

Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. Description d'un système moléculaire
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. Description d'un système moléculaire
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

I.1 Limitations de l'approche analytique

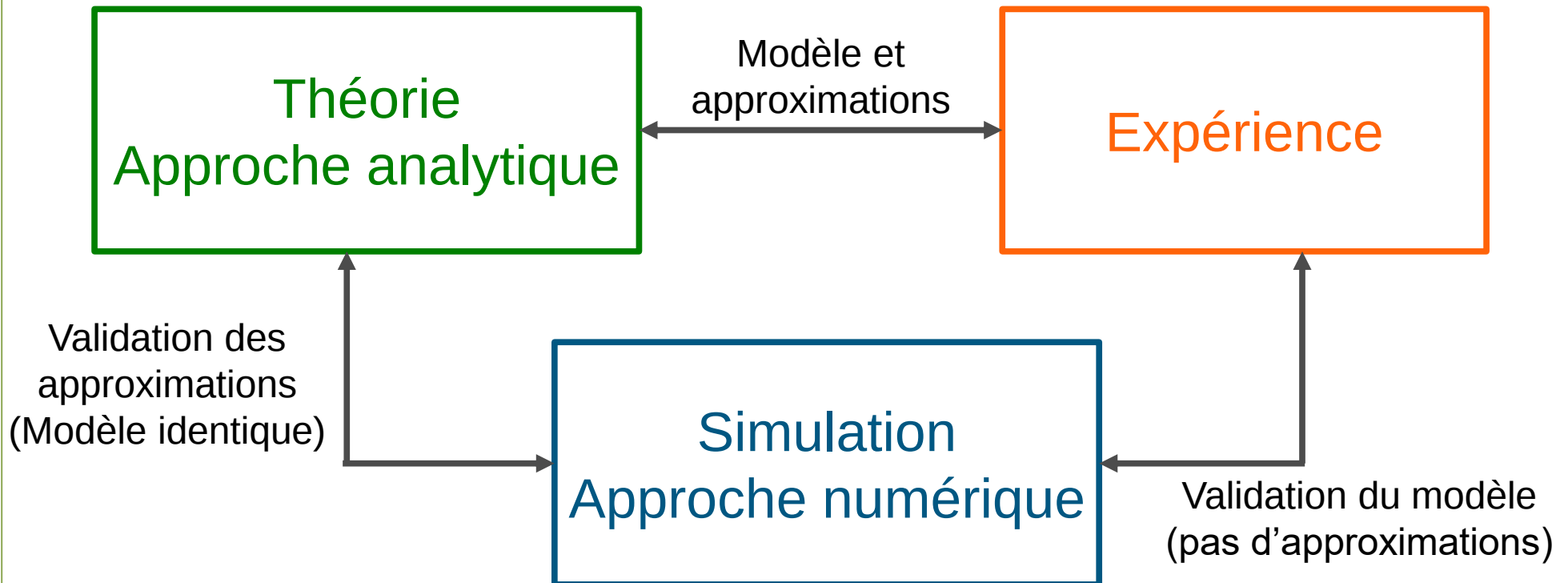
- Fonction de partition dans l'ensemble canonique :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r}^N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} Z_N$$

- Dans un système réel, $\mathcal{V}$ non séparable en termes mono-particulaires
- Même avec potentiels de paires simples (van der Waals), nécessité d'approximations :
 - Approche de champ moyen
 - Théorie des perturbations
- Approche alternative : **estimation numérique** de la fonction de partition ou des grandeurs thermodynamiques

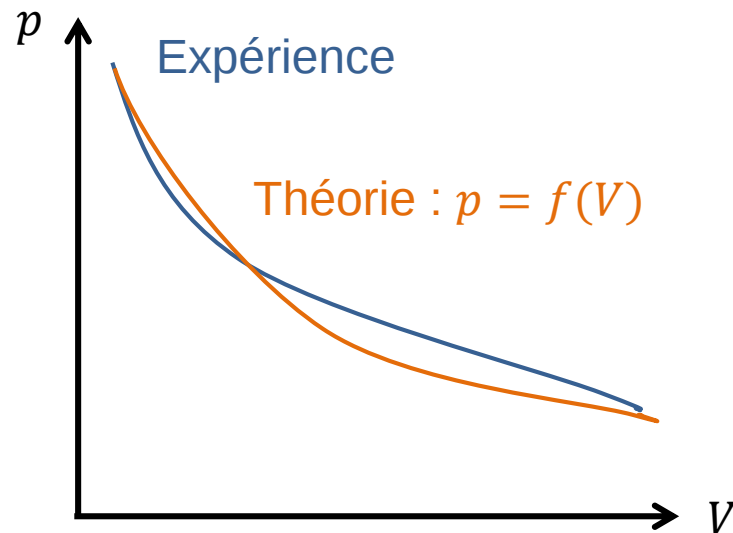
I.1 Limitations de l'approche analytique

- Simulation vs. Théorie :
 - Simulation (numérique) $\neq$ Théorie (analytique)
 - Description possible d'interactions plus détaillées
 - Approximations non nécessaires : permet de valider la théorie
- Lien Théorie / Expérience / Simulation :

