

Simulation moléculaire: une application de la physique statistique

...

Camille PELGRIN-MORVAN

Qu'est-ce que la simulation moléculaire ?

- Simulation numérique
- Reproduit des informations physiques et chimiques
- Permet de déterminer de nombreuses propriétés macroscopiques comparables aux valeurs expérimentales
- Permet de valider les modèles utilisés expérimentalement
- Permet de donner une interprétation microscopique des grandeurs macroscopiques calculées

Différentes méthodes de simulation

- Dynamique moléculaire
- Méthode Monte Carlo

Dynamique moléculaire

Est basée sur le principe fondamental de la dynamique, et donc sur les équations de mouvements:

$$m \vec{a}_i = \vec{F}_i$$

Dynamique moléculaire

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N).$$

- ❖ U est le potentiel
- ❖ \mathbf{r}_i est la position du i -ième atome

Dynamique moléculaire

$$F(t) \rightarrow a(t) \rightarrow a(t) + v(t)r(t) \rightarrow v(t+dt), r(t+dt)$$



$$F(t+dt) \rightarrow a(t+dt) \rightarrow a(t+dt) + v(t+dt)r(t+dt)$$



$$v(t+2dt), r(t+2dt)$$



$$F(t+2dt)...$$

Verlet algorithme

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \, v(t) + 1/2 \, \delta t^2 a(t)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + 1/2 \, \delta t [a(t) + a(t + \delta t)]$$

Ensemble Statistique

- Ensemble Microcanonique (NVE):
 - Système isolé
 - Energie (E), nombre de particule (N) et volume (V) fixé
 - Fonction de partition:

$$Q_{\text{NVE}} = 1/(N! \cdot h^{3N}) \int dr dp \delta(H(r, p) - E)$$

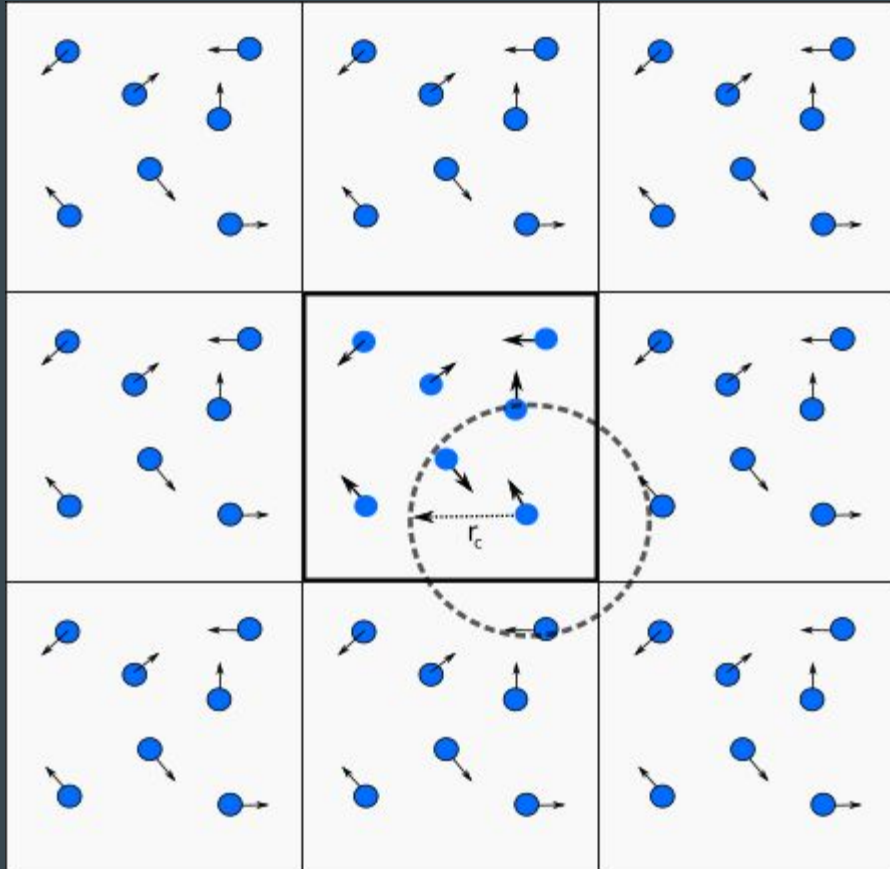
H = Hamiltonien ; $\delta(\dots)$ = the dirac function ; r = position ; p = quantité de mouvement

E = énergie ; N = Nombre de particules ; h = constante de Planck

Ensemble Statistique

- Ensemble Canonique (NVT):
 - Système isolé et relié à un thermostat
 - Energie (E), nombre de particule (N) et température (T) fixé
- Ensemble isotherme et isobare (NPT)
 - Pression (P), nombre de particule (N) et température (T) fixé

