20), ce qui donne

$$\lambda = \frac{1}{\delta}. \quad (5.22)$$

En éliminant  $\Delta$  et  $\lambda$  des équations (5.21), (5.22) et (5.18), on obtient la relation suivante

$$\beta\delta = \beta + \gamma. \quad (5.23)$$

Les deux dernières relations se déduisent du comportement de la fonction de corrélation  $g(r)$ . En considérant que la seule longueur caractéristique intervenant dans le système est la longueur de corrélation, la densité d'énergie libre singulière admet un développement de la forme

$$\frac{f_s}{k_B T} \sim \xi^{-d} (A + B_1 \left( \frac{l_1}{\xi} \right) + \dots) \quad (5.24)$$

où  $l_1$  est une longueur microscopique du système. Quand  $t \rightarrow 0$ , on peut négliger les corrections sous-dominantes et on a

$$\frac{f_s}{k_B T} \sim \xi^{-d} \sim |t|^{\nu d}. \quad (5.25)$$

En dérivant cette équation deux fois par rapport à la température, on obtient la chaleur spécifique

$$c_v = -T \frac{\partial^2 f_s}{\partial T^2} \sim |t|^{\nu d - 2}. \quad (5.26)$$

En utilisant l'équation (5.6), on obtient la relation de Josephson (appelée aussi "relation d'hyperscaling"),

$$2 - \alpha = d\nu, \quad (5.27)$$

qui fait intervenir cette fois-ci la dimension  $d$  de l'espace. Sachant que l'intégrale de  $g(r)$  sur l'espace est proportionnelle à la susceptibilité, on intègre la fonction  $g(r)$  sur un volume dont la dimension linéaire est  $\xi$ , ce qui donne

$$\int_0^\xi d^d r g(r) = \int_0^\xi d^d r \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}} \quad (5.28)$$

En faisant le changement de variable  $u = r/\xi$  dans l'équation (5.28), il vient

$$\int_0^\xi d^d r g(r) = \xi^{2-\eta} \int_0^1 d^d u \frac{\exp(-u)}{u^{d-2+\eta}} \quad (5.29)$$

Dans le membre de droite de l'équation (5.29), l'intégrale est une constante finie. En utilisant la relation entre la longueur de corrélation  $\xi$  et la température réduite  $t$  (Eq. (5.9)), on obtient que

$$\chi_T(h=0) \sim |t|^{-(2-\eta)\nu}, \quad (5.30)$$

Par identification avec l'équation (5.7), on en déduit que

$$\gamma = (2 - \eta)\nu. \quad (5.31)$$

On a donc obtenu quatre relations reliant les exposants critiques entre eux, ce qui nous donne bien deux exposants indépendants.

Un élément important de la théorie des phénomènes critiques est la notion de dimensions critiques supérieure et inférieure : la dimension critique supérieure  $d_{sup}$  est la dimension à partir de laquelle la théorie de champ moyen prédit le comportement critique exactement (à des corrections logarithmiques près). La dimension critique inférieure  $d_{inf}$  est celle au-dessous de laquelle il n'existe

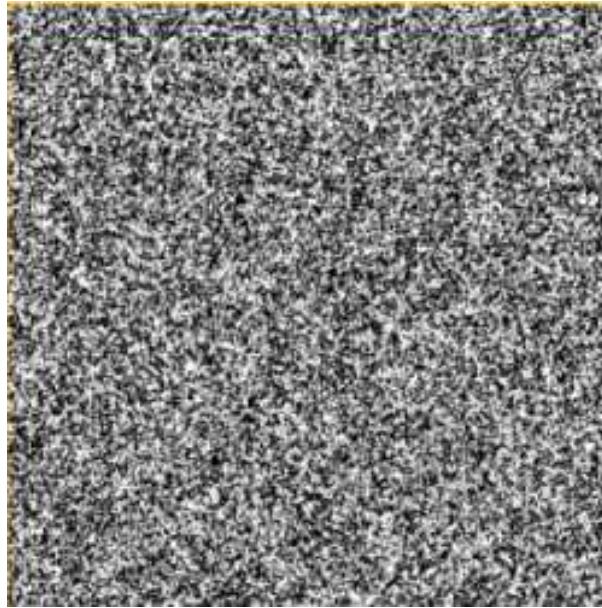


FIG. 5.1 – Configurations de spins d'un modèle de spins à 2 dimensions à haute température

pas de transition de phase quelle que soit la température. Si l'on considère le modèle d'Ising, on a  $d_{inf} = 1$  et  $d_{sup} = 4$ . Cela implique que, pour notre espace à trois dimensions, la théorie de champ moyen ne peut pas prédire correctement les exposants critiques de la transition de phase d'un modèle d'Ising. Puisque la transition liquide-gaz appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ising, l'étude du point critique des fluides nécessite des approches qui vont au delà du champ moyen.

Après cette brève introduction aux phénomènes critiques, nous allons voir à la section suivante qu'en utilisant les relations d'échelle, la simulation est un moyen puissant pour déterminer de manière précise les exposants d'une transition de phase.

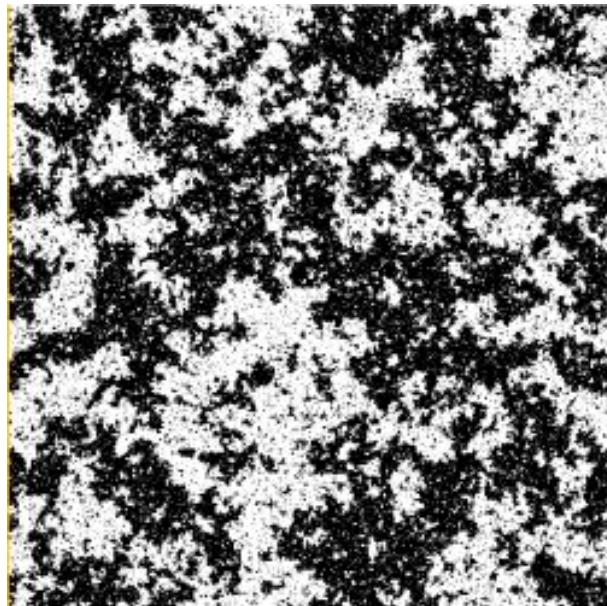


FIG. 5.2 – Configurations de spins d'un modèle de spins à 2 dimensions près de la température critique

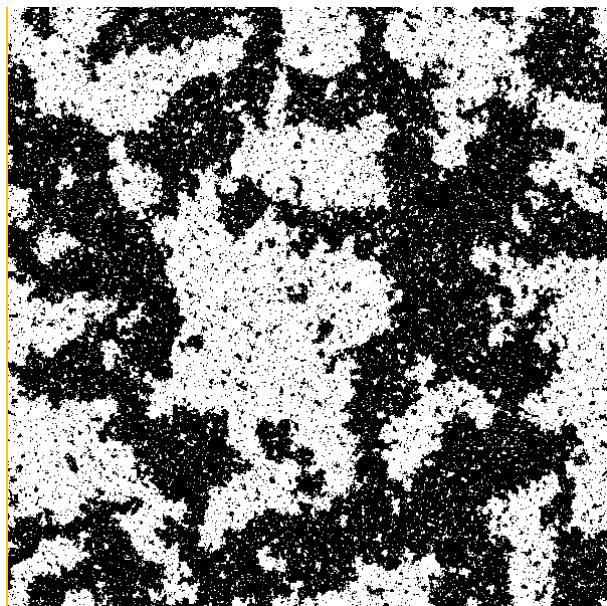


FIG. 5.3 – Configurations de spins d'un modèle de spins à 2 dimensions au dessous de la température critique

## 5.3 Analyse en taille finie

### 5.3.1 Chaleur spécifique

L'examen de configurations de spins sur la figure 5.1 illustre simplement que pour un système se rapprochant du point critique les “domaines” correspondants à des spins de même signe ont des tailles de plus en plus grandes.

La théorie du groupe de renormalisation a montré que, près d'un point critique, les propriétés thermodynamiques d'un système de taille  $L$  à une température réduite  $t$ , et un champ réduit  $h, \dots$ , sont les mêmes que celles d'un système de taille  $L/l$  à une température réduite  $tl^{y_t}$  et un champ réduit  $hl^{y_h}, \dots$ , ce qui donne

$$f_s(t, h, \dots, L^{-1}) = l^{-d} f_s(tl^{y_t}, hl^{y_h}, \dots, (l/L)^{-1}). \quad (5.32)$$

où  $y_t$  et  $y_h$  sont les exposants de champ associé.

Une transition de phase n'apparaît que lorsque tous les arguments de  $f_s$  tendent vers 0. En champ nul, on a

$$f_s(t, \dots, L^{-1}) = |t|^{2-\alpha} F_f^\pm(|t|^{-\nu}/L). \quad (5.33)$$

Si la longueur de corrélation  $\xi$  est inférieure à  $L$ , le système se comporte comme un système infini. Mais comme dans une simulation, la limite  $t \rightarrow 0$  peut être prise sans que  $L \rightarrow \infty$ , la longueur de corrélation ne peut excéder la taille de la boîte de simulation ; en d'autres termes, ceci correspond au fait que l'argument de la fonction  $F_f$  de l'équation (5.33) tend alors vers l'infini et cela signifie et que l'on s'écarte alors du régime critique. De part et d'autre du point critique du système infini et dans un voisinage qui diminue avec l'accroissement de la taille des boîtes de simulation, le comportement du système correspond à celui du système infini tandis qu'à l'intérieur de la région où la longueur de corrélation sature, on observe un changement de comportement du système par rapport au système infini. En notant  $F_c$  la fonction d'échelle de la chaleur spécifique qui dépend de la variable  $|t|^{-\nu}/L$ , on a

$$c_v(t, L^{-1}) = |t|^{-\alpha} F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L). \quad (5.34)$$

Comme  $|t|^{-\alpha}$  tend vers l'infini quand  $t \rightarrow 0$ , il est nécessaire que  $F_c^\pm(x)$  tendent vers zéro quand  $x$  tend vers zéro. On réécrit ces fonctions comme

$$F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L) = (|t|^{-\nu}/L)^{-\kappa} D^\pm(Lt^\nu) \quad (5.35)$$

avec  $D^\pm(0)$  fini. Pour que la chaleur spécifique ne diverge pas quand  $|t|$  tend vers zéro, il est nécessaire que

$$\kappa = \alpha/\nu \quad (5.36)$$

ce qui donne pour la chaleur spécifique

$$c_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\nu} D(L|t|^\nu). \quad (5.37)$$

La fonction  $D$  tend vers zéro quand son argument est grand et elle est toujours positive et finie. Dans la mesure où cette fonction est continue, elle présente donc un maximum pour une valeur finie de son argument noté  $x_0$ , ce qui donne les résultats suivants pour un système de taille finie :

- Le maximum de la chaleur spécifique apparaît à une température  $T_c(L)$  qui est déplacée par rapport à celle du système infini de

$$T_c(L) - T_c \sim L^{-1/\nu}. \quad (5.38)$$

- Le maximum de la chaleur spécifique d'un système de taille  $L$  est donné par la loi d'échelle

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\nu}. \quad (5.39)$$

### 5.3.2 Autres grandeurs

Des résultats similaires peuvent être déduits pour de nombreuses grandeurs thermodynamiques que l'on peut calculer dans une simulation.

Choisissons par exemple la valeur absolue de l'aimantation

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N} \langle \left| \sum_{i=1}^N S_i \right| \rangle \quad (5.40)$$

et la susceptibilité isotherme

$$k_B T \chi = N(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2). \quad (5.41)$$

On peut aussi déterminer une deuxième susceptibilité

$$k_B T \chi' = N(\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2) \quad (5.42)$$

$\chi$  tend vers  $N$  quand  $T \rightarrow 0$ , en raison de la présence de deux pics dans la distribution de l'aimantation, et ne présente donc pas de maximum à la transition. En revanche,  $\chi'$  tend vers 0 quand  $T \rightarrow 0$  et présente un maximum. A haute température, les deux susceptibilités sont reliées à la limite thermodynamique par la relation  $\chi = \chi'(1 - 2/\pi)$ . Ainsi, à la transition, les susceptibilité  $\chi$  et  $\chi'$  divergent avec le même exposant, mais  $\chi'$  présente une amplitude réduite.

Une autre grandeur, très utilisée en simulation, est le paramètre de Binder

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2} \quad (5.43)$$

Les lois d'échelle en taille finie de ces grandeurs sont données par les relations

$$\langle |m(t, 0, L^{-1})| \rangle = L^{-\beta/\nu} F_m^\pm(tL^{1/\nu}) \quad (5.44)$$

$$k_B T \chi(t, 0, L^{-1}) = L^{\gamma/\nu} F_\chi^\pm(tL^{1/\nu}) \quad (5.45)$$

$$k_B T \chi'(t, 0, L^{-1}) = L^{\gamma/\nu} F_{\chi'}^\pm(tL^{1/\nu}) \quad (5.46)$$

$$U(t, 0, L^{-1}) = F_U^\pm(tL^{1/\nu}) \quad (5.47)$$

où  $F_m^\pm$ ,  $F_\chi^\pm$ ,  $F_{\chi'}^\pm$ , et  $F_U^\pm$  sont huit fonctions d'échelle (mais dont les maxima ne coïncident pas).

Pratiquement, si l'on trace le paramètre de Binder en fonction de la température, les courbes  $U(t, 0, L^{-1})$  se coupent en une même abscisse (aux erreurs

statistiques près), ce qui permet de déterminer la température critique du système à la limite thermodynamique. Une fois cette température déterminée, on peut calculer  $\beta/\nu$  à partir de  $\langle |m| \rangle$ , puis  $\gamma/\nu$  à partir de  $\chi$  (ou  $\chi'$ ). En considérant le maximum de  $C_v$  ou d'autres grandeurs, on en déduit la valeur de l'exposant  $1/\nu$ .

On remarque qu'en simulation l'information est surabondante car, une fois connue la température critique et deux exposants, on connaît les autres exposants. En fait, compte tenu de la difficulté numérique et des corrections aux lois d'échelle<sup>2</sup>, c'est en croisant les résultats que l'on a une meilleure détermination des exposants critiques.

La simulation Monte Carlo, combinée avec l'analyse en taille finie, offre une méthode extrêmement performante pour calculer les exposants critiques. Elle permet aussi de déterminer avec précision les grandeurs non universelles du modèle étudié comme la température critique, ce que n'offre à ce jour aucun formalisme théorique. Le groupe de renormalisation dans la version courante ne peut donner que les valeurs des exposants critiques, mais est incapable de fournir une température critique raisonnable. Seules des approches plus récentes basées sur des méthodes non perturbatives peuvent donner des résultats de bonne qualité, mais généralement au prix d'une résolution numérique très lourde.

## 5.4 Ralentissement critique

La belle méthode, développée dans la section précédente, repose sur l'idée que la méthode Monte Carlo avec un algorithme de type Metropolis fonctionne aussi bien au voisinage de la région critique qu'en dehors. Ce n'est malheureusement pas le cas. En effet, pour que la distribution relaxe vers la distribution d'équilibre, il est nécessaire que toutes les fluctuations soient bien échantillonées. Or les échelles sur lesquelles s'étendent les fluctuations à l'approche du point critique deviennent de plus en plus grandes et les temps de relaxation correspondants deviennent de plus en plus grands ; ils sont reliés à la longueur de corrélation du système par la relation

$$\tau \sim (\xi(t))^z \quad (5.48)$$

où  $z$  est un nouvel exposant, appelé exposant dynamique. Cet exposant varie typiquement entre 2 et 5. Pour un système infini, sachant que  $\xi \sim |t|^{-\nu}$ , le temps de relaxation diverge alors comme

$$\tau \sim |t|^{-\nu z}. \quad (5.49)$$

Pour un système de taille finie, la longueur de corrélation est bornée par la taille  $L$  du système et le temps de relaxation croît comme

$$\tau \sim L^z; \quad (5.50)$$

les temps de simulation deviennent alors extrêmement longs !

---

<sup>2</sup>Les lois ci-dessus ne donnent que les comportements asymptotiques ; pour une meilleure précision, il est parfois nécessaire d'utiliser des formules corrigées prenant en compte les termes sous-dominants.

## 5.5 Algorithme d'agrégats

Rappelons que la prescription de Metropolis dans l'algorithme Monte Carlo utilise une dynamique markovienne pour le déplacement des particules (ou pour le retournement des spins). Pour obtenir un taux d'acceptation raisonnable, on choisit le déplacement d'une seule particule pour minimiser le produit  $|\beta\Delta E|$ . Une des avancées majeures de ces quinze dernières années est d'avoir su trouver des méthodes capables de déplacer un grand nombre de particules simultanément, tout en gardant un taux d'acceptation très grand (voire égale à un) ainsi que l'exigence de converger vers une distribution d'équilibre.

Nous considérons ci-dessous le modèle d'Ising, mais la généralisation de la méthode est possible pour tout Hamiltonien possédant une symétrie locale (en l'occurrence pour le modèle d'Ising, la symétrie  $+/ -$ ).

L'idéal, dans une méthode de retournement global de spins, serait d'avoir un taux d'acceptation égal à 1. La méthode proposée ajoute une étape supplémentaire à l'algorithme de Metropolis décrit précédemment : à partir d'une configuration donnée de spins, on doit choisir une configuration de liens entre spins. L'équation du bilan détaillé ((2.18) du chapitre 2) est modifiée comme suit

$$\frac{P_{gc}(o)W(o \rightarrow n)}{P_{gc}(n)W(n \rightarrow o)} = \exp(-\beta(U(n) - U(o))) \quad (5.51)$$

où  $P_{gc}(o)$  est la probabilité de générer une configuration de liens à partir de la configuration de spins  $o$ , (les notations  $o$  et  $n$  désignent respectivement l'ancienne et la nouvelle configuration). Si on veut pouvoir accepter toutes les configurations ( $W(i \rightarrow j) = 1$ ), quelles que soient les configurations  $i$  et  $j$ , on impose alors le rapport suivant

$$\frac{P_{gc}(o)}{P_{gc}(n)} = \exp(-\beta(U(n) - U(o))) \quad (5.52)$$

Pour construire un tel algorithme, notons que l'énergie s'exprime très simplement comme

$$U = (N_a - N_p)J \quad (5.53)$$

où  $N_p$  est le nombre de paires de spins plus proches voisins de même signe et  $N_a$  est le nombre de paires de spins plus proches voisins de signe opposé. Cette formule, outre sa simplicité, présente l'avantage d'être exacte quelle que soit la dimension du système. La méthode repose sur une réécriture de la fonction de partition due à Fortuyn et Kasteliyn (1969), mais l'exploitation de cette idée pour la simulation Monte Carlo n'est apparue qu'en 1986 par le travail de Swendsen et Wang.

Pour construire des agrégats, nous allons créer des liens entre spins avec les règles suivantes

1. Si deux spins plus proches voisins sont de signe opposé, ils ne sont pas connectés.
2. Si deux spins plus proches voisins sont de même signe, ils sont connectés avec une probabilité  $p$  et non connectés avec une probabilité  $(1 - p)$ .

Cette règle suppose que  $J$  est positif (système ferromagnétique). Dans le cas où  $J$  est négatif, ce sont les spins de même signe qui ne sont pas connectés et les spins de signe opposé qui sont connectés avec une probabilité  $p$ , et non connectés avec une probabilité  $(1 - p)$ . Soit un ensemble de  $N_p$  paires de spins de même signe, la probabilité que  $n_c$  paires données de cet ensemble, soient connectées (et donc que  $n_b = N_p - n_c$  paires de spins soient non connectées) est donnée par la relation

$$P_{gc}(o) = p^{n_c} (1 - p)^{n_b}. \quad (5.54)$$

Une fois les liens établis sur le réseau, on appelle agrégat un ensemble de spins reliés par au moins un lien entre eux. Si on retourne un agrégat ( $o \rightarrow n$ ), le nombre de liens entre paires de spins de même signe et de signe opposé a changé et on a

$$N_p(n) = N_p(o) + \Delta \quad (5.55)$$

et de même

$$N_a(n) = N_a(o) - \Delta. \quad (5.56)$$

L'énergie du système dans la nouvelle configuration  $U(n)$  est reliée simplement à l'énergie dans l'ancienne configuration  $U(o)$  par l'équation :

$$\mathcal{U}(n) = \mathcal{U}(o) - 2J\Delta. \quad (5.57)$$

Considérons maintenant la probabilité inverse. On souhaite donc générer la même structure d'agrégats, mais on part d'une situation où il y a maintenant  $N_p + \Delta$  paires parallèles et  $N_a - \Delta$  paires antiparallèles. Les liens antiparallèles sont supposés brisés. Nous souhaitons que le nombres de liens  $n'_c$  soit égal à  $n_c$  parce qu'il est nécessaire d'avoir le même nombre de liens connectés pour générer le même agrégat. La différence avec la configuration précédente repose sur le nombre de liens qui doivent être brisés. En effet, on obtient

$$N_p(n) = n'_c + n'_b \quad (5.58)$$

$$N_p(o) = n_c + n_b \quad (5.59)$$

$$N_p(n) = N_p(o) + \Delta \quad (5.60)$$

$$= n_c + n_b + \Delta, \quad (5.61)$$

ce qui donne immédiatement

$$n'_b = n_b + \Delta. \quad (5.62)$$

La probabilité de générer la nouvelle configuration de liens à partir de l'ancienne configuration de spins est donnée par

$$P_{gc}(n) = p^{n_c} (1 - p)^{n_b + \Delta} \quad (5.63)$$

En insérant les équations (5.54) et (5.63) dans l'équation (5.52), on obtient

$$(1 - p)^{-\Delta} = \exp(2\beta J\Delta) \quad (5.64)$$

On peut résoudre cette équation pour  $p$ , ce qui donne

$$(1 - p) = \exp(-2\beta J), \quad (5.65)$$

soit finalement

$$p = 1 - \exp(-2\beta J). \quad (5.66)$$

Ainsi, si la probabilité est choisie suivant l'équation (5.66), l'ensemble des configurations est accepté !

La vertu de cet algorithme n'est pas seulement d'obtenir un taux d'acceptation parfait, mais on peut aussi montrer qu'au voisinage du point critique, le ralentissement critique  $z$  a considérablement diminué. Par exemple, pour le modèle d'Ising à deux dimensions l'exposant dynamique vaut 2.1 avec l'algorithme de Metropolis et devient égal à 0.2 avec un algorithme d'agrégats. Ainsi, avec cette méthode, une simulation au point critique devient à peine plus pénalisante qu'une simulation en dehors du point critique.

De manière générale, la dynamique Monte Carlo est souvent améliorée quand on imagine une méthode de déplacement global des particules qui tient compte de la physique sous-jacente. En l'occurrence, dans la méthode de Swendsen-Wang, on sélectionne des ensembles de spins qui correspondent à l'équilibre aux fluctuations du système; au contraire dans un algorithme de Metropolis, en sélectionnant une particule au hasard, on a une forte chance de créer un défaut au centre d'un agrégat de grande taille, et ce défaut doit diffuser jusqu'à la surface de l'agrégat pour que le système se retrouve à l'équilibre. Sachant que la diffusion est une marche aléatoire et que la taille typique de l'agrégat est de l'ordre de la longueur de corrélation, le temps d'équilibration est donné par  $\tau \sim \xi^2$ , ce qui donne au maximum pour un système fini  $\tau \sim L^2$ , et explique que l'exposant dynamique est alors égal à 2.

## 5.6 Méthode de repondération

Quand on souhaite obtenir un diagramme de phase complet d'un système donné, il est nécessaire d'effectuer une série de simulations pour des températures différentes, voire des champs extérieurs différents. Quand on cherche à localiser précisément une transition de phase, le nombre de simulations à effectuer peut être très important. La méthode de repondération des histogrammes est une technique puissante qui consiste à estimer les propriétés thermodynamiques du système provenant d'une simulation effectuée à une température donnée  $T$ , pour un ensemble de températures au voisinage de cette température,  $[T - \Delta T, T + \Delta T]$  (ou à un champ extérieur  $H$ , pour un ensemble de champs au voisinage de ce champ  $[H - \Delta H, H + \Delta H]$ ).

Le principe de la méthode repose sur la remarque suivante : soit la fonction de partition,

$$Z(\beta, N) = \sum_{\{\alpha\}} \exp(-\beta H(\{\alpha\})) \quad (5.67)$$

$$= \sum_{i=1} g(i) \exp(-\beta E(i)) \quad (5.68)$$

La somme sur  $\{\alpha\}$  représente une somme sur les états accessibles, l'indice  $i$  repère les états pour une énergie donnée,  $g(i)$  représente la densité d'états d'énergie  $E(i)$ . Pour une température inverse  $\beta' = 1/(k_B T')$  différente, on peut écrire

la fonction de partition comme

$$Z(\beta', N) = \sum_i g(i) \exp(-\beta' E(i)) \quad (5.69)$$

$$= \sum_i g(i) \exp(-\beta E(i)) \exp(-(\beta' - \beta)E(i)) \quad (5.70)$$

$$= \sum_i g(i) \exp(-\beta E(i)) \exp(-(\Delta\beta)E(i)), \quad (5.71)$$

où  $\Delta\beta = (\beta' - \beta)$ .