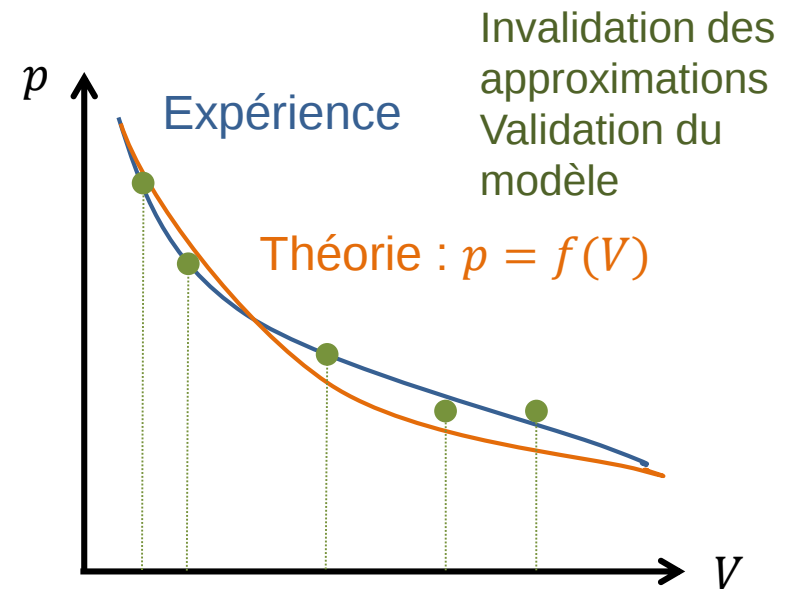
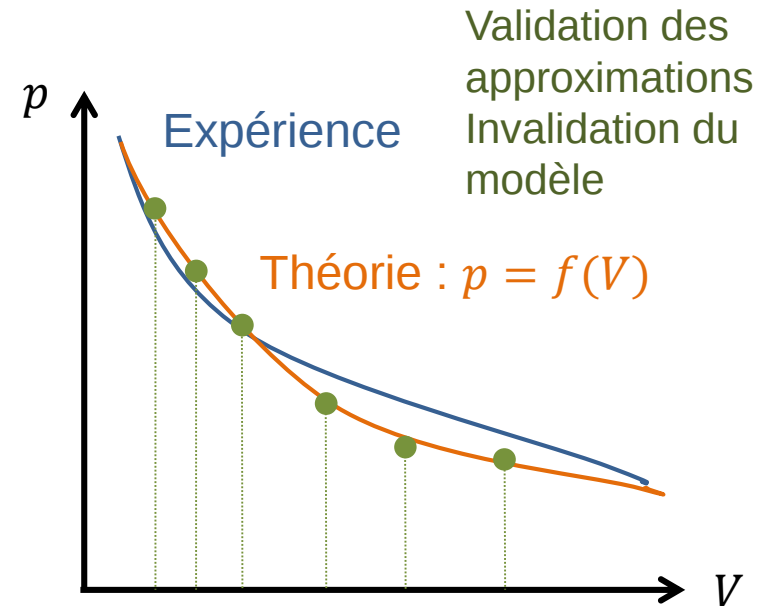


I.1 Limitations de l'approche analytique

- Lien Théorie / Expérience / Simulation



Ecart Expérience / Théorie :
d'où vient-il ?



I.2 Approche numérique directe

- Calcul d'une propriété thermodynamique A par une moyenne d'ensemble :

$$A = \langle a(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \iiint a(\vec{r}, \vec{p}) \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \sum_i a(\mathcal{C}_i) \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$$

- Ensemble canonique :

$$\mathcal{P}_{NVT}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\exp(-\beta E(\vec{r}, \vec{p}))}{Q(N, V, T)} \qquad \mathcal{P}_{NVT}(\vec{r}) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{V}(\vec{r}))}{Z_N}$$

- Approche numérique directe exhaustive :
 - Modélisation de tous les micro-états du système
 - Pour chaque micro-état, calcul de :
 - ✦ Sa probabilité
 - ✦ La propriété a
 - Sommation pour tous les micro-états pour obtenir A

I.2 Approche numérique directe

- Système 2 particules / 2 états dans l'ensemble canonique :

- Modélisation de tous les micro-états :



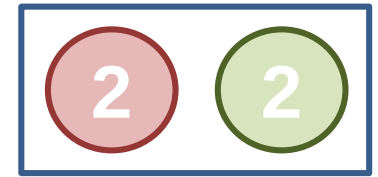
$$E_{1,1} - a(1,1)$$



$$E_{1,2} - a(1,2)$$



$$E_{2,1} - a(2,1)$$



$$E_{2,2} - a(2,2)$$

- Probabilité d'un micro-état :

$$Q(N, V, T) = \exp(-\beta E_{1,1}) + \exp(-\beta E_{1,2}) + \exp(-\beta E_{2,1}) + \exp(-\beta E_{2,2})$$

$$\mathcal{P}(i, j) = \exp(-\beta E_{i,j}) / Q(N, V, T)$$

- Calcul de A :

$$A = a(1,1)\mathcal{P}(1,1) + a(1,2)\mathcal{P}(1,2) + a(2,1)\mathcal{P}(2,1) + a(2,2)\mathcal{P}(2,2) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 a(i,j)\mathcal{P}(i,j)$$

- Système 100 particules / 2 états :

- Nombre de micro-états : $2^{100} \simeq 1,3 \cdot 10^{30}$!!
- Nécessité de se limiter à un nombre restreint de microétats (échantillon)

I.2 Approche numérique directe

- Calcul numérique approché :

- Etude d'un nombre M **limité** de micro-états $\mathcal{C}_m$ pris au hasard
- Calcul approché de la probabilité des micro-états :

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m) \simeq \frac{\exp(-\beta E_m)}{\sum_{k=1}^M \exp(-\beta E_k)}$$

- Calcul d'une **estimation** de la propriété :

$$\tilde{A} \simeq \sum_{m=1}^M a(\mathcal{C}_m) \tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m)$$

- Problèmes :

- M doit être suffisamment grand pour que l'estimation soit raisonnable et « reproductible »
- Origine du problème : la plupart des micro-états ont une contribution négligeable

I.3 Les méthodes de simulation moléculaire

- Objectif des méthodes de simulation moléculaire
 - Ne faire des calculs que pour les micro-états « hautement » probables qui ont une contribution significative dans le calcul des moyennes
 - Principe : construire un échantillon représentatif de la loi de distribution $\mathcal{P}(\mathcal{C}_m)$
 - Calcul de la grandeur thermodynamique par une moyenne arithmétique simple :

$$\tilde{A} \simeq \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a(\mathcal{C}_m)$$

