

1 – ALGORITHME DE VERLET

2 - CONTRAINTES

3 – ALGORITHME À PAS DE TEMPS MULTIPLES

4 – EFFETS CHAOTIQUES ET SIMULATIONS INDÉPENDANTES

ISM3 – EQUATIONS NEWTONIENNES DU MOUVEMENT

Supposons l'énergie microscopique U continue et dérivable, il est alors possible de calculer les forces inter-particulaires au sein du système \mathcal{M}

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U$$

Dès lors il est possible de résoudre les équations de mouvements de Newton (formalisme classique) pour l'ensemble des particules du système \mathcal{M}

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U$$

Avantage : toutes les formes de mouvements au sein du système \mathcal{M} sont facilement étudiabes, accès aux moyennes temporelles du système \mathcal{M} (coefficients de diffusion ...)

Invariants le long d'une trajectoire (énergie totale constante) : ils permettent de vérifier la qualité d'un code de dynamique moléculaire.

Inconvénient : le pas d'intégration des équations de Newton est de l'ordre de la femto-seconde (10^{-15} s), alors que nombre de phénomènes physico-chimiques ont des temps caractéristiques > 1 ms.

ISM3 – ALGORITHME DE VERLET

Soit un système de N particules de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ à une date t , par développement limité :

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} \delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \vec{r}_i(t)}{\partial t^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \\ \vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t} \delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \vec{r}_i(t)}{\partial t^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \end{cases}$$

$$\text{Algorithme de Verlet} \Rightarrow \vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \delta t^2 + O(\delta t^4)$$

Cet algorithme permet d'éviter d'avoir à mettre en mémoire les vitesses du système (1967...)

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t}$$

ISM3 – ALGORITHME DE VELOCITY-VERLET

En remarquant que

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t} \\ \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}(t) = \frac{\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) - \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t - \frac{1}{2}\delta t)}{\delta t} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla}_i U \end{cases}$$

On peut écrire un nouvel algorithme dit de Velocity-Verlet en $O(\delta t^3)$

$$\begin{cases} m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) = m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i U(t) \cdot \delta t \\ \vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) \cdot \delta t \\ m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \delta t) = m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i U(t + \delta t) \cdot \delta t \end{cases}$$

ISM3 – REMARQUE OPÉRATEUR DE LIOUVILLE

Faire évoluer un système isolé entre t et $t + \delta t$ revient à appliquer un opérateur de Liouville au vecteur

$$\Gamma \left\{ (\vec{r}_i, \vec{v}_i) \right\}_{1 \leq i \leq N}$$

$$\Gamma \left(\left\{ \vec{r}_i, \vec{v}_i \right\}_{1 \leq i \leq N}, t + \delta t \right) = e^{iL\delta t} \Gamma \left(\left\{ \vec{r}_i, \vec{v}_i \right\}_{1 \leq i \leq N}, t \right)$$

L'opérateur iL s'écrit

$$iL = iL_r + iL_v = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \vec{\nabla}_i U \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} \right)$$

Dès lors l'algorithme de Velocity-Verlet peut se réécrire de manière compacte

$$\exp(iL\delta t) = \exp\left(\frac{1}{2}iL_v\delta t\right) \exp(iL_r\delta t) \exp\left(\frac{1}{2}iL_v\delta t\right)$$

ISM3 – STABILITÉ DE L'ALGORITHME DE VELOCITY-VERLET

Considérons le cas d'un oscillateur harmonique simple $U = k_k x_k^2$

Dans ce cas x_k varie de manière sinusoïdale avec le temps, avec une fréquence de vibration

$$\omega_k = \frac{1}{t_k} = \sqrt{k_k / m_k}$$

L'algorithme de Velocity-Verlet est stable si l'intégrant des équations du mouvement vérifie

$$\delta t \leq \frac{1}{10} t_k$$

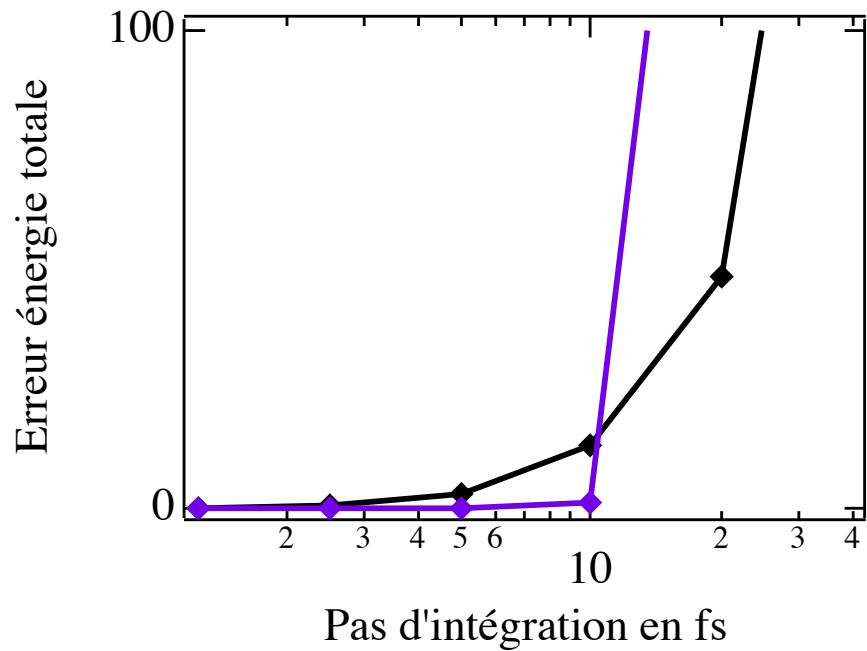
→ On doit choisir le pas de temps en fonction du mouvement le plus rapide dans le système considéré, même si celui ne correspond qu'à un faible nombre de particules...