De manière similaire, une moyenne, comme celle de l'énergie par exemple, s'exprime :

$$\langle E(\beta', N) \rangle = \frac{\sum_i g(i) E(i) \exp(-\beta' E(i))}{\sum_i g(i) \exp(-\beta' E(i))} \quad (5.72)$$

$$= \frac{\sum_i g(i) E(i) \exp(-\beta E(i)) \exp(-(\Delta\beta)E(i))}{\sum_i g(i) \exp(-\beta E(i)) \exp(-(\Delta\beta)E(i))}. \quad (5.73)$$

Dans une simulation Monte Carlo, il est possible, au cours de la simulation à l'équilibre, de stocker un histogramme des valeurs de l'énergie associée aux configurations visitées.

Cet histogramme noté  $D_\beta(i)$  est proportionnel à la densité d'états  $g(i)$  pondérée par le facteur de Boltzmann,

$$D_\beta(i) = C(\beta) g(i) \exp(-\beta E(i)) \quad (5.74)$$

où  $C(\beta)$  est une constante dépendant de la température. Il est aisément de voir que l'équation (5.73) se réécrit simplement comme

$$\langle E(\beta', N) \rangle = \frac{\sum_i D_\beta(i) E(i) \exp(-(\Delta\beta)E(i))}{\sum_i D_\beta(i) \exp(-(\Delta\beta)E(i))}. \quad (5.75)$$

Une vision naïve (ou optimiste) consisterait à penser qu'une fois déterminé un tel histogramme pour une température donnée, on peut en déduire les valeurs des grandeurs thermodynamiques pour toutes les autres températures<sup>3</sup>. Comme le montre le schéma de la figure 5.4, quand on repondère l'histogramme avec une température plus basse ( $\beta_1 > \beta$ ), l'histogramme de l'énergie se déplace vers les énergies plus basses et inversement quand on repondère l'histogramme avec une température plus haute ( $\beta_2 > \beta$ ), l'histogramme de l'énergie se déplace vers les énergies plus hautes.

Dans une simulation Monte Carlo, le nombre de pas est fini ce qui signifie que pour une température donnée, les énergies, soit beaucoup plus basses que l'énergie moyenne, soit beaucoup plus hautes, sont très faiblement représentées, voire totalement inexistantes. Ceci implique qu'en repondérant l'histogramme sur des valeurs faiblement échantillonnées, l'erreur statistique augmente exponentiellement. Grossièrement, quand la courbe repondérée a un maximum qui

<sup>3</sup>En utilisant un système avec un faible nombre sites, et se plaçant au point critique, on peut obtenir une estimation pour une large gamme de températures.

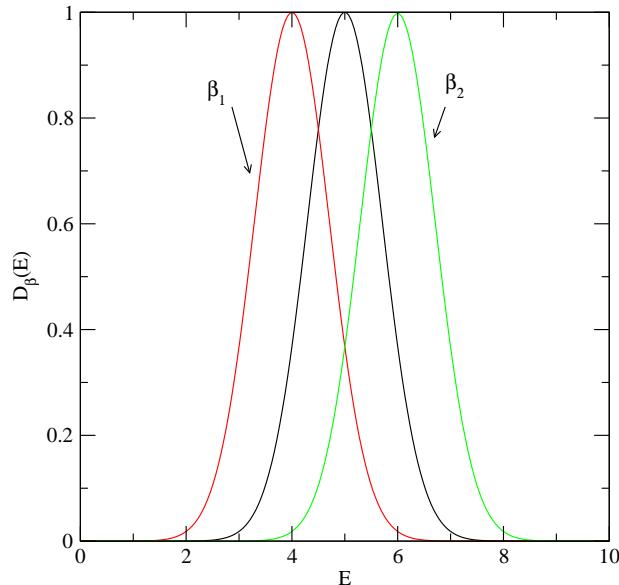


FIG. 5.4 – Histogramme de l'énergie,  $D_\beta(E)$  pour une simulation Monte Carlo (courbe centrale) à la température inverse  $\beta$ ;  $D_{\beta_1}(E)$  et  $D_{\beta_2}(E)$  sont obtenus par une méthode de repondération.

se trouve à une distance à plus d'un écart type du maximum de la courbe, l'estimation devient rapidement très mauvaise.

Une analyse théorique des conditions d'utilisation de la méthode de repondération peut être faite en détail, mais nécessite des développements un peu longs. Nous allons plutôt faire une analyse qualitative qui permet de comprendre plus facilement ces conditions d'utilisation.

Pour un système ne possédant que des transitions de phase continues (une ou plusieurs), l'histogramme  $D_\beta(i)$  a une forme de courbe “en cloche”, que l'on peut approximer par une gaussienne en dehors des transitions de phase. Cela représente le fait que, pour une température donnée, l'énergie du système fluctue autour d'une valeur moyenne. En dehors du point critique, la largeur de l'histogramme correspond à celle des fluctuations et est donc proportionnelle à  $1/\sqrt{N}$  où  $N$  est le nombre de sites ou de particules. Cela signifie que l'efficacité de cette méthode de repondération diminue assez rapidement quand la taille du système augmente.

En résumé, cette méthode permet de connaître avec précision, au voisinage d'une température donnée, les grandeurs thermodynamiques; on peut, par conséquent, reconstituer un diagramme de phase, avec un nombre limité de points de simulation. En combinant plusieurs histogrammes (méthode des histogrammes multiples), on peut améliorer encore l'estimation des grandeurs

thermodynamiques sur un domaine plus large de température.

Nous avons ici exposé la méthode en considérant l'énergie et sa variable conjuguée  $\beta$ , mais il est possible de refaire le même raisonnement pour tout couple de variables conjuguées, par exemple l'aimantation  $m$  et un champ extérieur uniforme  $H$ .

## 5.7 Conclusion

L'étude par simulation des transitions de phase continues utilise conjointement les résultats théoriques de la physique statistique des transitions de phase, via en grande partie ceux de la théorie du groupe de renormalisation, et nécessite des méthodes de déplacements non locaux de particules pour diminuer l'importance du ralentissement critique. En combinant les résultats obtenus avec des méthodes de repondération, la simulation Monte Carlo a permis d'obtenir les exposants de plusieurs classes d'universalité avec une précision très souvent supérieure aux développements théoriques.



## Chapitre 6

# Algorithmes Monte Carlo basés sur la densité d'états

### Contenu

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	73
<b>6.2</b>	<b>Densité d'états</b>	74
6.2.1	Définition et signification physique	74
6.2.2	Propriétés	74
<b>6.3</b>	<b>Algorithme Wang-Landau</b>	77
<b>6.4</b>	<b>La thermodynamique retrouvée !</b>	79
<b>6.5</b>	<b>Conclusion</b>	80

---

### 6.1 Introduction

Quand un système subit une transition de phase, les méthodes Monte-Carlo basées sur la modification locale d'une configuration (par exemple, algorithme de Metropolis) convergent alors bien plus lentement qu'en dehors des régions de transition. L'origine de ces ralentissements est associée à des phénomènes physiques réels même si la dynamique Monte Carlo n'est pas à proprement parler une dynamique réelle associée au système étudié ; dans le cas d'une transition continue, le ralentissement est lié à l'existence de grandes fluctuations (ou à la présence de domaines) qui sont difficilement échantillonnés par une dynamique locale ; les méthodes d'agrégats permettent alors d'accélérer la convergence, mais leur efficacité est limitée à la région critique.

Pour une transition du premier ordre, la convergence des méthodes locales est faible car le passage d'un état métastable à un autre n'est possible que si le système peut surmonter le franchissement d'une barrière d'énergie libre ; or celle-ci croît avec la taille du système étudié et le temps nécessaire pour franchir cette barrière devient rapidement très supérieur au temps de la simulation, ce qui rend impossible l'obtention d'une simulation équilibrée par un algorithme avec une dynamique locale. La méthode d'échange des répliques permet le franchissement d'une telle barrière, mais nécessite l'ajustement très fin

d'une nombre élevé de paramètres (choix des températures, fréquence d'échange des répliques).

De nouvelles approches ont été introduites durant la dernière décennie, basées sur le calcul de la densité d'états. Ces méthodes sont très générales puisque la dynamique n'est pas pleinement fixée. Seule une contrainte de type bilan détaillé est imposée. Elles se fixent le but d'obtenir la grandeur centrale du système qu'est la densité d'états.

Nous allons tout d'abord voir pourquoi la connaissance de cette grandeur est si essentielle pour obtenir les grandeurs thermodynamiques.

## 6.2 Densité d'états

### 6.2.1 Définition et signification physique

Pour un système classique caractérisé par un hamiltonien  $\mathcal{H}$ , nous avons vu au chapitre 1, que la fonction de partition microcanonique s'écrit

$$Z(E) = \sum_{\alpha} \delta(\mathcal{H} - E) \quad (6.1)$$

où  $E$  désigne l'énergie du système de l'ensemble microcanonique et l'indice  $\alpha$  parcourt l'ensemble des configurations. Le symbole  $\delta$  désigne le symbole de Kronecker dans le cas où la somme est discrète ; une formule analogue peut être donnée pour la fonction de partition microcanonique dans le cas d'un spectre continu d'énergie et la somme est alors remplacée par une intégrale et le symbole de Kronecker par une distribution  $\delta$ .

L'équation (6.1) traduit le fait que la fonction de partition microcanonique est la somme sur tous les micro-états accessibles (ou configurations) d'énergie  $E$ , chaque état étant compté avec un poids identique. En introduisant la dégénérescence du système pour une énergie donnée  $E$ , la fonction  $g(E)$  est définie comme suit : dans le cas d'un spectre continu d'énergie,  $g(E)dE$  est le nombre d'états accessibles au système pour une énergie totale comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . On a alors la fonction de partition microcanonique qui s'exprime comme

$$Z(E) = \int du g(u) \delta(u - E) \quad (6.2)$$

$$= g(E) \quad (6.3)$$

Ainsi la densité d'états n'est rien d'autre que la fonction de partition microcanonique du système.

### 6.2.2 Propriétés

L'intégrale (ou la somme) sur toutes les énergies de la densité d'états donne la règle de somme suivante

$$\int dE g(E) = \mathcal{N} \quad (6.4)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre total de configurations accessibles au système.

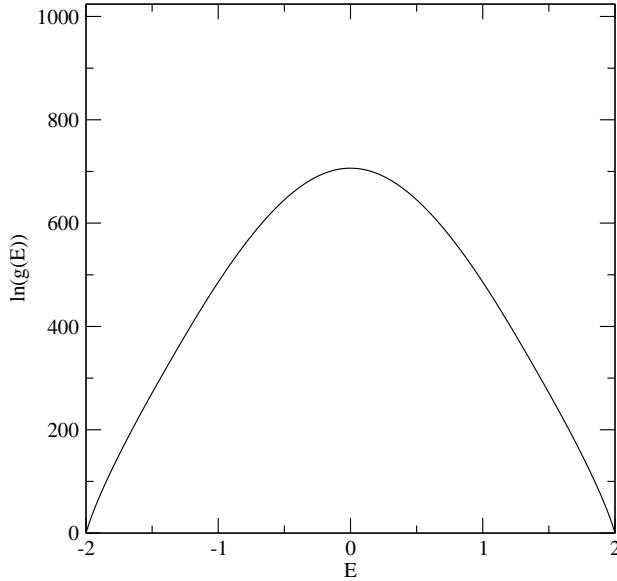


FIG. 6.1 – Logarithme de la densité d'états  $\ln(g(E))$  en fonction de l'énergie  $E$  pour un modèle d'Ising à deux dimensions sur un réseau carré de taille linéaire  $L = 32$ .

Dans le cas d'un modèle d'Ising, ce nombre  $\mathcal{N}$  est égal à  $2^N$  où  $N$  est le nombre de spins du système. Cette valeur est donc considérable et croît de manière exponentielle avec la taille du système. Sur le plan numérique, on va donc travailler avec le logarithme de cette fonction  $\ln(g(E))$ .

Dans le cas de modèles simples, on peut obtenir des expressions analytiques pour des systèmes de taille petite et modérée, mais le dénombrement des états devient rapidement un travail très fastidieux. Des résultats peuvent toutefois être obtenus facilement : en effet pour l'état fondamental (dans le cas du modèle d'Ising), on a deux états correspondants aux états complètement ordonnés. La première valeur non nulle de la densité d'états pour l'énergie suivant l'énergie du fondamental est égale à  $2N$  correspondant au nombre de possibilités de retourner un spin sur le réseau comprenant  $N$  sites.

La figure 6.1 donne le logarithme de la densité d'états pour un modèle d'Ising à deux dimensions sur réseau carré dont le nombre total de sites est égal à 1024. La forme de cette courbe traduit à la fois des comportements universels et spécifiques que nous allons détailler : pour tous les systèmes dont le spectre des énergies est discrèt, le support de la fonction  $g(E)$  est borné inférieurement par l'énergie fondamentale du système. Dans le cas de liquides simples, la densité d'états n'est pas bornée supérieurement, car le recouvrement de particules interagissant avec un potentiel de type Lenard-Jones est toujours

possible, même si la probabilité associée à ces configurations est extrêmement faible.

La forme de la courbe en “cloche” est une caractéristique commune à tous les systèmes simples, mais la symétrie selon l’axe 0y est une conséquence de la symétrie up-down du modèle d’Ising, une caractéristique qui explique aussi la courbe d’aimantation vu au chapitre 1 dans le cas du gaz sur réseau.

Dans la recherche d’algorithmes calculant la densité d’états, on peut tout d’abord faire la constatation suivante : dans un algorithme de Métropolis, la probabilité d’acceptation d’une nouvelle configuration vérifie le bilan détaillé, c’est-à-dire que  $\Pi(i \rightarrow j)P_{eq}(i) = \Pi(j \rightarrow i)P_{eq}(j)$  où  $P_{eq}(j)$  est la probabilité d’avoir la configuration  $j$  à l’équilibre et  $\Pi(i \rightarrow j)$  est la probabilité de transition d’aller de l’état  $i$  vers l’état  $j$ . On peut réexprimer cette condition de bilan détaillé en termes d’énergie :

$$\Pi(E \rightarrow E') \exp(-\beta E) = \Pi(E' \rightarrow E) \exp(-\beta E') \quad (6.5)$$

L’histogramme  $H_\beta(E)$  des énergies associées aux visites successives de la gamme des énergies est proportionnel à

$$H_\beta(E) \propto g(E) \exp(-\beta E) \quad (6.6)$$

Supposons que l’on impose le bilan local suivant

$$\Pi(E \rightarrow E') \exp(-\beta E + w(E)) = \Pi(E' \rightarrow E) \exp(-\beta E' + w(E')) \quad (6.7)$$

l’histogramme des énergies devient alors proportionnel à

$$H_\beta(E) \propto g(E) \exp(-\beta E + w(E)) \quad (6.8)$$

On voit alors apparaître immédiatement que, dans le cas où  $w(E) \sim \beta E - \ln(g(E))$ , l’histogramme des énergies devient un histogramme plat et indépendant de la température.

La chaîne stochastique correspond alors à une marche aléatoire dans l’espace des énergies. La convergence de cette méthode est conditionnée au fait que l’intervalle exploré par le marcheur soit borné. Dans le cas du modèle d’Ising, ces bornes existent naturellement, sinon il est toujours possible de restreindre l’exploration de l’échelle des énergies par un intervalle fini dans une simulation.

Ce résultat très intéressant est à l’origine des méthodes multicanoniques (utilisées pour l’études des transitions de phase du premier ordre). Il reste la difficulté (majeure !) de connaître la fonction  $w(E)$ , c’est à dire essentiellement de connaître la fonction  $g(E)$ . La démarche utilisée dans ces méthodes consiste à calculer la densité d’états de systèmes de petite taille et d’extrapoler une densité d’états pour des systèmes plus grands en vérifiant a posteriori que l’extrapolation est correcte si l’histogramme des énergies obtenu en simulation reste très proche d’un histogramme plat.

En réalisant ce type de simulation, cela permet de surmonter la barrière d’énergie libre présente dans une simulation à l’équilibre et qui disparaît dans une simulation dans l’espace des énergies. La difficulté de cette méthode est liée à la qualité de l’extrapolation de la densité d’états, critère qui devient de

plus en plus difficile à faire quand la taille du système augmente (car la moindre erreur conduit à un histogramme qui n'est pas plat du tout). Dans le même temps, la qualité de l'interpolation se dégrade quand la taille considérée devient éloignée de celle où la densité d'états a été obtenue précisément. On peut envisager un système qui corrige en temps réel la densité d'états injectée initialement dans la simulation, mais en pratique, la simulation de grands systèmes reste problématique.

Pour pouvoir obtenir une méthode de simulation qui calcule la densité d'états sans avoir besoin d'une densité d'états initiale peu éloignée de la densité exacte, il faut ajouter un ingrédient à l'algorithme précédent pour pouvoir partir de n'importe quelle fonction initiale. Cette tâche a été réalisée en 2001 par J.S. Wang et D.P. Landau.

### 6.3 Algorithme Wang-Landau

Le principe de l'algorithme est le suivant :

1. On propose une modification de la configuration initiale (généralement par une modification locale de la configuration)
2. On calcule l'énergie associée à la configuration modifiée  $E'$ . Cette configuration est acceptée avec un critère de type Métropolis  $\Pi(E \rightarrow E') = \min(1, g(E)/g(E'))$ , sinon la configuration est rejetée et l'ancienne configuration est gardée (et comptabilisée comme un algorithme Metropolis habituel)
3. La configuration acceptée modifie la densité d'états comme suit :  $\ln(g(E')) \leftarrow \ln(g(E)) + \ln(f)$

Ce schéma itératif est reproduit jusqu'à ce que l'histogramme des visites soit suffisamment plat : en pratique, l'algorithme original propose que chaque valeur de l'histogramme des énergies soit au moins égale à 80% de la valeur moyenne de cet histogramme.

$f$  est appelé le facteur de modification. Comme la densité d'états change continuellement avec la dynamique, la densité d'états obtenue n'est pas stationnaire. En fait comme il suffit d'avoir la densité d'états à une constante additive près, on peut vérifier que la densité obtenue est stationnaire à une constante additive près. La précision de cette densité d'états dépend de la qualité statistique obtenue sur chaque valeur de la densité d'états  $g(E)$ . Compte tenu du fait que la densité d'états évolue sans cesse, la précision asymptotique vaut  $\sqrt{\ln(f)}$ . A ce stade, la qualité de la densité d'états est trop mauvaise pour calculer les grandeurs thermodynamiques.

Wang et Landau complètent l'algorithme de la manière suivante. On remet à zéro le tableau de l'histogramme (mais, bien entendu, pas celui de la densité d'états). On recommence une nouvelle simulation décrite ci-dessus, mais avec un nouveau facteur de modification égal alors à  $\sqrt{f}$ . Quand cette deuxième étape est achevée, la densité d'états obtenue est affinée par rapport à l'itération précédente puisque la précision de la densité est donnée par  $\sqrt{\ln(f)/2}$ .

Pour avoir une densité d'états très précise, on poursuit la simulation en diminuant le facteur de modification par la relation

$$f \leftarrow \sqrt{f} \quad (6.9)$$

Quand  $\ln(f) \sim 10^{-8}$ , la densité d'états n'évolue pratiquement plus, la dynamique devient une marche aléatoire dans l'espaces des énergies et la simulation peut être stoppée.

Une fois la densité obtenue, on peut dériver facilement toutes les grandeurs souhaitées à partir de cette unique fonction. Une vertu supplémentaire de ce type de simulation est que si la précision obtenue est encore insuffisante, on peut continuer la simulation en utilisant la densité d'états obtenue par la simulation jugée imparfaite jusqu'à une nouvelle précision souhaitée. Contrairement aux autres méthodes basées sur une ou plusieurs valeurs de la température, on peut calculer alors les grandeurs thermodynamiques à toute température (correspondant à l'échelle d'énergie utilisée dans la simulation).

Dans la mesure où l'on considère que le mouvement dans l'espace des énergies est purement diffusif (ce qui n'est vrai que pour les dernières itérations de l'algorithme, c'est-à-dire des valeurs du facteur de modification très faibles), le temps nécessaire pour réaliser une simulation est proportionnel à  $(\Delta E)^2$ , où  $\Delta E$  représente l'intervalle d'énergie. Cela signifie que le temps croît comme la taille du système au carré. L'effort de calcul d'une simulation de type Wang-Landau est supérieur à celui d'un algorithme de type Metropolis, mais dans le second cas, on obtient les grandeurs thermodynamiques pour une seule température (voir un intervalle restreint autour de cette température à partir d'une méthode de repondération des histogrammes), tandis qu'avec une simulation Wang-landau, on peut obtenir ces grandeurs pour un grand nombre de températures (comme nous allons le voir ci-dessous) et la précision est généralement bien meilleure.

Pour diminuer le temps de calcul, il est avantageux de diminuer l'intervalle d'énergie exploitée dans une simulation et de faire plusieurs simulations avec des intervalles d'énergie successifs. Dans ce cas, la durée totale de toutes les simulations est divisée au moins par deux par rapport à une simulation unique sur l'intervalle d'énergie complet. Il suffit alors de raccorder les densités d'états obtenus dans chaque simulation. En pratique, cette tâche est délicate, voire impossible, si la bande d'énergie correspondante à la transition a été fractionnée dans plusieurs simulations. En effet, il apparaît des erreurs dans la densité d'états près des bornes de chaque intervalle interdisant la reconstruction correcte de la densité d'états. Il est donc nécessaire que les intervalles d'énergie se recouvrent plus ou moins pour avoir une densité complète correcte. Ce phénomène est encore plus prononcé dans le cas de systèmes dont le spectre d'énergie est continu. Malgré ces limitations, la méthode est très efficace et comme elle fait disparaître les problèmes de barrière d'énergie libre dans le cas de transition de premier ordre, elle permet une exploration efficace de l'espace des phases.

## 6.4 La thermodynamique retrouvée !

Une fois obtenue la densité d'états (à une constante additive près), on peut calculer l'énergie moyenne a posteriori en effectuant le rapport des intégrales suivantes

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \exp(-\beta E + \ln(g(E))) dE}{\int \exp(-\beta E + \ln(g(E))) dE} \quad (6.10)$$

Le calcul pratique de ces intégrales nécessite quelques précautions. Les arguments de ces exponentielles peuvent être considérables et conduire à des débordements numériques. Pour éviter ces problèmes, il convient de noter que pour une température donnée ( $\beta$  fixée), l'expression

$$-\beta E + \ln(g(E)) \quad (6.11)$$

est une fonction qui admet un ou plusieurs maxima (alors proches) et qui décroît rapidement vers des valeurs négatives quand l'énergie est très inférieure ou supérieure à ce ou ces maxima. Sans changer le résultat, on peut multiplier chaque intégrale par  $\exp(-\text{Max}(-\beta E + \ln(g(E))))$ <sup>1</sup>, les exponentielles de chaque intégrale ont alors un argument qui est toujours négatif ou nul. On peut alors tronquer les bornes des intégrales quand les arguments des exponentielles deviennent égales à  $-100$  et le calcul de chaque intégrale devient alors possible, sans avoir de problèmes numériques.

Le calcul de la chaleur spécifique s'effectue de manière analogue en utilisant la formule suivante

$$C_v = k_B \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (6.12)$$

On voit donc que le travail précédemment effectué pour le calcul de l'énergie peut être reconduit à l'identique pour le calcul de la chaleur spécifique. On peut calculer la chaleur spécifique avec n'importe quelle valeur de la température et obtenir en particulier une détermination du maximum de cette chaleur ainsi que la température associée avec une grande précision.

Une dernier bonus de cette méthode qui est très important est qu'il est possible d'obtenir aussi l'énergie libre du système à toute température ainsi que l'entropie du système., une situation différente d'une simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique.

On peut aussi obtenir les grandeurs magnétiques avec un effort de calcul supplémentaire réduit. En effet, une fois obtenue la densité d'états, il est possible de refaire une simulation où le facteur de modification est égal à 1 (la densité n'évolue plus) et donc correspondant à une diffusion dans l'espace des énergies, et stocker dans un tableau les aimantations du système en fonction de l'énergie  $M(E)$  ainsi que les aimantations au carré  $M^2(E)$ , voire des moments d'ordre supérieur  $M^n(E)$ .... A partir de ces tableaux ainsi que de la densité d'états  $g(E)$ , on peut reconstituer les valeurs moyennes de l'aimantation du système

---

<sup>1</sup>Dans le cas où il y a plusieurs maxima, on choisit celui qui donne la valeur la plus grande.

en fonction de la température à partir de la formule suivante

$$\langle M(\beta) \rangle = \frac{\int M(E) \exp(-\beta E + \ln(g(E))) dE}{\int \exp(-\beta E + \ln(g(E))) dE} \quad (6.13)$$

et l'on obtient l'exposant critique associé à l'aimantation par une étude en taille finie.

De manière analogue, on peut obtenir la susceptibilité en fonction de la température.

On voit donc que l'on peut se contenter, dans un premier temps, de faire un programme minimal pour étudier un système en calculant les moments de l'énergie afin de déterminer dans quelle région se trouve la transition ainsi que sa nature. Ensuite, on peut calculer les grandeurs supplémentaires en réalisant une itération supplémentaire dans laquelle le facteur de modification reste égal à 1. Dans une simulation canonique, il est nécessaire d'écrire un programme complet dès la première fois pour avoir les différentes grandeurs.

## 6.5 Conclusion

Pour résumer simplement les méthodes Monte Carlo basées sur la densité d'états, on peut dire qu'un moyen efficace d'obtenir la thermodynamique d'un système consiste à faire une simulation où la thermodynamique n'intervient pas.

