

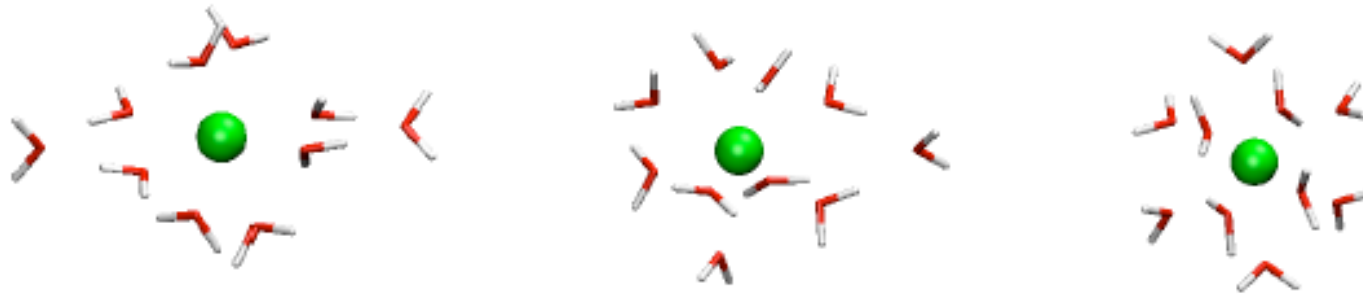
1 – APPROCHE QUANTIQUE VS EMPIRIQUE

2 – CHAMP DE FORCE ADDITIF CLASSIQUE

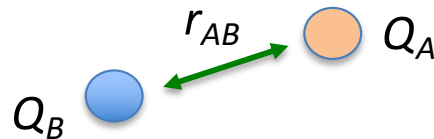
3 – CHAMP DE FORCE POLARISABLE

ISM2 –SYSTÈME MICROSCOPIQUE

Un système microscopique \mathcal{M} se caractérise par un ensemble de N particules (petites molécules et/ou groupements chimiques et/ou atomes) associées à un jeu de N coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ qui correspond à une configuration du système microscopique :



On appelle interactions microscopiques, les interactions physiques entre les N particules définissant le système \mathcal{S} . Par exemple, l'interaction coulombienne entre deux particules chargées



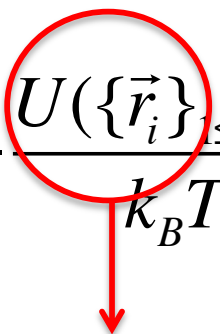
$$U(A,B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}}$$

La somme des interactions microscopiques définit l'énergie potentielle U du système microscopique \mathcal{M} . L'énergie potentielle U ne dépend que du jeu de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$. Le système \mathcal{M} se caractérise aussi par un jeu de vitesses de ses particules. Ces vitesses définissent son énergie cinétique K :

$$E(\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{1 \leq i \leq N}) = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + K(\{\vec{v}_i\}_{1 \leq i \leq N}) = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}$$

ISM2 – ENERGIE MICROSCOPIQUE

Fonction de partition Z d'un système \mathcal{M} composé de N particules étudié à une température T

$$Z = \frac{1}{A} \iiint_V \exp\left(-\frac{U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$


Energie microscopique U du système \mathcal{M} qui ne dépend que des coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$

Deux approches pour calculer U :

- 1 – Méthodes quantiques (*ab initio* ou DFT)
- 2- Potentiels empiriques appelés champs de force (ou fonctions de coût)

ISM2 – MÉTHODES QUANTIQUES

Soit un système microscopique \mathcal{M} de M atomes et de N électrons, l'approche physique la plus pertinente pour calculer ses propriétés est de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\tilde{H}\Psi = E\Psi$$

\tilde{H} est l'Hamiltonien du système \mathcal{M} qui décrit les interactions entre les orbitales du système

Ψ est la fonction d'onde du système \mathcal{M} qui décrit sa structure électronique dans l'espace. C'est un vecteur complexe qui se décompose sur des bases d'orbitales atomiques. Sa norme est interprétée comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point de l'espace :

$$\rho_e(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$$

Cette approche, en particulier les méthodes *ab initio*, donne des résultats particulièrement précis par comparaison avec l'expérience. Mais c'est une approche lourde en temps de calcul. Pour chaque atome il faut considérer un jeu d'une centaine de bases atomiques, les matrices à diagonaliser sont donc de très grande taille et chacun de leurs éléments est le résultat d'un calcul d'intégral volumique.

ISM2 – CHAMP DE FORCE

Un champ de force est un potentiel d'interaction empirique U traitant de manière implicite les électrons d'un système microscopique. **Ce potentiel ne dépend que des coordonnées des centres atomiques** (ou du centre de masse d'un groupe d'atome dans le cas d'approches dites gros grains).

U est toujours définie comme une fonction continue et dérivable et dont sa dérivée est également continue (pour garantir la conservation de l'énergie totale d'un système lors d'une simulation de dynamique moléculaire).

Il n'y a pas de règle générale pour définir la forme analytique de U , elle doit permettre de reproduire au mieux (avec un jeu de paramètres adaptés) les propriétés microscopiques d'un système donné.

Les progrès des ces dernières deux décennies laissent envisager à terme de disposer de potentiels U (associés à des jeux de paramètres pertinents) capables de décrire avec précision des systèmes moléculaires dans des conditions physiques (T,P) variées mais également au sein de milieux hétérogènes. C'est la vocation de **la nouvelle génération de champs de force dits “*ab initio*”**.

ISM2 – ENERGIE D'INTERACTION ET COOPÉRATIVITÉ

L'énergie microscopique totale d'un système \mathcal{M} peut se décomposer sous la forme

$$U = \underbrace{\sum_i u_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}_{\text{potentiel additifs}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots}_{\text{Effets à N-corps}}$$

$u_i(\vec{r}_i)$ Énergie interne d'une des particules décrivant le système (particule = atome : $u_i = 0$)

