



Quelques modèles effectifs pour la modélisation de matériaux à l'échelle atomistique à température finie

Frédéric Legoll

► To cite this version:

Frédéric Legoll. Quelques modèles effectifs pour la modélisation de matériaux à l'échelle atomistique à température finie. 10e colloque national en calcul des structures, May 2011, Giens, France. pp.Clé USB, 2011. <hal-00592849>

HAL Id: hal-00592849

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00592849>

Submitted on 3 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Quelques modèles effectifs pour la modélisation des matériaux à l'échelle atomistique à température finie

F. Legoll¹

¹ Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et INRIA, projet MICMAC, France, legoll@lami.enpc.fr

Résumé — On s'intéresse ici à la simulation de matériaux à l'échelle atomistique, à température finie, dans le cadre de la physique statistique. Les grandeurs pertinentes à l'échelle macroscopique sont alors des moyennes de certaines quantités (les observables) par rapport à la mesure de Boltzmann (toutes les configurations microscopiques du système contribuent à la moyenne macroscopique, mais avec des poids différents en fonction de leur énergie). Dans ce cadre, nous montrons, en collaboration avec X. Blanc (CEA), C. Le Bris (ENPC et INRIA) et C. Patz (WIAS), comment obtenir la loi de comportement de matériaux mono-dimensionnels, relation reliant leur élongation à la force à laquelle ils sont soumis, et paramétrée par la température.

Mots clés — Modèles réduits, Science des matériaux, Limite thermodynamique, Moyennes canoniques.

1 Introduction

On s'intéresse ici à la simulation de matériaux à l'échelle atomistique, à température finie, dans le cadre de la physique statistique. Commençons par en rappeler le formalisme [3].

On considère un système composé d'un nombre fini N d'atomes, considérés comme des particules classiques (non quantiques) ponctuelles, à la position $u^i \in \mathbb{R}^d$, $1 \leq i \leq N$. On se donne une énergie potentielle $E(u) = E(u^1, \dots, u^N)$, fonction de la position des atomes. Suivant le formalisme de la physique statistique, on définit ensuite les grandeurs macroscopiques comme des moyennes sur toutes les configurations du système :

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\int_{\Omega^N} \Phi(u) \exp(-\beta E(u)) du}{\int_{\Omega^N} \exp(-\beta E(u)) du}, \quad (1)$$

où le paramètre $\beta = 1/(k_B T)$ est l'inverse de la température (k_B est la constante de Boltzmann), $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ est le volume accessible au système, et Φ est une observable, qui dépend de l'état microscopique $u = (u^1, \dots, u^N) \in \mathbb{R}^{dN}$ du système. Remarquons que, lorsque la température tend vers 0, β tend vers l'infini, et les seules configurations importantes dans (1) sont celles qui minimisent l'énergie potentielle E . On est ainsi ramené aux modèles classiques, où la configuration d'équilibre est celle qui minimise l'énergie.

Un exemple d'observable est la pression. A l'échelle macroscopique, celle-ci est définie par (1), avec le choix

$$\Phi(u) = \rho k_B T - \frac{1}{d|\Omega|} \sum_{i=1}^N u^i \cdot \frac{\partial E}{\partial u^i}(u),$$

où ρ est la densité de particules. Dans le cas d'un gaz parfait, les particules n'interagissent pas les unes avec les autres, $E \equiv 0$, et on retrouve la loi de Mariotte.

On renvoie à [2] pour la présentation et la comparaison de différentes méthodes numériques pour le calcul de (1), qui est une intégrale en grande dimension.

