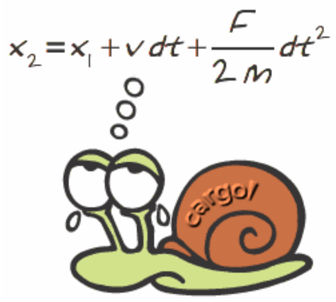
Code de simulation séquentiel : cargol

Germain Vallverdu

1er mars 2010



Présentation

Ce document présente un code de simulation séquentiel, écrit en langage C : cargol. Ce code se limite à la simulation de fluides ou de solides composés de particules identiques à un seul centre de force et dont l'interaction est modélisée par un potentiel de paire. Beaucoup de code de simulation moléculaire plus complet et bien plus efficace existe et ce code n'a pas d'intérêt dans la production de résultats. Le seul avantage de cargol est sa simplicité. Elle est due au fait que ses possibilités sont limitées : en terme de systèmes, de potentiels et de méthodes de calcul, mais aussi au fait que ce n'est pas un code parallèle. De ce fait l'ensemble du code contient seulement une vingtaine de fonctions. On peut alors facilement soit découvrir le contenu minimum d'un code de simulation moléculaire de fluides simples, soit utiliser le code pour développer et tester de nouvelles méthodes de simulations.

Après avoir présenté les possibilités et l'utilisation du code, les notions importantes de simulations qui sont présentes dans le code sont brièvement rappelées.

Sommaire

1 Fonctionnalités

2 Utilisation et fichier d'entrée sortie

1 Description des mots clefs

1.1 Contrôle du calcul

methode Ce mot clef prend pour valeur une chaîne de caractères. Il définit le type de calcul que l'on souhaite faire.

- *brownien* Mouvement brownien en deux dimensions.
- *NVE* (defaut) Simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique.
- *langevin* Simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique. Le système est couplé à un thermostat en utilisant une équation de Langevin (voir équation 4.2) .
- *DPD* Simulation de dynamique de particule dissipative dans l'ensemble canonique (voir ?) .
- *DPDE* Simulation de dynamique de particule dissipative dans l'ensemble microcanonique (voir ?).

temp0 Température de référence, en kelvin, utilisée pour calculer les vitesses initiales des particules. Pour les simulation dans l'ensemble canonique il s'agit de la température du thermostat. Valeur par défaut 300 K.

nstep Nombre de pas de simulation. Defaut 1000

dt Pas de temps en seconde. Defaut 1 fs.

xsi Coefficient de friction utilisé dans les méthodes faisant intervenir une équation de Langevin (langevin, DPD, DPDE). xsi est donné en kg.s^{-1}. Défaut 1e-12 kg.s^{-1}.

vg_initiale *vgx,vgy,vgz* Détermine la vitesse initiale de l'ensemble des particules, imposée selon l'axe x, y, z. Les vitesses selon les axes x, y et z doivent être données en m.s^{-1} séparées par des virgules et sans espaces.

graine C'est un nombre entier utilisée par le générateur de nombres aléatoires. Il détermine la série de nombres aléatoires. Défaut 64534.

1.2 Contrôle des sorties

nave Tous les nave pas de temps, les grandeurs moyennes sont recalculées et imprimées dans le fichier mdout.dat. Défaut 5.

nout Tous les nout pas de temps, les grandeurs moyennes sont affichées à l'écran (sur la sortie standard). nout doit être un multiple de nave. Défaut 1000.

ncrd Tous les ncrd pas de temps, les coordonnées cartésiennes des atomes sont écrites dans le fichier mdcrd.xyz. Si ncrd $>$ 0, le fichier mdcrd.xyz est écrasé à chaque nouvelle écriture. Si ncrd $<$ 0, un fichier est sauvegardé tous les ncrd pas de temps sous le nom mdcrd_XXX.xyz, où XXX est le numéro de l'itération. La valeur 0 annule la création des fichiers. Défaut 200.