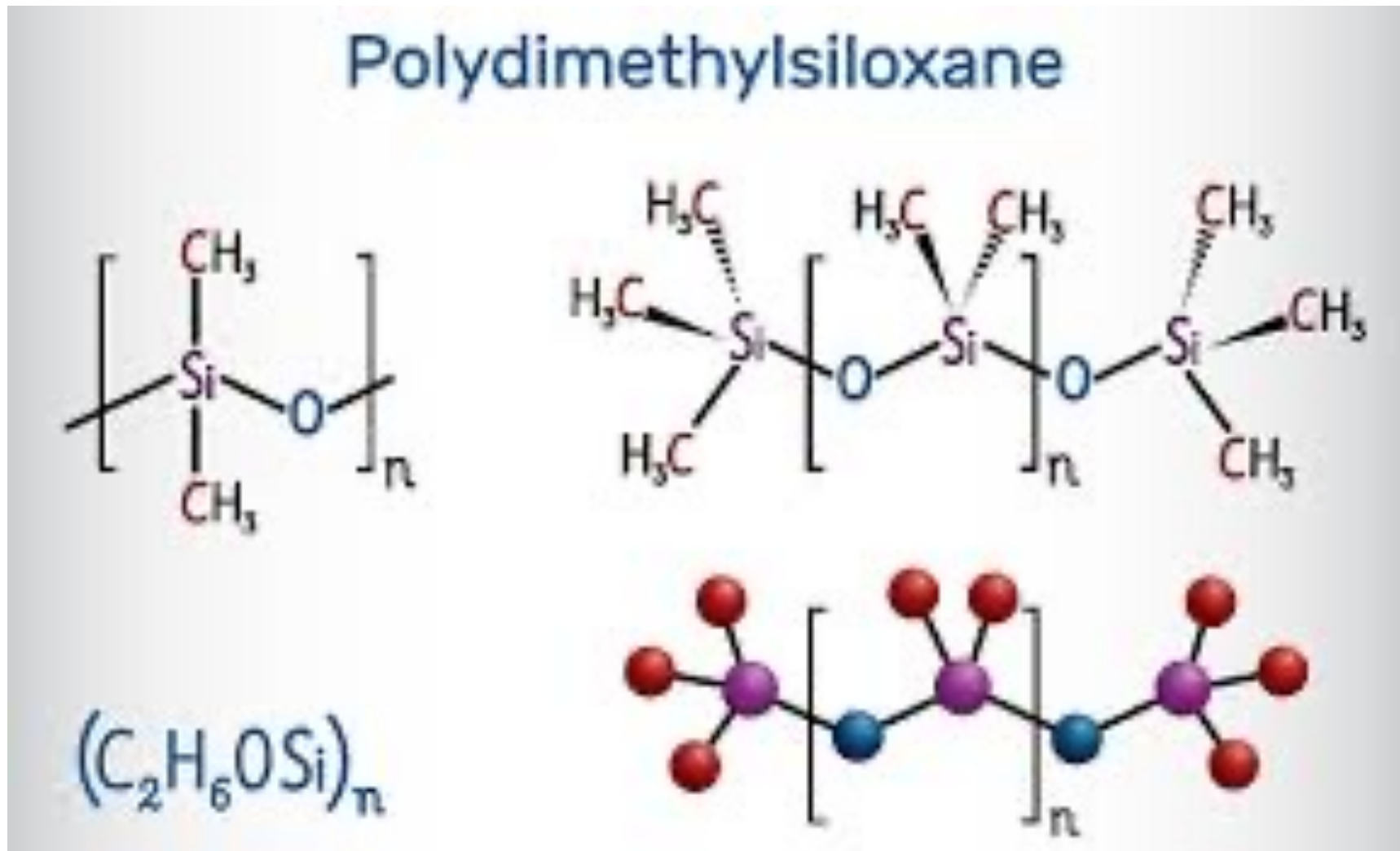
$u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ Énergie de paires (i,j) , par exemple le terme Coulombien $\frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

$u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ Effets à 3-corps (cf. champ de force polarisable), peuvent représenter jusqu'à 20% de U , les effets d'ordre supérieur sont en général bien plus faibles.

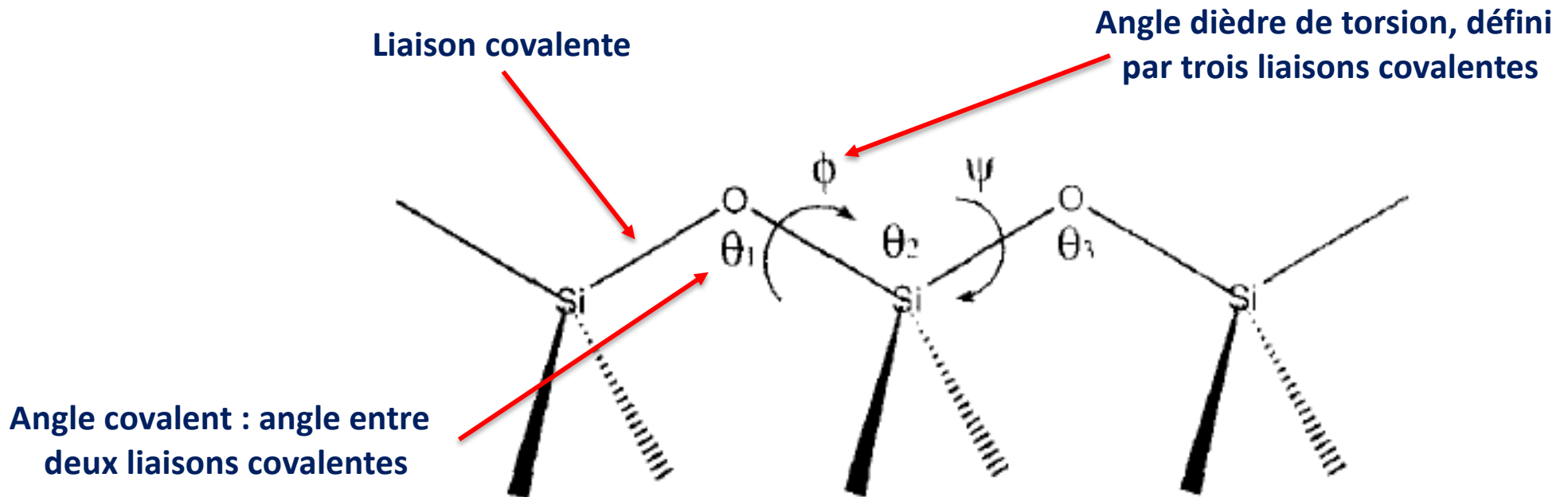
La grande majorité des champs de force employés aujourd'hui sont de nature additive pour les interactions entre atomes "non liés".

ISM2 – CHAMPS DE FORCE : HIÉRARCHISATION DES INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

Exemple du polysiloxane (le silicone...)



ISM2 – CHAMPS DE FORCE : HIÉRARCHISATION DES INTERACTIONS MICROSCOPIQUES



Interactions entre atomes liés (chimiquement)

Interaction entre atomes d'un même liaison covalente ou définissant un angle covalent

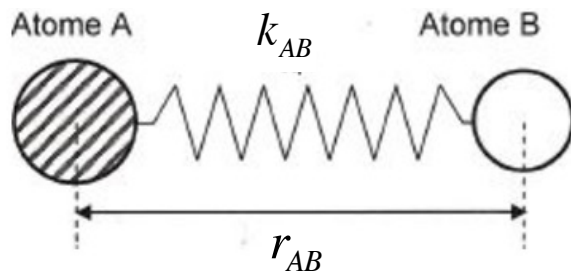
Interactions entre atomes non liés

Interaction entre atomes distants de plus de trois liaisons chimiques

Attention : cas particulier pour les atomes 1-4 d'un angle dièdre de torsion

ISM2 – CAS DE DEUX ATOMES LIÉS PAR UNE LIAISON CHIMIQUE COVALENTE

Soient A et B deux atomes liés par une liaison covalente, on peut alors réduire leur potentiel d'interaction à un terme harmonique dépendant de la distance entre ces deux atomes



$$U_{AB}^{stretch} = k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0)^2$$

Terme à deux corps (additif), d'ordre $O(N)$
car un atome est impliqué dans un nombre limité
de liaisons chimiques (en général ≤ 4)

Les paramètres k_{AB} et r_{AB}^0 sont définis afin de reproduire des données expérimentales (structures cristallographiques, spectres de vibration ...) ou des données issues de calculs quantiques.