En général, pour un système moléculaire classique avec un champ de force additif classique

$$\delta t \leq 1 \text{ fs}$$

Une telle valeur permet de maintenir l'énergie totale du système constante lors d'une dynamique moléculaire

ISM3 – STABILITÉ DE L'ALGORITHME DE VELOCITY-VERLET



En noir, l'algorithme de Velocity-Verlet

En violet méthode basée sur un algorithme de type Runge-Kutta-Nyström du 4^{ième} ordre ($s = 4$) :

```
 $Q_0 = q_n$ 
 $\dot{Q}_0 = \dot{q}_n$ 
for  $i = 1, 2, \dots, s$ 
 $Q_i = Q_{i-1} + h(c_i - c_{i-1})\dot{Q}_{i-1}$ , where  $c_0 = 0$ 
 $\dot{Q}_i = \dot{Q}_{i-1} + hB_i f(Q_i)$ 
end for
 $q_{n+1} = Q_s + h(1 - c_s)\dot{Q}_s$ 
 $\dot{q}_{n+1} = \dot{Q}_s$ 
```

where c_i and B_i are method parameters.

Okunbor and Skeel, J Comput Chem, 15 (1994) 73

ISM3 – CONTRAINDRE LES LIAISONS XH

Les liaisons XH correspondent à des fréquences de vibrations les plus élevées, elles imposent donc les pas d'intégration à employer pour résoudre les équations du mouvement en dynamique moléculaire.

Une manière d'améliorer la stabilité des simulations de dynamique moléculaire est de contraindre ces liaisons XH à leur longueur idéale telle que définie dans le potentiel

$$U_{XH}^{\text{stretch}} = k_{XH} (r_{XH} - r_{XH}^0)^2$$

Autrement dit on impose la condition suivante lors de la résolution des équations du mouvement :

$$\sigma_k = \left| \vec{r}_X^k - \vec{r}_H^k \right|^2 - d_k^2 = 0 \quad \text{avec } d_k = r_{k,XH}^0$$

Ce terme est interprété comme un terme d'énergie (nulle) mais qui introduit de nouvelles forces dans le système

$$-\vec{\nabla}_i \sigma_k$$

ISM3 – CONTRAINdre LES LIAISONS XH

Pour résoudre les équations de contrainte, on considère l'approche des multiplicateurs de Lagrange. Chaque atome i subit des forces de « contrainte » de la forme

$$-\vec{\nabla}_i \left(\sum_{k=1}^{\text{contraintes}} \lambda_k \sigma_k \right)$$

Les paramètres λ_k sont calculés afin que les contraintes vérifiées à la date t :

$$\sigma_k(t) = \left| \vec{r}_X^k(t) - \vec{r}_H^k(t) \right|^2 - d_k^2 = 0$$

soient aussi vérifiées à la date $t + \delta t$:

$$\sigma_k(t + \delta t) = \left| \vec{r}_X^k(t + \delta t) - \vec{r}_H^k(t + \delta t) \right|^2 - d_k^2 = 0$$

Si l'on note $\vec{r}_{X,nc}^k$ et $\vec{r}_{H,nc}^k$ les coordonnées obtenues sans application des contraintes, les paramètres λ_k sont définis en résolvant simultanément les équations (non-linéaires) :

$$\sigma_k(t + \delta t) = \left| \vec{r}_{X,nc}^k(t + \delta t) - \vec{r}_{H,nc}^k(t + \delta t) + \sum_{k=1}^{\text{contraintes}} \lambda_k \left(\frac{1}{m_X^k} \frac{\partial \sigma_k}{\partial \vec{r}_X^k}(t) - \frac{1}{m_H^k} \frac{\partial \sigma_k}{\partial \vec{r}_H^k}(t) \right) \right|^2 - d_k^2 = 0$$

ISM3 – CONTRAINTES ET ALGORITHME DE VELOCITY VERLET

$$m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t + \frac{1}{2} \delta t) = m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i U(t) \cdot \delta t$$

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t + \frac{1}{2} \delta t) \cdot \delta t$$

Résolution des équations de contraintes, i.e. calculs des λ_k , correction des positions.

$$m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t + \delta t) = m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t + \frac{1}{2} \delta t) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i U(t + \delta t) \cdot \delta t$$

Corrections des vitesses pour tenir compte des forces de « contrainte »