Condition périodique

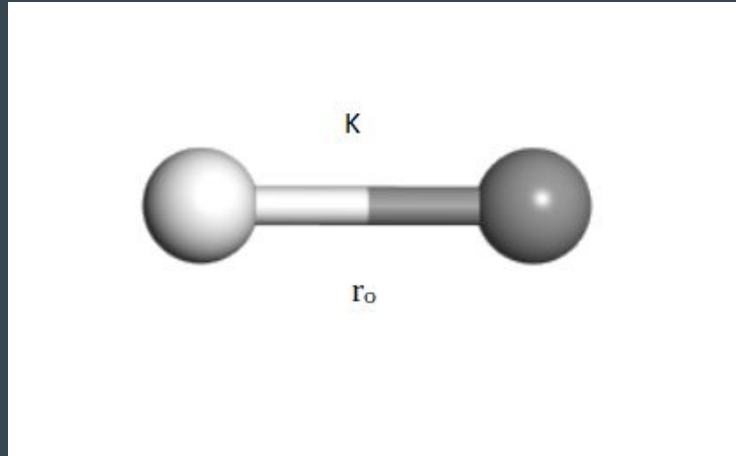


Champ de Force

$$U(\mathbf{r}^N) = U_{\text{liaisons}} + U_{\text{angles}} + U_{\text{torsions}} + U_{\text{elc}} + U_{\text{VdW}}$$

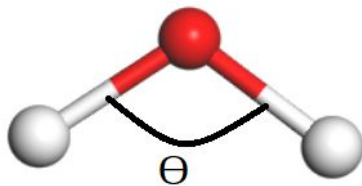
U_{liaisons}

$$U_{\text{liaison}} = \sum_{\text{liaisons}} K(r - r_0)^2$$



U_{angles}

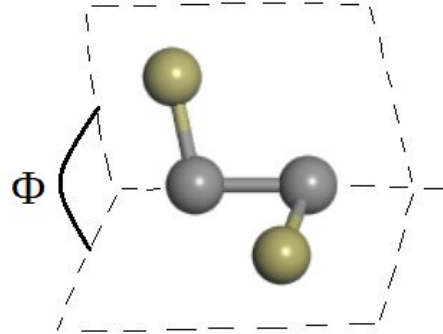
$$U_{\text{angles}} = \sum_{\text{angles}} K(\theta - \theta_0)^2$$



U_{torsions}

$$U_{\text{torsions}} = \sum_{\text{torsions}} A[1 + \cos(m\Phi - \delta)]$$

A = constante de la force ; δ = déphasage ; m = périodicité



U_{vdW}

On peut utiliser par exemple le potentiel de Lennard-Jones:

$$U_{\text{vdW}}(r) = \sum_{\text{vdW}} 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

ϵ = profondeur du puits ; σ = rayon de Van der Waals ; r = distance entre les deux particules

DL POLY

- Daresbury Laboratory by: I.T Todorov, W. Smith, A.M Elena and al.
- 3 fichiers nécessaires pour lancer une simulation:
 - CONFIG
 - CONTROL
 - FIELD
- Différents fichier de sorties

CONFIG

	2	3	1728	
	35.7714618818		0.0000000000	0.0000000000
	0.0000000000		35.7714618818	0.0000000000
	0.0000000000		0.0000000000	35.7714618818
CO		1		
	-16.37377094		5.575184644	17.38017772
	3.472397056		-0.7882641172	-0.2225322817
	-21379.78446		-6418.219813	-18502.31090
CCo		2		
	-15.23063837		6.107875889	-17.67889967
	1.987409935		-1.058388599	-2.280805994
	12509.86019		6076.350303	11376.38157
CH		3		
	-14.14209548		6.613885386	17.34148655
	3.254863003		0.2118862814	-0.4559094831E-01
	6860.824456		1006.317730	7899.161844
HC		4		
	-14.23111150		6.850341560	16.30296263
	-14.62097357		-3.290183215	-1.657162254
	-2721.414938		330.1723279	-4679.841196
O		5		
	-17.06288272		4.601379510	17.86073176
	-5.741079188		-0.1278446135	-1.090617346
	9261.033548		3843.077700	13770.36463

CONTROL

```
1 TEST5: Adiabatic Shell Model MgCl2
2
3 integration velocity verlet
4
5 temperature      300
6 pressure         0.25
7 ensemble npt     hoover 0.5    0.5
8
9 steps            5000000
10 #scale 10
11
12 timestep         1.E-3
13 cutoff           12.00
14
15 spme             precision 1.0E-6
16
17 trajectory 0 1000 0
18
19 job time         3600000.0
20 close time       2000000.00
21
22 stats            10
23
24 finish
25
```