En effet, la simulation se focalise sur la détermination de la densité d'états qui n'est pas une grandeur thermodynamique, mais une grandeur statistique intrinsèque du système étudié.

Il est bien entendu possible de faire des simulations de type Wang-Landau avec un nombre de particules pouvant varier. Cela permet d'obtenir alors les potentiels thermodynamiques associés à un ensemble grand-canonical. On peut aussi faire la simulation de liquides simples et reconstruire les courbes de co-existence avec précision. Notons qu'il existe des difficultés supplémentaires qui apparaissent dans le cas des systèmes avec un spectre continu d'énergie et que des raffinements par rapport à l'algorithme original ont été proposés par différents auteurs corrigéant en partie les difficultés rencontrées. Compte tenu de l'aspect extrêmement récent de ce type d'algorithme (cinq ans), des améliorations viendront très probablement dans les prochaines années, mais une nouvelle piste pour la simulation Monte Carlo a été ouverte et va permettre d'étudier des problèmes jusqu'alors très difficiles à simuler.

# Chapitre 7

## Simulation Monte Carlo dans différents ensembles

### Contenu

---

<b>7.1</b>	<b>Ensemble isobare-isotherme</b>	<b>81</b>
7.1.1	Introduction	81
7.1.2	Principe	82
<b>7.2</b>	<b>Ensemble grand canonique</b>	<b>84</b>
7.2.1	Introduction	84
7.2.2	Principe	84
<b>7.3</b>	<b>Transition liquide-gaz et courbe de coexistence</b>	<b>86</b>
<b>7.4</b>	<b>Ensemble de Gibbs</b>	<b>87</b>
7.4.1	Principe	87
7.4.2	Règles d'acceptation	88
<b>7.5</b>	<b>Méthode Monte Carlo à chaînes de Markov multiples</b>	<b>89</b>
<b>7.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>93</b>

---

### 7.1 Ensemble isobare-isotherme

#### 7.1.1 Introduction

L'ensemble isobare-isotherme ( $P, V, T$ ) est largement utilisé car il correspond à une grande majorité de situations expérimentales pour lesquelles la pression et la température sont imposées au système à étudier. De plus, quand le potentiel d'interaction entre particules n'est pas additif de paires, la pression ne peut pas être obtenue à partir de l'équation du viriel et la simulation dans un ensemble  $N, P, T$  permet d'obtenir directement l'équation d'état du système.

Une deuxième utilisation consiste à réaliser des simulations à pression nulle, en partant à haute densité et en augmentant progressivement la température. Cela permet d'obtenir une estimation rapide de la courbe de coexistence des phases liquide-gaz.

### 7.1.2 Principe

Le système considéré est constitué d'un réservoir de gaz idéal comprenant  $M - N$  particules, occupant un volume  $V_0 - V$ , et de  $N$  particules occupant un volume  $V$ .

La fonction de partition du système total est donnée par

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{1}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int_0^{L'} dr^{M-N} \int_0^L d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \quad (7.1)$$

où  $L^3 = V$  et  $L'^3 = V_0 - V$ . On introduit les notations suivantes :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{s}_i L. \quad (7.2)$$

Après le changement de variables, la fonction de partition s'écrit

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (7.3)$$

où la notation  $U(\mathbf{s}^N; L)$  rappelle que le potentiel n'a généralement pas une expression simple dans le changement de variable  $\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{s}^N$ .

Prenons la limite thermodynamique du réservoir ( $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $M \rightarrow \infty$  et  $(M - N)/V_0 \rightarrow \rho$ ) ; on a

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} (1 - V/V_0)^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp(-\rho V). \quad (7.4)$$

En notant que la densité  $\rho$  est celle du gaz idéal, on a donc  $\rho = \beta P$ .

Le système que l'on souhaite étudier par la simulation est le sous-système constitué de  $N$  particules, indépendamment des configurations des particules du gaz parfait placées dans la deuxième boîte. La fonction de partition du système des  $N$  particules est alors donnée en utilisant l'équation (7.3) par

$$Q'(N, P, V, T) = \lim_{V_0, (M-N)/V_0 \rightarrow \infty} \frac{Q(N, M, V, V_0, T)}{Q_{id}(M - N, V_0, T)} \quad (7.5)$$

où  $Q_{id}(M - N, V_0, T)$  est la fonction de partition d'un gaz idéal de  $M - N$  particules occupant un volume  $V_0$ , à la température  $T$ .

En utilisant l'équation (7.4), on obtient

$$Q'(N, P, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp(-\beta PV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)). \quad (7.6)$$

Si on permet au système de modifier le volume  $V$ , la fonction de partition associée au sous-système des particules interagissant par le potentiel  $U(\mathbf{r}^N)$  est donnée en considérant la somme des fonctions de partitions avec des volumes  $V$  différents. Cette fonction est alors égale à

$$Q(N, P, T) = \int_0^{+\infty} dV (\beta P) Q'(N, P, V, V_0, T) \quad (7.7)$$

$$= \int_0^{\infty} dV \beta P \frac{V^N \exp(-\beta PV)}{\Lambda^{3N} N!} d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N)) \quad (7.8)$$

La probabilité  $P(V, \mathbf{s}^N)$  que  $N$  particules occupent un volume  $V$  avec les particules situées aux points  $\mathbf{s}^N$  est donnée par

$$P(V, \mathbf{s}^N) \sim V^N \exp(-\beta PV - \beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (7.9)$$

$$\sim \exp(-\beta PV - \beta U(\mathbf{s}^N; L) + N \ln(V)). \quad (7.10)$$

En utilisant la relation du bilan détaillé, il est alors possible de donner les probabilités de transition pour un changement de volume avec la règle de Metropolis.

Pour un changement de volume de la boîte de simulation, le taux d'acceptation de l'algorithme de Metropolis est donc

$$\begin{aligned} \Pi(o \rightarrow n) = & \text{Min} (1, \exp(-\beta[U(\mathbf{s}^N, V_n) - U(\mathbf{s}^N, V_o) + P(V_n - V_o)] \\ & + N \ln(V_n/V_o))). \end{aligned} \quad (7.11)$$

Excepté si le potentiel a une forme simple ( $U(\mathbf{r}^N) = L^N U(\mathbf{s}^N)$ ), le changement de volume est un calcul coûteux dans la simulation numérique. On effectue une fois en moyenne ce changement de volume quand on a déplacé chacune des particules en moyenne. Pour des raisons de performance de l'algorithme on préfère effectuer un changement d'échelle logarithmique en volume au lieu d'un changement linéaire. Dans ce cas, on doit réécrire la fonction de partition (Eq. (7.6)) comme

$$Q(N, P, T) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int d \ln(V) V^{N+1} \exp(-\beta PV) \int d \mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N; L)) \quad (7.12)$$

ce qui donne un taux d'acceptation de l'algorithme de Metropolis modifié comme suit :

$$\begin{aligned} \Pi(o \rightarrow n) = & \text{Min} (1, \exp(-\beta[U(\mathbf{s}^N, V_n) - U(\mathbf{s}^N, V_o) + P(V_n - V_o)] + \\ & + (N + 1) \ln(V_n/V_o))). \end{aligned} \quad (7.13)$$

L'algorithme de la simulation se construit de la manière suivante :

1. Tirer un nombre aléatoire entre 0 et le nombre de particules  $N$ .
2. Si ce nombre est différent de zéro, choisir la particule correspondant au nombre aléatoire tiré et tenter un déplacement à l'intérieur de la boîte de volume  $V$ .
3. Si ce nombre est égal à 0, tirer un nombre aléatoire entre 0 et 1 et calculer le volume de la nouvelle boîte selon la formule

$$v_n = v_0 \exp(\ln(v_{max})(rand - 0.5)). \quad (7.14)$$

Changer alors le centre de masse de chaque molécule (pour les particules ponctuelles, cela revient aux coordonnées) par la relation

$$\mathbf{r}_n^N = \mathbf{r}_o^N (v_n/v_o)^{1/3} \quad (7.15)$$

Calculer l'énergie de la nouvelle configuration (si le potentiel n'est pas simple, cette étape demande un temps de calcul très important), et effectuer le test Metropolis donné par la relation (7.11). Si ce nombre est plus

grand qu'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, on accepte la nouvelle boîte, sinon on garde l'ancienne boîte (et on n'oublie pas de compter l'ancienne configuration).

## 7.2 Ensemble grand canonique

### 7.2.1 Introduction

L'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$  est un ensemble adapté pour un système en contact avec un réservoir de particules à température constante. Cet ensemble est approprié pour décrire les situations physiques correspondant aux études des isothermes d'adsorption (fluides dans les zéolithes ou les milieux poreux) et, dans une certaine mesure, l'étude d'une courbe de coexistence pour des systèmes purs.

### 7.2.2 Principe

Le système considéré dans ce cas est constitué d'un réservoir de gaz idéal comprenant  $M - N$  particules, occupant un volume  $V - V_0$ , et de  $N$  particules occupant un volume  $V_0$ . Au lieu d'échanger du volume comme dans la section précédente, on va échanger des particules.

La fonction de partition est

$$Q(M, N, V, V_0, T) = \frac{1}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \int_0^{L'} d\mathbf{r}^{M-N} \int_0^L d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)). \quad (7.16)$$

On peut effectuer de la même manière le changement de variable sur les coordonnées  $\mathbf{r}^N$  et  $\mathbf{r}^{M-N}$  que l'on a effectué dans la section précédente. et on obtient alors

$$Q(M, N, V, V_0, T) = \frac{M! V^N}{N! (M - N)! (V_0 - V)^N} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N)). \quad (7.17)$$

En prenant la limite thermodynamique pour le réservoir de gaz idéal,  $M \rightarrow \infty$ ,  $(V_0 - V) \rightarrow \infty$  avec  $M/(V_0 - V) \rightarrow \rho$ , on obtient

$$\frac{M!}{(V_0 - V)^N (M - N)!} \rightarrow \rho^N. \quad (7.18)$$

On peut aussi exprimer la fonction de partition associée au sous-système de la boîte de simulation comme le rapport des fonctions de partition du système total (Eq. (7.16)) sur celle de la contribution d'un gaz parfait  $Q_{id}(M, V_0 - V, T)$  comprenant  $M$  particules dans le volume  $V_0 - V$ .

$$Q'(N, V, T) = \lim_{M, (V_0 - V) \rightarrow \infty} \frac{Q(N, M, V, V_0, T)}{Q_{id}(M, V_0 - V, T)} \quad (7.19)$$

Pour un gaz idéal, le potentiel chimique est donné par la relation

$$\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 \rho). \quad (7.20)$$

On peut alors réécrire la fonction de partition du sous système définie par le volume  $V$  à la limite thermodynamique comme

$$Q'(\mu, N, V, T) = \frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N)) \quad (7.21)$$

Il ne reste qu'à sommer sur toutes les configurations avec un nombre  $N$  de particules allant de 0 à l'infini.

$$Q'(\mu, V, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{N=0}^M Q'(N, V, T) \quad (7.22)$$

soit encore

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N)). \quad (7.23)$$

La probabilité  $P(\mu, \mathbf{s}^N)$  que  $N$  particules occupent un volume  $V$  avec les particules situées aux points  $\mathbf{s}^N$  est donnée par

$$P(\mu, \mathbf{s}^N) \sim \frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \exp(-\beta U(\mathbf{s}^N)). \quad (7.24)$$

En utilisant la relation du bilan détaillé, il est alors possible de donner les probabilités de transition pour un changement du nombre de particules dans la boîte de simulation selon la règle de Metropolis.

Le taux d'acceptation de l'algorithme de Metropolis est le suivant :

1. Pour insérer une particule dans le système,

$$\Pi(N \rightarrow N+1) = \text{Min} \left( 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp(\beta(\mu - U(N+1) + U(N))) \right). \quad (7.25)$$

2. Pour retirer une particule dans le système,

$$\Pi(N \rightarrow N-1) = \text{Min} \left( 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))) \right). \quad (7.26)$$

L'algorithme de la simulation se construit de la manière suivante :

1. Tirer un nombre aléatoire entre 1 et  $N_1$  avec  $N_1 = N_t + n_{exc}$  (le rapport  $n_{exc}/\langle N \rangle$  fixe la fréquence moyenne des échanges avec le réservoir) avec  $N_t$  le nombre de particules dans la boîte à l'instant  $t$ .
2. Si ce nombre est compris entre 1 et le nombre de particules  $N_t$ , choisir la particule correspondant au nombre aléatoire tiré et tenter un déplacement de cette particule selon l'algorithme de Metropolis standard.
3. Si ce nombre est supérieur à  $N_t$ , tirer un nombre aléatoire entre 0 et 1.
  - Si ce nombre est inférieur à 0.5, on tente la suppression d'une particule. Pour cela, calculer l'énergie avec les  $N_t - 1$  particules restantes, effectuer le test de Metropolis de l'équation (7.26).

- Si la nouvelle configuration est acceptée, supprimer la particule, en écrivant la formule

$$r[retir] = r[N_t]) \quad (7.27)$$

$$N_t = N_t - 1. \quad (7.28)$$

- Sinon garder l'ancienne configuration.
- Si le nombre est supérieur à 0.5, on essaie d'insérer une particule, on calcule l'énergie avec  $N_t+1$  particules et on effectue le test de Metropolis de l'équation (7.25).
- Si la nouvelle configuration est acceptée, ajouter la particule en écrivant la formule

$$N_t = N_t + 1 \quad (7.29)$$

$$r[N_t] = r[insr]. \quad (7.30)$$

- Sinon garder l'ancienne configuration.

La limitation de cette méthode concerne les milieux très denses où la probabilité d'insertion devient très faible<sup>1</sup>.

### 7.3 Transition liquide-gaz et courbe de coexistence

Si pour les réseaux l'étude du diagramme de phase est souvent limité au voisinage des points critiques, la détermination du diagramme de phase pour des systèmes continus concerne une région beaucoup plus large que la (ou les régions) critique(s). La raison vient du fait que même pour un liquide simple, la courbe de coexistence<sup>2</sup> liquide-gaz présente une asymétrie entre la région liquide et la région gazeuse et traduit un caractère non universel lié au système étudié, alors que pour un réseau l'existence d'une symétrie entre trou et particule conduit à une courbe de coexistence température densité parfaitement symétrique de par et d'autre de la densité critique.

La condition de coexistence entre deux phases est que les pressions, les températures et les potentiels chimiques doivent être égaux. L'idée naturelle serait d'utiliser un ensemble  $\mu, P, T$ . Malheureusement un tel ensemble n'existe pas, car un ensemble ne peut pas être seulement défini par des paramètres intensifs. Pour obtenir un ensemble clairement défini, il est nécessaire d'avoir au moins soit une variable extensive, soit le volume, soit le nombre de particules. La méthode, introduite par Panagiotopoulos en 1987, permet d'étudier l'équilibre de deux phases, car elle supprime l'énergie interfaciale qui existe quand deux phases coexistent à l'intérieur d'une même boîte. Une telle interface signifie une barrière d'énergie que l'on doit franchir pour passer d'une phase à une autre, et nécessite des temps de calcul qui croissent exponentiellement avec l'énergie libre interfaciale.

<sup>1</sup> Attention, avec les langages de grand-papa (Fortran 77) à ne pas avoir prévu au départ un tableau trop petit !

<sup>2</sup> Pour un liquide, en dessous de la température de transition liquide-gaz, il apparaît une région du diagramme de phase où le liquide et le gaz peuvent coexister ; la frontière de cette région définit ce que l'on appelle la courbe de coexistence.

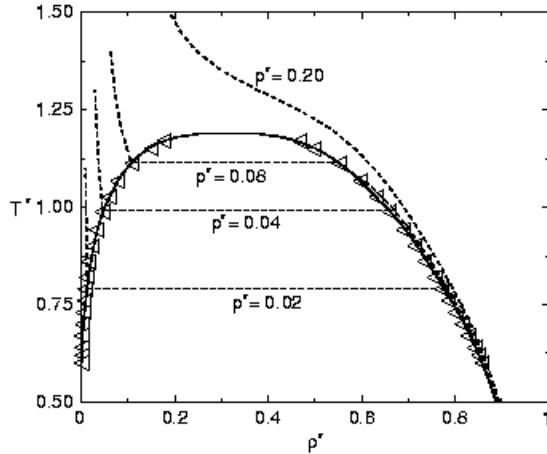


FIG. 7.1 – Courbe de coexistence (diagramme température densité) liquide-gaz du modèle de Lenard-Jones. La densité critique est voisine de 0.3 à comparer avec le modèle de gaz sur réseau qui donne 0.5 et la courbe montre une asymétrie au dessous du point critique.

## 7.4 Ensemble de Gibbs

### 7.4.1 Principe

On considère un système constitué de  $N$  particules occupant un volume  $V = V_1 + V_2$ , en contact avec un réservoir thermique à la température  $T$ .

La fonction de partition de ce système s'écrit

$$Q(M, V_1, V_2, T) = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{\Lambda^{3N} N_1! (N - N_1)!} \int_0^V dV_1 V_1^{N_1} (V - V_1)^{N - N_1} \int ds_1^{N_1} \exp(-\beta U(s_1^{N_1})) \int ds_2^{N - N_1} \exp(-\beta U(s_2^{N - N_1})). \quad (7.31)$$

Si l'on compare avec le système utilisé pour la dérivation de la méthode de l'ensemble grand canonique, on voit que les particules qui occupent le volume  $V_2$  ne sont pas ici des particules de gaz idéal mais des particules interagissant par le même potentiel que les particules situées dans l'autre boîte.

On peut facilement déduire la probabilité  $P(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N - N_1})$  de trouver une configuration avec  $N_1$  particules dans la boîte 1 avec les positions  $s_1^{N_1}$  et les  $N_2 = N - N_1$  particules restantes dans la boîte 2 avec les positions  $s_2^{N - N_1}$  :

$$P(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N - N_1}) \sim \frac{V_1^{N_1} (V - V_1)^{N - N_1}}{N_1! (N - N_1)!} \exp(-\beta(U(s_1^{N_1}) + U(s_2^{N - N_1}))). \quad (7.32)$$

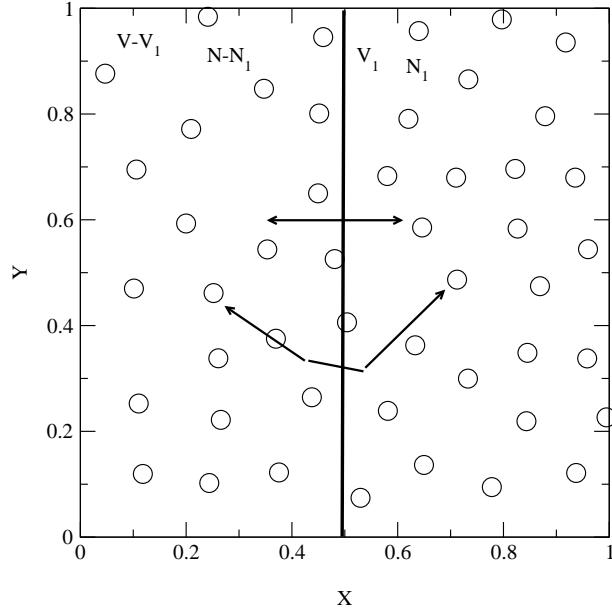


FIG. 7.2 – Représentation d'une simulation de l'ensemble de Gibbs où le système global est en contact avec un réservoir isotherme et où les deux sous-systèmes peuvent échanger à la fois des particules et du volume.

#### 7.4.2 Règles d'acceptation

Il y a trois types de déplacements avec cet algorithme : les déplacements individuels de particules dans chaque boîte, les changements de volume avec la contrainte que le volume total soit conservé, les changements de boîte pour une particule.

Pour les déplacements à l'intérieur d'une boîte de simulation, la règle de Metropolis est celle définie pour un ensemble de particules dans un ensemble canonique .

Pour le changement de volume, le choix du changement d'échelle linéaire en volume ( $V_n = V_o + \Delta V * rand$ ) conduit à un taux d'acceptation égal à

$$\pi(o \rightarrow n) = \text{Min} \left( 1, \frac{(V_{n,1})^{N_1} (V - V_{n,1})^{N-N_1} \exp(-\beta U(s_n^N))}{(V_{o,1})^{N_1} (V - V_{o,1})^{N-N_1} \exp(-\beta U(s_o^N))} \right). \quad (7.33)$$

Il est généralement plus avantageux de procéder à un changement d'échelle logarithmique du rapport des volumes  $\ln(V_1/V_2)$ , de manière analogue à ce qui a été fait dans l'ensemble  $N, P, T$ .

Pour déterminer quel est le nouveau taux d'acceptation, on réécrit la fonction de partition avec ce changement de variable :

$$Q(M, V_1, V_2, T) = \sum_{N_1=0}^N \int_0^V d \ln \left( \frac{V_1}{V - V_1} \right) \frac{(V - V_1)V_1}{V} \frac{V_1^{N_1} (V - V_1)^{N - N_1}}{\Lambda^{3N} N_1! (N - N_1)!} \int ds_1^{N_1} \exp(-\beta U(s_1^{N_1})) \int ds_2^{N - N_1} \exp(-\beta U(s_2^{N - N_1})). \quad (7.34)$$

On en déduit alors la nouvelle probabilité avec le déplacement logarithmique du rapport des volumes des boîtes,

$$\mathcal{N}(N_1, V_1, s_1^{N_1}, s_2^{N - N_1}) \sim \frac{V_1^{N_1+1} (V - V_1)^{N - N_1 + 1}}{V N_1! (N - N_1)!} \exp(-\beta(U(s_1^{N_1}) + U(s_2^{N - N_1}))) \quad (7.35)$$

ce qui conduit à un taux d'acceptation de la forme

$$\pi(o \rightarrow n) = \text{Min} \left( 1, \frac{(V_{n,1})^{N_1+1} (V - V_{n,1})^{N - N_1 + 1} \exp(-\beta U(s_n^N))}{(V_{o,1})^{N_1+1} (V - V_{o,1})^{N - N_1 + 1} \exp(-\beta U(s_o^N))} \right). \quad (7.36)$$

La dernière possibilité de mouvement concerne le changement de boîte pour une particule. Pour faire passer une particule de la boîte 1 dans la boîte 2, le rapport des poids de Boltzmann est donné par

$$\begin{aligned} \frac{N(o)}{N(n)} &= \frac{N_1!(N - N_1)!(V_1)^{N_1-1} (V - V_1)^{N - (N_1-1)}}{(N_1 - 1)!(N - (N_1 - 1))!(V_1)^{N_1} (V - V_1)^{N - N_1}} \exp(-\beta(U(s_n^N) - U(s_o^N))) \\ &= \frac{N_1(V - V_1)}{(N - (N_1 - 1))V_1} \exp(-\beta(U(s_n^N) - U(s_o^N))) \end{aligned} \quad (7.37)$$

ce qui conduit à un taux d'acceptation

$$\Pi(o \rightarrow n) = \text{Min} \left( 1, \frac{N_1(V - V_1)}{(N - (N_1 - 1))V_1} \exp(-\beta(U(s_n^N) - U(s_o^N))) \right). \quad (7.38)$$

L'algorithme correspondant à la méthode de l'ensemble de Gibbs est une généralisation de l'algorithme de l'ensemble  $(\mu, V, T)$  dans lequel on remplace l'insertion et le retrait de particules par les échanges entre boîtes et dans lequel le changement de volume que nous avons vu dans l'algorithme  $(N, P, T)$  est remplacé ici par le changement simultané de volume des deux boîtes.

## 7.5 Méthode Monte Carlo à chaînes de Markov multiples

Les barrières d'énergie libre empêchent le système de pouvoir explorer la totalité de l'espace des phases ; en effet, un algorithme de type Metropolis est fortement ralenti par la présence de barrières élevées.

Pour calculer une courbe de coexistence ou pour obtenir un système équilibré au dessous de la température critique, on doit réaliser une succession de

simulations pour des valeurs successives de la température (voire aussi simultanément de potentiel chimique dans le cas d'un liquide). La méthode de "trempe parallèle" cherche à exploiter le fait suivant : s'il est de plus en plus difficile d'équilibrer un système quand on abaisse la température, on peut exploiter la facilité du système à changer de région de l'espace des phases à température élevée en "propageant" des configurations vers des températures plus basses.

Considérons pour des raisons de simplicité le cas d'un système où seul on change la température (la méthode est facilement généralisable pour d'autres grandeurs intensives (potentiel chimique, changement du Hamiltonien,...)) : la fonction de partition d'un système à la température  $T_i$  est donnée par la relation

$$Q_i = \sum_{\alpha=1} \exp(\beta_i U(\alpha)) \quad (7.39)$$

où  $\alpha$  est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système et  $\beta_i$  est l'inverse de la température.

Si on considère le produit direct de l'ensemble de ces systèmes évoluant à des températures toutes différentes, on peut écrire la fonction de partition de cet ensemble comme

$$Q_{total} = \prod_{i=1}^N Q_i \quad (7.40)$$

où  $N$  désigne le nombre total de températures utilisé dans les simulations.

On peut tirer un grand avantage en réalisant simultanément les simulations pour les différentes températures ; la méthode de "trempe parallèle" introduit une chaîne de Markov supplémentaire en sus de celles présentes dans chaque boîte de simulation ; cette chaîne se propose d'échanger, en respectant les conditions d'un bilan détaillé, la totalité des particules entre deux boîtes consécutives choisies au hasard parmi la totalité de celles-ci.