nvel Tous les nvel pas de temps, les vitesses cartésiennes des atomes sont écrites dans le fichier mdvel.xyz. Si nvel $>$ 0, le fichier mdvel.xyz est écrasé à chaque nouvelle écriture. Si nvel $<$ 0, un fichier est sauvegardé tous les nvel pas de temps sous le nom mdvel_XXX.xyz, où XXX est le numéro de l'itération. La valeur 0 annule la création des fichiers. Défaut 0.

pas_radial_dist Indique la largeur, en mètre, des intervalles utilisés pour construire la fonction de distribution radiale : g(r). Défaut 0.1 Å

1.3 Distance de coupure et liste de voisins

rcut Distance de coupure, en mètre, des interactions de paires. Défaut 2.5σ.

rverlet Distance de coupure, en mètre, utilisée pour construire les listes de voisins. Défaut $3.\sigma$.

nbrevoisinmax Nombre maximal de voisins enregistrés dans les listes de voisins. Pour des fortes densité le nombre de voisin peut être important. Si le nombre de voisin dépasse *nbrevoisinmax* le calcul s'arrête. Défaut 100.

1.4 Configuration initiale

cristal Détermine le type de réseau cristallin utilisé pour construire la configuration initiale.

	CFC	maille cubique face centrée, 4 atomes par maille.
	centre	maille cubique centrée, 2 atomes par maille.
	simple	(défaut) maille cubique simple, 1 atomes par maille.
a0	Longueur des arrêtes de la maille en mètres. Défaut 5.Å	
dimension	N_x, N_y, N_z	Indique sous la forme d'un triplet de nombre entier, le nombre de fois que la maille doit être rajoutée dans chaque direction x, y et z pour construire la configuration initiale et la boîte de simulation. Les trois nombres entier doivent être donnés séparés par des virgules et sans espaces. Défaut 10,10,10.
restart	Indique si la configuration initiale doit être construire ou lue sur un fichier.	
	non	(défaut) la configuration initiale est construite.
	fichier	La configuration initiale est lue sur le fichier *fichier*.

1.5 paramètres du potentiel et des atomes

Les paramètres par défaut correspondent à ceux de l'argon.

aname Indique le nom de l'atome. Défaut Ar.

masse Donne la masse molaire de l'atome en kg.mol^{-1}. Défaut 39.95e-3 kg.mol^{-1}.

LJsigma Paramètre σ du potentiel Lenard Jones en mètre. Défaut 3.405e-10 m.

LJeps Paramètre ϵ du potentiel Lenard Jones en joule. Défaut 1.6567944e-21 J.

2 Fichier d'entrée

Le fichier d'entrée du programme est un fichier texte contenant un mot clef et la valeur qu'on lui attribue par ligne. L'ordre des mots clefs et le nom du fichier d'entrée n'ont pas d'importance. Les lignes commençant par les caractères # ou * sont ignorées et peuvent servir de commentaires.

Il n'est pas nécessaire d'indiquer tous les mots clefs dans le fichier d'entrée. Si certains mots clefs sont absent le programme leur attribu une valeur par défaut. Le code source 2.1 présente un fichier d'entrée avec tous les mots clefs et la valeur qu'ils prennent s'ils ne sont pas spécifiés.

```
# ---------------------------------------------------------------------
#
#    fichier input complet avec les valeurs par defaut
#
# ---------------------------------------------------------------------
#
# controle du calcul
methode           NVE
temp0             300.e0
nstep             1000
dt                0.001e-12
xsi               1e-12.
vg_initiale       0.,0.,0.
graine            64534
# controle des sorties
nave              5
nout              1000
ncrd              200
nvel              0
pas_radial_dist   0.1e-10
# cut off et voisins
rcut              8.5125e-10
rverlet           10.6125e-10
nbrevoisinmax     100
# geometrie initiale
cristal           simple
a0                         5.0e-10
dimension         10,10,10
restart           non
# parametres du potentiel et des atomes
aname             Ar
masse             39.95e-3
LJsigma           3.405e-10
LJeps             1.6567944e-21
```

Code source 2.1: Exemple d'un fichier d'entrée du programme. Tous les mots clefs sont présents avec leur valeur par défaut.