Il n'y a plus de $\mathcal{P}(\mathcal{C}_m)$



I.3 Les méthodes de simulation moléculaire

- Système à 2 configurations $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$

$$E(\mathcal{C}_1) = k_B T$$

$$E(\mathcal{C}_2) = 2 k_B T$$

$$\mathcal{P}(\mathcal{C}_1) = \frac{e^{-1}}{e^{-1} + e^{-2}} \simeq 73\%$$

$$\mathcal{P}(\mathcal{C}_2) = \frac{e^{-2}}{e^{-1} + e^{-2}} \simeq 27\%$$

$$U = \langle E \rangle = E_1 \mathcal{P}(\mathcal{C}_1) + E_2 \mathcal{P}(\mathcal{C}_2) = 0,73 \times k_B T + 0,27 \times 2k_B T = 1,27k_B T$$

- Calcul numérique de l'énergie moyenne :

- Echantillonnage aléatoire de 1000 configurations :

- ✦ 502 configurations $\mathcal{C}_1$ et 498 configurations $\mathcal{C}_2$

- ✦ Probabilité de chacune des configurations $\mathcal{C}_m$

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m) \simeq \frac{e^{-\beta E_m}}{502e^{-1} + 498e^{-2}}$$

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m = \mathcal{C}_1) \simeq 1,46.10^{-3}$$

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m = \mathcal{C}_2) \simeq 5,38.10^{-4}$$

$$\tilde{U} = \sum_{m=1}^M E(\mathcal{C}_m) \tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m) = 502 \times 1,46.10^{-3} \times k_B T + 498 \times 5,38.10^{-4} \times 2k_B T \simeq 1,27k_B T$$

- Echantillonnage selon la loi de distribution $\mathcal{P}(\mathcal{C})$:

- ✦ 727 configurations $\mathcal{C}_1$ et 273 configurations $\mathcal{C}_2$

- ✦ Moyenne approchée de l'énergie moyenne :

$$\tilde{U} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M E(\mathcal{C}_m) = \frac{727 \times k_B T + 273 \times 2k_B T}{1000} \simeq 1,27k_B T$$

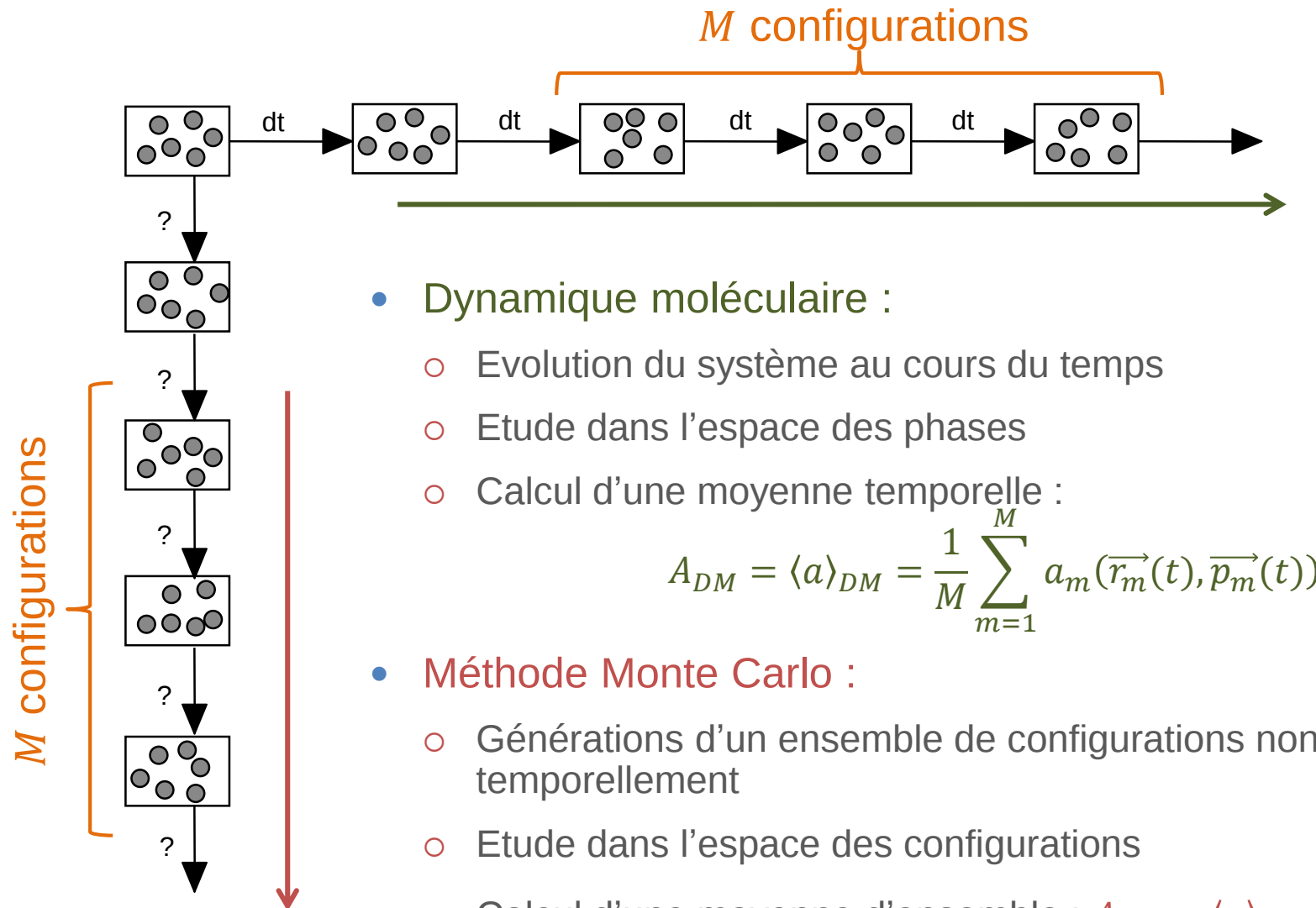
I.3 Les méthodes de simulation moléculaire