La condition de bilan détaillé de cette seconde chaîne peut s'exprimer comme

$$\frac{\Pi((i, \beta_i), (j, \beta_j) \rightarrow (j, \beta_i), (i, \beta_j))}{\Pi((i, \beta_j), (j, \beta_i) \rightarrow (i, \beta_i), (j, \beta_j))} = \frac{\exp(-\beta_j U(i)) \exp(-\beta_i U(j))}{\exp(-\beta_i U(i)) \exp(-\beta_j U(j))} \quad (7.41)$$

où  $U(i)$  et  $U(j)$  représentent les énergies des particules de la boîte  $i$  et  $j$ .

L'algorithme de la simulation est constitué de deux types de mouvement

- Déplacement de particule dans chaque boîte (qui peut être réalisé en parallèle) selon l'algorithme de Metropolis La probabilité d'acceptation : pour chaque pas de simulation à l'intérieur de chaque boîte est donnée par

$$\min(1, \exp(\beta_i(U_i(n) - U_i(o)))) \quad (7.42)$$

où les notations  $n$  et  $o$  correspondent à la nouvelle et l'ancienne configuration respectivement.

- Echange de particules entre deux boîtes consécutives. la probabilité d'acceptation est alors donnée par

$$\min(1, \exp((\beta_i - \beta_j)(U_j - U_i))) \quad (7.43)$$

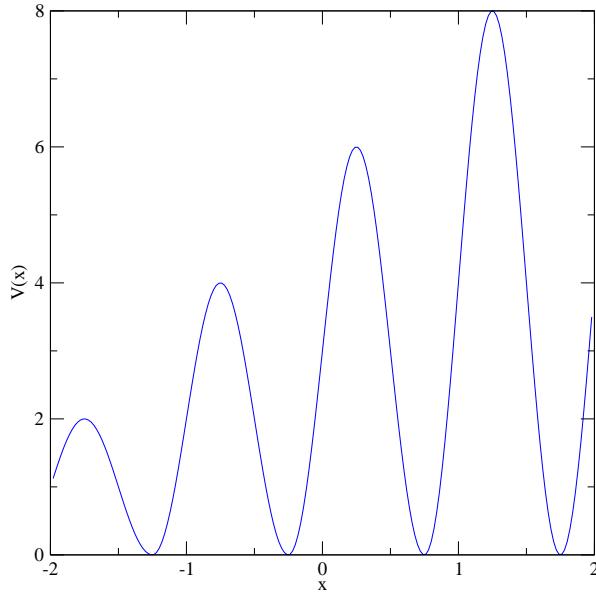


FIG. 7.3 – Potentiel unidimensionnel auquel est soumise une particule

La proportion de ces échanges reste à fixer afin d'optimiser la simulation pour l'ensemble de ce système.

Afin d'illustrer très simplement ce concept, nous allons étudié le système modèle suivant. Soit une particule dans un espace unidimensionnel soumise au potentiel extérieur  $V(x)$  suivant

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < -2 \\ 1 + \sin(2\pi x) & \text{si } -2 \leq x \leq 1.25 \\ 2 + 2\sin(2\pi x) & \text{si } -1.25 \leq x \leq -0.25 \\ 3 + 3\sin(2\pi x) & \text{si } -0.25 \leq x \leq 0.75 \\ 4 + 4\sin(2\pi x) & \text{si } 0.75 \leq x \leq 1.75 \\ 5 + 5\sin(2\pi x) & \text{si } 1.75 \leq x \leq 2.0 \end{cases} \quad (7.44)$$

Les probabilités d'équilibre  $P_{eq}(x, \beta)$  pour ce système s'exprime simplement comme

$$P_{eq}(x, \beta) = \frac{\exp(-\beta V(x))}{\int_{-2}^2 dx \exp(-\beta V(x))} \quad (7.45)$$

La figure 7.4 montre ces probabilités à l'équilibre. Notons que comme les minima de l'énergie potentielle sont identiques, les maxima des probabilités d'équilibre sont les mêmes. Quand la température est abaissée, la probabilité entre deux minima d'énergie potentielle devient extrêmement faible.

La figure 7.4 montre aussi le résultat de simulations Monte Carlo de type Metropolis indépendantes tandis que la figure 7.5 montre le résultat avec un

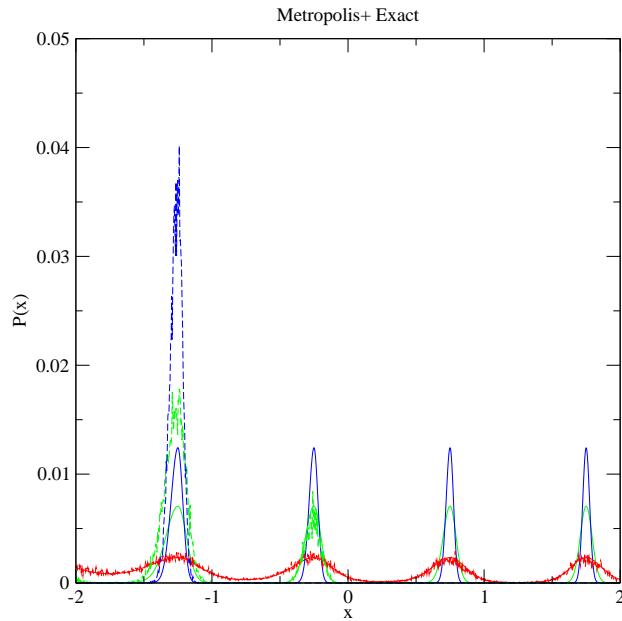


FIG. 7.4 – Probabilités d'équilibre (courbes pleines) et probabilités obtenues par une simulation Metropolis pour la particule soumise au potentiel unidimensionnel pour trois températures  $T = 0.1, 0.3, 2$

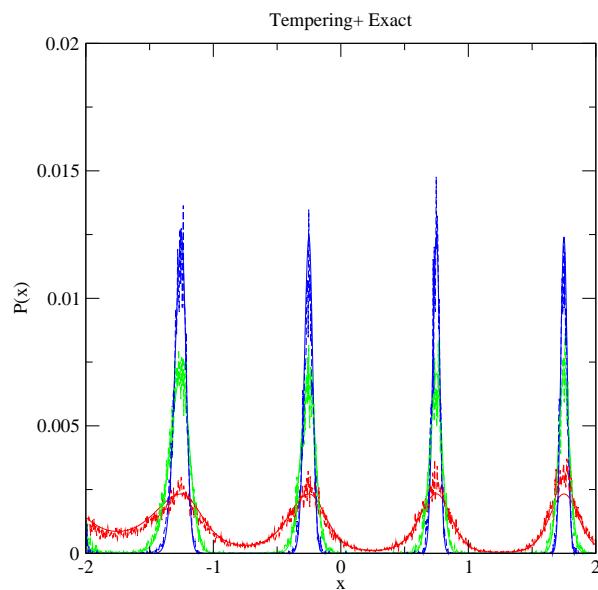


FIG. 7.5 – Identique à la figure 7.4 excepté que la simulation est une trempe parallèle

simulation de “trempe parallèle”. Le nombre total de configurations effectuées par la simulation reste inchangée.

Avec une méthode de Metropolis, le système n'est équilibré que pour la température la plus élevée. Pour  $T = 0.3$ , le système ne peut explorer que les deux premiers puits de potentiel (sachant que la particule était située dans le premier puits à l'instant initial) et pour  $T = 0.1$ , la particule est incapable de franchir une seule barrière. Avec la méthode de “trempe parallèle”, le système devient équilibré à toute température en particulier à très basse température.

Pour des systèmes à  $N$  particules, la méthode de trempe parallèle nécessite un nombre de boîtes supérieur à celui utilisé dans cet exemple très simple. On peut même montrer que pour un même intervalle de températures, le nombre de boîtes nécessaire pour obtenir un système équilibré augmente quand la taille du système augmente.

## 7.6 Conclusion

Nous avons vu que la méthode Monte Carlo peut être utilisée dans un nombre très varié de situations. Ce rapide survol de ces quelques variantes ne peut représenter la très vaste littérature sur le sujet. Cela permet, je l'espère, de donner des éléments pour construire, en fonction du système étudié, une méthode plus spécifiquement adaptée.



# Chapitre 8

## Systèmes hors d'équilibre

### Contenu

---

<b>8.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>95</b>
<b>8.2</b>	<b>Modèle d'addition séquentielle aléatoire</b>	<b>96</b>
8.2.1	Motivation	96
8.2.2	Définition	97
8.2.3	Algorithme	97
8.2.4	Résultats	99
<b>8.3</b>	<b>Modèle d'avalanches</b>	<b>102</b>
8.3.1	Introduction	102
8.3.2	Définition	102
8.3.3	Résultats	103
<b>8.4</b>	<b>Modèle des sphères dures inélastiques</b>	<b>105</b>
8.4.1	Introduction	105
8.4.2	Définition	106
8.4.3	Résultats	106
8.4.4	Quelques propriétés	108
<b>8.5</b>	<b>Modèles d'exclusion</b>	<b>109</b>
8.5.1	Introduction	109
8.5.2	Marcheur aléatoire sur un anneau	110
8.5.3	Modèle avec les frontières ouvertes	111
<b>8.6</b>	<b>Modèles à contrainte cinétique</b>	<b>113</b>
8.6.1	Introduction	113
8.6.2	Modèle de Spins facilités	115
<b>8.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>117</b>

---

### 8.1 Introduction

Nous abordons, dans les deux derniers chapitres, le vaste domaine de la mécanique statistique hors d'équilibre. Les situations dans lesquelles un système évolue sans relaxer vers un état d'équilibre sont de loin les plus fréquentes dans la nature. Les raisons en sont diverses : i) un système n'est pas forcément

isolé, en contact avec un thermostat, ou entouré d'un ou plusieurs réservoirs de particules,... ce qui empêche une évolution vers un état d'équilibre ; ii) il peut exister des temps de relaxation très supérieurs aux temps microscopiques (adsorption de protéines aux interfaces, polymères, verres structuraux, verres de spins) ; iii) le phénomène peut posséder une irréversibilité intrinsèque (liée à des phénomènes dissipatifs) qui nécessite l'introduction d'une modélisation fondamentalement hors d'équilibre (milieux granulaires, fragmentation, phénomènes de croissance, avalanches, tremblements de terre).

On peut distinguer trois grandes classes de systèmes en ce qui concerne l'évolution du système dans un régime hors d'équilibre : dans un premier cas, les systèmes sont le siège de temps de relaxation très longs (très supérieurs au temps caractéristique de l'observation), dans un second cas, les systèmes qui évoluent vers un état stationnaire loin de l'équilibre.

Nous illustrons, sur quatre systèmes modèles, la pertinence d'une approche statistique des phénomènes hors d'équilibre et, particulièrement, l'intérêt d'une étude par simulation numérique des modèles.

Cette approche numérique est d'autant plus justifiée qu'en l'absence d'une formulation analogue à la thermodynamique, les méthodes théoriques de la mécanique statistique sont moins puissantes. L'utilisation de la simulation numérique est donc à la fois un moyen essentiel pour comprendre la physique des modèles et un support pour le développement de nouveaux outils théoriques.

## 8.2 Modèle d'addition séquentielle aléatoire

### 8.2.1 Motivation

Quand on place une solution contenant des macromolécules (protéines, colloïdes), en contact avec une surface solide, on observe une adsorption sur la surface sous la forme d'une monocouche de macromolécules. Ce processus d'adsorption est lent, l'adsorption nécessitant des durées qui peuvent aller de quelques minutes à plusieurs semaines. Une fois l'adsorption achevée, si on remplace la solution contenant les macromolécules par une solution tampon, on n'observe aucun (ou peu de) changement dans la monocouche adsorbée. Quand l'expérience est répétée avec des solutions de concentrations différentes, la densité de particules adsorbées à la surface est pratiquement toujours la même.

Compte tenu des échelles de temps et de la complexité microscopique des molécules, il n'est pas possible de faire une Dynamique Moléculaire pour décrire le processus. Une première étape consiste à faire une modélisation sur une échelle "mésoscopique". Compte tenu de la taille des macromolécules (de  $10\text{nm}$  à quelques  $mm$ ), on peut considérer que les interactions entre particules sont de portée très inférieure à la taille des particules. Ces particules sont aussi peu déformables et ne peuvent pas s'interpénétrer facilement. En première approximation, le potentiel entre particules peut être pris comme celui d'objets durs (par exemple pour les colloïdes, sphères dures).

Quand la particule est au voisinage immédiat de la surface, l'interaction avec la surface est fortement attractive sur une courte distance, et fortement répulsive quand la particule pénètre dans la surface. Le potentiel d'interaction

entre une particule et la surface peut être pris comme un potentiel de contact fortement négatif. Une fois adsorbées, les particules ne désorbent pas durant le temps de l'expérience et ne diffusent pas sur la surface. Compte tenu du mouvement brownien des particules en solution, on peut considérer que les particules arrivent au hasard sur la surface. Si la particule rentre en contact avec une particule déjà adsorbée, elle est repoussée et elle “repart” vers la solution. Si elle entre en contact avec la surface solide, sans recouvrement des particules déjà présentes, elle se “colle” à la surface de manière définitive.

### 8.2.2 Définition

La modélisation ainsi définie conduit naturellement au modèle suivant, appelé Adsorption (ou Addition) Séquentielle Aléatoire (en anglais, Random Sequential Adsorption (or Addition), RSA).

Soit un espace de dimensions  $d$ , on place séquentiellement des particules dures à des positions aléatoires, avec la condition suivante : si la particule introduite ne recouvre aucune autre particule déjà déposée, cette particule est placée de manière définitive à cette position ; sinon, cette particule est retirée et on procède à un nouveau tirage.

Un tel modèle contient deux ingrédients que l'on a considérés comme étant essentiels pour caractériser la cinétique d'adsorption : l'effet d'encombrement stérique des particules et l'irréversibilité du phénomène.

Si l'on considère des particules sphériques, cela signifie qu'à une dimension, on dépose des segments sur une ligne, à deux dimensions, on dépose des disques sur un plan, et à trois dimensions des boules dans l'espace.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 2, la dynamique de la méthode Monte Carlo est celle d'un processus Markovien qui converge vers un état d'équilibre. La définition du modèle RSA est celle d'un processus Markovien (tirage aléatoire de particules), sans condition de convergence vers un état d'équilibre. Nous pouvons donc facilement décrire l'algorithme de la simulation numérique adaptée à ce modèle.

### 8.2.3 Algorithme

Le principe de l'algorithme de base ne dépend pas de la dimension du problème. Comme le modèle est physiquement motivé par des problèmes d'adsorption sur une surface, nous considérons ici des disques durs (qui représentent la projection d'une sphère sur le plan). Compte tenu du diamètre  $\sigma$  des particules (la boîte de simulation est choisie comme un carré de côté unité), on réserve un tableau par dimension d'espace pour stocker la liste de chaque coordonnée de position des particules qui seront adsorbées au cours du processus. Sa taille est nécessairement bornée par  $4/(\pi\sigma^2)$ .

Ces tableaux ne contiennent aucune position de particules à l'instant initial, (on suppose que la surface est initialement vide). Un pas élémentaire de la cinétique est le suivant :

1. On tire au hasard avec une distribution uniforme la position d'une parti-

cule dans la boîte de simulation.

$$\begin{cases} x_0 = \text{rand} \\ y_0 = \text{rand} \end{cases} \quad (8.1)$$

On incrémente le temps de 1 :  $t = t + 1$ .

2. on teste si la particule ainsi choisie ne recouvre aucune particule déjà présente. Il faut vérifier que  $(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i)^2 > \sigma^2$  avec  $i$  prenant les valeurs de 1 à la dernière particule adsorbée à l'instant  $t$ , notée  $n_a$ . Dès que ce test n'est pas vérifié, on arrête la boucle sur les indices, on revient à l'étape 1 pour un nouveau tirage. Si ce test est satisfait pour toutes les particules, on incrémente l'indice  $n_a$  ( $n_a = n_a + 1$ ), on ajoute la position de la dernière particule dans les tableaux des coordonnées de position :

$$\begin{cases} x[n_a] = x_0 \\ y[n_a] = y_0. \end{cases} \quad (8.2)$$

Comme on ne connaît pas à l'avance le nombre de particules que l'on peut placer sur la surface, on fixe le nombre maximum de tentatives au départ de la simulation, ou en d'autres termes le temps maximum de la simulation.

L'algorithme présenté ci-dessus est correct, mais très lent. En effet, à chaque pas de temps, il est nécessaire d'effectuer  $n_a$  tests pour déterminer si la nouvelle particule peut être insérée. Quand le remplissage est proche du remplissage maximum, on passe beaucoup de temps à effectuer des tests qui sont inutiles, car les particules sont pratiquement toutes rejetées.

Sachant qu'un disque dur ne peut être entouré, au maximum, que de six autres disques, il est facile de voir qu'il faut éviter de faire un test de recouvrement avec des particules qui sont pour la plupart très éloignées de la particule que l'on vient de choisir.

Une solution consiste à faire une liste de cellules. En effet si on choisit une grille dont le carré élémentaire est strictement inférieur au diamètre d'un disque, cela signifie que dans chaque carré on peut placer, au plus, un et un seul disque. On crée donc un tableau supplémentaire dont les deux indices en  $X$  et en  $Y$  repèrent les différents carrés élémentaires. Ce tableau est initialisé à 0. L'algorithme est alors modifié de la manière suivante :

1. La première étape est inchangée.
2. On détermine les indices correspondant à la cellule élémentaire où la particule est choisie

$$\begin{cases} i_0 = \text{Int}(x_0/\sigma) \\ j_0 = \text{Int}(y_0/\sigma). \end{cases} \quad (8.3)$$

Si la cellule est pleine (on a alors  $cell[i_0][j_0] \neq 0$ ), on revient à l'étape 1. Si la cellule est vide, il faut tester les 24 cellules entourant la cellule centrale et voir si elles sont vides ou occupées (voir la Fig 8.1). Dès qu'une cellule est occupée ( $cell[i][j] \neq 0$ ), il est nécessaire de faire un test pour vérifier la présence ou non d'un recouvrement entre la nouvelle particule et celle déjà adsorbée. S'il y a recouvrement, on repasse à l'étape 1, sinon

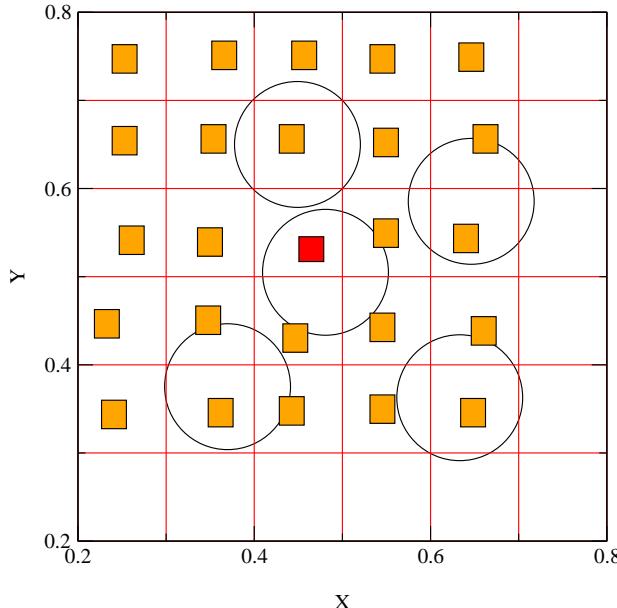


FIG. 8.1 – Disques adsorbés en cinétique RSA : la particule au centre de la figure est la particule qui vient d'être choisie. La cellule correspondant à son centre est en rouge. Les 24 cellules à considérer pour le test de non-recouvrement sont en orange.

on continue à tester la cellule suivante. Si toutes les cellules testées sont soit vides soit occupées par une particule qui ne recouvre pas la particule que l'on cherche à insérer, on ajoute alors la nouvelle particule comme le précise le précédent algorithme et on remplit la cellule de la nouvelle particule ajoutée comme suit :

$$cell[i_0][j_0] = n_a. \quad (8.4)$$

Avec ce nouvel algorithme le nombre de tests est au plus égal à 24 quel que soit le nombre de particules adsorbées. L'algorithme est maintenant un algorithme proportionnel au nombre de particules et non plus proportionnel au carré du nombre. Des méthodes comparables sont utilisées en dynamique moléculaire afin de limiter le nombre de particules à tester dans le calcul des forces.

## 8.2.4 Résultats

A une dimension, un système de particules à l'équilibre n'a pas de transition de phase à température finie. Ainsi la résolution de tels modèles n'apporte pas d'informations très utiles pour l'étude du même système en dimension supérieure (où généralement, il n'y a des transitions de phase, mais pas de solutions

analytiques). Au contraire, dans le cas de la RSA (ainsi que d'autres modèles hors équilibre), la solution du modèle unidimensionnel apporte beaucoup d'informations utiles pour comprendre le même modèle étudié en dimension supérieure.

Qualitativement, le phénomène d'adsorption se déroule en plusieurs étapes : dans un premier temps, les particules introduites sont adsorbées sans rejet et la densité augmente rapidement. Au fur et à mesure que la surface se remplit, des particules que l'on tente d'insérer sont rejetées. Quand le nombre de tentatives devient de l'ordre de quelques fois le nombre de particules adsorbées, le taux de remplissage est, à 10% près, la valeur que l'on peut atteindre au maximum. Il apparaît alors un régime lent où les espaces disponibles pour l'insertion de particules, sont isolés sur la surface et représentent une fraction très faible de la surface initiale.

La version unidimensionnelle du modèle, qui est appelée aussi modèle du parking, peut être résolue analytiquement (voir Appendice C). Nous allons ici nous contenter d'exploiter ces résultats pour en déduire des comportements génériques en dimension supérieure.

A une dimension, en prenant la longueur des segments égale à l'unité, on obtient l'expression suivante pour le taux de remplissage de la ligne. lorsque cette dernière est vide à l'instant initial :

$$\rho(t) = \int_0^t du \exp \left( -2 \int_0^u dv \frac{1 - e^{-v}}{v} \right). \quad (8.5)$$

Quand  $t \rightarrow \infty$ , la densité tend vers 0.7476 .... Dans cette dynamique, les réarrangements de particules sont interdits, contrairement à une situation à l'équilibre. A la saturation, il reste donc des espaces vides sur la ligne, dont la longueur individuelle est nécessairement inférieure au diamètre d'une particule. Il faut aussi noter que la densité maximale à saturation dépend fortement de la configuration initiale. Il s'agit à nouveau d'une différence notable avec un processus à l'équilibre qui ne dépend jamais du chemin thermodynamique choisi mais uniquement des conditions thermodynamiques imposées.

On aboutit à la situation apparemment paradoxale suivante : la dynamique stochastique du remplissage est Markovienne stationnaire, c'est à dire que la mémoire de sélection des particules est nulle, mais comme les particules adsorbées sont fixées, le système garde la mémoire de la configuration initiale jusqu'à la fin du processus.

Près de la saturation, le développement asymptotique ( $t \rightarrow \infty$ ) de l'équation (8.5) donne

$$\rho(\infty) - \rho(t) \simeq \left( \frac{e^{-2\gamma}}{t} \right), \quad (8.6)$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler. L'approche de l'état de saturation est donc lente et est donnée par une loi algébrique. En dimension supérieure, on peut montrer que pour des particules sphériques la saturation est approchée comme  $\rho(\infty) - \rho(t) \simeq 1/t^{1/d}$  où  $d$  est la dimension de l'espace. Ceci donne un exposant égal à 1/2 pour  $d = 2$ .

Parmi les différences que l'on peut aussi noter avec le même système de particules, mais considéré à l'équilibre, il y a par exemple les fluctuations de

particules d'un système de taille finie. A l'équilibre, si l'on fait une simulation Monte-Carlo, on peut facilement calculer les fluctuations de particules à partir des moments de la distribution de particules,  $\langle N \rangle$  et  $\langle N^2 \rangle$  dans l'ensemble grand-canonique. Dans une simulation de type RSA, ces fluctuations sont accessibles de la manière suivante : si on réalise une série de simulations, pour une taille de système et une configuration initiale identiques, on peut enregistrer un histogramme de densité à un temps donné de l'évolution du processus. On calcule alors les valeurs moyennes de  $\langle N \rangle$  et  $\langle N^2 \rangle$ . La signification des crochets correspond à une moyenne sur différentes réalisations du processus.

On peut donc voir que ces grandeurs peuvent être définies en l'absence d'une moyenne de Gibbs pour le système. Pour un système thermodynamique, on peut calculer ces moyennes en procédant de la même manière, mais compte tenu de l'unicité de l'état d'équilibre, une moyenne statistique sur des réalisations différentes est équivalente à une moyenne à l'équilibre sur une seule réalisation. C'est évidemment la raison pour laquelle on n'effectue pas généralement de moyenne sur des réalisations dans le cas de l'équilibre. En changeant de réalisations, le temps de calcul nécessaire est considérablement plus élevé, car il faut rééquilibrer chaque réalisation avant de commencer le calcul de la moyenne.