ISM3 – ALGORITHME À PAS DE TEMPS MULTIPLES

Soit deux oscillateurs couplés avec deux constantes de force telles que

Diagram illustrating the energy terms for three atoms (Atome 1, Atome 2, Atome 3) in a 1D chain. The atoms are represented by colored circles: green (Atome 1), blue (Atome 2), and red (Atome 3). The energy terms are given by:

$$U^{rapide} = k_{fort} x_{12}^2 \quad U^{lent} = k_{faible} x_{23}^2$$

Below the chain, arrows point down to the time differences:

$$\delta t_{rapide} \quad \delta t_{lent} = l \delta t_{rapide}$$

$$\frac{\delta t_{rapide}}{\delta t_{lent}} \leq \frac{t_{rapide}}{t_{lent}} \propto \left(\frac{k_{faible}}{k_{fort}} \right)^{1/2}$$

Ici, ℓ est un entier. Dans ce cas on peut réécrire l'opérateur de Liouville équivalent à l'algorithme de Velocity-Verlet sous la forme

$$\exp(iLl\delta t) = \exp\left(\frac{1}{2}iL_v^{lent}l\delta t\right)\left(\exp\left(\frac{1}{2}iL_v^{rapide}\delta t\right)\exp(iL_r\delta t)\exp\left(\frac{1}{2}iL_v^{rapide}\delta t\right)\right)^l\exp\left(\frac{1}{2}iL_v^{lent}l\delta t\right) + O((l\delta t)^3)$$

$$iL_v^{rapide} = -\vec{\nabla} U^{rapide} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_k} \quad \text{et} \quad iL_v^{lent} = -\vec{\nabla} U^{lent} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_k}$$

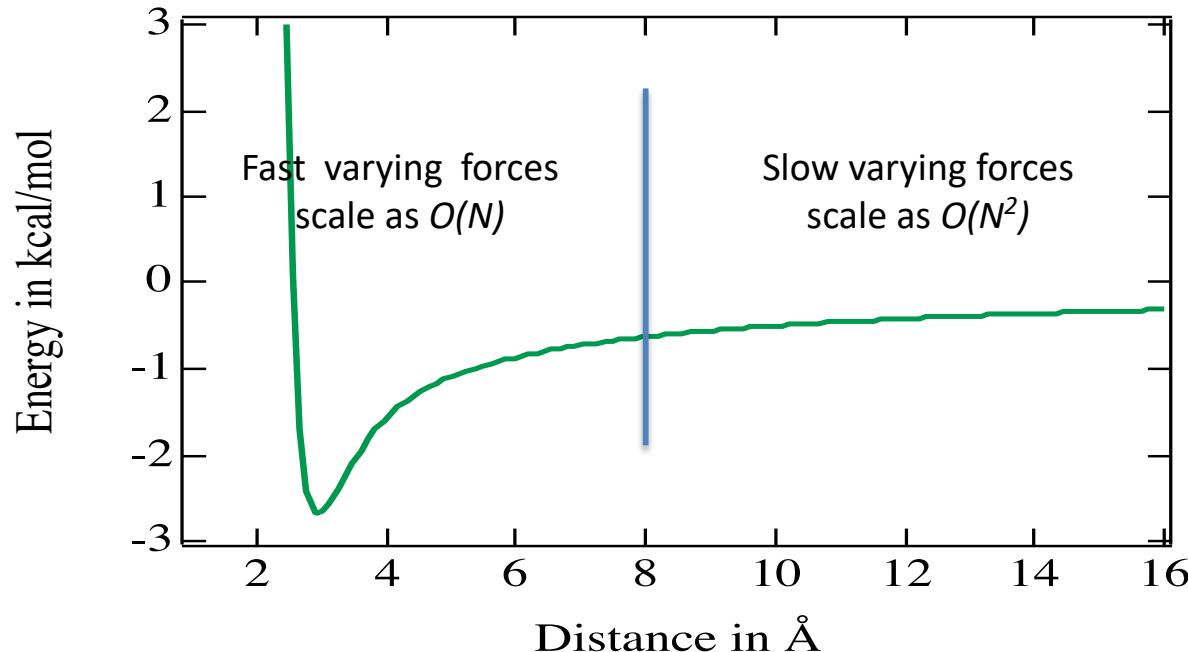
ISM3 – ALGORITHME À PAS DE TEMPS MULTIPLES ET VELOCITY VERLET

$$\left\{ \begin{array}{l} m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) = m_i \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} (t) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i U^{fort} (t) \cdot \delta t \\ \vec{r}_i (t + \delta t) = \vec{r}_i (t) + \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial t} \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) \cdot \delta t \end{array} \right. \quad l \text{ fois} \quad \text{Calcul de } U^{fort} \text{ à chaque itération et de } U^{faible} \text{ toutes les } l \text{ itérations}$$

A l'itération l : Correction des vitesses pour tenir compte des forces $-\frac{1}{m_i} \vec{\nabla}_i U^{faible}$

Avantage : on ne calcule U^{faible} l fois moins de fois que U^{fort}

ISM3 – ALGORITHME À PAS DE TEMPS MULTIPLES ET TERMES NON LIÉS



Le ratio des temps CPU pour calculer les forces “rapides” et les forces “lentes” tend vers 0 quand N augmente, on peut donc s’attendre à un facteur d’accélération égale à l .