- Objectif des méthodes de simulation moléculaire :
 - Ne faire des calculs que pour les micro-états « hautement » probables qui ont une contribution significative dans le calcul des moyennes
 - Principe : construire un échantillon représentatif de la loi de distribution $\mathcal{P}(\mathcal{C}_m)$
 - Calcul de la grandeur thermodynamique par une moyenne arithmétique simple :

$$\tilde{A} \simeq \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a(\mathcal{C}_m)$$

- Exemples de méthodes de simulation moléculaire :
 - Méthode de Monte Carlo
 - Dynamique Moléculaire

3. L'échantillonnage de la SEP : les méthodes



- **Dynamique moléculaire :**

- Evolution du système au cours du temps
- Etude dans l'espace des phases
- Calcul d'une moyenne temporelle :

$$A_{DM} = \langle a \rangle_{DM} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a_m(\vec{r}_m(t), \vec{p}_m(t))$$

- **Méthode Monte Carlo :**

- Générations d'un ensemble de configurations non connectées temporellement
- Etude dans l'espace des configurations

- Calcul d'une moyenne d'ensemble : $A_{MC} = \langle a \rangle_{MC} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a_m(\vec{r}_m)$

- **Principe ergodique : $A = A_{DM} = A_{MC}$**

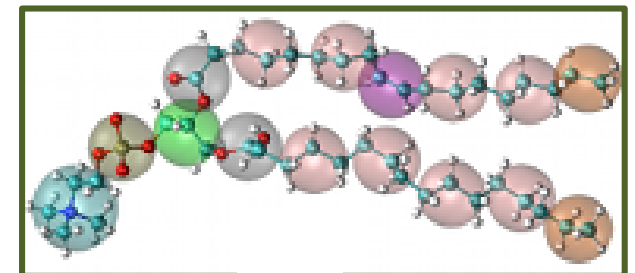
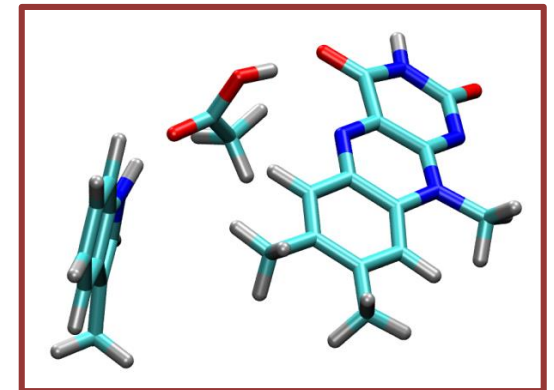
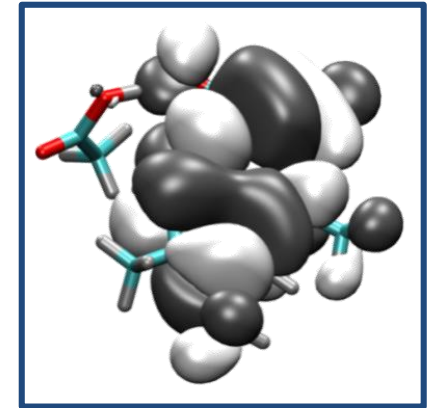
Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

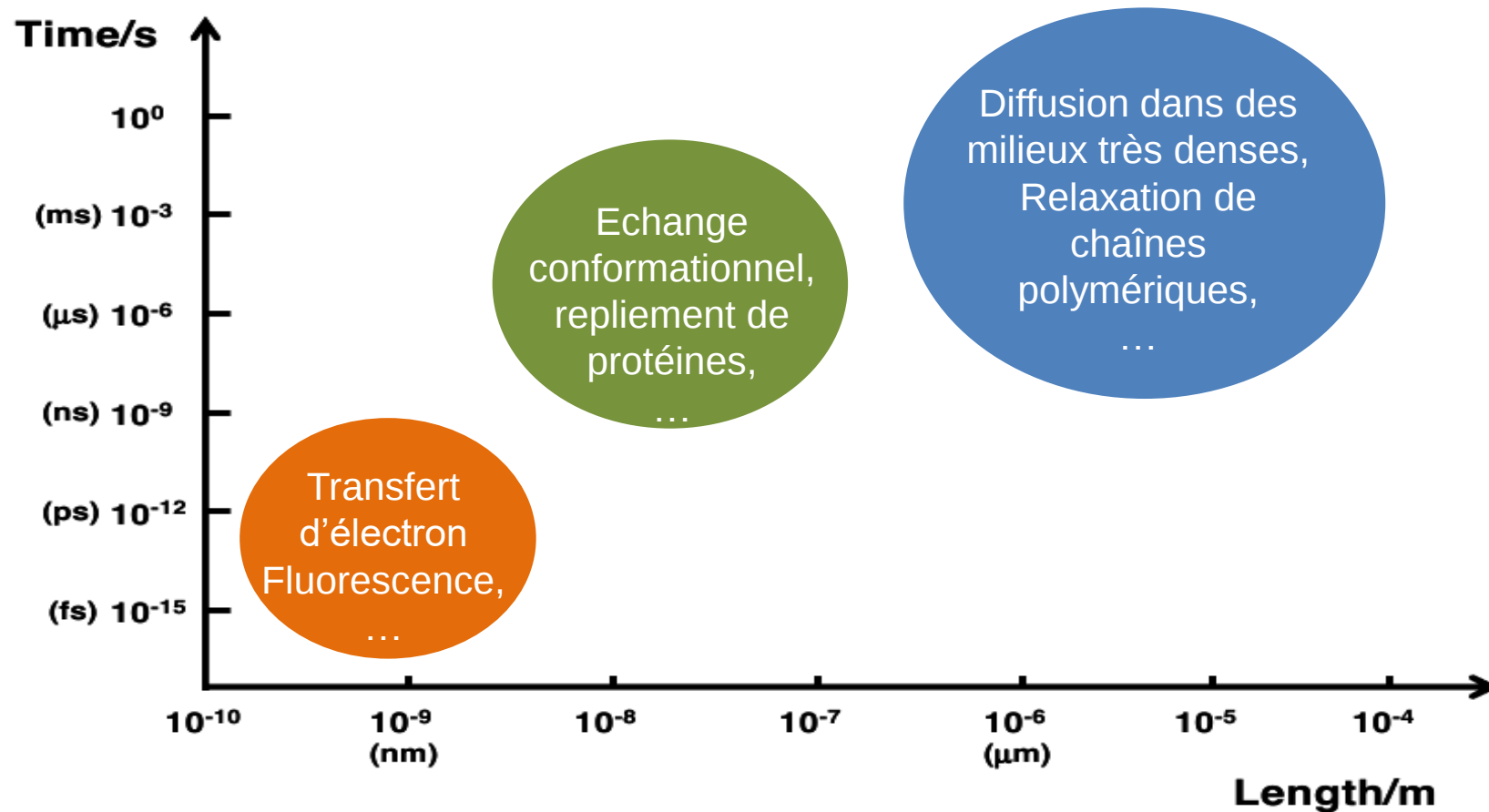
- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. **Description d'un système moléculaire**
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