L'importance de ces fluctuations à une densité donnée est différente entre un processus RSA et un système à l'équilibre. A une dimension, ces fluctuations peuvent être calculées analytiquement dans les deux cas et leur amplitude est moins grande en RSA. Ce phénomène persiste en dimension supérieure, où un calcul numérique est alors nécessaire ; c'est un moyen expérimental pour distinguer des configurations générées par un processus irréversible et celui provenant de configurations à l'équilibre.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, la fonction de corrélation  $g(r)$  peut être définie à partir de considérations de géométrie probabiliste (pour des particules dures) et non nécessairement à partir d'une distribution de Gibbs sous-jacente. Cela implique qu'il est possible de calculer, pour un processus RSA, les corrélations entre paires de particules. En utilisant la moyenne statistique, introduite pour le calcul des fluctuations, on peut calculer la fonction de corrélation  $g(r)$  à un temps donné de l'évolution de la dynamique en considérant un grand nombre de réalisations.

Comme résultat significatif concernant cette fonction, on peut montrer qu'à la densité de saturation, la fonction diverge logarithmiquement au contact :

$$g(r) \sim \ln \left( \frac{(r-1)}{\sigma} \right). \quad (8.7)$$

Un tel comportement diffère fortement d'une situation d'équilibre, où la fonction de corrélation reste finie au contact pour une densité correspondant à la densité de saturation RSA.

## 8.3 Modèle d'avalanches

### 8.3.1 Introduction

Il y a une quinzaine années, Bak, Tang et Wiesenfeld ont proposé un modèle pour expliquer le comportement observé dans les tas de sable. En effet, si l'on laisse tomber, avec un flux qui doit être très faible, des particules de sable au dessus d'un point donné d'une surface, on voit se former progressivement un tas, dont la forme est grossièrement celle d'un cône et dont l'angle ne peut dépasser une valeur limite. Une fois cet état atteint, on peut voir que si l'on continue d'ajouter du sable, toujours avec la même intensité, on observe à des instants différents des avalanches de particules qui ont des tailles très différentes. Ces particules dévalent la pente brusquement. Ce phénomène ne semble pas a priori dépendre de la nature microscopique des interactions entre particules.

### 8.3.2 Définition

Considérons un réseau carré à deux dimensions ( $N \times N$ ). En chaque point du réseau, on appelle  $z(i, j)$  le nombre entier associé au site  $(i, j)$ . Par analogie au tas de sable, ce nombre sera considéré comme la pente locale du tas de sable. Les étapes élémentaires du modèle sont les suivantes :

1. A l'instant  $t$ , on choisit aléatoirement un site du réseau noté  $i_0, j_0$ . On accroît la valeur du site d'une unité

$$\begin{cases} z(i_0, j_0) \rightarrow z(i_0, j_0) + 1 \\ t \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.8)$$

2. Si la valeur de  $z(i_0, j_0) > 4$ , la différence de pente devient trop élevée et il y a redistribution de particules sur les sites qui sont les plus proches voisins avec les règles suivantes :

$$\begin{cases} z(i_0, j_0) \rightarrow z(i_0, j_0) - 4 \\ z(i_0 \pm 1, j_0) \rightarrow z(i_0 \pm 1, j_0) + 1 \\ z(i_0, j_0 \pm 1) \rightarrow z(i_0, j_0 \pm 1) + 1 \\ t \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.9)$$

3. La redistribution sur les sites voisins peut provoquer, sur ces sites, le dépassement du seuil critique. Si un site se trouve dans un état critique, il déclenche à son tour l'étape 2...

Pour les sites se trouvant à la limite de la boîte, on considère que les particules sont perdues et les règles d'actualisation sont les suivantes.

$$\begin{cases} z(0, 0) \rightarrow z(0, 0) - 4 \\ z(1, 0) \rightarrow z(1, 0) + 1 \\ z(0, 1) \rightarrow z(0, 1) + 1 \\ t \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.10)$$

Dans ce cas, deux particules sortent de la boîte.

Pour  $i$  compris entre 1 et  $N - 2$

$$\begin{cases} z(0, i) & \rightarrow z(0, i) - 4 \\ z(1, i) & \rightarrow z(1, i) + 1 \\ z(0, i \pm 1) & \rightarrow z(0, i \pm 1) + 1 \\ t & \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.11)$$

Dans ce cas, une seule particule sort de la boîte.

On peut aussi avoir des variantes de ces règles concernant les limites de la boîte, en considérant les seuils de déclenchement sont modifiés pour les sites situés à la frontière. Par exemple, pour le site situé en coin de boîte le seuil est alors de 2 et l'on a

$$\begin{cases} z(0, 0) & \rightarrow z(0, 0) - 2 \\ z(1, 0) & \rightarrow z(1, 0) + 1 \\ z(0, 1) & \rightarrow z(0, 1) + 1 \\ t & \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.12)$$

Pour  $i$  compris entre 1 et  $N - 2$ , on un seuil de 3

$$\begin{cases} z(0, i) & \rightarrow z(0, i) - 3 \\ z(1, i) & \rightarrow z(1, i) + 1 \\ z(0, i \pm 1) & \rightarrow z(0, i \pm 1) + 1 \\ t & \rightarrow t + 1. \end{cases} \quad (8.13)$$

On peut, de manière similaire, écrire les conditions aux limites sur les quatre cotés du réseau.

Ce cycle est poursuivi jusqu'à ce qu'aucun site du réseau ne dépasse le seuil critique<sup>1</sup>. A ce moment, on recommence l'étape 1.

Cet algorithme peut facilement être adapté pour des réseaux différents et pour les dimensions différentes d'espace.

Les grandeurs que l'on peut enregistrer au cours de la simulation sont les suivantes : la distribution du nombre de particules impliquées dans une avalanche, c'est à dire le nombre de sites du réseau qui se sont retrouvés dans une situation critique (et qu'il a fallu actualiser) avant de redémarrer l'ajout de particules (étape 1). On peut aussi considérer la distribution du nombre de particules perdues par le réseau (par les bords) au cours du processus. On peut s'intéresser enfin à la périodicité des avalanches au cours du temps.

### 8.3.3 Résultats

Les résultats essentiels de ce modèle aux règles très simples sont les suivants :

<sup>1</sup>Comme les sites qui deviennent critiques à un instant donné  $t$  ne sont pas plus proches voisins, l'ordre dans lequel on effectue la mise à jour n'influe pas l'état final du cycle. En d'autres termes, ce modèle est Abélien.

- Le nombre d'avalanches de particules suit une loi de puissance

$$N(s) \sim s^{-\tau} \quad (8.14)$$

où  $\tau \simeq 1.03$  à deux dimensions.

- Les avalanches apparaissent de manière aléatoire et leur fréquence d'apparition dépend de leur taille  $s$  selon une loi de puissance

$$D(s) \sim s^{-2}. \quad (8.15)$$

- Si le temps associé aux nombres d'étapes élémentaires dans une avalanche est  $T$ , le nombre d'avalanches avec  $T$  étapes est donné par

$$N \sim T^{-1}. \quad (8.16)$$

Il est maintenant intéressant de comparer ces résultats avec ceux que l'on a rencontrés dans l'étude de systèmes à l'équilibre.

Une des premières caractéristiques inhabituelles de ce modèle est qu'il évolue spontanément vers un état que l'on peut qualifier de critique, car, tant sur le plan spatial (distribution des avalanches) que sur le plan temporel, il y a une grande analogie avec un point critique usuel dans un système thermodynamique usuel. A l'inverse, alors que dans un système thermodynamique, l'obtention d'un point critique nécessite l'ajustement d'un ou de plusieurs paramètres de contrôle (la température, la pression,...), il n'y a pas ici de paramètre de contrôle. En effet, le flux de particules déposées peut être aussi faible que l'on veut, la distribution des avalanches reste toujours inchangée. Les auteurs de ce modèle, qui ont identifié ces caractéristiques, ont appelé cet état la criticalité auto-organisée. (Self-Organized Criticality (SOC), en anglais).

La spécificité de ce modèle a fasciné une communauté de scientifiques, qui dépasse largement celle de la physique statistique. De nombreuses variantes de ce modèle ont été étudiées et il est apparu que les comportements observés dans le modèle primitif se retrouvaient dans un grand nombre de situations physiques. Citons pour exemple le domaine de la sismologie. Les tremblements de terre résultent de l'accumulation de contraintes dans le manteau terrestre, sur des échelles de temps qui dépassent les centaines d'années. Ces contraintes résultent du déplacement très lent des plaques tectoniques. Les tremblements de terre apparaissent dans des régions où il y accumulation de contraintes. Un comportement universel des tremblements de terre est le suivant : quelle que soit la région de la surface terrestre où ceux-ci se produisent, il est très difficile de prévoir la date et l'intensité d'un tremblement de terre dans le futur, mais statistiquement, on observe que la distribution de cette intensité obéit à une loi de puissance concernant leur intensité avec un exposant  $\alpha \simeq 2$ . A titre de comparaison, le modèle SOC prévoit un exposant  $\alpha = 1$ , ce qui montre la description des tremblements de terre est qualitativement correct, mais que des modèles plus raffinés sont nécessaires pour un accord plus quantitatif.

Les feux de forêts représentent un deuxième exemple pour lequel l'analogie avec le modèle SOC est intéressante. Durant une longue période, il y a croissance de la forêt, qui peut être détruite partiellement ou quasi totalement par un feu de

forêt. Dans les modèles utilisés pour décrire ce phénomène, il y a deux échelles de temps : la première est associée à la déposition aléatoire d'arbres sur un réseau donné ; la seconde est l'inverse de la fréquence avec laquelle l'on tente de démarrer un feu de forêt à un site aléatoire<sup>2</sup>. La propagation du feu se poursuit par contamination de sites voisins ; si ceux-ci sont occupés par un arbre. La distribution des aires de forêts brûlées est expérimentalement décrite par une loi de puissance avec  $\alpha \simeq 1.3 - 1.4$ , voisine du résultat prédit par le SOC.

Nous terminons cette section par un retour sur les objectifs initiaux du modèle. Est-ce que les avalanches observées dans les tas de sables sont bien décrites par ce type de modèle ? La réponse est plutôt négative. Dans la plupart des dispositifs expérimentaux utilisés, la fréquence d'apparition des avalanches n'est pas aléatoire, mais plutôt périodique. La distribution des tailles n'est pas non plus une loi de puissance. Ces désaccords sont liés aux effets inertiels et cohésifs qui ne peuvent pas en général être négligés. Le système, qui respecte le plus probablement les conditions du SOC, est celui d'une assemblée de grains de riz pour lesquels une loi de puissance est bien observée<sup>3</sup>.

## 8.4 Modèle des sphères dures inélastiques

### 8.4.1 Introduction

Les milieux granulaires (poudres, sables, ...) sont caractérisés par les propriétés suivantes : la taille des particules est très supérieure aux échelles atomiques (au moins plusieurs centaines de micromètres) ; les interactions entre les particules se manifestent sur des distances très inférieures aux dimensions de celles-ci ; lors des collisions entre particules, une partie de l'énergie cinétique est transformée en échauffement local au niveau du contact ; compte tenu de la masse des particules, l'énergie d'agitation thermique est négligeable devant l'énergie gravitationnelle et l'énergie injectée dans le système (généralement sous forme de vibrations).

En l'absence d'apport continu d'énergie, un milieu granulaire transforme très rapidement l'énergie cinétique reçue en chaleur. Au niveau macroscopique (qui est celui de l'observation), le système apparaît comme dissipatif. Compte tenu de la séparation importante entre les échelles de temps et celle entre les longueurs microscopiques et macroscopiques, on peut considérer que le temps de collision est négligeable devant le temps de vol d'une particule, c'est à dire que la collision entre particules peut être supposée instantanée. Comme les interactions sont à très courte portée et que les particules sont peu déformables (pour des collisions "pas trop violentes"), on peut supposer que le potentiel d'interaction est un potentiel de coeur dur.

La quantité de mouvement reste bien entendu conservée lors de la collision :

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2. \quad (8.17)$$

---

<sup>2</sup>Je rappelle bien entendu que la réalisation expérimentale, sans invitation des autorités compétentes, est répréhensible tant sur le plan moral que sur le plan pénal.

<sup>3</sup>Je vous laisse la responsabilité de réaliser un dispositif expérimental dans votre cuisine pour vérifier la véracité de ces résultats, mais je ne prends pas en charge les dégâts occasionnés.

Lors de la collision, la vitesse relative du point de contact subit le changement suivant. En ce plaçant dans le cas où la composante tangentielle de la vitesse de contact est conservée (ce qui correspond à un coefficient de restitution tangentielle égal à 1) on a la relation suivante

$$(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n} = -e(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} \quad (8.18)$$

où  $e$  est appelé le coefficient de restitution normale et  $\mathbf{n}$  un vecteur normal unitaire dont la direction est donné la droite joignant les centres des deux particules en collision. La valeur de ce coefficient est comprise entre 0 et 1, ce dernier cas correspondant à un système de sphères dures parfaitement élastiques.

#### 8.4.2 Définition

Ainsi le système des sphères dures inélastiques est défini comme un ensemble de particules sphériques interagissant par un potentiel répulsif infiniment dur. En utilisant les relations ci-dessus, on obtient alors les règles suivantes de collision :

$$\mathbf{v}'_{i,j} = \mathbf{v}_{i,j} \pm \frac{1+e}{2}[(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \hat{\mathbf{n}}] \hat{\mathbf{n}} \quad (8.19)$$

avec

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (8.20)$$

On obtient alors un modèle particulièrement adapté pour une étude en simulation de Dynamique Moléculaire. Nous avons vu, au chapitre 3, le principe de la Dynamique Moléculaire pour des sphères dures (élastiques) ; l'algorithme de simulation pour des sphères dures inélastiques est fondamentalement le même. Une première différence intervient dans l'écriture des règles de collisions qui, bien évidemment, doivent respecter l'équation (8.19). Une deuxième différence apparaît durant la simulation, car le système perd régulièrement de l'énergie.

#### 8.4.3 Résultats

Cette propriété de perte d'énergie a plusieurs conséquences : d'une part, pour garder l'énergie constante en Dynamique Moléculaire, il est nécessaire de fournir une énergie externe au système, d'autre part, l'existence de cette perte d'énergie est à l'origine du phénomène d'agrégation des particules. Cela se traduit par le fait que, même si l'on part avec une distribution uniforme de particules dans l'espace, le système évolue spontanément aux temps longs vers une situation où les particules se regroupent par amas. La densité locale de ces derniers est très supérieure à la densité uniforme initiale ; corrélativement, il apparaît des régions de l'espace, où la densité de particules devient très faible.

Quand la densité des particules augmente, il se produit un phénomène qui va bloquer rapidement la simulation : il s'agit de l'effondrement inélastique. Comme les particules perdent de l'énergie au cours des collisions, on peut se trouver dans la situation où trois particules (pratiquement alignées) vont être le siège de collisions successives. Dans cet amas de trois particules, le temps entre

collisions va diminuer au cours du temps jusqu'à tendre vers zéro. De façon asymptotique, on assiste à un “collage de deux particules” entre elles<sup>4</sup>.

L'effet qui peut apparaître dans une simulation entre une particule “encaadrée” par deux voisines peut être compris en considérant le phénomène élémentaire du rebondissement d'une seule bille inélastique, sur un plan, soumise à un champ de pesanteur. On appelle  $h$  la hauteur à laquelle la bille est lâchée. Au premier contact avec le plan, le temps écoulé est  $t_1 = \sqrt{2h/g}$  et la vitesse avant la collision est  $\sqrt{2gh}$ . Juste après le premier contact avec le plan, la vitesse devient  $e\sqrt{2gh}$ . Au second contact, le temps écoulé est

$$t_2 = t_1 + 2et_1 \quad (8.21)$$

et pour le  $n$ ième contact, on a

$$t_n = t_1 \left( 1 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} e^i \right). \quad (8.22)$$

Ainsi, pour un nombre infini de collisions, on a

$$t_\infty = t_1 \left( 1 + \frac{2e}{1-e} \right) \quad (8.23)$$

$$= t_1 \frac{1+e}{1-e} \quad (8.24)$$

Un temps fini s'est écoulé jusqu'à la situation finale où la bille est au repos sur le plan, et cela nécessite un nombre infini de collisions.

Pour la simulation, un tel phénomène conduit à un arrêt de l'évolution de la dynamique. Au delà de l'aspect gênant pour la simulation, nos hypothèses physiques concernant la collision ne sont plus valables aux très faibles vitesses. Quand la vitesse de la particule devient très petite, celle-ci devient inférieure à la vitesse d'agitation thermique, qui est certes faible, mais finie dans la réalité. Physiquement, le coefficient de restitution dépend en fait de la vitesse de collision et n'est constant que pour des vitesses relatives au moment du choc qui restent macroscopiques. Quand les vitesses tendent vers zéro, le coefficient de restitution tend vers 1, et les collisions entre particules redeviennent élastiques.

Finalement, même si on s'attend que des sphères inélastiques finissent par voir décroître leur énergie cinétique jusqu'à une valeur égale à zéro (en l'absence d'une source extérieure qui apporterait de l'énergie pour compenser la dissipation liée aux collisions), la simulation des sphères inélastiques ne permet d'atteindre cet état d'énergie nulle, car celle-ci est stoppée bien avant, dès qu'une sphère se trouve dans la situation de collisions multiples entre deux partenaires.

Si l'on souhaite avoir une modélisation proche de l'expérience, il est nécessaire de tenir compte des conditions aux limites proches de l'expérience : pour fournir de l'énergie de manière permanente au système, il y a généralement un mur qui effectue un mouvement vibratoire. A cause des collisions entre les particules et le mur qui vibre, cela se traduit par un bilan net positif d'énergie

---

<sup>4</sup>Il ne s'agit pas d'un vrai collage car le temps de simulation s'est arrêté avant.

cinétique injectée dans le système, ce qui permet de maintenir une agitation des particules malgré les collisions inélastiques entre particules.

En conclusion, le modèle des sphères inélastiques est un bon outil pour la modélisation des milieux granulaires, si ceux-ci conservent une agitation suffisante. En l'absence d'injection d'énergie, ce modèle ne peut décrire que les phénomènes prenant place dans un intervalle de temps limité.

#### 8.4.4 Quelques propriétés

En l'absence d'apport d'énergie, le système ne peut que se refroidir. Il existe un régime d'échelle avant la formation d'aggrégats dans lequel le système reste globalement homogène et dont la distribution des vitesses s'exprime par une loi d'échelle. Pour comprendre simplement ce régime, on considère la perte d'énergie cinétique résultant d'une collision entre deux particules. En utilisant l'équation (8.19), on obtient pour la perte d'énergie cinétique

$$\Delta E = -\frac{1-\alpha^2}{4}m((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \quad (8.25)$$

On remarque bien évidemment que si  $\alpha = 1$ , cas des sphères élastiques, l'énergie cinétique est conservée comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Inversement, la perte d'énergie est maximale quand le coefficient de restitution est égal à 0.

En supposant que le milieu reste homogène, la fréquence de collision moyenne est de l'ordre de  $l/\Delta v$ . La perte d'énergie moyenne est donnée par  $\Delta E = -\epsilon(\Delta v)^2$  où  $\epsilon = 1 - \alpha^2$  ce qui donne l'équation d'évolution

$$\frac{dT}{dt} = -\epsilon T^{3/2} \quad (8.26)$$

ce qui donne la loi de refroidissement suivante

$$T(t) \simeq \frac{1}{(1 + A\epsilon t)^2} \quad (8.27)$$

Cette propriété est connue sous le nom de loi de Haff (1983).

Dans le cas où le milieu granulaire reçoit de l'énergie de manière continue, le système atteint un régime stationnaire où les propriétés statistiques s'écartent de celles de l'équilibre. En particulier, la distribution des vitesses n'est jamais gaussienne. Cela implique en autres que la température granulaire qui est définie comme la moyenne moyenne du carré de la vitesse est différente de la température associée à la largeur de la distribution des vitesses. On a pu montrer que la queue de la distribution des vitesses ne décroît pas en général de manière gaussienne et que la forme asymptotique est intimement reliée à la manière dont l'énergie est injectée dans le système.

Parmi les propriétés différentes de celles de l'équilibre, dans le cas d'un mélange de deux espèces de particules granulaires, (par exemple, sphères de taille différente), la température granulaire de chaque espèce est différente ; il n'y a donc pas équpartition de l'énergie comme dans le cas de l'équilibre.

## 8.5 Modèles d'exclusion

### 8.5.1 Introduction

Alors que la mécanique statistique d'équilibre dispose de la distribution de Gibbs-Boltzmann pour caractériser la distribution statistique des configurations d'un système à l'équilibre, il n'existe pas de méthode générale pour construire la distribution des états d'un système en régime stationnaire. Les modèles d'exclusion sont des exemples de modèles simples qui ont été introduits durant ces quinze dernières années, avec lesquels de nombreux travaux théoriques ont été effectués et qui se prêtent assez facilement à des simulations numériques pour tester les différentes approches théoriques. Ils peuvent servir de modèles simples pour représenter le trafic des voitures le long d'une route, en particulier, décrire le phénomène d'embouteillage ainsi que les fluctuations de flux qui apparaissent spontanément quand la densité de voitures augmente.

Il existe un grand nombre de variantes de ces modèles et nous nous limitons à présenter les exemples les plus simples pour en dégager les propriétés les plus significatives. Pour permettre des traitements analytiques, les versions unidimensionnelles de ces modèles ont été les plus largement étudiées.

On considère un réseau unidimensionnel régulier constitué de  $N$  sites sur lequel on place  $n$  particules. Chaque particule a une probabilité  $p$  de sauter sur le site adjacent à droite si celui-ci est vide et une probabilité  $1 - p$  de sauter sur le site de gauche si celui-ci est vide. Des variantes de ce modèle correspondent à des situations sont les sites 1 et  $N$ .

Dans le cas de phénomène hors d'équilibre, la spécificité de la dynamique stochastique intervient de façon plus ou moins importante dans les phénomènes observés. Pour ces modèles, on dispose au moins de trois méthodes différentes pour réaliser cette dynamique.

- La mise à jour parallèle. Au même instant toutes les règles sont appliquées aux particules. On utilise aussi le terme de mise à jour synchrone. Ce type de dynamique induit généralement les corrélations les plus importantes entre les particules. L'équation maîtresse correspondante est une équation discrète en temps.<sup>5</sup>
- La mise à jour asynchrone. Le mécanisme le plus utilisé consiste à choisir de manière aléatoire et uniforme une particule à l'instant  $t$  et d'appliquer les règles d'évolution du modèle. L'équation maîtresse correspondante est une équation continue.
- Il existe aussi des situations où la mise à jour est séquentielle et ordonnée. On peut soit considérer successivement les sites du réseau ou les particules du réseau. L'ordre peut être choisi de la gauche vers la droite ou inversement. L'équation maîtresse correspondante est aussi une équation à temps discret.

<sup>5</sup>Pour le modèle ASEP, pour éviter que deux particules venant l'une de la gauche et l'autre de la droite choisissent le même site au même temps, on réalise la dynamique parallèle tout d'abord sur le sous-réseau des sites pairs puis sur le sous-réseau des sites impairs.

### 8.5.2 Marcheur aléatoire sur un anneau

#### Stationnarité et bilan détaillé

Dans le cas où l'on impose des conditions aux limites périodiques, le marcheur qui arrive au site  $N$  a une probabilité  $p$  d'aller sur le site 1. Il est facile de se rendre compte qu'un tel système a un état stationnaire où la probabilité d'être sur un site est la même quel que soit le site est égale à  $P_{st}(i) = 1/N$ . Ainsi on a

$$\Pi(i \rightarrow i+1)P_{st}(i) = \frac{p}{N} \quad (8.28)$$

$$\Pi(i+1 \rightarrow i)P_{st}(i+1) = \frac{1-p}{N} \quad (8.29)$$

Hormis le cas où la probabilité de sauter à droite ou à gauche est identique, c'est-à-dire  $p = 1/2$ , la condition de bilan détaillé n'est pas satisfaite alors que celle de stationnarité l'est. Cela ne constitue pas une surprise, mais c'est une illustration du fait que les conditions de stationnarité de l'équation maîtresse sont beaucoup plus générales que celle du bilan détaillé. Ces dernières sont généralement utilisées dans des simulations de mécanique statistique d'équilibre.

#### Modèle complètement asymétrique

Pour permettre d'aller assez loin dans le traitement analytique et déjà d'illuster une partie de la phénoménologie de ce modèle, on peut choisir d'interdire à une particule d'aller sur la gauche. Dans ce cas, on a  $p = 1$ . Avec un algorithme de temps continu, une particule au site  $i$  a une probabilité  $dt$  de se déplacer à droite si le site est vide, sinon elle reste sur le même site. Considérons  $P$  particules sur un réseau comprenant  $N$  sites, avec la condition  $P < N$ . On introduit des variables  $\tau_i(t)$  qui représentent le taux d'occupation à l'instant  $t$  du site  $i$ . Une telle variable vaut 1 si une particule est présente sur le site  $i$  à l'instant  $t$  et 0 si le site est vide.