3 Description du code

Les fonctions l'organiation, présentation des sources

4 Notions de simulations utilisées dans le code

1 Mouvement brownien simple

Pur mouvement brownien, à chaque pas le mouvement est aléatoire. Les pas aléatoires sont gaussiens et non corrélés.

$$dx = \sigma dW_t$$

Le terme σdW_t est un Brownien. Algorithme :

$$x^{n+1} = x^n + \mathring{x}$$

où $\mathring{x}$ est un déplacement aléatoire gaussien de moyenne nulle et de largeur $\sigma\sqrt{\Delta t}$:

$$\rho(\mathring{x}) \propto exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2\Delta t}\right) = \mathcal{N}(0, \sigma^2\Delta t) \tag{4.1}$$

Il en découle que la largeur de la distribution des valeurs de x tend vers $\sigma\sqrt(\Delta t)$.

2 Simulation dans l'ensemble micro-canonique : NVE

3 Simulation dans l'ensemble canonique : NVT

Equation de langevin, toutes les coordonnées échanges de l'énergie avec l'environnement sous forme d'une friction et d'un terme aléatoire :

$$mdv = F(x)dt - \gamma vdt + \sigma dWt \tag{4.2}$$

- premier 1/2 pas de vitesse

$$v^{n+1/2} = v^n + \frac{\Delta t}{2m} F(x^n)$$

- 1 pas complet pour les positions

$$x^{n+1} = x^n + \Delta t v^{n+1/2}$$

- A ce stade on a fait exactement un pas NVE.

- Calcul des forces pour x^{n+1}

- deuxième 1/2 pas vitesse avec prise en compte de la friction et du terme aléatoire.

$$
\begin{aligned}
\tilde{v}^{n+1} &= v^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2m} F(x^{n+1}) \\
\alpha &= exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) \\
v^{n+1} &= \alpha \tilde{v}^{n+1} + \sqrt{\frac{k_B T}{m}(1-\alpha^2)}\mathcal{N}(0,1)
\end{aligned}
$$

Remarques :

- La friction est exprimée en $kg.s^{-1}$, unités habituelles. Elle prend des valeurs de l'ordre de 1e-10 à 1e-14 $kg.s^{-1}$.

- on vérifie que pour γ=0 on retrouve NVE (voir figure).

- α pondère Langevin par rapport à NVE. Pour α=1 on a un langevin (voir brownien tout court ?) et pour α=0 on a un NVE.

- avantages par rapport à l'autre algorithme ?

4 Calcul des forces et de l'énergie

En simulation de dynamique moléculaire le calcul des forces est nécessaire pour l'intégration des équations du mouvements des particules. La modélisation des forces est une étape importante car elle détermine le sens physique que l'on donne à la simulation. Le calcul des forces est très important également car c'est la tache qui nécessite le plus de temps de calcul lors d'une simulation. Les algorithmes permettant de réduire le temps de calcul des forces seront décrit au paragraphe suivant. Ce paragraphe abordera l'expression des potentiels les plus courant et des forces utilisés qui en dérivent.

4.1 Le potentiel Lenard Jones

Expression

L'expression d'un potentiel Lenard Jones est donnée équation 4.3. C'est un potentiel de paire qui dépend de deux paramètres ϵ et σ qui définissent respectivement la profondeur du potentiel et la distance d'équilibre.

$$
E_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{4.3}
$$

Un potentiel Lenard Jones vaut 0 pour une distance égale à σ et il vaut $-\epsilon$, son minimum, pour une distance égale à $R_o = 2^{1/6}\sigma$ ($R_o \simeq 1.12\sigma$). La figure 4.1 représente le potentiel Lenard Jones avec les paramètres de l'argon.