II.1 Les différentes échelles de description

- Description de la matière au niveau électronique (QM) :
 - Prise en compte explicite des électrons et des noyaux
 - Mécanique quantique
- Description au niveau atomique (MM) :
 - Matière composée d'atomes et molécules (électrons pris en compte seulement de manière effective)
 - Mécanique classique (Newtonienne) ponctuelle
- Description au niveau mésoscopique (CG) :
 - Matière constituée de « gros grains »
 - Mécanique de Langevin
- Description au niveau macroscopique :
 - Matière « continue »
 - Mécanique des milieux continus



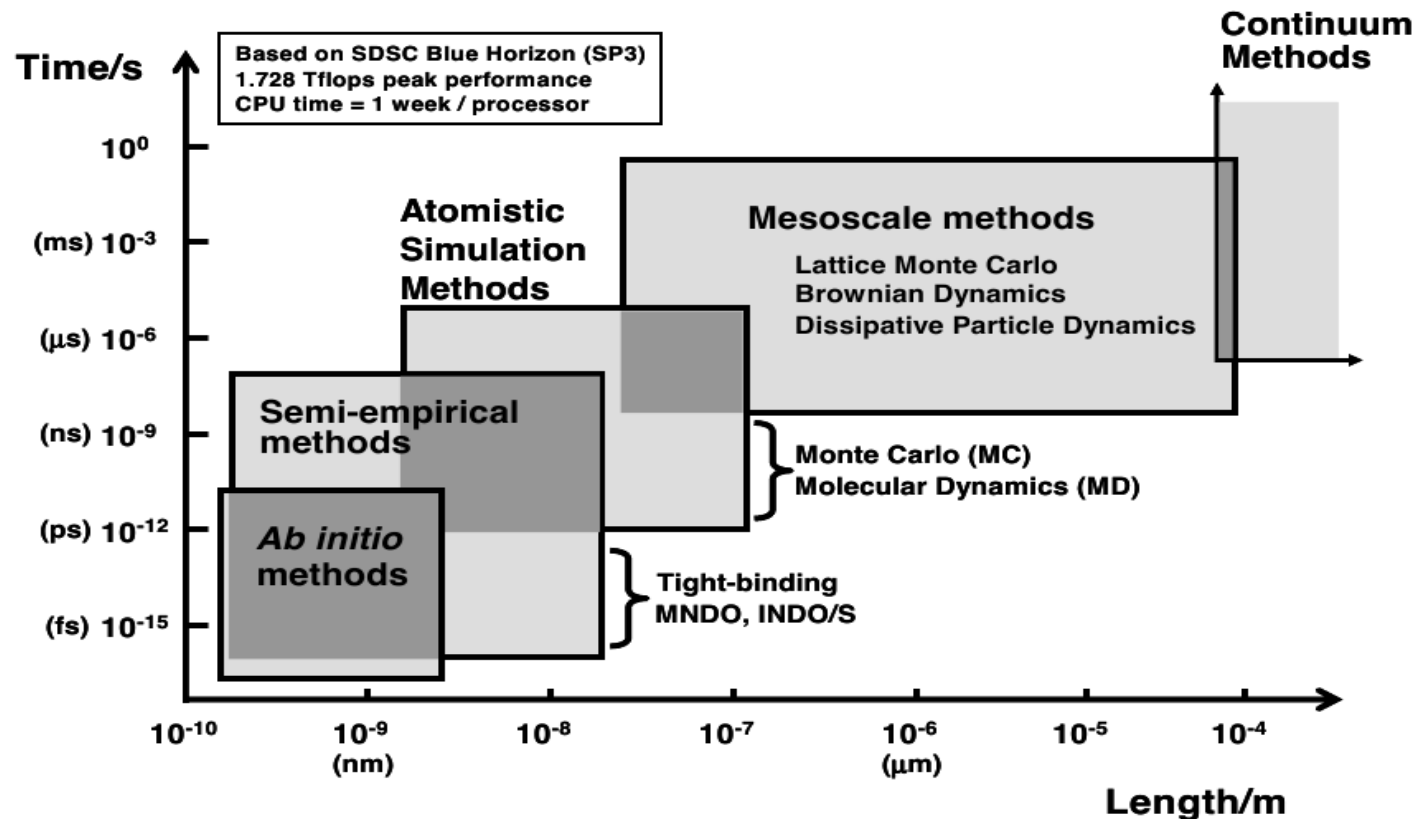
II.1 Les différentes échelles de description



- Un processus/propriété physico-chimique correspond à une échelle de temps et d'espace
- Un processus nécessite la prise en compte de tout ou partie des degrés de liberté du système