Il est possible d'écrire une équation d'évolution du système pour la variable  $\tau_i(t)$ . Si le site  $i$  est occupé, il peut se vider si la particule présente à l'instant  $t$  peut aller sur le site  $i+1$ , qui doit alors être vide. Si le site  $i$  est vide, il peut se remplir s'il existe une particule sur le site  $i-1$  à l'instant  $t$ . Ainsi l'état de la variable  $\tau_i(t+dt)$  est le même que  $\tau_i(t)$  si aucun des liens à droite ou à gauche du site  $i$  n'ont changé

$$\tau_i(t+dt) = \begin{cases} \tau_i(t) & \text{Proba d'avoir aucun saut 1-2dt} \\ \tau_i(t) + \tau_{i-1}(t)(1 - \tau_i(t)) & \text{Proba saut à gauche dt} \\ \tau_i(t) - \tau_i(t)(1 - \tau_{i+1}(t)) = \tau_i(t)\tau_{i+1}(t) & \text{Proba saut à droite dt} \end{cases} \quad (8.30)$$

En prenant la moyenne sur l'histoire de la dynamique, c'est-à-dire de l'instant  $O$  à l'instant  $t$ , on obtient l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{d\langle \tau_i(t) \rangle}{dt} = -\langle \tau_i(t)(1 - \tau_{i+1}(t)) \rangle + \langle \tau_{i-1}(t)(1 - \tau_i(t)) \rangle \quad (8.31)$$

On voit que l'évolution de l'état d'un site dépend de l'évolution de la paire de deux sites voisins. Par un raisonnement similaire à celui qui vient d'être fait pour l'évolution de la variable  $\tau_i(t)$ , l'équation d'une paire de sites adjacents dépend de l'état des sites situés en amont ou en aval de la paire considérée. On a ainsi

$$\frac{d(\langle \tau_i(t)\tau_{i+1}(t) \rangle)}{dt} = -\langle \tau_i(t)\tau_{i+1}(t)(1 - \tau_{i+2}(t)) \rangle + \langle \tau_{i-1}(t)\tau_{i+1}(t)(1 - \tau_i(t)) \rangle \quad (8.32)$$

On obtient une hiérarchie d'équations faisant intervenir des agrégats de sites de taille de plus en plus grande. Il existe une solution simple dans le cas de l'état stationnaire, car on peut montrer que toutes les configurations ont un poids égal qui est donné par

$$P_{st} = \frac{P!(N-P)!}{N!} \quad (8.33)$$

qui correspond l'inverse du nombre de possibilités de placer  $P$  particules sur  $N$  sites. Les moyennes dans l'état stationnaire donnent

$$\langle \tau_i \rangle = \frac{P}{N} \quad (8.34)$$

$$\langle \tau_i \tau_j \rangle = \frac{P(P-1)}{N(N-1)} \quad (8.35)$$

$$\langle \tau_i \tau_j \tau_k \rangle = \frac{P(P-1)(P-2)}{N(N-1)(N-2)} \quad (8.36)$$

### 8.5.3 Modèle avec les frontières ouvertes

En placant des frontières ouvertes, le système va pouvoir faire échanger des particules avec des "réservoirs" de particules. Pour le site 1, si le site est vide à l'instant  $t$ , il y a une probabilité (ou densité de probabilité pour une dynamique à temps continu)  $\alpha$  que le site qu'une particule soit injecté au site 1, et si le site est occupé, il y a une probabilité  $\gamma$  que la particule située au site 1 sorte par la gauche du réseau. De manière similaire, si le site  $N$  est occupé, il y a une probabilité  $\beta$  que la particule soit éjectée du réseau et si le site  $N$  est vide, il y a une probabilité  $\delta$  pour qu'une particule soit injecté sur le site  $N$ .

On peut écrire des équations d'évolution dans le cas général, mais leur résolution n'est pas possible en général. Par souci de simplification, nous allons nous limiter au cas totalement asymétrique. Les équations d'évolution des variables d'occupation obtenues dans le cas d'un système périodique sont modifiées pour les sites 1 et  $N$  de la manière suivante : le site 1 peut, s'il est vide, recevoir une particule provenant du réservoir avec une probabilité  $\alpha$  et s'il est occupé perdre la particule soit parce qu'elle repart dans le réservoir avec la probabilité  $\gamma$ , soit parce qu'elle a sauté sur le site de droite. On obtient alors

$$\frac{d\langle \tau_1(t) \rangle}{dt} = \alpha(1 - \langle \tau_1(t) \rangle) - \gamma\langle \tau_1(t) \rangle - \langle \tau_1(t)(1 - \tau_2(t)) \rangle \quad (8.37)$$

De manière similaire pour le site  $N$ , on a

$$\frac{d\langle \tau_N(t) \rangle}{dt} = \langle \tau_{N-1}(t)(1 - \tau_N(t)) \rangle + \delta\langle (1 - \tau_N(t)) \rangle - \beta\langle \tau_N(t) \rangle \quad (8.38)$$

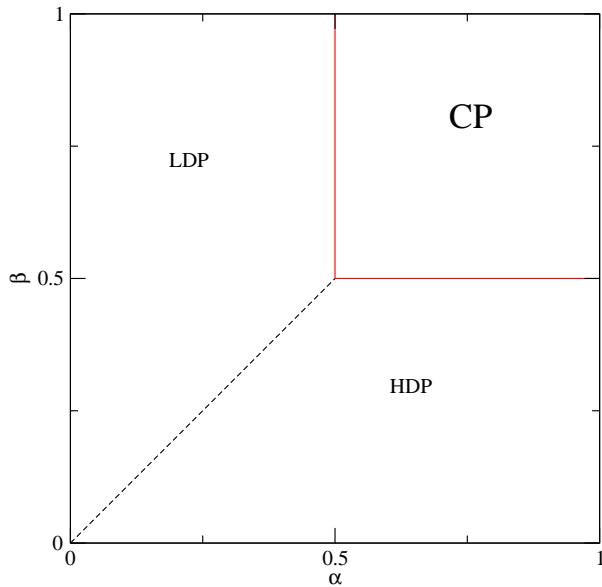


FIG. 8.2 – Diagramme de phase du modèle ASEP. La ligne en pointillés est une ligne de transition du premier ordre et les deux lignes pleines sont des lignes de transition continue

Il est possible d'obtenir une solution de ces équations dans le cas stationnaire. Nous nous contentons de résumer les caractéristiques essentielles de celles-ci en traçant le diagramme de phase, dans le cas où  $\delta = \gamma = 0$ , voir figure 8.2.

La région LDP (low density phase, en Anglais) correspond à une densité stationnaire (loin des bords) égale à  $\alpha$  si  $\alpha < 1/2$  et  $\alpha < \beta$ . La région HDP (high density phase) correspond à une densité stationnaire  $1 - \beta$  et apparaît pour des valeurs de  $\beta < 0.5$  et  $\alpha > \beta$ . La dernière région du diagramme est dite phase de courant maximal et correspond à des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  strictement supérieures à  $1/2$ . La ligne en pointillés séparant les phases LCP et HDP est une ligne de transition de premier ordre. En effet, à la limite “thermodynamique”, en traversant la ligne de transition, la densité subit une discontinuité

$$\Delta\rho = \rho_{HCP} - \rho_{LCP} \quad (8.39)$$

$$= 1 - \beta - \alpha \quad (8.40)$$

$$= 1 - 2\alpha$$

qui est une grandeur non-nulle pour tout  $\alpha < 0.5$ . En simulation, pour un système de taille finie, on note une brusque variation de densité pour le site situé au milieu du réseau, variation d'autant plus prononcée que la taille du réseau est grande.

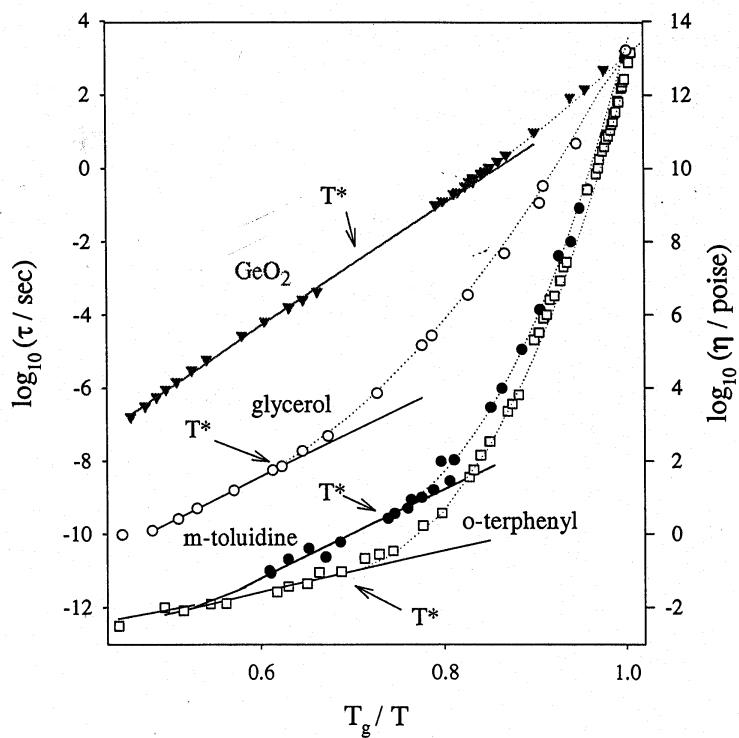


FIG. 8.3 – Logarithme (décimal) de la viscosité (ou du temps de relaxation) en fonction de l'inverse de la température normalisée avec la température de transition vitreuse associée à chaque corps. L'oxyde de Germanium est considéré comme un verre fort tandis que l'orthoterphényl est le verre le plus fragile.

## 8.6 Modèles à contrainte cinétique

### 8.6.1 Introduction

La problématique de l'approche de la transition vitreuse des verres structuraux consiste à expliquer l'apparition de phénomènes tels que la croissance extrêmement grande des temps de relaxation vers l'équilibre alors qu'aucune caractéristique associée à une transition de phase (divergence d'une longueur de corrélation) n'est présente. Pour rassembler les données de nombreux verres structuraux, on a coutume de montrer la croissance rapide des temps de relaxation de ces systèmes (ou la viscosité) en fonction de l'inverse de la température normalisée pour chaque corps avec sa température de transition vitreuse<sup>6</sup>

La figure 8.3 montre le diagramme d'Angell pour plusieurs systèmes. Quand on obtient une droite dans ce diagramme, on dit alors que le liquide (verre) est "fort" tandis que si on observe une courbure, on parle alors de liquide (verre) "fragile". La fragilité est d'autant plus marquée que la courbure est importante ;

<sup>6</sup>Cette température est définie par une condition expérimentale où le temps de relaxation atteint la valeur de 1000s. Cette température dépend de la vitesse de trempe imposée au système.

en l'occurrence le liquide le plus fragile est donc dans ce diagramme l'orthotéphénol.

Dans le cas de verre fort, la dépendance en température du temps de relaxation est évidente, compte tenu de la figure 8.3, et donne

$$\tau = \tau_0 \exp(E/T) \quad (8.41)$$

où  $E$  est une énergie d'activation qui ne dépend de la température sur le domaine considéré.

Dans le cas de verres fragiles, plusieurs formules d'ajustement ont été proposées et sont associées, depuis leurs introductions, à l'existence ou l'absence d'une température de transition sous-jacente ; cette transition n'est pas observée car elle serait située dans une région non accessible expérimentalement. Pour ne citer que les plus connues, il y a la loi de Vogel-Fulcher-Thalmann (VFT) et qui s'exprime comme

$$\tau = \tau_0 \exp(A/(T - T_0)). \quad (8.42)$$

La température  $T_0$  est souvent interprétée comme une température de transition qui ne peut pas être atteinte. On peut aussi considérer que le rapport  $A/(T - T_0)$  est une énergie d'activation qui augmente donc fortement quand on abaisse la température. On peut noter qu'une loi de la forme

$$\tau = \tau_0 \exp(B/T^2) \quad (8.43)$$

permet de reproduire assez bien la courbure de plusieurs verres fragiles et ne présuppose rien sur l'existence d'une température de transition non nulle sous-jacente.

Une autre caractéristique générique des verres est l'existence d'une décroissance des fonctions de corrélation selon une forme qui ne peut pas généralement être ajustée par une simple exponentielle. De nouveau, ce comportement de décroissance lente est souvent ajustée par une loi de Kohraush-Williams-Watts. Cette loi s'exprime comme

$$\phi(t) = \exp(-at^b) \quad (8.44)$$

où  $\phi(t)$  représente la fonction de corrélation de la grandeur mesurée. Très généralement,  $b$  est une fonction décroissante de la température, partant généralement de 1 à haute température (région où la décroissance des fonctions est exponentielle) pour aller vers 0.5 à 0.3. On peut aussi écrire la fonction de corrélation comme

$$\phi(t) = \exp(-(t/\tau)^b) \quad (8.45)$$

où  $\tau = a^{-1/b}$ . On parle souvent d'exponentielle étirée, l'étirement étant d'autant plus important que l'exposant  $b$  est faible.

Pour déterminer le temps de relaxation caractéristique de la fonction de corrélation, il existe trois manières de mesurer ce temps

- Considérer que le temps caractéristique est donnée par l'équation  $\phi(\tau) = 0.1\phi(0)$ . Ce moyen est utilisé à la fois dans les simulations et sur le plan expérimental, la valeur de la fonction de corrélation peut être déterminée alors précisément car les fluctuations (statistiques) ne dominent pas alors

la valeur de la fonction de corrélation, ce qui serait le cas si on choisissait un critère  $\phi(\tau) = 0.01\phi(0)$  à la fois dans des données de simulation ou celles d'expérience.

- De manière plus rigoureuse, on peut dire que le temps caractéristique est donnée par l'intégrale de la fonction de corrélation  $\tau = \int_0^\infty dt\phi(t)$ . Ce moyen est intéressant quand on travaille avec des expressions analytiques, mais reste difficile à mettre en oeuvre dans le cas de résultats numériques ou expérimentaux.
- On peut aussi déterminer ce temps à partir de la loi d'ajustement, Eq.(8.45). Cette méthode souffre du fait qu'elle nécessite de déterminer en même temps l'exposant de l'exponentielle étirée et la valeur du temps  $\tau$

Dans le cas où la fonction de corrélation serait décrite par une simple exponentielle, les déterminations du temps caractéristique par chacune des méthodes coïncident à un facteur multiplicatif près. Dans le cas général, les trois temps ne sont pas reliés entre eux simplement ; toutefois dans la mesure où la décroissance lente est décrite par un comportement dominant de type KWW et que l'exposant  $b$  n'est pas trop proche de 0 (ce qui correspond à la situation expérimentale des verres structuraux), la relation entre les trois temps reste quasi-linéaire et les comportements essentiellement les mêmes. Ainsi la première méthode est celle qui est retenue dans le cas d'une étude par simulation.

Une dernière caractéristique observée dans les verres est l'existence d'une relaxation dite hétérogène ; en d'autres termes, le liquide sur fondu serait divisé en régions où il existe un temps caractéristique spécifique. La relaxation globale observée serait la superposition de relaxations "individuelles". Une interprétation de ce phénomène conduisant une loi KWW est possible ; en effet chaque domaine relaxant exponentiellement avec une fréquence de relaxation typique  $\nu$ , la relaxation globale est donnée par

$$\phi(t) = \int d\nu \exp(-t\nu) D(\nu) \quad (8.46)$$

Il s'agit mathématiquement de la transformée de Laplace de la densité en fréquences des différents domaines.

### 8.6.2 Modèle de Spins facilités

#### Introduction

Compte tenu de la nature universelle de comportement vitreux observée dans ces situations physiques qui concernent les verres structuraux, les polymères voire les milieux granulaires, il est tentant de s'intéresser à des approches qui font une moyenne locale sur le détail microscopique des interactions. L'ingrédient des modèles à contrainte cinétique utilise sur cette hypothèse. En considérant de plus que la dynamique hétérogène est la source de la relaxation lente observée dans les systèmes vitreux, de nombreux modèles sur réseau avec des variables discrètes ont été proposés. Ces modèles ont la vertu de mettre en évidence que même si la dynamique satisfait le bilan détaillé et en utilisant un Hamiltonien de particules n'interagissant pas entre elles, on peut créer des

dynamiques de relaxation dont le comportement est hautement non triviale et reproduire une partie des phénomènes observés. Comme il s'agit encore d'un domaine en pleine évolution, nous ne nous engageons pas sur la pertinence de ceux-ci, mais nous les considérons comme des exemples significatifs d'une dynamique qui est bouleversé par rapport à une évolution donnée par une règle classique de Metropolis. Nous verrons dans le prochain un autre exemple (modèle d'adsorption-desorption) où l'absence de mouvements diffusifs présents dans une dynamique usuelle conduit à une dynamique très lente et aussi non triviale.

### Modèle de Friedrickson-Andersen

Le modèle de Friedrickson-Andersen, introduit il y a une vingtaine d'années par ces deux auteurs, est le suivant : on considère des objets discrets sur un réseau (dans le cas de ce cours nous nous limitons au cas d'un réseau unidimensionnel, mais des généralisations sont possibles en dimensions supérieures). Les variables discrètes sont notées  $n_i$  et valent soit 0 soit 1. Le Hamiltonien d'interaction est donnée par

$$H = \sum_{i=1}^N n_i \quad (8.47)$$

A une température  $T$  (soit  $\beta = 1/k_B T$ ), on a la densité de variables dans l'état 1, noté  $n$  qui est donnée par

$$n = \frac{1}{1 + \exp(\beta)} \quad (8.48)$$

Les variables dans cet état sont considérés comme les régions mobiles et les régions dans l'état 0 comme des régions peu mobiles. Ce modèle essaie de reproduire une dynamique hétérogène. A basse température, la densité de régions mobiles est faible  $n \sim \exp(-\beta)$ . Avec une dynamique de Metropolis usuelle, quatre situations de changement de l'état d'un site sont à considérer. La règle de transition de changement d'état d'un site dépend de l'état de ces deux voisins. On a donc les quatres situations suivantes

$$\dots000\dots \leftrightarrow \dots010\dots \quad (8.49)$$

$$\dots100\dots \leftrightarrow \dots110\dots \quad (8.50)$$

$$\dots001\dots \leftrightarrow \dots011\dots \quad (8.51)$$

$$\dots101\dots \leftrightarrow \dots111\dots \quad (8.52)$$

Le modèle de Friedrickson-Andersen consite à interdire la première des quatre situations, ce qui correspond à interdire à la fois la création ou la destruction d'une région mobile à l'intérieur d'une région immobile. La restriction de cette dynamique permet l'exploration de la quasi-totalité de l'espace des phases comme avec des règles usuelles de Métropolis, hormis une seule configuration qui ne peut jamais être atteinte qui est celle d'une configuration ne contenant que des sites avec la valeur 0.

Dans ce cas, on peut montrer que le temps caractéristique de la relaxation évolue à une dimension comme

$$\tau = \exp(3\beta) \quad (8.53)$$

ce qui correspond à une situation de verre fort et de dynamique induite par des processus activés.

### **East Model**

Ce modèle est inspiré du modèle précédent par le fait que le Hamiltonien est identique, mais la dynamique est plus contrainte avec l'introduction d'une brisure avec de symétrie gauche-droite de ce modèle. En effet, les règles dynamiques utilisées sont alors les règles du modèle précédent amputées de la règle, Eq.(8.51), et donc la création de régions mobiles situés à gauche d'une région mobile est interdite. On peut vérifier aisément que toutes les configurations du modèle précédent restent accessibles avec l'introduction de cette contrainte supplémentaire, mais le temps caractéristique de la relaxation devient alors

$$\tau = \exp(1/(T^2 \ln(2))) \quad (8.54)$$

## **8.7 Conclusion**

On voit sur ces quelques exemples la diversité et donc la richesse des comportements des systèmes en dehors d'une région d'équilibre. En l'absence de théorie générale pour des systèmes en dehors de l'équilibre, la simulation numérique reste un outil puissant pour étudier le comportement de ces systèmes et permet de tester les développements théoriques que l'on peut obtenir sur les modèles les plus simples.



# Chapitre 9

## Cinétique lente, vieillissement.

### Contenu

---

<b>9.1</b>	<b>Introduction</b>	119
<b>9.2</b>	<b>Formalisme</b>	120
9.2.1	Fonctions de corrélation et de réponse à deux temps.	120
9.2.2	Régime de vieillissement et lois d'échelle	121
9.2.3	Vieillissement interrompu	122
9.2.4	“Violation” du théorème de fluctuation-dissipation	122
<b>9.3</b>	<b>Modèle d'adsorption-désorption</b>	123
9.3.1	Introduction	123
9.3.2	Définition	123
9.3.3	Cinétique	124
9.3.4	Réponse linéaire à l'équilibre	125
9.3.5	Mêmes les bâtonnets vieillissent !	126
9.3.6	Algorithme	126
<b>9.4</b>	<b>Effet Kovacs</b>	128
<b>9.5</b>	<b>Conclusion</b>	129

---

### 9.1 Introduction

Nous avons vu, au chapitre précédent, que la physique statistique pouvait décrire des phénomènes qui étaient en dehors d'un équilibre thermodynamique. Les situations physiques considérées entraînaient le système à évoluer vers un état hors d'équilibre. Une autre classe de situations physiques, rencontrées fréquemment sur le plan expérimental, concerne les systèmes dont le retour à un état d'équilibre est très lent.

Quand le temps de relaxation est très supérieur au temps de l'observation, les grandeurs, que l'on peut mesurer dans une expérience (ou une simulation numérique), dépendent plus ou moins fortement de l'état du système. Cela signifie que, si l'on effectue deux expériences sur le même système, à quelques jours voire quelques années d'intervalle, les grandeurs mesurées diffèrent. Pendant longtemps, une telle situation a représenté un frein dans la compréhension du comportement de ces systèmes.

Depuis une dizaine d'années, grâce à l'accumulation de résultats expérimentaux (verres de spins, vieillissement des polymères plastiques, milieux granulaires,...), à l'étude théorique des phénomènes de croissance de domaines (simulation et résultats exacts), et à la dynamique des modèles de spins (avec désordre gelé), il apparaît qu'il existe une certaine forme d'universalité des propriétés de non-équilibre.

L'activité scientifique portant sur cette physique statistique hors d'équilibre est, à l'heure actuelle, très importante. Une grande partie des lois proposées provenant des développements théoriques, restent à ce jour des conjectures. La simulation numérique, permettant de déterminer le comportement précis de l'évolution des systèmes, constitue un apport important pour une meilleure connaissance de la physique de ces systèmes.

## 9.2 Formalisme

### 9.2.1 Fonctions de corrélation et de réponse à deux temps.

Quand le temps de relaxation du système est supérieur au temps de l'observation, le système ne peut pas être considéré à l'équilibre au début de l'expérience, ni souvent durant le déroulement de celle-ci.

Il est donc nécessaire de considérer non seulement le temps  $\tau$  écoulé durant l'expérience (comme dans une situation à l'équilibre), mais aussi de garder la mémoire du temps écoulé  $t_w$ , depuis l'instant initial de la préparation du système jusqu'au début de l'expérience. Supposons par exemple que le système soit à l'équilibre à l'instant  $t = 0$ , à la température  $T$ , il subit alors une trempe rapide pour être amené à une température plus basse  $T_1$ . On note alors  $t_w$  le temps écoulé depuis cette trempe jusqu'au début de l'expérience. Pour une grandeur  $A$ , fonction des variables microscopiques du système (aimantations pour un modèle de spin, vitesse et position des particules dans un liquide,...), on définit la fonction de corrélation à deux temps  $C_A(t_w + \tau, t_w)$  comme

$$C_A(t_w + \tau, t_w) = \langle A(\tau + t_w)A(t_w) \rangle - \langle A(\tau + t_w) \rangle \langle A(t_w) \rangle. \quad (9.1)$$

Le crochet signifie que l'on prend la moyenne sur un grand nombre de systèmes préparés de manière identique<sup>1</sup>.

De manière similaire, on peut définir une fonction de réponse pour la variable  $A$ , précédemment introduite. Soit  $h$  son champ conjugué, on appelle la fonction de réponse, la dérivée fonctionnelle de la variable  $A$  par rapport au champ  $h$  :

$$\chi_A(t_w + \tau, t_w) = \left( \frac{\delta \langle A(t_w + \tau) \rangle}{\delta h(t_w)} \right)_{h=0}. \quad (9.2)$$

En d'autres termes, cette fonction peut être exprimée comme

$$\langle A(t_w + \tau) \rangle = \int_{t_w}^{t_w + \tau} ds \chi_A(t_w + \tau, s) h(s) + \mathcal{O}(h^2) \quad (9.3)$$

<sup>1</sup>Par exemple, on considère un système équilibré “rapidement” à haute température. On applique une trempe à l'instant  $t = 0$ , et l'on laisse relaxer le système pendant un temps  $t_w$ , à partir duquel on procède à la mesure de la fonction de corrélation.

Pour respecter la causalité, la fonction de réponse est telle que

$$\chi_A(t_w + \tau, t_w) = 0, \quad \tau < 0. \quad (9.4)$$

On peut aussi introduire la fonction de réponse intégrée (plus accessible aux simulations numériques) :

$$R_A(t_w + \tau, t_w) = \int_{t_w}^{t_w + \tau} \chi_A(t_w + \tau, s) ds. \quad (9.5)$$

### 9.2.2 Régime de vieillissement et lois d'échelle

Pour tout système, au moins deux échelles de temps caractérisent la dynamique du système : un temps de réorganisation locale (temps moyen de retournement d'un spin pour les modèles de spins), que l'on peut appeler temps microscopique  $t_0$ , et un temps d'équilibration  $t_{eq}$ . Quand le temps d'attente  $t_w$  et le temps d'observation  $\tau$  se situent dans l'intervalle suivant

$$t_0 \ll t_w \ll t_{eq} \quad (9.6)$$

$$t_0 \ll t_w + \tau \ll t_{eq}, \quad (9.7)$$

le système n'est pas encore équilibré et ne pourra pas atteindre l'équilibre sur l'échelle de temps de l'expérience.