Malheureusement, l’approche MTS est sujette à des effets de résonnance qui ne permettent de considérer que des valeurs l telles que

$$l\delta t \leq 5 - 6 \text{ fs}$$

ISM3 – EXERCICE : ALGORITHME À PAS DE TEMPS MULTIPLES

1 – Soit un mélange de particules A et B dont les énergies d'interaction pour chacune d'entre elles avec le milieu dans lequel ils sont plongés sont de la forme :

$$U^A = k_A (\vec{r}_A - \vec{r}_A^0)^2 \quad \text{et} \quad U^B = k_B (\vec{r}_B - \vec{r}_B^0)^2$$

Les deux types de particules ont une même masse m . La fréquence caractéristique de leur mouvement (fréquence de vibration) est :

$$\nu^A = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_A / m} \quad \text{et} \quad \nu^B = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_B / m}$$

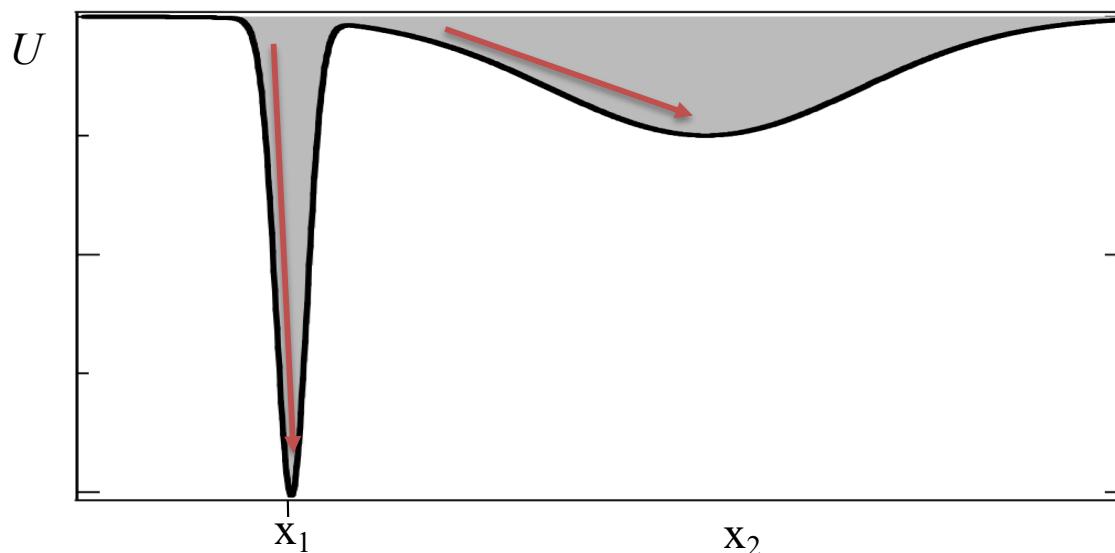
- a - Dans quel rapport de proportion doivent être k_A et k_B pour que les temps d'intégration pour les mouvements de A et de B soit dans un rapport de 1 à 10 ?
- b – Quel est le temps d'intégration à considérer pour traiter un mélange de particules A et B ?
- c – Définissez un algorithme à pas de temps multiples pour ce système.
- d – Quelle est l'accélération attendue avec un tel algorithme en fonction de la proportion des particules A et B dans le mélange ?

ISM3 – CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE

Position du problème : lorsque l'on résout les équations du mouvement (le plus exactement possible), l'énergie totale du système est constante :

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

Lors de la simulation le système va évoluer spontanément vers un minimum local de U