On s'intéresse dans la suite à une chaîne d'atomes, avec interactions à deux voisins. L'énergie potentielle a pour expression

$$E(u^1, \dots, u^N) = \sum_{i=1}^N W_1(u^i - u^{i-1}) + \sum_{i=1}^{N-1} W_2(u^{i+1} - u^{i-1}), \quad \text{avec } u^0 = 0, \quad (2)$$

où W_1 modélise l'interaction à plus proches voisins, tandis que W_2 modélise l'interaction à deux voisins. Pour simplifier la présentation, on considère que les atomes de la chaîne sont contraints à former un système mono-dimensionnel, i.e. $u^i \in \mathbb{R}$. On suppose que le volume accessible au système est infini ($\Omega = \mathbb{R}$ dans (1)), et que $W_1(r)$ diverge suffisamment vite vers $+\infty$ quand $|r| \rightarrow \infty$ pour que $\int_{\mathbb{R}} \exp(-\beta W_1) < \infty$ pour tout $\beta > 0$ (il est par exemple suffisant que $W_1(r) \sim_{|r| \rightarrow \infty} |r|^\alpha$ avec $\alpha > 1$). Dans ce cadre, la moyenne canonique (1) s'écrit

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^N} \Phi(u) \exp(-\beta E(u)) du^1 \dots du^N}{\int_{\mathbb{R}^N} \exp(-\beta E(u)) du^1 \dots du^N}. \quad (3)$$

Remarque 1 *Tout ce qui suit peut être généralisé sans difficulté au cas où la position u^i des atomes est dans \mathbb{R}^d , $d \geq 1$. Notre approche recouvre donc le cas de polymères, longues chaînes d'atomes plongées dans l'espace \mathbb{R}^3 . De la même manière, il est possible de généraliser l'approche à des systèmes avec interactions à p voisins, $p < \infty$. A contrario, la généralisation de l'approche à des systèmes où tous les atomes interagissent les uns avec les autres est une question ouverte. De même, la considération d'un réseau d'atomes dans le plan, plutôt que d'une chaîne mono-dimensionnelle, pose de sérieuses difficultés.*

Notre objectif est double : dans la limite thermodynamique (où le nombre d'atomes N dans le système tend vers l'infini), on souhaite

- calculer la longueur macroscopique du système, lorsqu'on impose une force extérieure à l'extrémité droite de la chaîne (sur l'atome à la position u^N), en fonction de la température (on rappelle que l'extrémité gauche est fixée, $u^0 = 0$) ; l'approche développée ci-dessous permet en fait de calculer la moyenne de *toute* fonction dépendant de la longueur, et pas simplement la longueur elle-même ;
- calculer la tension dans le système, lorsqu'on prescrit l'élongation de la chaîne en imposant la position des atomes à chaque extrémité du système.

Nous montrerons que, dans la limite thermodynamique, les deux relations obtenues (longueur en fonction de la force imposée et tension en fonction de l'élongation imposée) sont réciproques l'une de l'autre. On peut donc les considérer comme la loi de comportement du système. De plus, ces deux fonctions peuvent être calculées de façon très efficace. Ainsi, le fait de passer à la limite des grands systèmes ($N \rightarrow \infty$) rend possible le calcul de quantités qui sont inaccessibles lorsque N est grand mais fini.

On s'intéresse d'abord au cas d'interactions à plus proches voisins (cf. la Section 2), pour lequel la démarche suivie est présentée en détail. On renvoie à [1, Section 2.3] pour des résultats numériques complets dans ce cas. Le cas d'interactions à deux voisins est ensuite brièvement présenté à la Section 3. En utilisant des arguments plus techniques, on obtient des résultats similaires. La Section 3.2 rassemble quelques résultats numériques, qui illustrent l'efficacité de l'approche.