Il existe de nombreux champs de force qui considèrent un développement plus important, mais ils sont de moins en moins employés

$$U_{AB}^{stretch} = k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + \delta_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0)^3 + \dots$$

ISM2 – GRADIENT ANALYTIQUE EN COORDONNÉES CARTÉSIENNES

Soient A et B deux atomes définis par leurs coordonnées $\vec{r}_A = (x_A, y_A, z_A)$ et $\vec{r}_B = (x_B, y_B, z_B)$

$$U_{AB}^{stretch} = k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0)^2 = k_{AB} \left(\sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2} - r_{AB}^0 \right)^2$$

Gradient analytique de $U_{AB}^{stretch}$ en fonction des coordonnées des deux atomes A et B

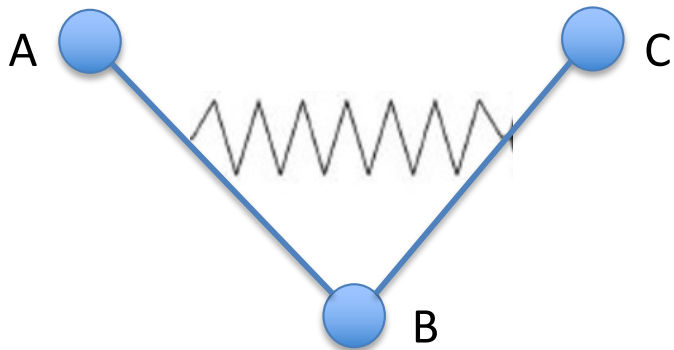
$$\frac{\partial U_{AB}^{stretch}}{\partial x_A} = 2k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0) \frac{\partial r_{AB}}{\partial x_A} = 2k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0) \frac{x_A - x_B}{r_{AB}} = - \frac{\partial U_{AB}^{stretch}}{\partial x_B}$$

Remarque :

Dérivée de la fonction $g(x) = \sqrt{f(x)}$ $\Rightarrow \frac{f'(x)}{\sqrt{f(x)}}$ avec $f'(x)$ dérivée de la fonction $f(x)$

ISM2 – CAS DE TROIS ATOMES LIÉS PAR DES LIAISONS CHIMIQUES COVALENTES

Soient A, B et C trois atomes liés deux à deux par une liaison covalente, on peut alors réduire leur potentiel d'interaction à une somme de deux termes harmoniques dépendant chacun des distances entre A et B et entre B et C, et d'un terme hamornique angulaire



$$U^{bending} = k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2$$

Terme à trois corps, d'ordre $O(N)$

car un atome est impliqué dans un nombre limité de liaisons chimiques (en général ≤ 4)

Remarques :

- Les deux liaisons covalentes sont décrites par $U^{stretch} = k_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + k_{BC}(r_{BC} - r_{BC}^0)^2$
- A, B et C sont définis par leur vecteurs positions \vec{r}_A , \vec{r}_B et \vec{r}_C . L'angle θ_{ABC} se calcule suivant

$$\cos(\theta_{ABC}) = \frac{(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \cdot (\vec{r}_C - \vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \cdot |\vec{r}_C - \vec{r}_B|} = f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$$

ISM2 – GRADIENT ANALYTIQUE EN COORDONNÉES CARTÉSIENNES

Coordonnées des atomes A, B et C : $\vec{r}_A = (x_A, y_A, z_A)$ $\vec{r}_B = (x_B, y_B, z_B)$ et $\vec{r}_C = (x_C, y_C, z_C)$

$$U^{bending} = k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2 \quad \text{et} \quad \cos(\theta_{ABC}) = \frac{(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \cdot (\vec{r}_C - \vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \cdot |\vec{r}_C - \vec{r}_B|} = f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$$

Gradient analytique de $U^{bending}$:

$$\frac{\partial U_{ABC}^{bending}}{\partial x_A} = 2k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A}$$

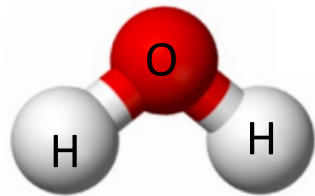
Pour calculer la dérivée de l'angle θ_{ABC} , il faut repasser par l'expression de son cosinus

$$\frac{\partial \cos(\theta_{ABC})}{\partial x_A} = -\sin(\theta_{ABC}) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} = \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ABC})} \times \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A}}$$

Attention pour des valeurs d'angles proches de 0° ou 180°...

ISM2 – CAS DE LA MOLÉCULE D'EAU

Une molécule d'eau est une molécule triatomique qui peut donc être traitée par le potentiel d'interaction total :



$$U^{stretch} = k_{OH} (r_{OH1} - r_{OH}^0)^2 + k_{OH} (r_{OH2} - r_{OH}^0)^2$$

$$U^{bending} = k_{HOH} (\theta_{HOH} - \theta_{HOH}^0)^2$$

Mais un tel potentiel ne permet pas de reproduire avec précision le spectre de vibration d'une molécule d'eau isolée. Il faut lui ajouter un terme dit croisé

$$U^{cross} = k_{OH}^* (r_{OH1} - r_{OH}^0)(r_{OH2} - r_{OH}^0)$$

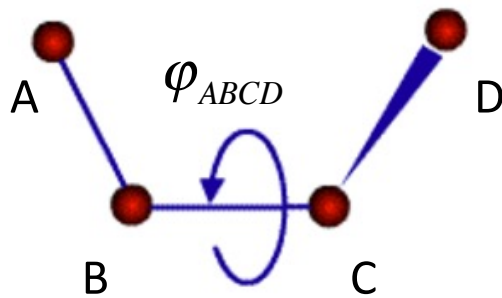
L'emploi d'un champ de force est toujours un choix entre précision et efficacité.

Remarque :

Pour des raisons d'efficacité, on contraint les liaisons de type XH dans des simulations microscopiques (dans ce cas les propriétés vibrationnelles de l'eau ne sont pas l'objet de l'étude)

ISM2 – CAS DE QUATRE ATOMES LIÉS PAR DES LIAISONS CHIMIQUES COVALENTES

Soient A, B, C et D quatre atomes liés deux à deux par une liaison covalente, on peut alors réduire leur potentiel d'interaction à une somme de trois termes harmoniques dépendant chacun des distances entre A et B, entre B et C, et entre C et D, de deux termes harmoniques angulaires ABC et BCD et d'un terme de torsion



$$U^{stretch} = k_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + k_{BC}(r_{BC} - r_{BC}^0)^2 + k_{CD}(r_{CD} - r_{CD}^0)^2$$

$$U^{bending} = k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2 + k_{BCD}(\theta_{BCD} - \theta_{BCD}^0)^2$$