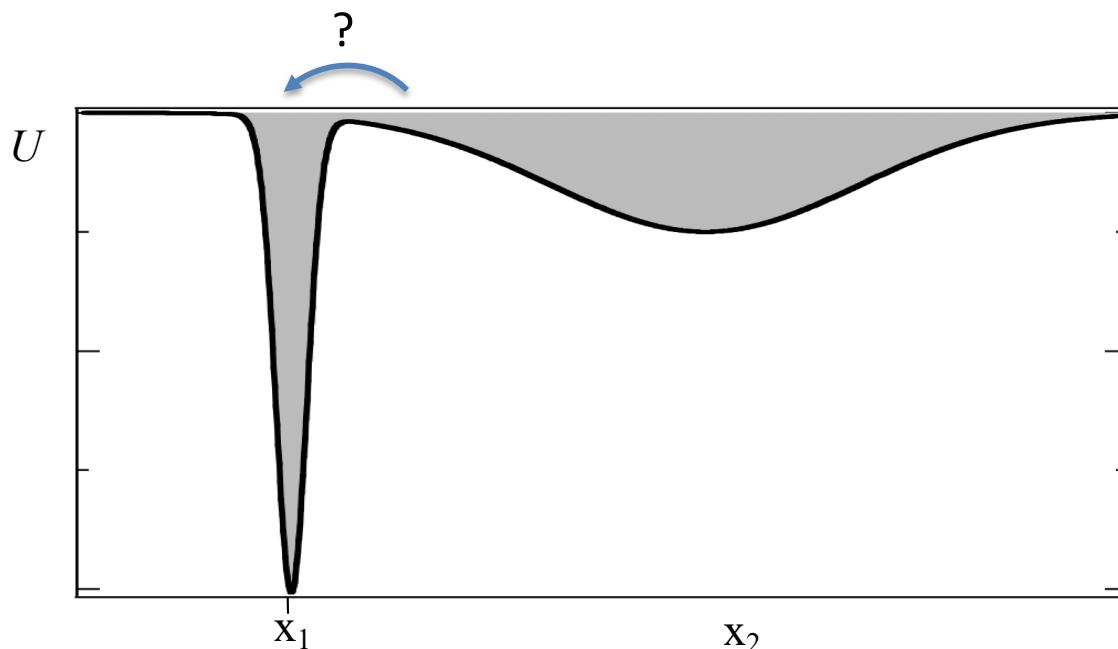


Si son énergie totale est constante alors son énergie cinétique va augmenter et donc T car :

$$n_{dl} k_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}$$

ISM3 – CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE

L'objectif d'une simulation microscopique est d'étudier un système dans des conditions physiques (composition, température T et volume V) données, il faut donc pouvoir contrôler sa température pour éviter des sauts de celle-ci lors d'une simulation, comme dans le cas :



Si le système reste proche de x_2 alors sa température va osciller autour de sa valeur initiale, si il évolue de x_2 vers x_1 alors sa température va croître de manière très importante, ce qui n'est pas le but de la simulation...

ISM3 – COMMENT CONTRÔLER LA TEMPERATURE ?

La manière la plus simple et utilisée par l'ensemble des algorithmes de contrôle de la température T (algorithmes dits « thermostats ») est de modifier dynamiquement les vitesses pour qu'elles restent en moyennes proches de la température T_0 choisie :

$$m_i \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} = \vec{F}_i + g(\vec{v}_i, T_0)$$

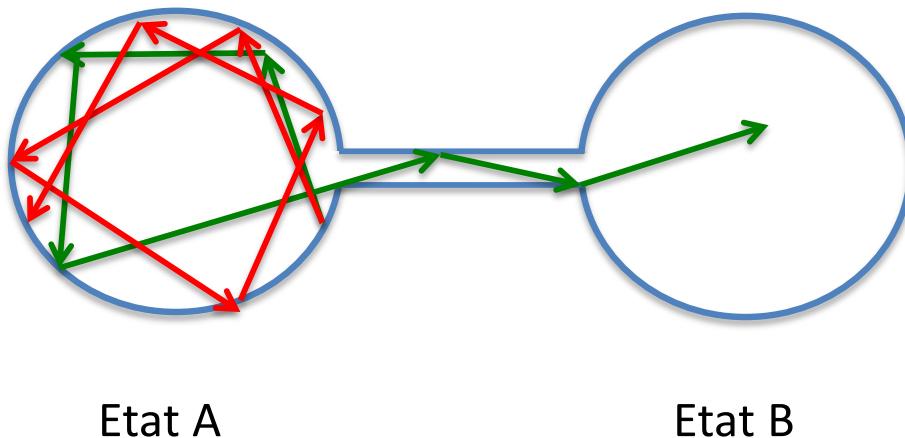
La fonction g s'interprète comme une ‘friction’ au système, dont la forme la plus simple (thermostat de Berendsen) est :

$$g(\vec{v}_i, T_0) = m_i \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \vec{v}_i \quad \text{avec} \quad N_{dl} k_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i}$$

Cette méthode n'est pas thermodynamiquement exacte, mais elle est à la base de tous les thermostats proposés à ce jour. Numériquement elle ne permet pas de conserver l'énergie totale du système, pour cela il faut définir une énergie du thermostat : on simule un système microscopique avec un réservoir d'énergie avec lequel il est en équilibre. Enfin le paramètre γ permet de contrôler l'intensité du couplage avec ce réservoir (en général de l'ordre de 0.1 à 0.001 dt^{-1}).

Ce type d'approche se généralise au contrôle de la pression P (« barostats »), et à toutes les propriétés macroscopiques qui s'expriment en fonction des forces et des vitesses du système.

ISM3 – EQUATIONS DU MOUVEMENT ET EFFETS CHAOTIQUES



Des variations infinitésimales des vitesses peuvent amener un système à explorer des zones totalement différentes de sa surface d'énergie potentielle.

Par exemple, inverser deux lignes dans un code de dynamique moléculaire peut affecter le dernier bit d'un nombre réel et donc induire des phénomènes chaotiques.