II.1 Les différentes échelles de description

- Les différentes descriptions moléculaires sont associées à différentes échelles de temps et d'espace accessibles



F.R. Hung, K.E. Gubbins, and S. Franzen, *Chemical Engineering Education*, Fall 2004

- Plus le niveau de description est précis, plus les calculs seront longs

II.1 Les différentes échelles de description

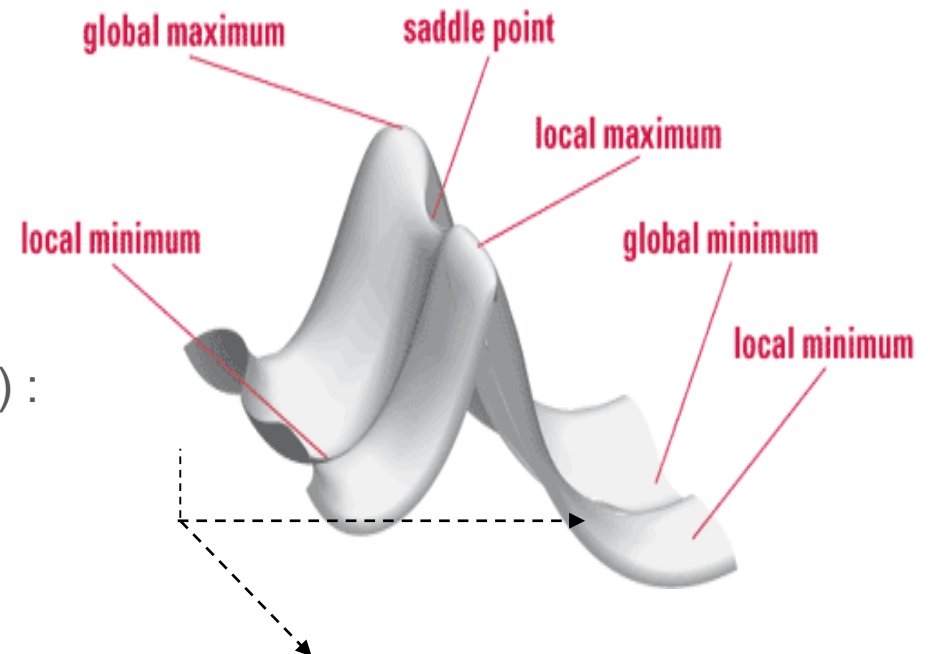
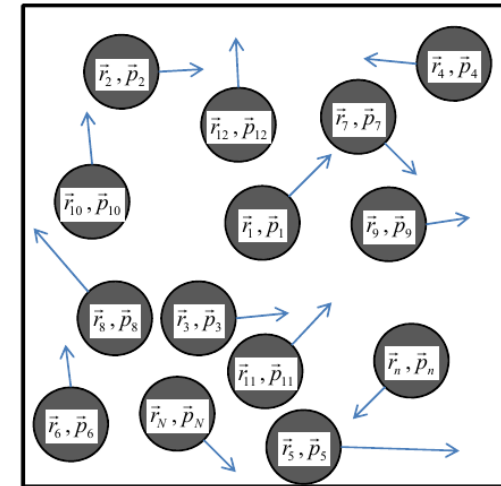
Niveau de représentation	Calcul de l'énergie	Avantages	Inconvénients
Ab initio Noyaux, électrons	Résolution de l'équation de Schrödinger	• Rupture/formation de liaisons • Contrôle du degré de précision • A priori exact	• $N < 100-1000$ atomes • $T < 10$ ps
Semi-empirique Noyaux, électrons de valence	Simplification des méthodes ab initio par l'introduction de paramètres	• Rupture/formation de liaisons • $T \rightarrow 10$ ns	• Qualité du calcul difficile à évaluer a priori • Paramètres adaptés à un problème particulier
Mécanique Moléculaire Atomes	Expression classique de l'énergie	• $N \rightarrow 10^6$ atomes • $T \rightarrow 1$ μs • Nombreuses quantités thermo accessibles	• Pas de réactivité • Précision limitée
Echelle mésoscopique « groupes » d'atomes	Expression « simplifiée » de l'énergie	• $N \rightarrow 10^9$ particules • $T \rightarrow$ seconde • Organisation macromoléculaire (micellisation, repliement)	• Perte de la structure fine moléculaire • Souvent qualitatif

II.1 Les différentes échelles de description

- Le choix de la description du système moléculaire dépend :
 - De la question à laquelle on souhaite répondre :
 - ✦ Réactivité chimique → QM nécessaire car plusieurs états électroniques
 - ✦ Calcul de propriétés thermophysiques → MM souvent préférable car meilleur échantillonnage (plus de configurations peuvent être modélisées)
 - De la capacité de calcul disponible
- Quand plusieurs choix sont possibles, il y a un compromis à faire entre :
 - Précision de chaque calcul de l'énergie
 - Nombre de calculs réalisés
- Au final :
 - Il n'y a pas toujours de réponse unique
 - Compromis précision / statistique