2 Le cas d'interactions à plus proches voisins

2.1 Longueur macroscopique à force imposée

On suppose ici que l'énergie interne du système est donnée par (2), avec $W_2 \equiv 0$. On soumet l'atome à l'extrémité droite du système à une force extérieure f , tandis que l'atome à l'extrémité gauche est fixé : $u^0 = 0$. L'énergie du système, somme de l'énergie interne et de l'énergie d'interaction avec la force, s'écrit

$$E_f(u^1, \dots, u^N) = \sum_{i=1}^N W_1(u^i - u^{i-1}) - fu^N, \quad u^0 = 0.$$

On souhaite calculer la moyenne canonique associée à l'énergie E_f , pour une observable Φ ne dépendant que de la longueur macroscopique du système, soit $u^N - u^0 = u^N$. La longueur étant une quantité extensive, on s'attend à ce que la longueur moyenne du système diverge quand on passe à la limite thermodynamique. La quantité d'intérêt n'est donc pas la longueur $u^N - u^0$, mais la longueur normalisée

$N^{-1}(u^N - u^0)$. On introduit donc la moyenne canonique

$$\langle A \rangle_N^f := Z^{-1} \int_{\mathbb{R}^N} A \left(\frac{u^N}{N} \right) \exp(-\beta E_f(u^1, \dots, u^N)) du^1 \dots du^N, \quad (4)$$

avec $Z = \int_{\mathbb{R}^N} \exp(-\beta E_f(u^1, \dots, u^N)) du^1 \dots du^N$. Ceci correspond bien à l'expression (3) avec l'observable $\Phi(u^1, \dots, u^N) = A \left(\frac{u^N}{N} \right)$ pour une fonction $A : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ quelconque. Dans la suite, on s'intéresse à la limite de $\langle A \rangle_N^f$, quand $N \rightarrow \infty$.

Remarque 2 Dans (4), on considère que chaque position atomique u^i peut varier dans \mathbb{R} tout entier. On ne contraint donc pas les variables à vérifier $u^{i-1} \leq u^i$, ce qui prendrait en compte le fait que les atomes plus proches voisins demeurent plus proches voisins. Toutefois, on peut facilement prendre en compte cette contrainte. Il suffit de remplacer le potentiel W_1 par W_1^c , défini par

$$W_1^c(y) = W_1(y) \text{ quand } y \geq 0, \quad W_1^c(y) = +\infty \text{ sinon.}$$

Suivant [1], on remarque alors, en notant $\tilde{W}_1^f(x) = W_1(x) - fx$, que

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_N^f &= Z^{-1} \int_{\mathbb{R}^N} A \left(\frac{u^N}{N} \right) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \tilde{W}_1^f(u^i - u^{i-1}) \right) du^1 \dots du^N \\ &= \bar{Z}^{-1} \int_{\mathbb{R}^N} A \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y^i \right) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \tilde{W}_1^f(y^i) \right) dy^1 \dots dy^N, \end{aligned}$$

où on a utilisé le changement de variables $y^i = u^i - u^{i-1}$ et noté $\bar{Z} = \int_{\mathbb{R}^N} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \tilde{W}_1^f(y^i) \right) dy^1 \dots dy^N$.

Considérons maintenant une suite $\{Y^i\}_{i=1}^N$ de variables aléatoires, indépendantes et identiquement distribuées suivant la densité

$$\rho(y) = z^{-1} \exp \left(-\beta \tilde{W}_1^f(y) \right) dy, \quad \text{avec } z = \int_{\mathbb{R}} \exp \left(-\beta \tilde{W}_1^f(y) \right) dy. \quad (5)$$

On observe que

$$\langle A \rangle_N^f = \mathbb{E} \left[A \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y^i \right) \right].$$

La loi des grands nombres permet d'affirmer que la variable aléatoire $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y^i$ converge, quand $N \rightarrow \infty$, vers un nombre déterministe, qui est la moyenne des Y^i ,

$$y^*(f) = \mathbb{E}(Y^1) = z^{-1} \int_{\mathbb{R}} y \exp \left(-\beta \tilde{W}_1^f(y) \right) dy = \frac{\int_{\mathbb{R}} y \exp(-\beta [W_1(y) - fy]) dy}{\int_{\mathbb{R}} \exp(-\beta [W_1(y) - fy]) dy}. \quad (6)$$