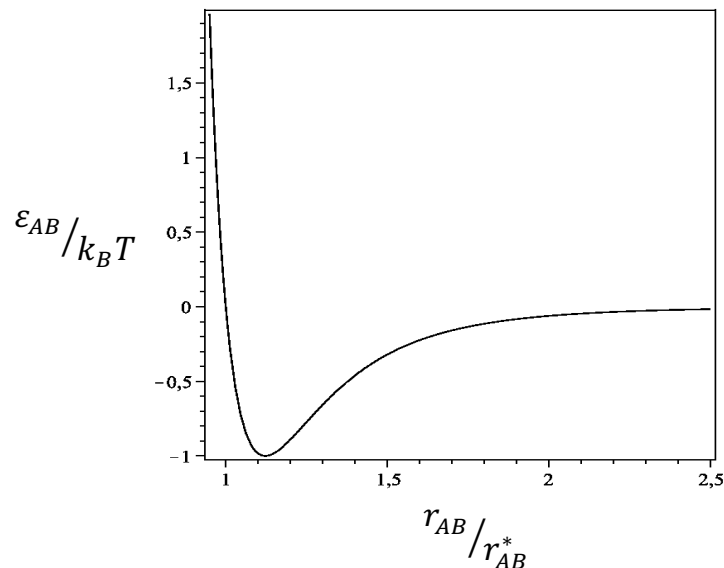
$$U^{torsion} = \sum_{n=1}^3 v_n \cos(n(\varphi_{ABCD} - \varphi_{ABCD}^0))$$

$$\vec{\omega}_1 = \frac{(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \wedge (\vec{r}_C - \vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \cdot |\vec{r}_C - \vec{r}_B|} \quad \text{et} \quad \vec{\omega}_2 = \frac{(\vec{r}_B - \vec{r}_C) \wedge (\vec{r}_D - \vec{r}_C)}{|\vec{r}_B - \vec{r}_C| \cdot |\vec{r}_D - \vec{r}_C|} \rightarrow \cos(\varphi_{ABCD}) = \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 = f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C, \vec{r}_D)$$

Formellement, il s'agit d'un terme à quatre corps, d'ordre $O(N)$.

ISM2 – INTERACTION ENTRE ATOMES NON LIÉS, TERME DE LENNARD JONES

Soient A et B deux atomes non liés chimiquement, le terme de Lennard Jones est introduit pour modéliser la forte répulsion due aux interactions électron/électron lorsque A et B se rapproche, ainsi que les phénomènes dits de dispersion (force de *van der Waals*) :



$$U^{LJ} = 4\varepsilon_{AB} \left[\underbrace{\left(\frac{r_{AB}^*}{r_{AB}} \right)^{12}}_{\text{répulsion}} - \underbrace{\left(\frac{r_{AB}^*}{r_{AB}} \right)^6}_{\text{dispersion}} \right]$$

Terme à deux corps (additifs) mais d'ordre $O(N^2)$.

ε_{AB} et r_{AB}^* sont deux paramètres

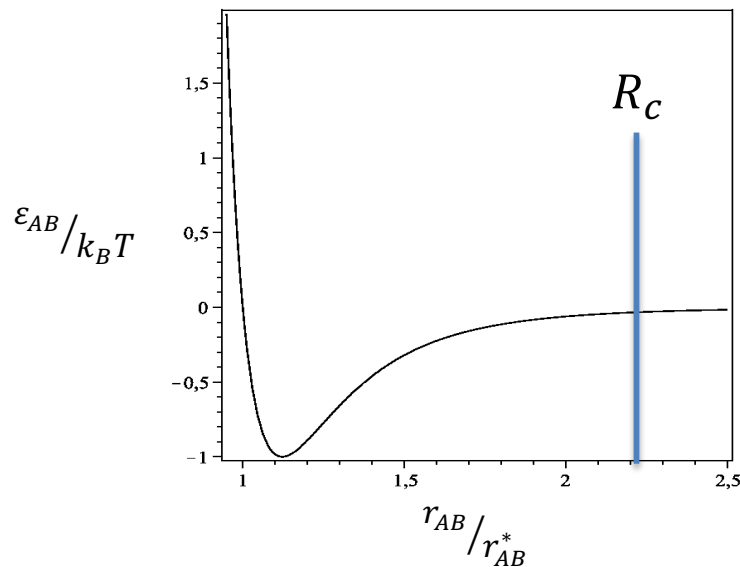
L'origine des forces de dispersion peut s'expliquer dans le cadre d'un formalisme quantique. Elles sont à distinguer des interactions de type électrostatique, en r_{AB}^{-1} ...

Ce terme est très largement utilisé dans les champs de force mais :

- il décrit mal les phénomènes de répulsion inter-atomique à courte portée
- seul, il ne peut s'employer que pour décrire des molécules non chargées/non polaires.

ISM2 – TERME DE LENNARD JONES ET EFFICACITÉ NUMÉRIQUE

La convergence rapide vers zéro d'un terme de Lennard Jones permet d'employer un rayon de coupure



$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \epsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad O(N^2)$$
$$U^{LJ} \approx 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j/r_{ij} < R_c} \epsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad O(N)$$

↓

La densité de la matière étant bornée, le nombre d'atomes voisins d'un atome i est borné, d'où une complexité ***a priori*** en $O(N)$ lors de l'emploi d'un rayon de coupure.

ISM2 – TERME DE LENNARD JONES ET GRADIENT ANALYTIQUE

Terme de Lennard Jones

$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij}(r_{ij})$$

Gradient analytique associé aux fonctions élémentaires u_{ij} :

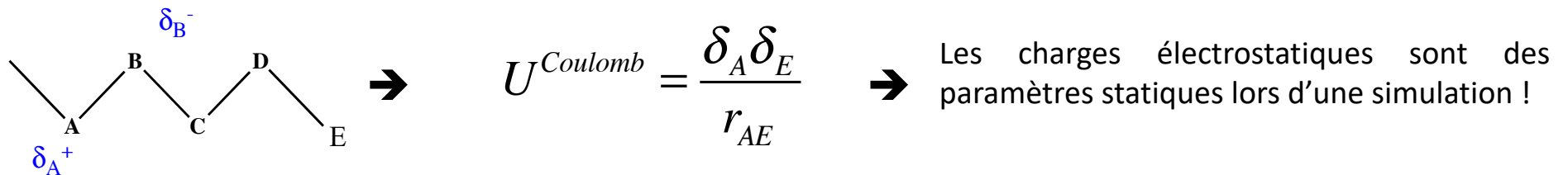
$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} = -4\varepsilon_{ij}^* \left[12 \frac{r_{ij}^{*12}}{r_{ij}^{13}} - 2 \times 6 \frac{r_{ij}^{*6}}{r_{ij}^7} \right] \times \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = -48\varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \times \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}^2}$$

Lors du calcul du terme de Lennard Jones et de son gradient analytique, nul besoin de calculer les distances r_{ij} , seulement leurs carrés :

=> on évite ainsi un grand nombre de calculs de racine carrée (et de divisions)...