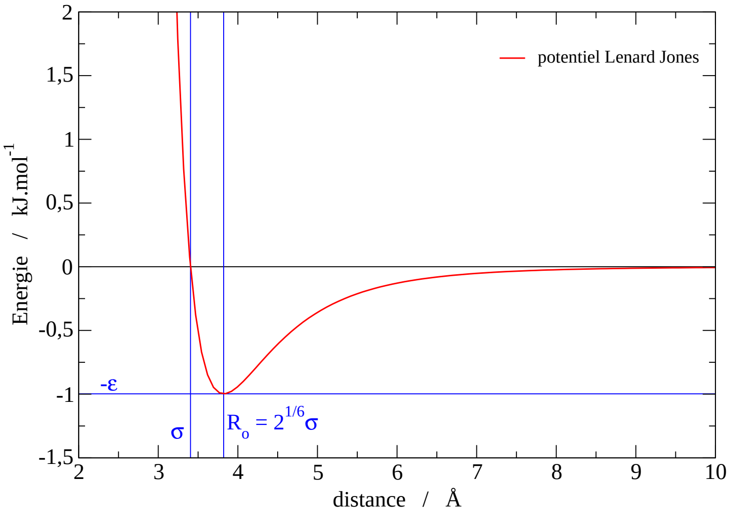


figure 4.1 – Potentiel de type Lernard Jones et quelques points particulier.

Parfois on préfère utiliser le paramètre R_o, la position du minimum, à la place de σ. Dans ce cas l'expression du potentiel devient :

$$E_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{R_o}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{R_o}{r}\right)^{6} \right] \tag{4.4}$$

Affin de réduire le temps de calcul, le potentiel Lenard Jones se calcule de la façon suivante :

$$E_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} - 1 \right]$$

Cette expression permet de se limiter à un seul calcul de la puissance 6 du terme σ/r, le terme à la puissance 12 étant obtenu par multiplication. La puissance 12 dans le potentiel a d'ailleurs été choisie pour pouvoir écrire le potentiel sous cette forme [a].

Calcul des forces

Pour calculer la trajectoires des atomes au cours d'une dynamique on utilise les coordonnées cartésiennes dont les dérivées sont plus faciles à calculer. Pour calculer les forces exercées sur chaque atome, on va donc également utiliser les coordonnées cartésiennes. Dans le cas d'un potentiel de paire ce calcul est simple car le potentiel ne dépend que de la distance entre deux particules qui a une expression très simple en fonction des coordonnées cartésiennes. Les forces sont données par le gradient du potentiel :

$$\overrightarrow{F_i} = -\overrightarrow{\nabla_i} E_{LJ} \tag{4.5}$$

[a] Le terme en puissance 6 a par contre un sens physique, il correspond à une interaction de type dipôle-dipôle.

Pour obtenir les forces on procède en deux étapes : on commence par calculer la dérivée du potentiel par rapport à la distance entre les deux particules, puis on calcule la dérivée de cette distance par rapport aux coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned} F_{x,j\rightarrow i} &= -\frac{dE_{LJ}}{dr_{ij}}\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \\ F_{x,j\rightarrow i} &= -\mathcal{D}_r\,\mathcal{D}_x \end{aligned}$$

où $F_{x,j\rightarrow i}$ est la force exercée par l'atome j sur l'atome i projetée sur l'axe x, r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et x_i est la coordonnée sur l'axe x de l'atome i. On remarquera que $\mathcal{D}_r$ est indépendant de l'axe que l'on considère (x, y ou z) et que $\mathcal{D}_x$ nécessairement en dépend. En revanche $\mathcal{D}_x$ ne dépend pas du potentiel. On obtient alors les expressions suivantes :

$$\mathcal{D}_r = 4\epsilon\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\left[6-12\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\right]\frac{1}{r_{ij}} \tag{4.6}$$

$$\mathcal{D}_x = -\frac{x_j-x_i}{r_{ij}} \tag{4.7}$$

En pratique $\mathcal{D}_r$ est valable pour les trois axes et ne sera donc calculé qu'une seule fois. Comme pour le calcul de l'énergie, l'équation 4.6 permet de limiter le nombre d'opérations à effectuer pour calculer les forces. De plus on pourra utiliser, pour ce calcul, ceux qui ont été fait pour obtenir l'énergie (notamment le calcul de σ/r à la puissance 6). Le calcul des forces et de l'énergie potentielle doit donc se faire si possible au même endroit pour limiter le temps de calcul. On a donc l'expression suivantes des forces sur l'axe x :

$$F_{x,j\rightarrow i} = 4\epsilon\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\left[6-12\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\right]\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^2(x_j-x_i)$$

On a une expression similaire sur y et z.