On peut ainsi montrer (cf. [1, Théorème 1] pour les détails, ainsi que [4, Lemme 1]) que, pour toute force f , et toute observable A assez régulière,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle A \rangle_N^f = A(y^*(f)).$$

Dans le cas d'intérêt particulier ici, qui est le calcul de la longueur du système, on choisit $A(x) = x$. Ainsi, $\ell_N(f) := \langle A \rangle_N^f$ représente la longueur (normalisée) moyenne du système pour une force imposée f . On a donc obtenu l'expression de la longueur macroscopique en fonction de la force imposée :

$$\boxed{\lim_{N \rightarrow \infty} \ell_N(f) = y^*(f), \quad \text{avec } y^*(f) \text{ défini par (6).}} \quad (7)$$

Pour cette observable très particulière, on a en fait que $\ell_N(f) = y^*(f)$ pour tout N . Le résultat général précédent (pour une fonction A quelconque) permet par exemple de calculer les fluctuations statistiques de la longueur moyenne autour sa valeur limite.

2.2 Calcul de la tension, à élongation fixée

Dans la section précédente, nous avons imposé une force sur le système, et calculé la longueur moyenne. On impose maintenant la longueur du système, en fixant $u^0 = 0$ et $u^N = Nx$ (cf. Fig. 1). A nouveau, l'extensivité de la longueur implique de choisir u^N proportionnel au nombre d'atomes N dans le système.

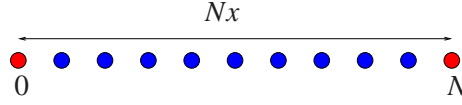


FIG. 1 – Chaîne mono-dimensionnelle comportant $1 + N$ atomes, dont on a fixé la longueur à la valeur Nx .

On cherche maintenant à calculer la tension dans la chaîne, définie comme la force (moyennée dans l'ensemble canonique) entre les deux derniers atomes, aux positions u^{N-1} et $u^N = Nx$:

$$\mathcal{T}_N(x) = \frac{\int_{\mathbb{R}^{N-1}} W'_1(Nx - u^{N-1}) \exp(-\beta E(u^1, \dots, u^{N-1}, Nx)) du^1 \dots du^{N-1}}{\int_{\mathbb{R}^{N-1}} \exp(-\beta E(u^1, \dots, u^{N-1}, Nx)) du^1 \dots du^{N-1}}, \quad (8)$$

où l'énergie E est donnée par (2) avec $W_2 \equiv 0$. Comme toutes les liaisons atomiques jouent le même rôle, on a, par symétrie,

$$\mathcal{T}_N(x) = \frac{\int_{\mathbb{R}^{N-1}} W'_1(u^i - u^{i-1}) \exp(-\beta E(u^1, \dots, u^{N-1}, Nx)) du^1 \dots du^{N-1}}{\int_{\mathbb{R}^{N-1}} \exp(-\beta E(u^1, \dots, u^{N-1}, Nx)) du^1 \dots du^{N-1}},$$

pour tout $1 \leq i \leq N-1$. La force entre les atomes N et $N-1$ est ainsi égale à la force entre tout couple d'atomes consécutifs dans la chaîne.

Notre objectif est de calculer la limite quand $N \rightarrow \infty$ de $\mathcal{T}_N(x)$. On remarque que, d'après (8), on a $\mathcal{T}_N(x) = F'_N(x)$, où

$$F_N(x) = -\frac{1}{\beta N} \ln \left[\int_{\mathbb{R}^{N-1}} \exp(-\beta E(u^1, \dots, u^{N-1}, Nx)) du^1 \dots du^{N-1} \right].$$

Par définition, F_N est l'énergie libre (par degré de liberté supprimé) du système, associée à la coordonnée macroscopique u^N/N . En utilisant à nouveau les variables $y^i = u^i - u^{i-1}$, on voit que $\exp(-\beta N F_N(x)) dx$ est (à une constante multiplicative de normalisation près) la densité de probabilité de la variable aléatoire $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y^i$, lorsque $\{Y^i\}_{i=1}^N$ est une suite de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées suivant la densité (5).