ISM2 – INTERACTION ENTRE ATOMES NON LIÉS, TERME COULOMBIEN - 1

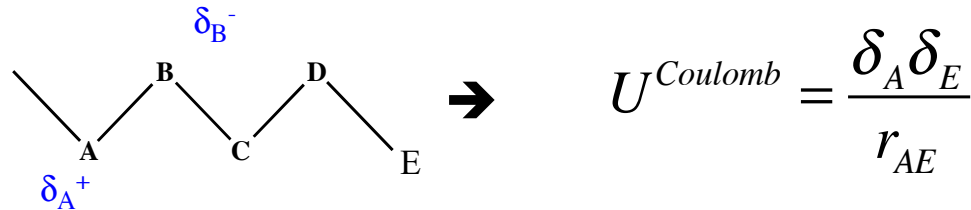
Soient A et E deux atomes non liés chimiquement, les propriétés de leurs nuages électroniques peuvent être décrites comme résultant de la présence de deux charges partielles sur ces atomes



Remarques :

- 1 – dans tous les champs de force disponibles, les interactions entre atomes non liés correspondent à des interactions entre atomes distants de plus de deux liaisons chimiques (i.e. A et C sont liés, pas A et D)
- 2 – toutefois, les paramètres du terme de Lennard Jones et du terme de Coulomb pour les atomes séparés par 3 liaisons chimiques (A et D) sont redondant avec le terme de torsion ABCD. Généralement, le terme de Lennard Jones et de Coulomb sont 'atténués' pour des atomes de type A/D.
- 3 – les approches basées sur des rayons de coupure ne sont pas adaptées au terme Coulombien...

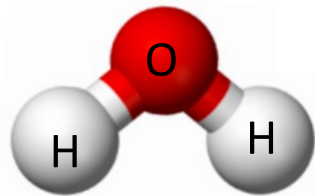
ISM2 – INTERACTION ENTRE ATOMES NON LIÉS, TERME COULOMBIEN - 2



Les charges localisées sur les atomes d'un système \mathcal{M} sont définies en général afin de reproduire le moment dipolaire des molécules constituant \mathcal{M} (si ces molécules sont neutres).

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i$$

L'inconvénient majeur est que le moment dipolaire d'une molécule neutre varie en fonction de son environnement, par exemple



Phase

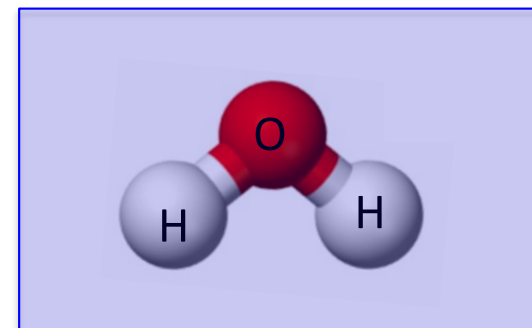
gaz

Dipôle

1.85 Debye

Charge O

-0.66 e



aqueuse

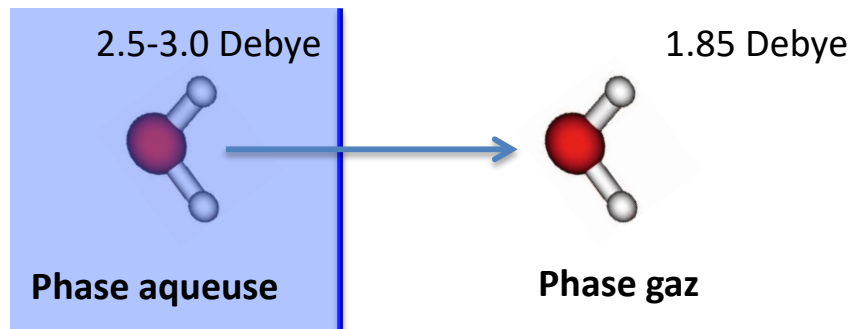
estimé entre 2.5 et 3.0 Debye

< -0.80 e

ISM2 – INTERACTION ENTRE ATOMES NON LIÉS, TERME COULOMBIEN - 3

Un terme Coulombien basé sur des charges fixes (statiques) lors d'une simulation ne peut modéliser correctement des molécules polarisables (i.e. dont le moment dipolaire varie) dans des milieux hétérogènes. C'est en particulier le cas de molécules proches d'une interface de type liquide/vapeur :

Cas de l'eau à l'interface liquide/vapeur



Moment dipolaire d'une molécule d'eau

$$\vec{M} = \sum_{i=O,H,H} q_i \cdot \vec{r}_i$$

La géométrie d'une molécule d'eau varie faiblement au passage de l'interface et les charges q_i sont constantes...

Quel jeu de charges faut-il considérer pour les molécules d'eau pour reproduire la variation du moment dipolaire moléculaire l'eau lors du passage de l'interface liquide/vapeur ?

ISM2 – INTERACTIONS ENTRE ATOMES NON LIÉS, TERME DE POLARISATION

A l'interface eau condensée/vapeur, quel jeu de charges considérer pour les molécules d'eau ?

Une solution : considérer un champ de force polarisable

Trois grandes familles de champs de force polarisable :

- 1 – Méthode de la charge fluctuante.** Les charges q_i peuvent varier sous l'effet du milieu extérieur. **Les bases physiques de cette approche ne sont pas fondées.**
- 2 – Oscillateurs de Drude.** Un atome est représenté par une charge fixe q_i et par un jeu de charges $q_{i,j}^D$ liés à cet atome par des ressorts dont la position s'adapte au potentiel électrostatique généré par le milieu extérieur. **Modèle physique fondé, peu de choses à reprendre dans les codes classiques de modélisation moléculaire, mais pas de temps réduits...**
- 3 – Moments dipolaires induits.** Un atome est représenté par une charge q_i et par un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ qui dépend du champ électrique extérieur. **Modèle physique fondé, pas de temps bien plus grand que pour les oscillateurs de Drude, mais codes de dynamique moléculaire à reprendre...**

ISM2 - MOMENTS DIPOLAIRES INDUITS

Les moments dipolaires dépendent du champ électrique généré par les charges statiques q_j environnantes et par les autres moments dipolaires $\vec{\mu}_j$:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \left(\vec{E}_i + \sum_{j=1, j \neq i}^n \mathbf{T} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \otimes \vec{\mu}_j \right) \Rightarrow \text{ces équations se résolvent de manière itérative, et sont d'ordre } O(N^2)$$

Le champ électrique est le gradient du potentiel électrostatique généré par les charges q_j

$$\vec{E}_i = -\vec{\nabla}_i \Phi = -\vec{\nabla}_i \left(\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) = -\sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_i \left(\frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) = \sum_{j \neq i} \frac{q_j (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3}$$

\mathbf{T} est le tenseur de polarisabilité qui s'écrit

$$\mathbf{T} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \vec{\nabla}_i \left(\vec{\nabla}_j \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \right) = \frac{3\vec{r}_i \otimes \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^5} - \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3}$$

Remarque : l'opérateur $\vec{\nabla}_i \times \vec{\nabla}_j$ n'est pas l'opérateur $\vec{\nabla}_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