Dans un grand nombre d'expériences, ainsi que pour des modèles solubles (généralement dans l'approximation du champ moyen), il apparaît que la fonction de corrélation s'exprime comme la somme de deux fonctions,

$$C_A(t_w + \tau, t_w) = C_{ST}(\tau) + C_{AG} \left( \frac{\xi(t_w)}{\xi(t_w + \tau)} \right) \quad (9.8)$$

où  $\xi(t_w)$  est une fonction non-universelle qui dépend du système. Ceci signifie que, sur une période courte, le système réagit essentiellement comme s'il était déjà à l'équilibre ; ce régime est décrit par la fonction  $C_{ST}(\tau)$ , et ne dépend pas du temps d'attente  $t_w$ , comme dans un système déjà équilibré.

Prenons l'exemple de la croissance d'un domaine ferromagnétique dans un modèle de spins, trempé à une température inférieure à la température critique. Le premier terme de l'équation (9.8) correspond à la relaxation des spins à l'intérieur d'un domaine. Le second terme dépend du temps d'attente et décrit la relaxation des parois des domaines (où  $\xi(t)$  est la taille caractéristique des domaines à l'instant  $t$ ).

Le terme de "vieillissement" se justifie par le fait que, plus on attend longtemps pour faire une mesure, plus le système a besoin de temps pour perdre la mémoire de sa configuration initiale.

La fonction  $\xi(t_w)$  n'est pas connue en général, ce qui signifie qu'il est nécessaire de proposer des fonctions d'essai simples et de vérifier si les différentes fonctions de corrélation  $C_{AG} \left( \frac{\xi(t_w)}{\xi(t_w + \tau)} \right)$  se superposent sur une seule courbe-maîtresse.

### 9.2.3 Vieillissement interrompu

Si la seconde inégalité de l'équation (9.7) n'est pas vérifiée, c'est à dire si le temps  $t_w + \tau$  devient très supérieur au temps d'équilibration  $t_{eq}$ , alors que  $t_w$  est inférieur à celui-ci, on va se trouver dans la situation dite, de "vieillissement interrompu".

Au delà des temps courts, le système relaxe comme un système hors d'équilibre, c'est-à-dire avec une partie non stationnaire de la fonction de corrélation. Aux temps très longs, le système retourne à l'équilibre ; sa fonction de corrélation redevient invariante par translation dans le temps et vérifie à nouveau le théorème de fluctuation-dissipation.

### 9.2.4 "Violation" du théorème de fluctuation-dissipation

Dans le cas d'un système à l'équilibre, les fonctions de réponse et de corrélation sont à la fois invariantes par translation dans le temps  $\chi_A(t_w + \tau, t_w) = \chi_A(\tau)$  et  $C_A(t_w + \tau, t_w) = C_A(\tau)$ , et reliées l'une à l'autre par le théorème de fluctuation-dissipation (voir Appendice A).

$$\chi(\tau) = \begin{cases} -\beta \frac{dC_A(\tau)}{d\tau} & \tau \geq 0 \\ 0 & \tau < 0 \end{cases} \quad (9.9)$$

Une telle relation ne peut être établie dans le cas d'un système évoluant en dehors d'un état d'équilibre<sup>2</sup>. On parle de manière abusive de la violation du théorème de fluctuation-dissipation pour souligner le fait que la relation établie à l'équilibre n'est plus vérifiée en dehors de l'équilibre, mais il ne s'agit pas d'une véritable violation car les conditions de ce théorème ne sont remplies alors. Une véritable violation consisterait à observer le non respect du théorème dans les conditions de l'équilibre, ce qui n'est jamais observé.

Compte tenu des résultats analytiques obtenus sur des modèles solubles et des résultats de simulation numérique, on définit formellement une relation entre la fonction de réponse et la fonction de corrélation associée,

$$\chi_A(t, t') = -\beta X_o(t, t') \frac{\partial C_A(t, t')}{\partial t'} \quad (9.10)$$

où la fonction  $X_o(t, t')$  est alors définie par cette relation : cette fonction n'est donc pas connue a priori.

Dans le cas où le système est à l'équilibre, on a

$$X_o(t, t') = 1. \quad (9.11)$$

Aux temps courts, les décroissances de la fonction de corrélation et de la fonction de réponse sont données par des fonctions stationnaires qui ne dépendent pas du temps d'attente ; on a alors

$$X_o(t_w, +\tau, t_w) = 1 \quad \tau \ll t_w. \quad (9.12)$$

Au delà de ce régime, le système vieillit et la fonction  $X_o$  est différente de 1.

---

<sup>2</sup>Le point clé dans la démonstration du théorème de fluctuation-dissipation est la connaissance de la distribution de probabilité à l'équilibre.

## 9.3 Modèle d'adsorption-désorption

### 9.3.1 Introduction

Nous allons illustrer les concepts introduits ci-dessus sur un modèle d'adsorption-désorption. Ce modèle présente plusieurs avantages : il représente une extension du modèle du parking que nous avons vu au chapitre précédent ; pour des temps très grands (qui peuvent être supérieurs au temps de la simulation numérique), le système retourne vers un état d'équilibre. En conséquence, en changeant un seul paramètre de contrôle (essentiellement le potentiel chimique du réservoir qui fixe la constante d'équilibre entre taux d'adsorption et taux de désorption), on peut passer progressivement de l'observation de propriétés d'équilibre à celle des propriétés hors d'équilibre.

La dynamique de ce système correspond à une forme de simulation Monte Carlo grand canonique, dans laquelle seuls les échanges de particules avec un réservoir sont permis, mais où aucun déplacement de particules dans le système n'est effectué. Même si, à la limite des temps très longs, le système converge vers l'état d'équilibre, la relaxation du système peut devenir extrêmement lente, et on va pouvoir observer le vieillissement de ce système.

En dernier lieu, ce modèle permet de comprendre un grand nombre de résultats expérimentaux concernant les milieux granulaires denses.

### 9.3.2 Définition

Des bâtonnets durs sont placés au hasard sur une ligne, avec une constante de vitesse  $k_+$ . Si la nouvelle particule ne recouvre aucune particule déjà adsorbée, cette particule est acceptée, sinon elle est rejetée et l'on procède à un nouveau tirage. De plus, toutes les particules adsorbées sont désorbées aléatoirement avec une constante de vitesse  $k_-$ . Quand  $k_- = 0$ , ce modèle correspond au modèle du parking pour lequel la densité maximale est égale à  $\rho_\infty \simeq 0.7476 \dots$  (pour une ligne initialement vide). Quand  $k_- \neq 0$ , mais très petit, le système converge très lentement vers un état d'équilibre.

En notant que les propriétés de ce modèle dépendent seulement du rapport  $K = k_+/k_-$ , et après un changement d'échelle de l'unité de temps, on peut écrire l'évolution du système comme

$$\frac{d\rho}{dt} = \Phi(t) - \frac{\rho}{K}, \quad (9.13)$$

où  $\Phi(t)$  est la probabilité d'insérer une particule à l'instant  $t$ .

A l'équilibre, on a

$$\Phi(\rho_{eq}) = \frac{\rho_{eq}}{K} \quad (9.14)$$

La probabilité d'insertion est alors donnée par

$$\Phi(\rho) = (1 - \rho) \exp \left( \frac{-\rho}{1 - \rho} \right). \quad (9.15)$$

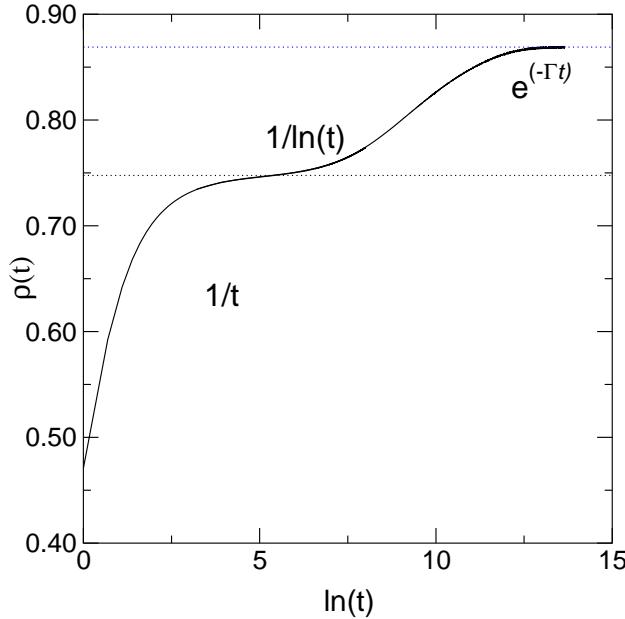


FIG. 9.1 – Évolution temporelle de la densité du modèle d’adsorption-désorption. Schématiquement, la cinétique du processus est divisée en trois régimes à haute densité : en  $1/t$ , puis en  $1/\ln(t)$  et enfin en exponentielle  $\exp(-\Gamma t)$ .

En insérant l'équation (9.15) dans l'équation (9.14), on obtient l'expression de la densité à l'équilibre,

$$\rho_{eq} = \frac{L_w(K)}{1 + L_w(K)}, \quad (9.16)$$

où  $L_w(x)$ , la fonction Lambert-W, est la solution de l'équation  $x = ye^y$ . Dans la limite des petites valeurs de  $K$ ,  $\rho_{eq} \sim K/(1+K)$ , tandis que pour des valeurs de  $K$  très grandes,

$$\rho_{eq} \sim 1 - 1/\ln(K). \quad (9.17)$$

La densité d'équilibre  $\rho_{eq}$  tend vers 1 quand  $K \rightarrow \infty$ . On peut noter qu'il y a une discontinuité entre la limite  $K \rightarrow \infty$  et le cas  $K = \infty$ , car les densités maximales sont respectivement de 1 et de 0.7476....

### 9.3.3 Cinétique

Contrairement au modèle du parking, la cinétique du modèle d’adsorption-désorption ne peut pas être obtenue analytiquement. Il est toujours possible de faire une analyse qualitative de la dynamique en découplant la cinétique en différents régimes. Nous nous plaçons par la suite dans les cas où la désorption est très faible  $1/K \ll 1$ .

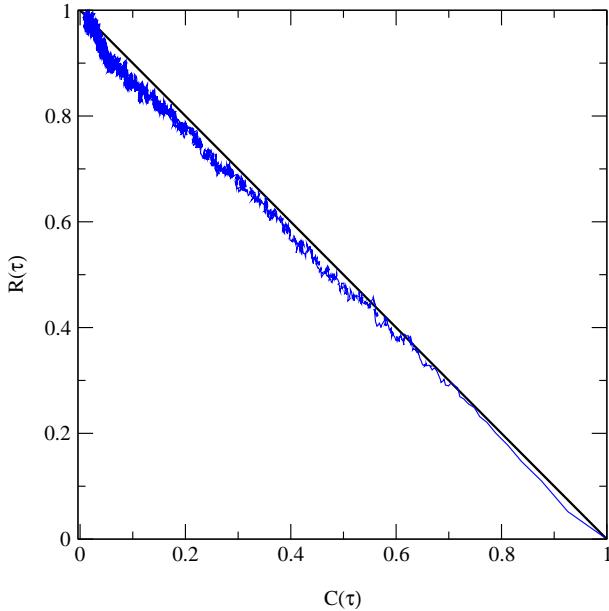


FIG. 9.2 – Fonction de réponse intégrée  $R(\tau)$  à l'équilibre et normalisée par sa valeur à l'équilibre versus la fonction de corrélation  $C(\tau)$  celle-ci également normalisée pour  $K = 300$  (le temps d'attente est de  $t_w = 3000 > t_{eq}$  ).

1. Jusqu'à ce que la densité soit voisine de la densité à saturation du modèle du parking, la désorption peut être négligée et avant un temps  $t \sim 5$ , la densité croît comme celle du modèle du parking, c'est à dire en  $1/t$ .
2. Quand l'intervalle de temps entre deux adsorptions devient comparable au temps caractéristique d'une adsorption, la densité ne croît que lorsque, suite à une désorption libérant un espace assez grand, deux nouvelles particules sont adsorbées. Dans ce régime, on peut montrer que la croissance de la densité est essentiellement de l'ordre de  $1/\ln(t)$  (voir figure 9.1).
3. Aux temps très longs, le système retourne à l'équilibre ; le nombre de désorptions équilibre le nombre d'adsorptions et l'approche de la densité d'équilibre est exponentielle  $\exp(-\Gamma t)$ .

#### 9.3.4 Réponse linéaire à l'équilibre

Dans la limite où le temps d'attente est très supérieur au temps du retour à l'équilibre, on doit retrouver que le théorème de fluctuation-dissipation est vérifié.

À l'équilibre, le modèle d'adsorption-désorption correspond à un système de bâtonnets durs placé dans un ensemble grand-canonical avec un potentiel

chimique donné par  $\beta\mu = \ln(K)$ .

La fonction de réponse intégrée peut être facilement calculée

$$R_{eq} = \rho_{eq}(1 - \rho_{eq})^2. \quad (9.18)$$

De manière similaire on peut calculer la valeur de la fonction de corrélation à l'équilibre.

$$C_{eq} = \rho_{eq}(1 - \rho_{eq})^2. \quad (9.19)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation donne

$$R(\tau) = C(0) - C(\tau). \quad (9.20)$$

Pour des objets durs, la température n'est pas un paramètre essentiel, ce qui explique que le théorème de fluctuation-dissipation est légèrement modifié. La figure 9.2 montre le tracé de la fonction  $R(\tau)/R_{eq}$  en fonction de  $C(\tau)/C_{eq}$ . La diagonale correspond à la valeur donnée par le théorème de fluctuation-dissipation.

### 9.3.5 Mêmes les bâtonnets vieillissent !

Nous nous intéressons aux propriétés de non-équilibre de ce modèle dans le régime cinétique en  $1/\ln(t)$ , c'est-à-dire dans un domaine de temps où l'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint. La grandeur intéressante de ce modèle est la fonction d'auto-corrélation de la densité (normalisée), définie comme

$$C(t_w + \tau, t_w) = \frac{\langle \rho(t_w + \tau)\rho(t_w) \rangle - \langle \rho(t_w + \tau) \rangle \langle \rho(t_w) \rangle}{\langle \rho(t_w)^2 \rangle - \langle \rho(t_w) \rangle^2}, \quad (9.21)$$

où les crochets signifient une moyenne sur un ensemble de simulations indépendantes.

Quand  $\tau$  et  $t_w$  sont assez grands, mais plus petits que le temps du retour à l'équilibre  $\tau_{eq}$ , le vieillissement est décrit par une fonction d'échelle. Il apparaît ici empiriquement que cette fonction décrit un vieillissement simple. On a en effet

$$C(t_w + \tau, t_w) = f(t_w / (t_w + \tau)) \quad (9.22)$$

### 9.3.6 Algorithme

La fonction de réponse intégrée à deux temps est définie comme

$$R(t_w + \tau, t_w) = \frac{\delta \rho(t_w + \tau)}{\delta \ln(K(t_w))}. \quad (9.23)$$

En simulation, la fonction de réponse est calculée de la manière suivante : en partant d'une ligne vide, le système évolue avec une constante  $K$  fixée et jusqu'à un temps  $t_w$ . A cet instant, on crée deux clones du système. Le système original continue son évolution en gardant la même constante  $K$ , et les deux clones évoluent avec les valeurs respectives  $K + \delta K$  et  $K - \delta K$ .

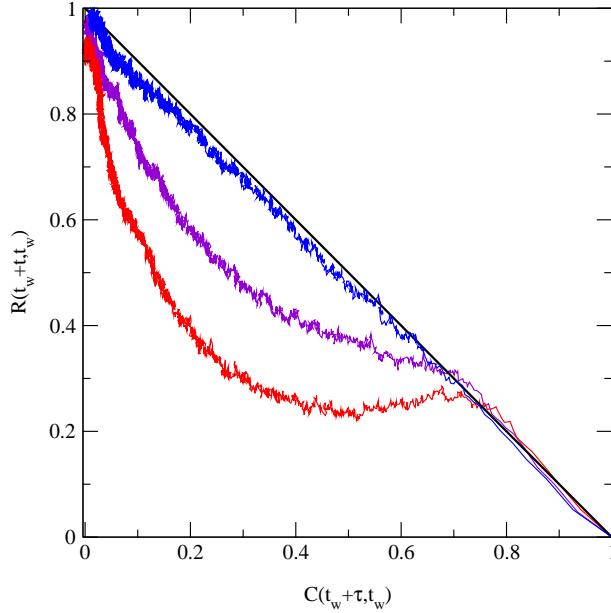


FIG. 9.3 – Fonction de réponse intégrée à deux temps  $R(t_w + \tau, t_w)$ , normalisée par sa valeur à l'équilibre, versus la fonction de corrélation à deux temps  $C(t_w + \tau, t_w)$ , normalisée elle-aussi par sa valeur à l'équilibre, pour  $K = 300$  et pour trois temps d'attente  $t_w = 500, 1000, 3000$  (du bas vers le haut).

La réponse à l'instant  $\tau + t_w$  est proportionnelle à la différence de densité entre l'un des clones et le système original

$$R^\pm(t_w + \tau, t_w) = K \frac{\rho^*(t_w + \tau, t_w, K \pm \delta K) - \rho(t_w + \tau, K)}{\pm \delta K}. \quad (9.24)$$

$R^\pm(t_w + \tau, t_w)$  sont des fonctions de réponse intégrées, car la perturbation est appliquée sur un temps très grand. Comme nous nous intéressons au régime de la réponse linéaire, la fonction de réponse doit être indépendante de l'amplitude et du signe de la perturbation. En d'autres termes, le régime de réponse linéaire correspond à une perturbation où

$$R^+(t_w + \tau, t_w) = R^-(t_w + \tau, t_w). \quad (9.25)$$

Dans la pratique, on peut facilement tester la qualité de ce résultat en traçant  $(R^+(t_w + \tau, t_w) + R^-(t_w + \tau, t_w))/2$  et  $(R^+(t_w + \tau, t_w) - R^-(t_w + \tau, t_w))/2$ . En s'assurant que la différence des fonctions de réponse est suffisamment faible, on contrôle que les contributions non-linéaires à la réponse sont faibles. En prenant la demi-somme des fonctions calculées, on minimise ainsi cette contribution.

Le choix de l'amplitude de la perturbation  $\delta K/K$  est soumis à deux contraintes. Pour avoir une bonne statistique dans les résultats, il est nécessaire de choisir

une perturbation pas trop petite ; mais plus on augmente l'amplitude de la perturbation, plus on augmente la contribution de la réponse non-linéaire. Pour ce modèle, la valeur utilisée de  $\delta K/K$  est de l'ordre de 7%.

En se plaçant dans la situation où le temps d'attente  $t_w$  est inférieur au temps d'équilibration  $\tau_{eq}$ , le théorème de fluctuation-dissipation n'est plus respecté. Pour illustrer cette violation, on trace la fonction de réponse  $R(t_w + \tau, t_w)$ , normalisée par sa valeur à l'équilibre, en fonction de la fonction de corrélation  $C(t_w + \tau, t_w)$ , normalisée elle aussi par sa valeur à l'équilibre.

Aux temps courts, on voit que, pour les trois temps d'attente considérés, la pente des courbes est égale à  $-1$ , ce qui signifie que les fonctions de réponse et de corrélation ont une partie stationnaire sur cette période de temps. Au delà, on voit que la déviation par rapport à la diagonale est d'autant plus marquée que le temps d'attente est petit comparé au temps d'équilibre. Comme la simulation est poursuivie au delà du temps d'équilibre, on note que les trois courbes se rejoignent aux temps longs : on retrouve alors que le théorème de fluctuation-dissipation est à nouveau satisfait.

En résumé, le tracé de  $R$  en fonction de  $C$  est un graphe qui indique très clairement la violation du théorème de fluctuation-dissipation. Celle-ci apparaît pour des valeurs de la fonction de corrélation encore voisines de 1. Pour ce système, où le vieillissement est interrompu, on voit que lorsque la fonction de corrélation tend vers zéro, la fonction de réponse tend elle-même vers sa valeur d'équilibre et le théorème de fluctuation-dissipation est à nouveau vérifié.

Pour beaucoup d'autres systèmes dans lesquels le temps d'équilibre dépasse de loin le temps maximum de la simulation, on n'observe pas la dernière partie de la courbe du diagramme  $R - C$  présenté ici (voir Fig 9.3), spécifique du vieillissement interrompu.

Généralement, on observe que la fonction de corrélation tend vers zéro sans que la réponse du système ait atteint la valeur d'équilibre. Physiquement, cela signifie que le système s'est éloigné complètement de la configuration initiale, sans avoir été pour cela capable de s'équilibrer.

## 9.4 Effet Kovacs

Pour des systèmes dont les temps de relaxation sont extrêmement longs, la réponse à un succèsion de perturbations appliquée au système conduit à un comportement souvent très différent de ce que l'on observe pour un système relaxant rapidement vers l'équilibre. Il semble qu'il y ait une grande universalité des comportements des réponses des systèmes. L'effet Kovacs est un exemple que nous allons illustrer sur le modèle du Parking. Historiquement, ce phénomène a été découvert dans les années soixante et consiste à appliquer à des polymères une trempe rapide suivie d'un temps d'attente, puis un chauffage rapide à une température intermédiaire. Dans le cas où le volume atteint par le système au moment où l'on procède au rechauffement est égale à celui qu'aurait le système s'il était à l'équilibre, on observe alors une augmentation du volume dans un premier régime suivi d'une diminution pour atteindre asymptotiquement le volume d'équilibre. Ce phénomène hors d'équilibre est en fait très

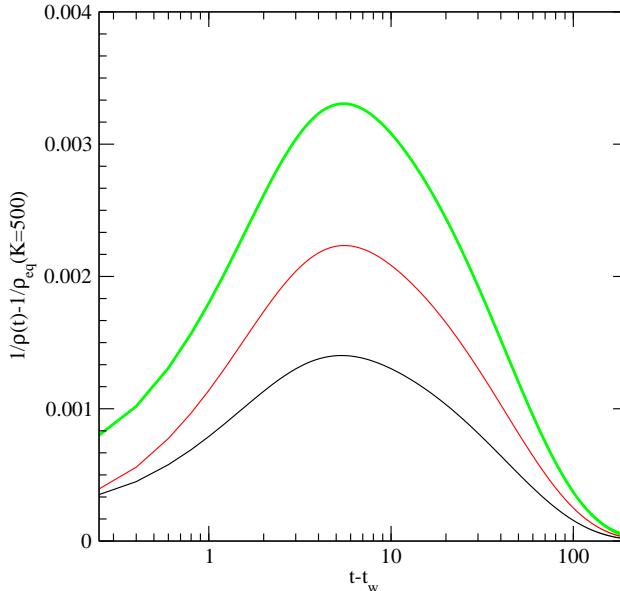


FIG. 9.4 – Evolution temporelle du volume d’excès pour le modèle d’adsorption-désorption  $1/\rho(t) - 1/\rho_{eq}(K = 500)$  en fonction de  $t - t_w$ . Dans la courbe du haut  $K$  est changé de  $K = 5000$  à  $K = 500$  pour  $t_w = 240$ , dans la courbe intermédiaire  $K$  est changé de  $K = 2000$  à  $K = 500$  pour  $t_w = 169$ , et dans la courbe du bas,  $K$  passe de 1000 à 500 pour  $t_w = 139$ .

universel et on peut l’observer dans le modèle d’adsorption-désorption. Sur la figure 9.4, on observe que le maximum du volume est d’autant plus important que la “trempe” du système a été importante. Ce phénomène a été observé aussi dans le cas des verres fragiles comme l’orthoterphényl en simulation.

## 9.5 Conclusion

L’étude des phénomènes hors d’équilibre est encore en grande partie dans son enfance, comparée à celle des systèmes à l’équilibre. Pour des systèmes plus complexes que ceux décrits précédemment et pour lesquels il existe toute une hiérarchie d’échelles de temps, il est nécessaire d’envisager une séquence de vieillissement de type

$$C_A(t_w + \tau, t_w) = C_{ST}(\tau) + \sum_i C_{AG,i} \left( \frac{\xi_i(t_w)}{\xi_i(t_w + \tau)} \right) \quad (9.26)$$

L’identification de la séquence est alors de plus en plus délicate, mais reflète la complexité intrinsèque du phénomène. C’est probablement le cas des verres de spins expérimentaux. On a proposé ces dernières années plusieurs modes

*Cinétique lente, vieillissement.*

---

opératoires, applicables à la fois expérimentalement et numériquement, dans lesquels on perturbe le système plusieurs fois sans qu'il puisse alors revenir à l'équilibre. La diversité des comportements observés permet de comprendre progressivement la structure de ces systèmes à travers l'étude de leurs propriétés dynamiques.

## Annexe A

# Théorie de la réponse linéaire

Soit un système à l'équilibre décrit par le Hamiltonien  $\mathcal{H}_0$ , on considère qu'à l'instant  $t = 0$ , ce système est perturbé par un action extérieure décrite par le Hamiltonien  $\mathcal{H}'$

$$\mathcal{H}' = -A(\mathbf{r}^N)F(t) \quad (\text{A.1})$$

où  $F(t)$  est une force perturbatrice qui ne dépend que du temps et  $A(\mathbf{r}^N)$  est la variable conjuguée à la force  $F$ . On suppose que cette force décroît quand  $t \rightarrow \infty$  de telle manière que le système retourne à l'équilibre. Il est possible de considérer une force dépendante de l'espace, mais pour des raisons de simplicité nous nous limitons ici à une force uniforme.