II.2 Représentation à l'échelle atomique

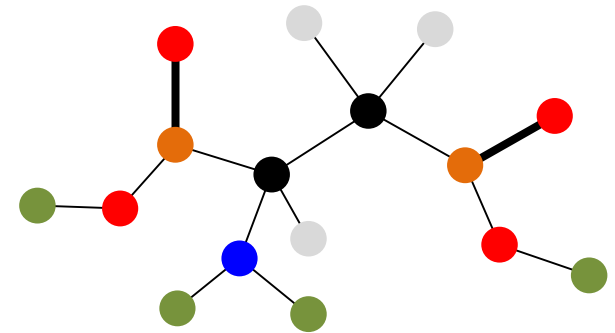
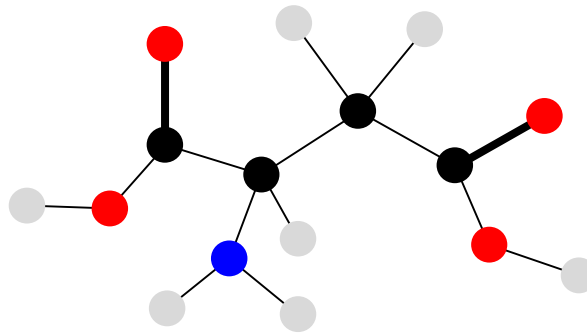
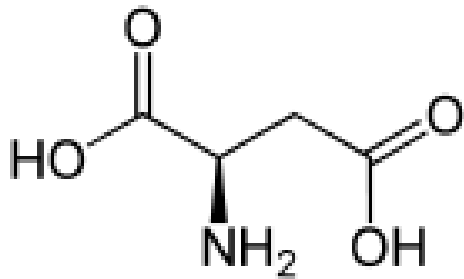
- Description classique :
 - Positions : $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$
 - Impulsions : $\vec{p} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$
- Approximation de Born-Oppenheimer
- Définitions :
 - Espace des phases : ensemble des microétats définis par $\{\vec{r}, \vec{p}\}$ (Dynamique Moléculaire)
 - Espace des configurations : ensemble des configurations spatiales $\{\vec{r}\}$ (Monte Carlo)
 - Surface d'énergie potentielle (SEP ou PES) : énergie potentielle du système en fonction des coordonnées $\vec{r}$ des particules
 - Un point de l'espace des configurations $\leftrightarrow$ un point sur la SEP



II.3 Les champs de forces

- Mécanique moléculaire :

- Description d'une molécule = atomes connectés entre eux
- Les liaisons ne peuvent pas être rompues



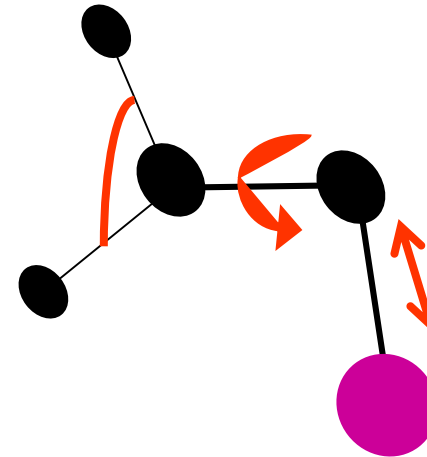
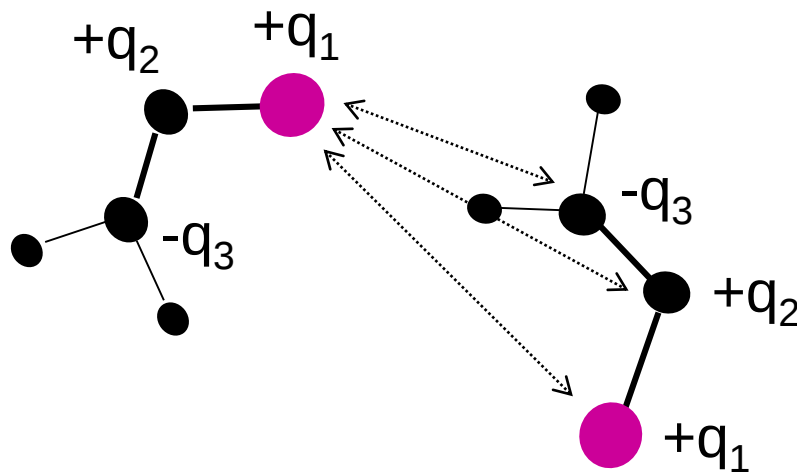
- Notion de type d'atomes :

- Un atome est décrit par un ensemble de paramètres (charges partielles, longueurs de liaison avec les voisins,...) qui décrit ses interactions avec les autres atomes
- Le type d'atomes dépend de l'environnement chimique de l'atome
- Le nombre de type d'atomes défini dépend d'un choix fait a priori

II.3 Les champs de forces

- Décomposition de l'énergie en une somme de termes avec une expression analytique simple:

$$E = \underbrace{E_{\text{electrostatique}} + E_{\text{dispersion-repulsion}}}_{\text{Interactions entre atomes « non-liés »}} + \underbrace{E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}}}_{\text{Interaction entre atomes liés}}$$



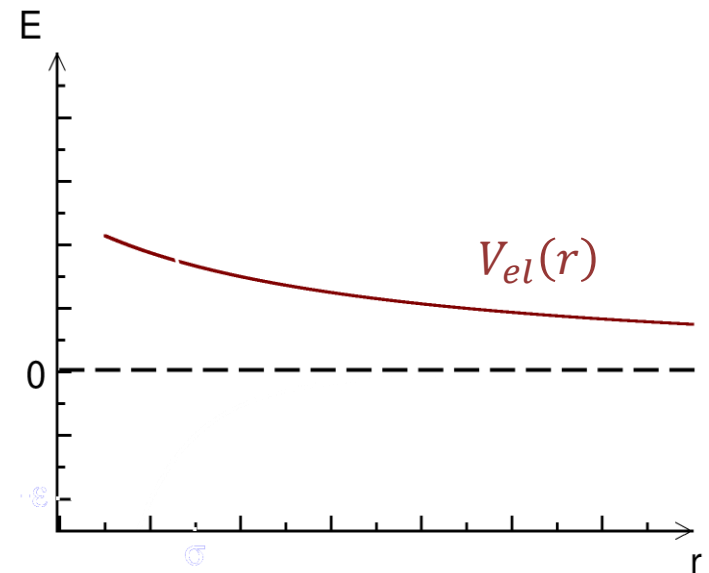
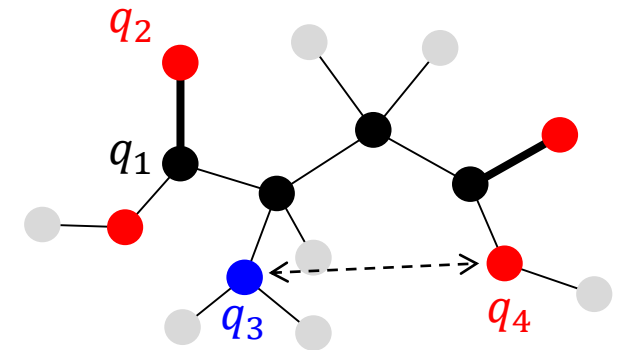
- Utilisation fréquente de potentiels de paires pour les interactions entre atomes « non-liés » :
 - Avantages : temps de calcul réduit, énergie et forces additives (analyse de sous-parties du système / parallélisation des calculs)
- D'autres termes peuvent être rajoutés pour décrire des interactions « fines »