ISM2 - MOMENTS DIPOLAIRES INDUITS – ÉNERGIE ÉLECTROSTATIQUE TOTALE

Soit un système \mathcal{M} constitué de M charges q_i et de M moments dipolaires $\vec{\mu}_i$, son énergie électrostatique totale est la somme de l'énergie Coulombienne et de l'énergie de polarisation :

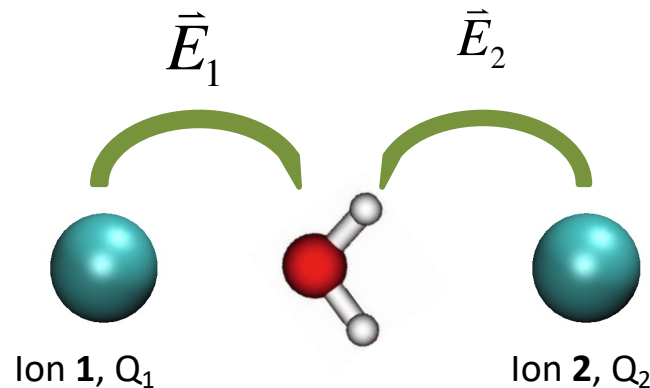
$$\begin{aligned}
 U^{elec} &= \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \frac{q_j \vec{\mu}_i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} - \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \vec{\mu}_i \otimes T |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \otimes \vec{\mu}_j \\
 &= \underbrace{\sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \frac{q_j \vec{\mu}_i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} - \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_i) \times (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^5} - \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3}}_{\text{Polarisation}}
 \end{aligned}$$

On peut réécrire cette relation de manière plus compacte avec l'opérateur $q_i + \vec{\mu}_i \cdot \vec{\nabla}_i$

$$U^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1, j \neq i}^M (q_i + \vec{\mu}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \times (q_j + \vec{\mu}_j \cdot \vec{\nabla}_j) \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)$$

ISM2 – POLARISATION ET COOPÉRATIVITÉ

Considérons le champ électrique généré par les charges Q_1 et Q_2 de deux ions sur une molécule d'eau intercalée entre eux

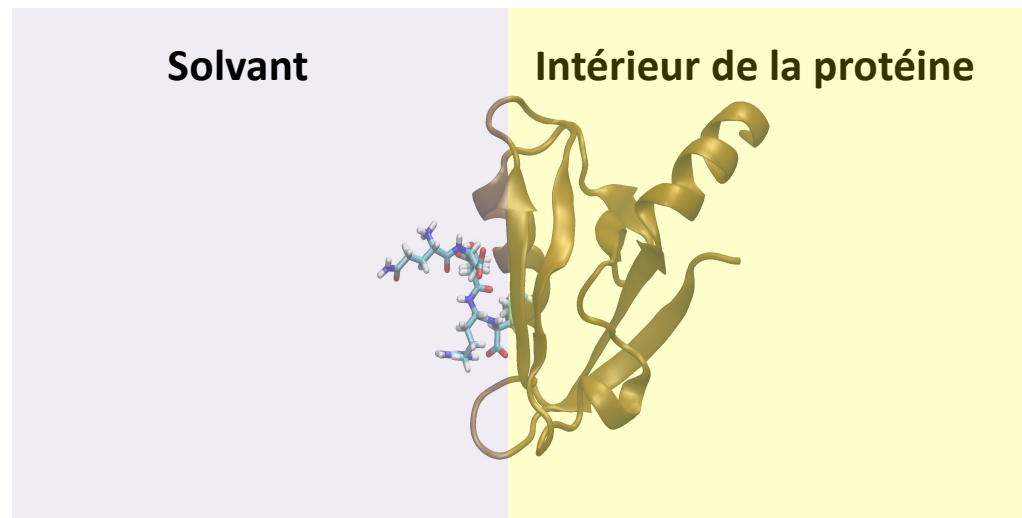


Si les ions ne sont pas polarisables, l'énergie de polarisation s'écrit

$$U^{pol} = -\vec{\mu}_{eau} \cdot (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) = -\alpha_{eau} (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) = -\alpha_{eau} \left(\underbrace{E_1^2 + E_2^2}_{\text{Terme additif}} + \underbrace{2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2}_{\text{Terme à N-corps}} \right)$$

ISM2 – POLARISATION - CONCLUSION

Les champs de force polarisables sont une avancée majeure dans le domaine de la simulation moléculaire. Ils améliorent très nettement la “transférabilité” des champs de force pour traiter une même molécule à l’interface de milieux distincts, cas des interactions ligand/protéine :

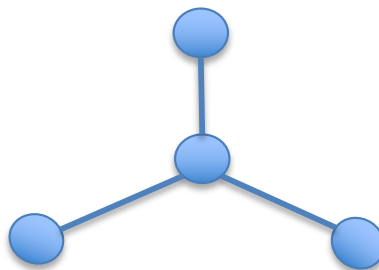


Par exemple, tous les champs de force polarisable, reproduisent bien l’augmentation du moment dipolaire d’une molécule d’eau lorsqu’elle franchit l’interface eau liquide/vapeur.

Ces champs de force polarisable sont le futur de la simulation moléculaire à l’horizon de 10 ans (certainement moins), mais ils nécessitent dès aujourd’hui d’être pris en compte dans le développement de codes de simulation moléculaire.

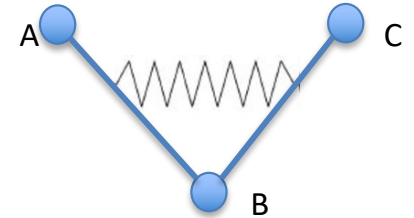
ISM2 – EXERCICES

- 1 – Soient trois atomes A, B et C liés par une liaison chimique deux à deux. Donner l'expression du terme de bending et de son gradient analytique. Le produit scalaire permettant de calculer l'angle ABC sera noté $f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$ et sa dérivée $\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$.
- 2 – Dans le cas où ABC est une molécule linéaire (comme CO_2), quel problème d'ordre numérique pose le gradient analytique précédent ?
- 3 – Comment y remédier ?
- 4 - Dans le cas de molécule plane suivante (par exemple NO_3^-), peut on définir à l'aide d'un angle de torsion bien choisi un terme d'énergie qui force la molécule à rester plane en moyenne lors d'une simulation de type dynamique moléculaire ?



ISM2 – CORRECTION EXERCICES

- 1 – Soient trois atomes A, B et C liés par une liaison chimique deux à deux. Donner l'expression du terme de bending et de son gradient analytique. Le produit scalaire permettant de calculer l'angle ABC sera noté $f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$ et sa dérivée $\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$.