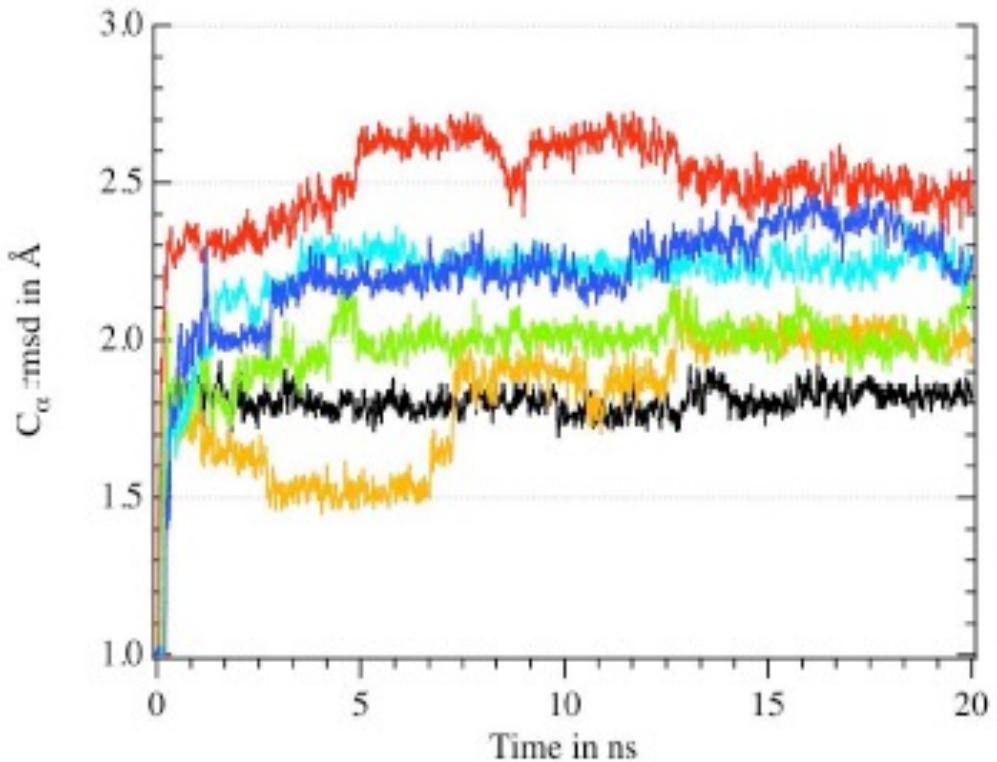
Ces phénomènes ne sont pas problématiques si l'on peut générer des simulations suffisamment longues (i.e. un système microscopique « doit » finir par explorer toute sa surface d'énergie potentielle accessible).

Par contre, il faut systématiquement se méfier de simulations trop courtes... Surtout des résultats d'une unique simulation trop courte...

ISM3 – EQUATIONS DU MOUVEMENT ET EFFETS CHAOTIQUES



Protéine BPTI



Six simulations de la protéines BPTI avec différentes conditions initiales de vitesses. Sachant qu'un bon champ de force est un champ de force qui permet d'obtenir des RMSDs $< 2.0 \text{ \AA}$, quelle est ici la probabilité d'obtenir un résultat « très encourageant » avec une simulation ?

ISM3 – TIRER AVANTAGE DES EFFETS CHAOTIQUES

Exemple de la méthode :

Parallel replica method for dynamics of infrequent events

A.F. Voter, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 13985

Soit un système microscopique initialement dans une structure notée S et pour lequel on dispose d'un critère permettant d'évaluer si il subit une transition (en général structurale) à une date t

- 1 – M trajectoires indépendantes du système sont lancées en parallèle à partir de sa structure S
- 2 – Si une transition $S \rightarrow S'$ est observée le long d'une seule trajectoire : arrêt de toutes les trajectoires.
- 3 – M nouvelles trajectoires sont relancées en considérant comme structure initiale la nouvelle structure S' ...

Si le système peut osciller entre seulement deux états S et S' , alors il est possible de démontrer que le temps pour observer cette transition avec M simulations par rapport à une seule est

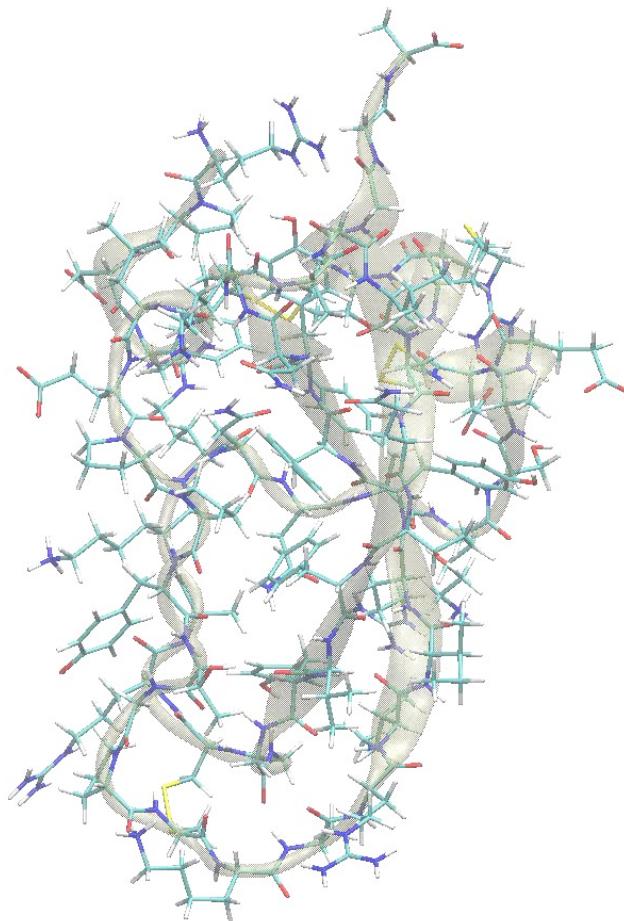
$$\bar{t}_M = \frac{1}{M} \bar{t}_1$$

ISM3 – EXEMPLE D'UNE SIMULATION

Protéine BPTI simulée pendant 600 ps (structures sauvegardées toutes les 1 ps, pas d'intégration 2 fs, liaison XH contraintes, velocity –Verlet standard, 300K, 100 ps de thermalisation)