L'évolution du système peut être décrite par l'équation de Liouville

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) \quad (\text{A.2})$$

$$= \{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)\} \quad (\text{A.3})$$

$$= -i\mathcal{L}_0 f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - \{A, f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)\}F(t) \quad (\text{A.4})$$

où  $\mathcal{L}_0$  désigne l'opérateur de Liouville associé à  $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{L}_0 = i\{\mathcal{H}_0, \} \quad (\text{A.5})$$

Comme le système était initialement à l'équilibre, on a

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0) = C \exp(-\beta\mathcal{H}_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)), \quad (\text{A.6})$$

où  $C$  est une constante de normalisation. Dans la mesure où le champ extérieur est supposé faible, on fait un développement perturbatif de l'équation (A.4) en ne gardant que le premier terme non nul. On pose

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) + f_1^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) \quad (\text{A.7})$$

On obtient alors à l'ordre le plus bas :

$$\frac{\partial f_1^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}_0 f_1^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - \{A(\mathbf{r}^N), f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)\}F(t). \quad (\text{A.8})$$

L'équation (A.8) est résolue formellement avec la condition initiale donnée par l'équation (A.6). Ceci conduit à

$$f_1^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = - \int_{-\infty}^t \exp(-i(t-s)\mathcal{L}_0) \{A, f_0^{(N)}\} F(s) ds. \quad (\text{A.9})$$

Ainsi, la variable  $\langle \Delta B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle - \langle B(-\infty) \rangle$  évolue comme

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \left( f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - f_0^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \right) B(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (\text{A.10})$$

A l'ordre le plus bas, la différence des distributions de Liouville est donnée par l'équation (A.9) et l'équation (A.10) devient

$$\langle \Delta B(t) \rangle = - \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \int_{-\infty}^t \exp(-i(t-s)\mathcal{L}_0) \{A, f_0^{(N)}\} B(\mathbf{r}^N) F(s) ds \quad (\text{A.11})$$

$$= - \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \int_{-\infty}^t \{A, f_0^{(N)}\} \exp(i(t-s)\mathcal{L}_0) B(\mathbf{r}^N) F(s) ds \quad (\text{A.12})$$

en utilisant l'hermiticité de l'opérateur de Liouville.

En calculant le crochet de Poisson, il vient que

$$\{A, f_0^{(N)}\} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_0^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_0^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$= -\beta \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_0^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_0^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) f_0^{(N)} \quad (\text{A.14})$$

$$= -\beta i \mathcal{L}_0 A f_0^{(N)} \quad (\text{A.15})$$

$$= -\beta \frac{dA(0)}{dt} f_0^{(N)} \quad (\text{A.16})$$

En insérant l'équation (A.16) dans l'équation (A.12), on a

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \beta \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f_0^{(N)} \int_{-\infty}^t \frac{dA(0)}{dt} \exp(-i(t-s)\mathcal{L}_0) B(\mathbf{r}^N) F(s) ds \quad (\text{A.17})$$

En utilisant le fait que

$$B(\mathbf{r}^N(t)) = \exp(it\mathcal{L}_0) B(\mathbf{r}^N(0)) \quad (\text{A.18})$$

l'équation (A.17) devient

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \beta \int_{-\infty}^t ds \left\langle \frac{dA(0)}{dt} B(t-s) \right\rangle F(s) \quad (\text{A.19})$$

On définit la fonction de réponse linéaire de  $B$  par rapport à  $F$  comme

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds \chi(t, s) F(s) + \mathcal{O}(F^2) \quad (\text{A.20})$$

Compte tenu de l'équation (A.19), on trouve les propriétés suivantes :

- 
1. En identifiant les équations (A.19) et (A.20), on obtient le théorème de fluctuation-dissipation (Fluctuation-dissipation theorem, en anglais FDT),

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{d}{dt} \langle A(0)B(t) \rangle & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

2. Un système ne peut pas répondre à une perturbation avant que celle-ci ne se soit produite. Cette propriété s'appelle le respect de la causalité.

$$\chi(t, s) = 0, \quad t - s \leq 0 \quad (\text{A.22})$$

3. La fonction de réponse (près) de l'équilibre est invariante par translation dans le temps

$$\chi(t, s) = \chi(t - s) \quad (\text{A.23})$$

Quand  $A = B$ , on note la fonction d'autocorrélation comme

$$C_A(t) = \langle A(0)A(t) \rangle, \quad (\text{A.24})$$

et on a

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{dC_A(t)}{dt} & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

En définissant la réponse intégrée

$$R(t) = \int_0^t \chi(s) ds \quad (\text{A.26})$$

Le théorème de fluctuation-dissipation s'exprime alors

$$R(t) = \begin{cases} \beta(C_A(0) - C_A(t)) & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (\text{A.27})$$



## Annexe B

# Sommes d’Ewald pour le calcul du potentiel Coulombien

### Sommes d’Ewald

On considère un ensemble de  $N$  particules possédant des charges, tel que la charge totale du système est nulle,  $\sum_i q_i = 0$ , dans une boîte cubique de longueur  $L$  avec conditions aux limites périodiques. A une particule  $i$  située à  $\mathbf{r}_i$  dans la boîte de référence correspond une infinité d’images situées dans les copies de cette boîte initiale et repérées par les coordonnées en  $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$ , où  $\mathbf{n}$  est un vecteur dont les composantes  $(n_x, n_y, n_z)$  sont entières. L’énergie totale du système s’exprime comme

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i), \quad (\text{B.1})$$

où  $\phi(\mathbf{r}_i)$  est le potentiel électrostatique au site  $i$ ,

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j,\mathbf{n}}^* \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}. \quad (\text{B.2})$$

L’étoile indique que la somme est faite sur toutes les boîtes et sur toutes les particules, hormis  $j = i$  quand  $\mathbf{n} = 0$ .

Pour des potentiels à courte portée (décroissance plus rapide que  $1/r^3$ ), l’interaction entre deux particules  $i$  et  $j$  est en très bonne approximation calculée comme l’interaction entre la particule  $i$  et l’image de  $j$  la plus proche de  $i$  (convention d’image minimale). Cela signifie que cette image n’est pas nécessairement dans la boîte initiale. Dans le cas de potentiels à longue portée, cette approximation n’est pas suffisante car l’énergie d’interaction entre deux particules décroît trop lentement pour qu’on puisse se limiter à la première image. Dans le cas des potentiels coulombiens, il est même nécessaire de tenir compte de l’ensemble des boîtes, ainsi que de la nature des conditions aux limites à l’infini.

Pour remédier à cette difficulté, la méthode des sommes d'Ewald consiste à séparer (B.1) en plusieurs parties : une partie à courte portée, obtenue en écrasant chaque particule avec une distribution de charge (que l'on prend souvent gaussienne) de même intensité mais de signe opposé à celle de la particule (sa contribution pourra alors être calculée avec la convention d'image minimale) et une autre à longue portée, due à l'introduction d'une distribution de charge symétrique à la précédente et dont la contribution sera calculée dans l'espace réciproque du réseau cubique. De la forme plus ou moins diffuse de la distribution de charge dépendra la convergence de la somme dans l'espace réciproque.

Si on introduit comme distribution de charge une distribution gaussienne,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_j \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp[-\alpha|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2], \quad (\text{B.3})$$

la partie à courte portée est donnée par

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (\text{B.4})$$

où la somme sur  $\mathbf{n}$  est tronquée à la première image et où erfc est la fonction erreur complémentaire, et la partie à longue portée par

$$U_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \left(\frac{4\pi^2}{k^2}\right) \exp\left(\frac{-k^2}{4\alpha}\right) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}). \quad (\text{B.5})$$

A cette dernière expression, on doit retirer un terme dit d'auto-interaction dû à l'interaction de chaque distribution de charge  $q_j$  avec la charge ponctuelle située au centre de la gaussienne. Le terme à retirer est égal à

$$\frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 = -U_3. \quad (\text{B.6})$$

L'énergie d'interaction coulombienne devient donc :

$$U_{coul} = U_1 + U_2 + U_3. \quad (\text{B.7})$$

Pour des charges (ou spins, ou particules) placées sur les sites d'un réseau, il est possible d'effectuer les sommes dans l'espace réciproque une fois pour toutes, au début de chaque simulation. Il est donc possible de prendre en compte un très grand nombre de vecteurs d'ondes, ce qui assure une très bonne précision pour le calcul de l'énergie coulombienne.

Dans le cas de systèmes continus, on doit effectuer le calcul dans l'espace à chaque fois que les particules sont déplacées, ce qui fait que l'algorithme est pénalisant pour les grands systèmes. Il existe alors des algorithmes plus performants comme ceux basés sur un développement multipolaire.

---

## Remarques

La somme dans l'expression (B.5) n'est effectuée que pour  $\mathbf{k} \neq 0$ . Ceci résulte de la convergence conditionnelle des sommes d'Ewald et a des conséquences physiques importantes. Dans un système coulombien périodique, la forme de l'énergie dépend en effet de la nature des conditions aux limites à l'infini et le fait de négliger la contribution à l'énergie correspondant à  $\mathbf{k} = 0$  revient à considérer que le système est plongé dans un milieu de constante diélectrique infinie (c'est à dire un bon conducteur). C'est la convention qui est utilisée dans les simulations de systèmes ioniques. Dans le cas inverse, c'est à dire si le système se trouve dans un milieu diélectrique, les fluctuations du moment dipolaire du système créent des charges de surface qui sont responsables de l'existence d'un champ dépolarisant. Celui-ci rajoute un terme à l'énergie qui n'est autre que la contribution correspondant à  $\mathbf{k} \neq 0$ .



## Annexe C

# Modèle des bâtonnets durs

### C.1 Propriétés d'équilibre

Considérons le système constitué de  $N$  segments impénétrables de longueur identique,  $\sigma$ , assujettis à se déplacer sur une droite. Le Hamiltonien de ce système s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \left( \frac{1}{2}m \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 + v(x_i - x_j) \right) \quad (\text{C.1})$$

où

$$v(x_i - x_j) = \begin{cases} +\infty & |x_i - x_j| > \sigma \\ 0 & |x_i - x_j| \leq \sigma. \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Le calcul de la fonction de partition se factorise comme pour tous les systèmes classiques en deux parties : la première correspond à la partie cinétique et peut être facilement calculée (intégrale gaussienne), la seconde est l'intégrale de configuration qui dans le cas de ce système unidimensionnel peut être aussi calculé exactement. On a

$$Q_N(L, N) = \int \dots \int \prod_{dx_i} \exp(-\beta/2 \sum_{i \neq j} v(x_i - x_j)). \quad (\text{C.3})$$

Comme le potentiel est soit nul soit infini, l'intégrale de configuration ne dépend pas de la température. Puisque deux particules ne peuvent se recouvrir, on peut réécrire l'intégrale  $Q_N$  en ordonnant les particules :

$$Q_N(L, N) = \int_0^{L-N\sigma} dx_1 \int_{x_1+\sigma}^{L-(N-1)\sigma} \dots \int_{x_{N-1}+\sigma}^{L-\sigma} dx_N. \quad (\text{C.4})$$

L'intégration successive de l'équation (C.4) donne

$$Q_N(L, N) = (L - N\sigma)^N. \quad (\text{C.5})$$

La fonction de partition canonique du système est donc déterminée et l'équation d'état est donnée par la relation

$$\beta P = \frac{\ln Q_N(L, N)}{L} \quad (\text{C.6})$$

ce qui donne

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{1 - \sigma\rho} \quad (\text{C.7})$$

où  $\rho = N/L$ .

Le potentiel chimique d'excès est donné par la relation

$$\exp(-\beta\mu_{ex}) = (1 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{1 - \rho}\right). \quad (\text{C.8})$$

Les fonctions de corrélation peuvent également être calculées analytiquement.

## C.2 Modèle du parking

L'addition séquentielle aléatoire est un processus stochastique où des particules dures sont ajoutées séquentiellement dans un espace de dimension  $D$  à des positions aléatoires en respectant les conditions qu'aucune nouvelle particule ne doit recouvrir une particule déjà insérée et qu'une fois insérées, les particules sont immobiles.

La version unidimensionnelle du modèle est connue sous le nom du problème du parking et a été introduite par un mathématicien hongrois, A. Rényi, en 1963.

Des bâtonnets durs de longueur  $\sigma$  sont jetés aléatoirement et séquentiellement sur une ligne en respectant les conditions ci-dessus. Si  $\rho(t)$  représente la densité de particules sur la ligne à l'instant  $t$ , la cinétique du processus est gouvernée par l'équation maîtresse suivante :

$$\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = k_a\Phi(t), \quad (\text{C.9})$$

où  $k_a$  est une constante de vitesse par unité de longueur (qui l'on peut choisir égale à l'unité en changeant l'unité de temps) et  $\Phi(t)$ , qui est la probabilité d'insertion à l'instant  $t$ , est aussi la fraction de la ligne disponible pour l'insertion d'une nouvelle particule à  $t$ . Le diamètre des particules est choisi comme unité de longueur.

Il est utile d'introduire la fonction de distribution des intervalles  $G(h, t)$ , qui est définie telle que  $G(h, t)dh$  représente la densité de vides de longueurs comprises entre  $h$  and  $h + dh$  à l'instant  $t$ . Pour un intervalle de longueur  $h$ , le vide disponible pour insérer une nouvelle particule est  $h - 1$ , et en conséquence la fraction de la ligne disponible  $\Phi(t)$  est simplement la somme de  $(h - \sigma)$  sur l'ensemble des intervalles disponibles, i.e.  $G(h, t)$  :

$$\Phi(t) = \int_{\sigma}^{\infty} dh(h - 1)G(h, t). \quad (\text{C.10})$$

Comme chaque intervalle correspond à une particule, la densité de particules  $\rho(t)$  s'exprime comme

$$\rho(t) = \int_0^{\infty} dhG(h, t), \quad (\text{C.11})$$

tandis que la fraction de la ligne non recouverte est reliée à  $G(h, t)$  par la relation

$$1 - \rho(t) = \int_0^{\infty} dh h G(h, t). \quad (\text{C.12})$$

Les deux équations précédentes représentent des règles de somme pour la fonction de distribution des intervalles. Durant le processus, cette fonction  $G(h, t)$  évolue comme

$$\frac{\partial G(h, t)}{\partial t} = -H(h-1)(h-1)G(h, t) + 2 \int_{h+1}^{\infty} dh' G(h', t), \quad (\text{C.13})$$

où  $H(x)$  est la fonction de Heaviside. Le premier terme du membre de droite de l'équation (C.13) (terme de destruction) correspond à l'insertion d'une particule à l'intérieur d'un intervalle de longueur  $h$  (pour  $h \geq 1$ ), tandis que le second terme (terme de création) correspond à l'insertion d'une particule dans un intervalle de longueur  $h' > h + 1$ . Le facteur 2 tient compte des deux possibilités de créer un intervalle de longueur  $h$  à partir d'un intervalle plus grand de longueur  $h'$ . Notons que l'évolution temporelle de la fonction de distribution des intervalles  $G(h, t)$  est entièrement déterminée par des intervalles plus grands que  $h$ .

Nous avons maintenant un ensemble complet d'équations, qui résulte de la propriété que l'insertion d'une particule dans un intervalle donné n'a aucun effet sur les autres intervalles (effet d'écrantage). Les équations peuvent être résolues en utilisant l'ansatz suivant, pour  $h > \sigma$ ,

$$G(h, t) = F(t) \exp(-(h-1)t), \quad (\text{C.14})$$

ce qui conduit à

$$F(t) = t^2 \exp\left(-2 \int_0^t du \frac{1 - e^{-u}}{u}\right). \quad (\text{C.15})$$

En intégrant alors l'équation (C.13) avec la solution de  $G(h, t)$  pour  $h > 1$ , on obtient  $G(h, t)$  pour  $0 < h < 1$ ,

$$G(h, t) = 2 \int_0^t du \exp(-uh) \frac{F(u)}{u}. \quad (\text{C.16})$$

Les trois équations (C.10), (C.11) et (C.12) conduisent bien évidemment au même résultat pour la densité  $\rho(t)$ ,

$$\rho(t) = \int_0^t du \exp\left(-2 \int_0^u dv \frac{1 - e^{-v}}{v}\right). \quad (\text{C.17})$$

Ce résultat a été obtenu la première fois par Rényi.

Une propriété non évidente du modèle est que le processus atteint une limite d'encombrement (quand  $t \rightarrow \infty$ ) à laquelle la densité sature pour une valeur  $\rho_\infty \sigma = 0.7476 \dots$ ; celle-ci est de manière significative plus petite que la densité d'encombrement géométrique maximale ( $\rho_\infty = 1$ ) qui est obtenue quand les particules peuvent diffuser sur la ligne. De plus, il est facile de voir que la limite d'encombrement dépend des conditions initiales : ici, nous sommes partis d'une ligne vide. Au contraire, à l'équilibre, l'état final du système est déterminé seulement par le potentiel chimique et ne garde aucune mémoire de l'état initial.

La cinétique aux temps longs peut être obtenue à partir de l'équation (C.17) :

$$\rho_\infty - \rho(t) \simeq (e^{-2\gamma}) \frac{1}{t} \quad (\text{C.18})$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler, ce qui montre que l'approche vers la saturation est algébrique.

La structure des configurations générées par ce processus irréversible a un certain nombre de propriétés inhabituelles. A saturation, la distribution d'intervalle a une divergence logarithmique (intégrable bien entendu) au contact  $h \rightarrow 0$ ,

$$G(h, \infty) \simeq -e^{-2\gamma} \ln(h). \quad (\text{C.19})$$

De plus, les corrélations entre paires de particules sont extrêmement faibles à longue distance,

$$g(r) - 1 \propto \frac{1}{\Gamma(r)} \left( \frac{2}{\ln r} \right)^r \quad (\text{C.20})$$

où  $\Gamma(x)$  est la fonction Gamma : la décroissance de  $g(r)$  est dite super-exponentielle et est donc différente de la situation à l'équilibre où l'on obtient une décroissance exponentielle.

# Bibliographie

- [1] K. Binder Rep. Prog. Phys., **60** 487 (1997).
- [2] A. P. Young, *Spin glasses and random fields*, World Scientific, Singapore, (1998).
- [3] J.P. Hansen et I.R. Mc. Donald, *Theory of simple liquids*, Academic Press (1986).
- [4] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, (1987).
- [5] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : from algorithms to applications* (Academic Press, London, 1996).
- [6] H. Hinrichsen, Adv. in Physics, **49**, 815 (2000).
- [7] D. L. Turcotte, Rep. Prog. Phys., **62** 1377 (1999).
- [8] Un site Web à consulter sur la simulation : <http://www.lps.ens.fr/krauth>

*BIBLIOGRAPHIE*

---

# Table des matières

<b>1 Mécanique statistique et simulation numérique</b>	<b>3</b>
1.1 Historique de la simulation . . . . .	3
1.2 Moyennes d'ensembles . . . . .	5
1.2.1 Ensemble microcanonique . . . . .	5
1.2.2 Ensemble canonique . . . . .	5
1.2.3 Ensemble grand-canonical . . . . .	6
1.2.4 Ensemble isobare-isotherme . . . . .	7
1.3 Les systèmes modèles . . . . .	8
1.3.1 Introduction . . . . .	8
1.3.2 Les liquides simples . . . . .	8
1.3.3 Modèle d'Ising et gaz sur réseau. Equivalence . . . . .	9
1.4 Moyenne temporelle. Ergodicité . . . . .	13
<b>2 Méthode Monte Carlo</b>	<b>15</b>
2.1 Introduction . . . . .	15
2.2 Échantillonnage aléatoire et pondéré . . . . .	16
2.3 Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre . . . . .	17
2.4 Algorithme de Métropolis . . . . .	19
2.5 Application : Modèle d'Ising . . . . .	20
2.5.1 Quelques résultats connus . . . . .	20
2.5.2 Simulation Monte-Carlo . . . . .	21
2.6 Application : systèmes continus . . . . .	23
2.6.1 Résultats . . . . .	23
2.6.2 Simulation Monte Carlo . . . . .	23
2.7 Les générateurs de nombres aléatoires . . . . .	25
2.7.1 Génération de nombres aléatoires non uniformes . . . . .	26
<b>3 Dynamique Moléculaire</b>	<b>31</b>
3.1 Introduction . . . . .	31
3.2 Équations du mouvement . . . . .	32
3.3 Discrétisation. Algorithme de Verlet . . . . .	33
3.4 Algorithme respectant le renversement du temps. . . . .	35
3.4.1 Formalisme de Liouville . . . . .	35
3.4.2 Discrétisation de la solution de Liouville . . . . .	37
3.5 Modèle des sphères dures . . . . .	39
3.6 Dynamique Moléculaire dans d'autres ensembles . . . . .	40

---

TABLE DES MATIÈRES

---

3.6.1	Algorithme d'Andersen	41
3.6.2	Algorithme de Nose-Hoover	41
<b>4</b>	<b>Fonctions de corrélation</b>	<b>45</b>
4.1	Introduction	45
4.2	Structure	46
4.2.1	Fonction de distribution radiale	46
4.2.2	Facteur de structure	49
4.3	Dynamique	50
4.3.1	Résultats de la théorie de la réponse linéaire	50
4.3.2	Fonction de corrélation	50
4.3.3	Coefficients de transport	52
<b>5</b>	<b>Transitions de phase</b>	<b>55</b>
5.1	Introduction	55
5.2	Lois d'échelle	56
5.2.1	Exposants critiques	56
5.2.2	Lois d'échelle	58
5.3	Analyse en taille finie	63
5.3.1	Chaleur spécifique	63
5.3.2	Autres grandeurs	64
5.4	Ralentissement critique	65
5.5	Algorithme d'agrégats	66
5.6	Méthode de repondération	68
5.7	Conclusion	71
<b>6</b>	<b>Algorithmes Monte Carlo basés sur la densité d'états</b>	<b>73</b>
6.1	Introduction	73
6.2	Densité d'états	74
6.2.1	Définition et signification physique	74
6.2.2	Propriétés	74
6.3	Algorithme Wang-Landau	77
6.4	La thermodynamique retrouvée!	79
6.5	Conclusion	80
<b>7</b>	<b>Simulation Monte Carlo dans différents ensembles</b>	<b>81</b>
7.1	Ensemble isobare-isotherme	81
7.1.1	Introduction	81
7.1.2	Principe	82
7.2	Ensemble grand canonique	84
7.2.1	Introduction	84
7.2.2	Principe	84
7.3	Transition liquide-gaz et courbe de coexistence	86
7.4	Ensemble de Gibbs	87
7.4.1	Principe	87
7.4.2	Règles d'acceptation	88
7.5	Méthode Monte Carlo à chaînes de Markov multiples	89

---

TABLE DES MATIÈRES

---

7.6 Conclusion . . . . .	93
<b>8 Systèmes hors d'équilibre</b>	<b>95</b>
8.1 Introduction . . . . .	95
8.2 Modèle d'addition séquentielle aléatoire . . . . .	96
8.2.1 Motivation . . . . .	96
8.2.2 Définition . . . . .	97
8.2.3 Algorithme . . . . .	97
8.2.4 Résultats . . . . .	99
8.3 Modèle d'avalanches . . . . .	102
8.3.1 Introduction . . . . .	102
8.3.2 Définition . . . . .	102
8.3.3 Résultats . . . . .	103
8.4 Modèle des sphères dures inélastiques . . . . .	105
8.4.1 Introduction . . . . .	105
8.4.2 Définition . . . . .	106
8.4.3 Résultats . . . . .	106
8.4.4 Quelques propriétés . . . . .	108
8.5 Modèles d'exclusion . . . . .	109
8.5.1 Introduction . . . . .	109
8.5.2 Marcheur aléatoire sur un anneau . . . . .	110
8.5.3 Modèle avec les frontières ouvertes . . . . .	111
8.6 Modèles à contrainte cinétique . . . . .	113
8.6.1 Introduction . . . . .	113
8.6.2 Modèle de Spins facilités . . . . .	115
8.7 Conclusion . . . . .	117
<b>9 Cinétique lente, vieillissement.</b>	<b>119</b>
9.1 Introduction . . . . .	119
9.2 Formalisme . . . . .	120
9.2.1 Fonctions de corrélation et de réponse à deux temps. . . . .	120
9.2.2 Régime de vieillissement et lois d'échelle . . . . .	121
9.2.3 Vieillissement interrompu . . . . .	122
9.2.4 "Violation" du théorème de fluctuation-dissipation . . . . .	122
9.3 Modèle d'adsorption-désorption . . . . .	123
9.3.1 Introduction . . . . .	123
9.3.2 Définition . . . . .	123
9.3.3 Cinétique . . . . .	124
9.3.4 Réponse linéaire à l'équilibre . . . . .	125
9.3.5 Mêmes les bâtonnets vieillissent ! . . . . .	126
9.3.6 Algorithme . . . . .	126
9.4 Effet Kovacs . . . . .	128
9.5 Conclusion . . . . .	129
<b>A Théorie de la réponse linéaire</b>	<b>131</b>
<b>B Sommes d'Ewald pour le calcul du potentiel Coulombien</b>	<b>135</b>

*TABLE DES MATIÈRES*

---

<b>C Modèle des bâtonnets durs</b>	<b>139</b>
C.1 Propriétés d'équilibre . . . . .	139
C.2 Modèle du parking . . . . .	140