Par définition le terme de bending $U^{bending}$ est donné $U^{bending} = k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2$

L'angle θ_{ABC} entre trois atomes se calcule à partir de $\cos(\theta_{ABC}) = \frac{(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \cdot (\vec{r}_C - \vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \cdot |\vec{r}_C - \vec{r}_B|} = f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$

Le gradient de $U^{bending}$ suivant une des coordonnées (x_A, y_A, z_A) de l'atome A vérifie

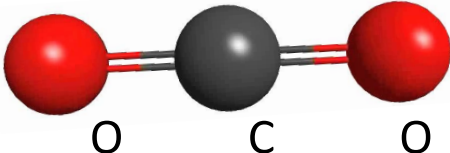
$$\frac{\partial U_{ABC}^{bending}}{\partial x_A} = 2k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} \quad \text{avec} \quad \frac{\partial \cos(\theta_{ABC})}{\partial x_A} = -\sin(\theta_{ABC}) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} = \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A}$$

Conclusion :

$$\frac{\partial U_{ABC}^{bending}}{\partial x_A} = 2k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} = -\frac{2k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)}{\sin(\theta_{ABC})} \times \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A}$$

ISM2 – CHAMPS DE FORCE – TERMES ENTRE ATOMES LIÉS

2 – Dans le cas où ABC est une molécule linéaire (comme CO₂), quel problème d'ordre numérique pose le gradient analytique précédent ?

La molécule de CO₂ est linéaire  , son angle OCO fluctue autour de 180°

D'après la formule du gradient analytique précédente, celui-ci n'est pas défini en 180° :

$$\frac{\partial U_{ABC}^{bending}}{\partial x_A} = 2k_{ABC}(\theta_{ABC} - 180^\circ) \frac{\partial \theta_{ABC}}{\partial x_A} = - \frac{2k_{ABC}(\theta_{ABC} - 180^\circ)}{\sin(\theta_{ABC})} \times \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A}$$

3 – Comment y remédier ?

En remarquant que $\sin \theta_{ABC} = -\sin(\theta_{ABC} - 180^\circ)$, alors au voisinage de 180° :

$$\sin \theta_{ABC} = -\sin(\theta_{ABC} - 180^\circ) \approx -(\theta_{ABC} - 180^\circ)$$

➡

$$\frac{\partial U_{ABC}^{bending}}{\partial x_A} = - \frac{2k_{ABC}(\theta_{ABC} - 180^\circ)}{\sin(\theta_{ABC})} \times \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A} \approx 2k_{ABC} \times \frac{\partial f(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)}{\partial x_A}$$

ISM2 – CHAMPS DE FORCE – TERMES ENTRE ATOMES LIÉS

3 – Comment y remédier (suite) ?

Mais, pour garantir la continuité du gradient analytique, il faut pousser le développement limité de $\sin(\theta_{ABC} - 180^\circ)$ jusqu'à atteindre la précision souhaitée. Avec $X = \theta_{ABC} - 180^\circ$

$$\sin(X) = X - \frac{X^3}{3!} + \frac{X^5}{5!} - \frac{X^7}{7!} + \dots (-1)^n \frac{X^{(2n+1)}}{(2n+1)!} + O(X^{2n+1})$$

D'où :

$$-\frac{2k_{ABC}(\theta_{ABC} - 180^\circ)}{\sin(\theta_{ABC})} = \frac{2k_{ABC}}{1 - \frac{(\theta_{ABC} - 180^\circ)^2}{3!} + \frac{(\theta_{ABC} - 180^\circ)^4}{5!} - \frac{(\theta_{ABC} - 180^\circ)^6}{7!} + \dots}$$

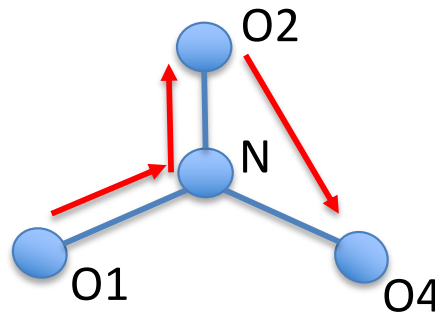
Dès lors on peut par exemple définir l'angle θ_{ABC}^{DL} à partir duquel le gradient analytique du terme de *bending* sera calculée à l'aide de la formule avec développement limité comme

$$\left| \sin(\theta_{ABC}) + \left((\theta_{ABC} - 180^\circ) - \frac{(\theta_{ABC} - 180^\circ)^3}{3!} + \dots (-1)^n \frac{(\theta_{ABC} - 180^\circ)^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \right| < \varepsilon_{precision}$$

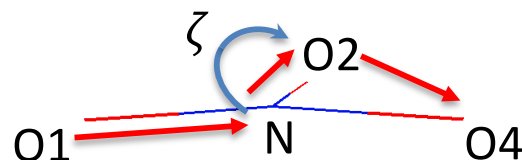
Le développement n dépend donc de θ_{ABC}^{DL} et de $\varepsilon_{precision}$

ISM2 – CHAMPS DE FORCE – TERMES ENTRE ATOMES LIÉS

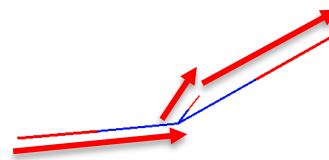
- 4 - Dans le cas de molécule plane suivante (par exemple NO_3^-), peut on définir à l'aide d'un angle de torsion bien choisi un terme d'énergie qui force la molécule à rester plane en moyenne lors d'une simulation de type dynamique moléculaire ?



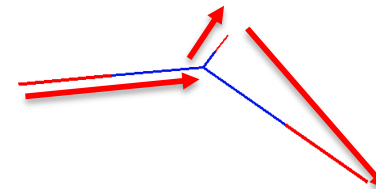
Soit l'angle dièdre ζ défini entre les atomes O1-N-O2-O3 (défini comme étant un angle de torsion dièdre « impropre »).



$$\zeta = 180^\circ$$



$$\zeta = 145^\circ$$

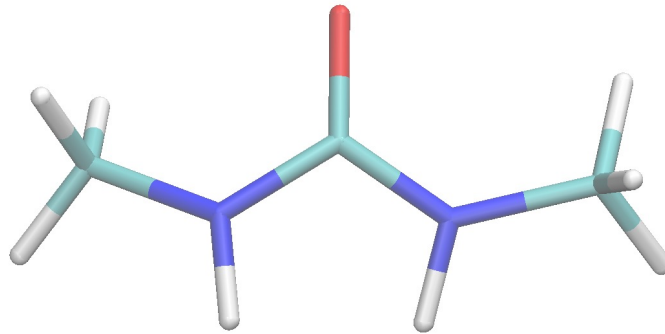


$$\zeta = -145^\circ$$

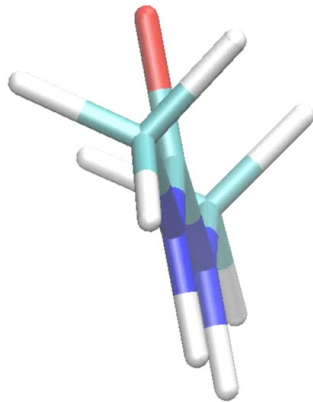
Cet angle dièdre est dit impropre car il n'est pas défini par trois liaisons covalentes adjacentes mais par deux liaisons covalentes et par un vecteur défini entre les deux atomes O2 et O4 non liés chimiquement.