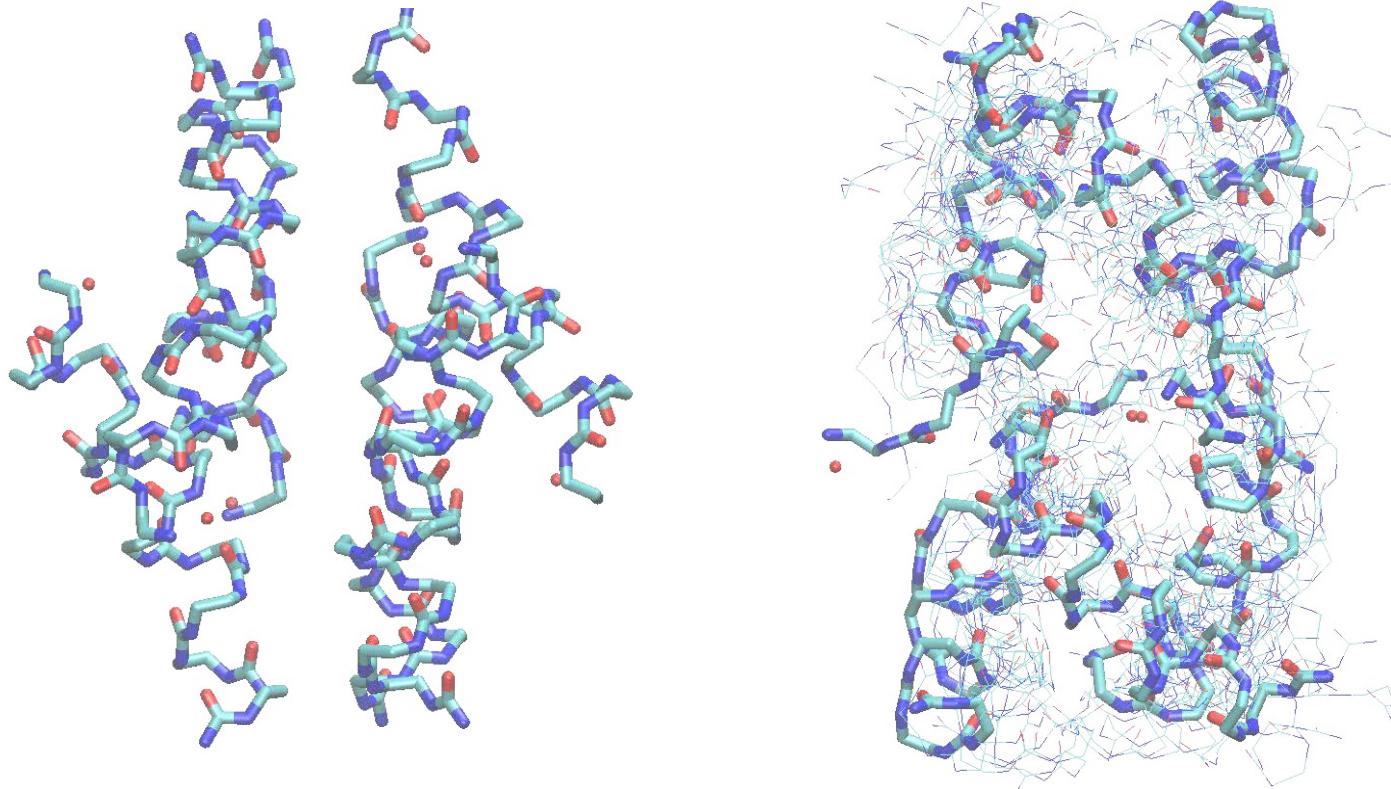


Protéine BPTI



ISM3 – EXEMPLE D'UNE TRANSITION STRUCTURALE

Hexamère de polymères d'urée (sous forme d'hélice) simulé pendant 4 ns (structures sauvegardées toutes les 1 ps, pas d'intégration 2 fs, liaison XH contraintes, Velocity –Verlet standard, T = 300 K, 500 ps de thermalisation)



I.23 Soit un jeu A de N ressorts dont le temps caractéristique est t_1 et un jeu B de N ressorts dont le temps caractéristique est t_2 . $t_1 \gg t_2$. On applique une contrainte à chaque ressort B les empêchant de vibrer. Quel est le temps d'intégration des équations de Newton adapté à ce mélange de ressorts

Réponse : $t_1, t_2, t_1/10, t_2/10, t_1/100, t_2/100$?