Le comportement de F_N , lorsque $N \rightarrow \infty$, est donné par des résultats classiques en probabilité (principe des grandes déviations pour des variables i.i.d.). On renvoie à [1] pour plus de détails. On retient ici simplement que, sous des hypothèses facilement vérifiées, on a, pour presque tout $x \in \mathbb{R}$,

$$\boxed{\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(F_N(x) + \frac{1}{\beta} \ln \frac{z}{N} \right) = F_\infty(x)} \quad (9)$$

avec

$$F_\infty(x) := \frac{1}{\beta} \sup_{\xi \in \mathbb{R}} \left(\xi x - \ln \left[z^{-1} \int_{\mathbb{R}} \exp(\xi y - \beta W_1(y)) dy \right] \right)$$

et $z = \int_{\mathbb{R}} \exp(-\beta W_1(y)) dy$. De plus, lorsqu'on fixe l'élongation macroscopique à x , la force $\mathcal{T}_N(x)$ dans le système converge :

$$\boxed{\mathcal{T}_N(x) = F'_N(x) \text{ converge (en un certain sens) vers } F'_\infty(x).} \quad (10)$$

2.3 Bilan

On a identifié ci-dessus la longueur macroscopique à force f imposée, qui est $y^*(f)$ (cf. la relation (7)), ainsi que la tension dans la chaîne, à élongation imposée, qui est, dans la limite macroscopique, $F'_\infty(x)$ (cf. la relation (10)). Comme ceci est démontré dans [4, Section 2.1.3], on a

$$y^*(F'_\infty(x)) = x \quad \text{et} \quad F'_\infty(y^*(f)) = f.$$

Ainsi, les fonctions $f \mapsto y^*(f)$ et $x \mapsto F'_\infty(x)$ sont réciproques l'une de l'autre. Imposer une force f et calculer la longueur moyenne est ainsi équivalent à imposer une longueur et calculer une tension, *dans la limite thermodynamique* $N \rightarrow \infty$. Ces relations peuvent être interprétées comme la loi de comportement du système.

L'approche proposée ci-dessus est aussi très efficace sur le plan computationnel. La longueur moyenne du système $\ell_N(f)$ est définie comme une moyenne canonique sur un système à N atomes. Il en est de même de la quantité $F'_N(x) = \mathcal{T}_N(x)$, donnée par la moyenne canonique (8). Le calcul de ces quantités devient de plus en plus coûteux lorsque N augmente, puisqu'il faut considérer un système de taille de plus en plus grande, et donc calculer des intégrales en dimension de plus en plus grande. En suivant la stratégie proposée ci-dessus, le calcul de la *limite*, quand $N \rightarrow \infty$, de la longueur $\ell_N(f)$ et de la tension $F'_N(x) = \mathcal{T}_N(x)$ est au contraire facile. On a en effet (cf. la relation (7)) que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \ell_N(f) = y^*(f),$$

où $y^*(f)$ est défini par l'intégrale mono-dimensionnelle (6), facile à calculer. De même, on a (cf. la relation (9))

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(F_N(x) + \frac{1}{\beta} \ln \frac{z}{N} \right) = F_\infty(x),$$

où $F_\infty(x)$ est définie comme la transformée de Legendre d'une fonction en pratique calculable. Il suffit donc de résoudre un problème d'optimisation en dimension un pour calculer $F_\infty(x)$.

Ainsi, du point de vue de la pratique, le calcul de $y^*(f)$ et de $F_\infty(x)$ ne pose pas de difficultés particulières. On renvoie à [1, Section 2.3] pour des résultats numériques complets.

3 Interactions à deux voisins

On revient maintenant au cas où l'énergie interne du système est donnée par (2). Le traitement de ce cas fait appel à des outils mathématiques beaucoup plus complexes. Les variables aléatoires qui apparaissent forment une *chaîne de Markov*, alors qu'elles sont *indépendantes* dans le cas d'interactions à plus proches voisins. Néanmoins, en utilisant des outils similaires (loi des grands nombres et principe de grandes déviations), on aboutit aux résultats suivants.