FIELD

DUT-49					
UNITS kj/mol					
molecular types 3					
DUT49					
nummols 1					
atoms	1728	mass	charge	rept	
CO	12.0000000		0.5758750	1	0
CCo	12.0000000		-0.0171250	1	0
CH	12.0000000		-0.1361250	1	0
HC	1.0000000		0.1402750	1	0
O	16.0000000		-0.4436250	1	0
CO	12.0000000		0.5758750	1	0
CO	12.0000000		0.5758750	1	0
CO	12.0000000		0.5758750	1	0

BONDS	2064			
harm	1	2	3277.490	1.458
harm	1	5	5979.417	1.269
harm	1	1723	5979.417	1.269
harm	2	3	3871.498	1.379
harm	2	1576	3871.498	1.379
harm	3	4	2991.061	1.081
harm	3	1591	3871.498	1.379
harm	5	851	1857.691	2.030
harm	6	233	3277.490	1.458

ANGLES	3696				
cos	2	1	5	128.04364608	180.00000000 3.00000000
cos	2	1	1723	128.04364608	180.00000000 3.00000000
cos	5	1	1723	192.25798612	180.00000000 3.00000000
cos	1	2	3	95.00774335	180.00000000 3.00000000
cos	1	2	1576	95.00774335	180.00000000 3.00000000
cos	3	2	1576	103.48195050	180.00000000 3.00000000
cos	2	3	4	53.26605418	180.00000000 3.00000000
cos	2	3	1591	103.48195050	180.00000000 3.00000000
cos	4	3	1591	53.26605418	180.00000000 3.00000000
cos	1	5	851	71.78830891	180.00000000 3.00000000
cos	233	6	1319	128.04364608	180.00000000 3.00000000

DIHEDRALS	8112							
cos	5	1	2	3	2.324446	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	5	1	2	1576	2.324446	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	1723	1	2	3	2.324446	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	1723	1	2	1576	2.324446	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	2	1	5	851	9.396021	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	1723	1	5	851	9.396021	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	2	1	1723	892	9.396021	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	5	1	1723	892	9.396021	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	1	2	3	4	2.064017	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000
cos	1	2	3	1591	2.064017	180.000000	2.000000	1.000000 1.000000

HISTORY File

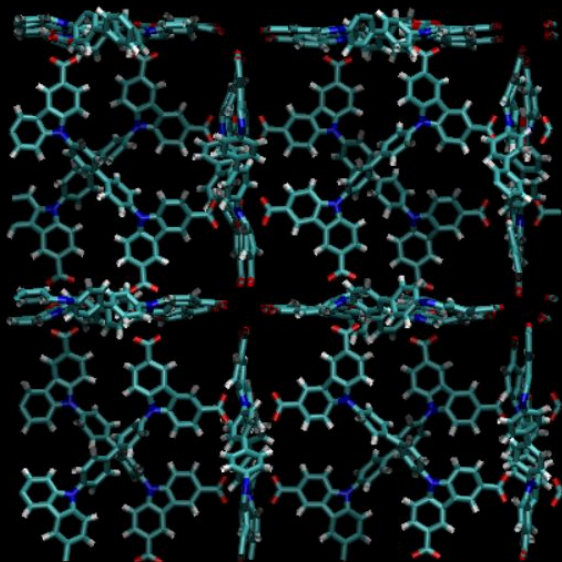
[illegible]

Autres fichiers de sorties

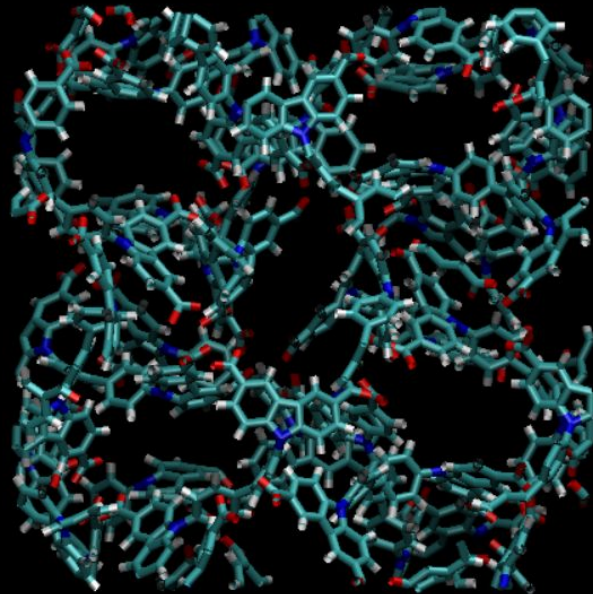
- STATIS, fichier dans lequel on trouve les énergies pour chaque timestep
- OUTPUT, fichier affichant les erreurs si simulation ne marchent pas
- REVCON, même configuration que le fichier CONTROL mais pour le dernier timestep

Exemple de simulation: DUT-49

Condition initiale



100 MPa



Des questions ?