4.2 Le potentiel exponnentielle-6

Expression

Le potentiel exponnentielle-6, a une expression identique au potentiel Lenard Jones pour la partie attractive du potentiel avec un terme en $1/r^6$. La partie répulsive est représentée par une exponnentielle décroissante. Ce potentiel utilise 3 paramètres.

$$E_{exp-6}(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \tag{4.8}$$

L'évaluation de la fonction exponnentielle fait que ce potentiel est légèrement plus couteux en temps de calcul qu'un potentiel Lenard Jones. La fonction exponnentielle permet cependant une meilleure description des interactions répulsives ce qui fait que ce potentiel est meilleur que le potentiel Lenard Jones à courte distance. De ce fait, à très haute pression il est préférable d'utiliser un potentiel avec une partie répulsive modélisée par une exponnentielle.

Calcul des forces

Comme pour le potentiel Lenard Jones, on procède en deux étapes pour calculer les forces en séparant le calcul de $\mathcal{D}_r$ et de $\mathcal{D}_x$:

$$\begin{aligned} F_{x,j\to i} &= -\frac{dE_{exp-6}}{dr_{ij}}\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \\ F_{x,j\to i} &= -\mathcal{D}_r\,\mathcal{D}_x \end{aligned}$$

On obtient l'expression suivante pour $\mathcal{D}_r$:

$$\mathcal{D}_r = -ABe^{-Br} + \frac{6C}{r^7} \tag{4.9}$$

En pratique il est important de sauvegarder séparément chacun des termes du potentiels pour pouvoir les utiliser à nouveau dans le calcul des forces. Sur l'axe x, l'expression finale des forces est :

$$F_{x,j\to i} = \frac{x_j - x_i}{r}\left(\frac{6C}{r^7} - ABe^{-Br}\right)$$

On a une expression similaire sur y et z.

4.3 Le potentiel de Morse

Expression

Le potentiel de Morse a été initialement utilisé pour représenter l'énergie d'une molécule diatomique en fonction de l'élongation de sa liaison. Il trouve un grand nombre d'application en spectroscopie. Cependant il a une forme assez proche des potentiels précédents et est aussi utilisé en simulation classique. Le potentiel de Morse est simplement constitué d'une exponnentielle décroissante et contient 3 paramètres.

$$E_{Morse}(r) = \mathcal{D}_e\left[1 - e^{-\alpha(r-R_o)}\right]^2 \tag{4.10}$$

$\mathcal{D}_e$ correspond au paramètre ϵ du potentiel Lenard Jones et représente la profondeur du puits, R_o est la distance d'équilibre et correspond au minimum du potentiel, α correspond à la raideur du puits.

Calcul des forces

Comme pour les potentiels précédents, on procède en deux étapes pour calculer les forces en séparant le calcul de $\mathcal{D}_r$ et de $\mathcal{D}_x$:

$$\begin{aligned} F_{x,j\rightarrow i} &= -\frac{dE_{Morse}}{dr_{ij}}\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \\ F_{x,j\rightarrow i} &= -\mathcal{D}_r\,\mathcal{D}_x \end{aligned}$$

On obtient l'expression suivante pour $\mathcal{D}_r$:

$$\mathcal{D}_r = 2\mathcal{D}_e\,\alpha\,e^{-\alpha(r-R_o)}\left(1-e^{-\alpha(r-R_o)}\right) \tag{4.11}$$

Sur l'axe x, l'expression finale des forces est :

$$F_{x,j\rightarrow i} = 2\mathcal{D}_e\,\alpha\,e^{-\alpha(r-R_o)}\left(1-e^{-\alpha(r-R_o)}\right)\frac{x_j-x_i}{r}$$

On a une expression similaire sur y et z.

5 Algorithme et symétrie du calcul des forces

5.1 Calucl des forces symétrique

Etant donnée que l'on considère des interactions entre paires de particules, le principe des actions réciproques impose :

$$F_{x,j\rightarrow i} = -F_{x,i->j}$$

Lors du calcul des forces on ne calculera qu'un seul de ces termes en ajoutant systématiquement à la force subie par l'atome j, l'opposé de la force subie par l'atome i. Le code source 4.1 présente un algorithme simple de calcul des forces dues à un potentiel de type Lenard Jones.