3.1 Résultats théoriques

Supposons, comme dans la Section 2.1, qu'on impose une force f sur l'atome à l'extrémité droite, et qu'on cherche à calculer la longueur moyenne du système,

$$\ell_N(f) = \left\langle \frac{u^N}{N} \right\rangle_N^f,$$

où $\langle \cdot \rangle_N^f$ est la moyenne canonique selon la mesure associée à

$$E_f(u^1, \dots, u^N) = \sum_{i=1}^N W_1(u^i - u^{i-1}) + \sum_{i=1}^{N-1} W_2(u^{i+1} - u^{i-1}) - f u^N, \quad u^0 = 0.$$

On introduit à nouveau $\tilde{W}_1^f(x) = W_1(x) - fx$. On montre alors (cf. [1, Théorème 3] et [4, Lemme 3]) que

$$\boxed{\lim_{N \rightarrow \infty} \ell_N(f) = y^*(f)}, \quad (11)$$

avec

$$y^*(f) = \int_{\mathbb{R}} y \Psi_f^2(y) dy,$$

où Ψ_f est la solution du problème variationnel

$$\max_{\Psi \in L^2(\mathbb{R})} \left\{ \int_{\mathbb{R}^2} \Psi(x) \Psi(y) K_f(x, y) dx dy; \int_{\mathbb{R}} \Psi^2(y) dy = 1 \right\}, \quad (12)$$

avec

$$K_f(x, y) := \exp \left[-\beta W_2(x + y) - \frac{\beta}{2} \tilde{W}_1^f(x) - \frac{\beta}{2} \tilde{W}_1^f(y) \right].$$

Comme dans le cas d'interactions à plus proches voisins, le calcul de $y^*(f)$ est facile. Il ne fait apparaître que des intégrales en dimension un, et la résolution du problème d'optimisation (12) sur des fonctions scalaires d'une seule variable.

De même que dans le cas d'interactions à plus proches voisins, le résultat (11) peut être généralisé à la moyenne de toute observable A ne dépendant que de u^N/N :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle A \rangle_N^f = A(y^*(f)).$$

De la même manière (on renvoie à [4, Section 2.2.2] pour les détails), on peut identifier la limite, quand $N \rightarrow \infty$, de la force moyenne dans le système, quand on impose l'élongation en fixant la position des atomes aux deux extrémités (ce qui correspond au cas étudié dans la Section 2.2). Là encore, on obtient des expressions dont la mise en oeuvre numérique ne pose pas de problème.

Comme dans le cas d'interactions à plus proches voisins (cf. la Section 2.3), on peut montrer que les deux relations obtenues (longueur en fonction de la force imposée et tension en fonction de l'élongation imposée) sont réciproques l'une de l'autre, et peuvent ainsi être considérées comme la loi de comportement du système, à température fixée (on renvoie à [4, Section 2.2.3]).

3.2 Tests numériques

Suivant [1], on choisit les potentiels

$$W_1(x) = \frac{1}{2}(x-1)^4 + \frac{1}{2}x^2 \quad \text{et} \quad W_2(x) = \frac{1}{4}(x-2.1)^4.$$

D'autres choix sont bien sûr possibles, comme $W_1 \equiv W_2$, ou $W_2(x) = W_1(x/2)$ (ce qui assure que les distances d'équilibre de W_1 et W_2 sont compatibles). Ici, nous avons choisi W_2 de telle façon à ce que les moyennes canoniques calculées dépendent significativement de la température.