I.24 Comment s'assurer a minima que le pas de temps employé pour résoudre les équations de Newton en dynamique moléculaire est pertinent ?

Réponse : les calculs se font rapidement, l'énergie potentielle est constante le long d'une simulation, l'énergie totale est constante le long d'une simulation, le système moléculaire considéré est stable le long d'une simulation, la surface d'énergie potentielle d'un système moléculaire est explorée correctement lors d'une simulation ?

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

1 – Introduire dans votre code l'algorithme de velocity Verlet sans contrôle de la température.

Les forces seront calculées pour le système microscopique « particle.xyz » en conditions périodiques et on introduira des vecteurs/tableaux pour les composantes du moment cinétique (p_x^i, p_y^i, p_z^i) de chaque particule (NB : moment cinétique = masse * vitesse). On prendra $dt = 1$ (fs) et on considérera que le facteur de conversion à appliquer aux unités de force pour obtenir des unités de moment cinétique est :

$$\text{CONVERSION_FORCE} = 0.0001 * 4.186.$$

2 – Introduire une routine dans votre code qui permet de calculer l'énergie cinétique de votre système microscopique, c'est à dire :

$$\text{ENERGIE_CINETIQUE} = \frac{1}{2 \times \text{CONVERSION_FORCE}} \times \sum_{i=1}^N \frac{(p_x^i \times p_x^i + p_y^i \times p_y^i + p_z^i \times p_z^i)}{m_i}$$

Cette routine donnera également en sortie la température cinétique du système :

$$T = \frac{1}{N_{dl} \times \text{CONSTANTE_R}} \times \text{ENERGIE_CINETIQUE}$$

On prendra comme masse pour toutes les particules $m_i = 18$ et $\text{CONSTANTE_R} = 0.00199$. N_{dl} est le nombre de degrés de libertés du système, pour des conditions périodiques :

$$N_{dl} = 3 \times N_{particules_total} - 3$$

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

3 – Pour lancer une dynamique moléculaire, il faut générer un premier jeux de moments cinétiques aléatoires « recalibrés » pour correspondre à la température de simulation choisie, ici $T_0 = 300$ K :

```
c = random(seed) ; s = random(seed) ; pxi = fonction_signe(1.0,0.5-s)*c  
c = random(seed) ; s = random(seed) ; pyi = fonction_signe(1.0,0.5-s)*c  
c = random(seed) ; s = random(seed) ; pzi = fonction_signe(1.0,0.5-s)*c
```

Moments cinétiques recalibrés pour correspondre à la température choisie $T_0 \Rightarrow$ calculer l'énergie cinétique ENERGIE_CINETIQUE_INIT correspondant aux moments cinétiques précédents puis appliquer la correction RAPPORT aux moments cinétiques :

$$\text{RAPPORT} = N_{\text{dl}} \times \text{CONSTANTE_R} \times T_0 / \text{ENERGIE_CINETIQUE_INIT}$$

$$\begin{aligned} p_x^i &= \text{RAPPORT} \times p_x^i \\ p_y^i &= \text{RAPPORT} \times p_y^i \\ p_z^i &= \text{RAPPORT} \times p_z^i \end{aligned}$$

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

4 – Les équations du mouvements de Newton conservent le moment cinétique (P_x, P_y, P_z) du centre de masse du système microscopique considéré. Il faut donc encore corriger les moments cinétiques précédents afin que le centre de masse ne se déplace pas. Tout d'abord calculer le moment cinétique du centre masse

$$P_x = \sum_{i=1}^{N_{particule_total}} p_x^i ; P_y = \sum_{i=1}^{N_{particule_total}} p_y^i ; P_z = \sum_{i=1}^{N_{particule_total}} p_z^i$$

Puis corriger les moments cinétiques des particules :

$$p_x^i = p_x^i - P_x/N ; p_y^i = p_y^i - P_y/N ; p_z^i = p_z^i - P_z/N$$

Et réitérer le point 3 du slide précédent pour obtenir un jeu de moments cinétiques qui correspond bien à la température de référence choisie T_0 .

5 – Avec ce jeu de moments cinétiques, lancer votre première simulation de dynamique moléculaire. A chaque itération (i.e. à l'issue de la routine velocity-Verlet), calculer l'énergie totale du système, i.e. la somme de son énergie potentielle U et de son énergie cinétique. Vérifier que cette énergie totale est constante. Comment varient les composantes (P_x, P_y, P_z) du moment cinétique du centre de masse du système ? Comme varie la température du système ?

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

6 – Corriger après m_step d’itérations de la dynamique moléculaire les moments cinétiques à l’aide du thermostat de Berendsen :

$$p_x^i \rightarrow p_x^i + \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) p_x^i ; p_y^i \rightarrow p_y^i + \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) p_y^i ; p_z^i \rightarrow p_z^i + \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) p_z^i$$

On prendra $\gamma = 0.01$, T_0 est la température cible (ici 300 K) et T est la température cinétique du système après m_step itérations. Comment varie maintenant la température T le long de votre simulation ? Même question avec l’énergie totale du système et les composantes du moment cinétique de son centre de masse.