5.2 Optimisation du calcul des forces

Liste de voisins

```c
/* les coordonnees x, y, z des atomes sont des variables externes
 * nat est le nombre d'atome total
 * les forces frcx, frcy et frcz d'un atome sont des variables externes
 * LJsigma6 est le parametre sigma a la puissance 6
 * LJ4eps est le parametre epsilon multiplie par 4 */

void force_ene( void ) {

        int     iat, jat ;
        double  xij, yij, zij ;
        double  fx, fy, fz, df ;
        double  dist2, dist_inv2, dist_inv6 ;
        double  ene, coef ;

        for ( iat = 0 ; iat < nat-1 ; iat++ ) {

                for ( jat = iat+1 ; jat < nat ; jat++ ) {

                        // vecteur iat -> jat
                        xij = x[jat] - x[iat] ;
                        yij = y[jat] - y[iat] ;
                        zij = z[jat] - z[iat] ;

                        // distance iat - jat au carre
                        dist2 = xij * xij + yij * yij + zij * zij ;
                        dist_inv2 = 1. / dist2 ;
                        dist_inv6 = dist_inv2 * dist_inv2 * dist_inv2 ;

                        // energie
                        coef = LJ4eps * dist_inv6 * LJsigma6 ;
                        ene = coef * ( LJsigma6 * dist_inv6 - 1.0 ) ;

                        // derivee par rapport a dist puis aux coordonnees xyz
                        df = coef * ( 6. - 12. * LJsigma6 * dist_inv6 ) ;
                        df = df * dist_inv2 ;

                        fx = df * xij ;
                        fy = df * yij ;
                        fz = df * zij ;

                        // mise a jour des forces
                        frcx[iat] += fx ;
                        frcy[iat] += fy ;
                        frcz[iat] += fz ;

                        frcx[jat] -= fx ;
                        frcy[jat] -= fy ;
                        frcz[jat] -= fz ;

                        // mise a jour de l'energie potentielle
                        eptot += ene ;

                }
        }
}
```

Code source 4.1: Calcul des forces dues à un potentiel Lenard Jones

6 Calcul de grandeurs moyennes ou thermodynamique

6.1 Calcul de la température

Dans une simulation de dynamique moléculaire la température est facilement calculée étant donné que à tout instant on connait les vitesses de toutes les particules. On peut donc calculer la température à partir de l'énergie cinétique totale du système :

$$E_{cinetique} = \frac{3}{2} N k_B T \tag{4.12}$$

$$T = \frac{2\, E_{cinetique}}{3 N k_B} \tag{4.13}$$

Cette température est aussi appelée température cinétique du fait qu'elle est calculée à partir des vitesses des particules.

6.2 Calcul de la pression

La pression qui s'exerce sur le système est calculée par la méthode du viriel (Allen et Tildesley page 47). Cette méthode s'applique dans le cas où les interactions sont décrites par un potentiel de paires additif. Elle est donc bien adaptée au cas présent qui utilise un potentiel Lenard Jones. En dimension 3, la pression est donnée par :

$$P\,V = N\,k_B\,T + \frac{1}{3} \sum_i \vec{f_i} \cdot \vec{r_i} \tag{4.14}$$

Le premier terme de cette équation correspond à la pression qu'aurait le système s'il s'agissait d'un gaz parfait. Le viriel correspond au second terme de cette expression et fait intervenir les interactions entre les particules.

Pour calculer la pression au cours d'une simulation il est préférable d'utiliser une expression du viriel faisant intervenir les positions relatives des particules. Du fait que les interactions que l'on considère sont des interactions de paires additives, l'équation 4.14 peut s'écrire également :

$$P = \frac{N\,k_B\,T}{V} + \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j<i} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \tag{4.15}$$

Le premier avantage de cette équation est que le viriel est indépendant de l'origine des coordonnées du système. Deuxièmement son calcul s'insère facilement au moment du calcul des forces.