On s'intéresse d'abord à la moyenne $\langle A \rangle_N^f$ d'une observable ne dépendant que de u^N/N en fonction de la température, pour N grand, dans le cas d'une force imposée nulle : $f = 0$ (on renvoie à [1, Section 3.1.3] pour une étude numérique plus complète). Les résultats sont donnés sur la Figure 2. On observe un excellent accord entre la valeur de référence, $\langle A \rangle_N^f$, et sa limite asymptotique $A(y^*(f))$, et ce pour tout l'intervalle de température.

On compare $F_N'(x)$ et son approximation $F_\infty'(x)$, pour $N = 100$ et $1/\beta = 1$, sur la Figure 3. On constate que $F_\infty'(x)$ est une excellente approximation de $F_N'(x)$, pour toutes les élongations x considérées.

Références

- [1] X. Blanc, C. Le Bris, F. Legoll, C. Patz. *Finite-temperature coarse-graining of one-dimensional models : mathematical analysis and computational approaches*, Journal of Nonlinear Science, vol. 20 (2), 241–275 (2010).
- [2] E. Cancès, F. Legoll, G. Stoltz. *Theoretical and numerical comparison of some sampling methods for molecular dynamics*, Math. Model. Numer. Anal. (M2AN) 41(2), 351–389 (2007).
- [3] P. Deák, Th. Frauenheim, M. R. Pederson, Editors. *Computer simulation of materials at atomic level*, Wiley, 2000.
- [4] F. Legoll, T. Lelièvre. *Some remarks on free energy and coarse-graining*, preprint arXiv 1008.3792 et HAL 00511221.

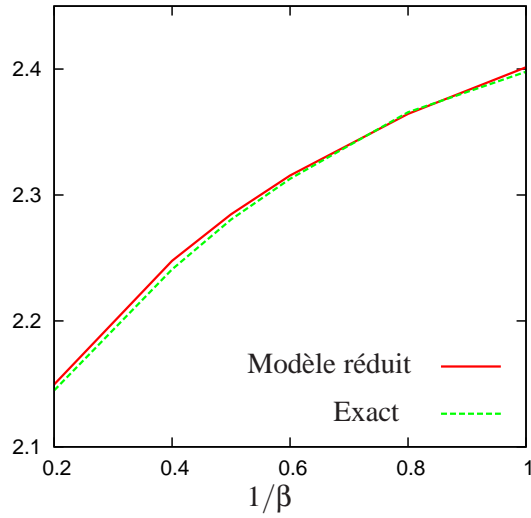


FIG. 2 – Valeur de référence $\langle A(u^N/N) \rangle_N^f$ (Exact) et limite asymptotique $A(y^*(f))$ (Modèle réduit) en fonction de la température $1/\beta$ ($N = 100$, $A(x) = \exp(x)$, $f = 0$). Figure extraite de [1, Fig. 14].

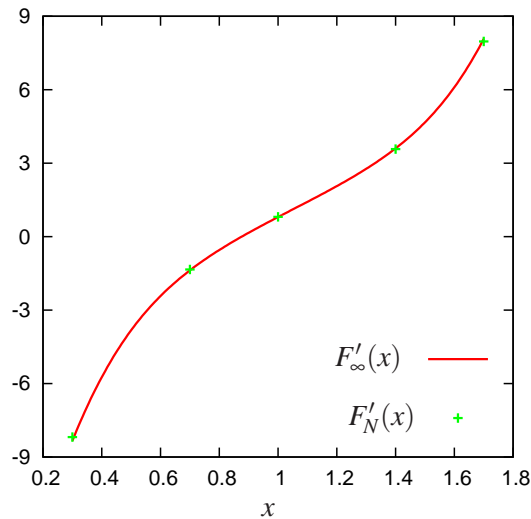


FIG. 3 – Force dans la chaîne $F'_N(x)$ (valeur de référence) et $F'_\infty(x)$ (limite asymptotique) en fonction de l'élongation x , à la température $1/\beta = 1$, pour $N = 100$. A l'échelle de la figure, $F'_N(x)$ et $F'_\infty(x)$ sont superposées. Figure extraite de [4, Fig. 4].