ISM2 – CHAMPS DE FORCE – TERMES ENTRE ATOMES LIÉS

Différence entre torsion classique et torsion impropre (pour décrire un mouvement hors du plan) :

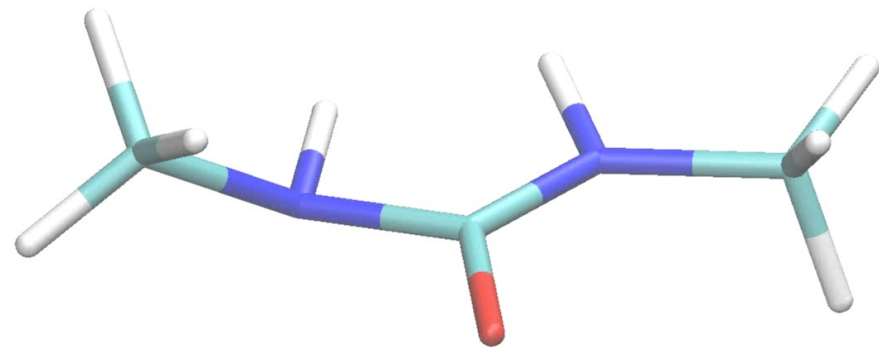


Cas de l'urée (cf. TP)



Torsion classique : toutes les valeurs d'angle dièdre sont possibles

$$U^{torsion} = \sum_{n=1}^3 v_n \cos(n(\varphi_{ABCD} - \varphi_{ABCD}^0))$$



Torsion impropre : modéliser la sortie hors du plan ne nécessite pas de bien modéliser toutes les valeurs d'angle ζ

ISM2 – CHAMPS DE FORCE – TERMES ENTRE ATOMES LIÉS

Si la molécule fluctue faiblement autour de sa structure plane alors on peut considérer un terme d'énergie potentielle *ad hoc* de la forme développement limité de l'angle dièdre $\chi = \zeta - 180^\circ$ au voisinage de 0° :

$$U^{improper} = k_{improper}\chi^2 = k_{improper}(\zeta - 180^\circ)^2$$

Ce terme d'énergie potentielle exerce une force de « rappel » lorsque la molécule se déforme (ici se « pyramidalise ») afin de la « ramener » vers sa structure plane.

Même si l'angle dièdre ζ est qualifié d'impropre, toutes les considérations concernant les angles dièdres restent valables pour lui :

- 1 - il est calculé à partir de son cosinus défini par un produit scalaire,
- 2 - il existe donc un problème lors de l'évaluation numérique du gradient analytique associé à $U^{improper}$
- 3 – ce problème est crucial car cet angle ζ fluctue autour de la valeur 180° ...

$$\frac{\partial U^{improper}}{\partial x_A} = 2k_{improper}(\zeta - 180^\circ) \frac{\partial \zeta}{\partial x_A} = -\frac{2k_{improper}(\zeta - 180^\circ)}{\sin(\zeta)} \times \frac{\partial f(\vec{r}_{O1}, \vec{r}_N, \vec{r}_{O3}, \vec{r}_{O4})}{\partial x_A}$$

Mais la solution précédente proposée pour le terme dit de *bending* reste valable, i.e. il suffit de considérer un développement limité de $\sin(\zeta - 180^\circ)$ à la précision souhaitée :

$$\left| \sin(\zeta) + \left((\zeta - 180^\circ) - \frac{(\zeta - 180^\circ)^3}{3!} + \dots (-1)^n \frac{(\zeta - 180^\circ)^{2n+1}}{(2n+1)!} \right) \right| < \varepsilon_{precision}$$

I.7 Soit une fonction f d'énergie potentielle dépendante d'un angle θ défini entre trois atomes. f est continue et bornée. Le gradient analytique en coordonnées cartésiennes de ces trois atomes d'une telle fonction est-il défini pour toute valeur de θ ?

Réponse : oui, non

I.8 Quelle propriété doit vérifier la fonction $f(\theta)$ précédente pour que son gradient analytique soit défini pour toute valeur de θ ?

Réponse : une ligne maximum

I.9 Quel est le principe de l'approximation dite du rayon de coupure pour les termes de Lennard-Jones et de Coulomb ?

Réponse à développer (deux lignes maximum)

I.13 Quels sont les deux termes d'énergie potentielle les moins coûteux en temps de calcul d'un champ de force classique ?

Réponse : le terme de torsion, le terme de *stretching*, le terme de Coulomb, le terme de *bending* ?

ISM2 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

Objectif : développer un code de simulation microscopique basé sur un potentiel de Lennard-Jones pour étudier un fluide de particules homogène (i.e. toutes les particules sont identiques). Langage => au choix, processeur visé => au choix.

- 1 – Le fichier `particule.xyz` contient les coordonnées cartésiennes (x,y,z) d'un système de 1 000 particules identiques, avec le format :

```
> 0 1  
> 2  x y z  
> 2  x y z
```

La première ligne est un commentaire, dans les suivantes ' 2 ' est le type de particule, pour notre sujet sans importance. Ecrire un code qui permet de lire ce fichier et de stocker les coordonnées x,y,z dans un (ou des) vecteurs ou tableaux. On introduira les paramètres $N_particules_total = 1000$ et $N_particules_local$, le dernier permettant de réaliser des calculs sur un sous ensemble des $N_particules_local$ premières particules ($N_particules_local < N_particules_total$).

- 2 – Sur la base des coordonnées (x,y,z) des 1000 particules, calculer l'énergie microscopique de ce système et les forces agissant sur chacune des particules dans le cas d'un potentiel de Lennard Jones :

$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon^* \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij}$$

On prendra $r^* = 3.0$ et $\varepsilon^* = 0.2$.

ISM2 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

Rappel pour un terme de Lennard Jones

$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon^* \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_{ij}$$

Les forces des particules se calculent à partir du gradient analytique associé aux fonctions élémentaires u_{ij}

$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} = -4\varepsilon^* \left[12 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \times 6 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \times \frac{1}{r_{ij}} \times \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = -48\varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \times \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}^2}$$

Comme pour les coordonnées (x,y,z), les forces (fx,fy,fz) seront stockées dans un (des) vecteur(s) ou tableau(x).

3 – Vérifier que la sommes des forces agissant sur toutes les particules est nulles.

4 – Vérifier que la complexité algorithmique de ce potentiel est bien en $O(N^2)$

ISM2 – EXERCICES À RENDRE POUR LE 08/02/2021 : MOMENTS DIPOLAIRES

- 1 – Soit un système S électriquement neutre de N atomes portant chacun une charge électrostatique q_i et dont les coordonnées sont notées \vec{r}_i . Donner l'expression du moment dipolaire totale du système S.
- 2 – Les charges atomiques de la molécules linéaires CO₂ sont notées q_C et q_O . La molécule étant neutre, quelle est la valeur de son moment dipolaire ?
- 3 – Donner la formule reliant le moment dipolaire et les charges q_O et q_H d'une molécule d'eau H₂O (les longueurs de liaisons OH sont de 0,96 Å et l'angle HOH est de 104,5°). Quelle est la valeur de la charge q_O (en unité de charge électronique e) permettant de reproduire le moment dipolaire de la molécule d'eau en phase gaz, i.e. 0,385 e Å⁻¹ ? Et en phase aqueuse, i.e. 0,573 e Å⁻¹ ? Que peut-on en conclure ?

Pas cette année...