II.3 Les champs de forces – Interactions électrostatiques

- La densité électronique portée par les atomes est représentée par un jeu de charges partielles
- Interaction entre atomes séparés d'au moins 3 liaisons
- Les charges partielles interagissent suivant un potentiel Coulombien :

$$V_{el}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Interaction à longue portée $> 20 \text{ \AA}$
- Détermination des charges partielles à partir de calculs de chimie quantique :
 - Schémas de population (Mulliken,...)
 - Reproduction du potentiel électrostatique créé par une molécule



II.3 Les champs de forces – interactions de dispersion-répulsion

- Interactions de dispersion :

- Interactions **attractives** dipôles induits-dipôles induits
- Fait partie des interactions de van der Waals (int. de London)

$$V_{disp}(r) = -\frac{C}{r^6}$$

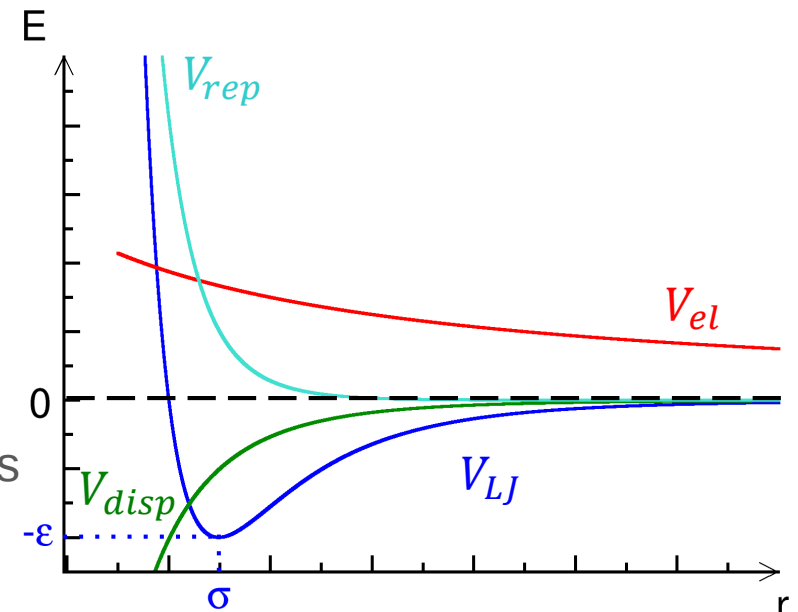
- Courte portée < 15 Å
- Ordres de grandeur : ~1-10 kJ.mol⁻¹

- Interactions répulsives :

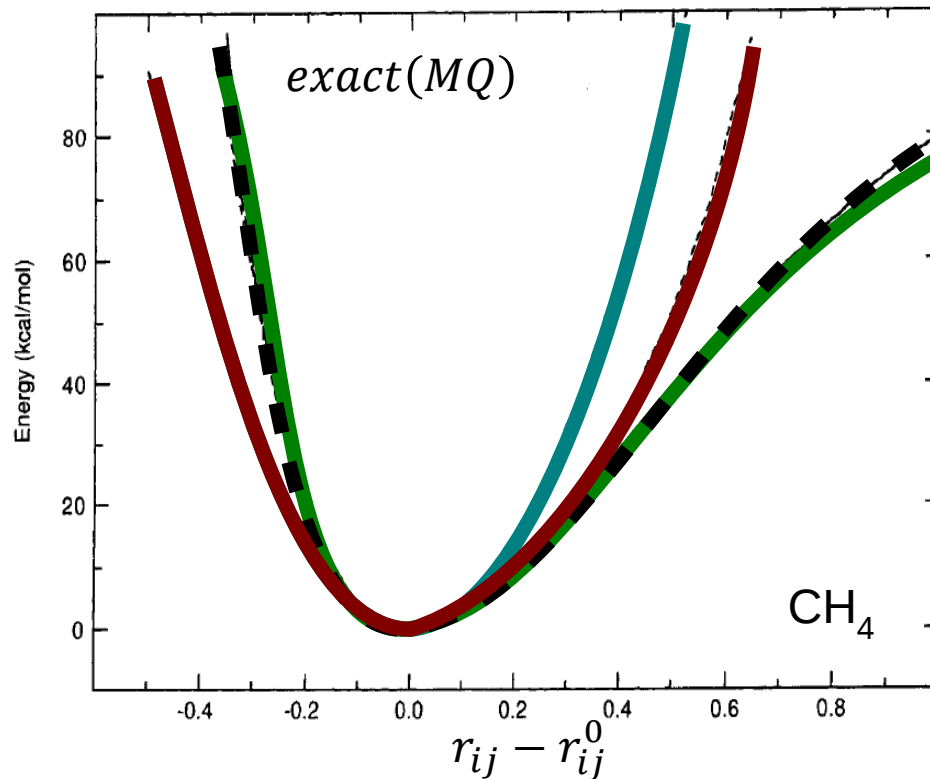
- Non-interpénétrabilité des nuages électroniques
- Très courte portée
- Expression empirique :

$$V_{rep}(r) = \frac{A}{r^{12}} \quad \text{ou} \quad V_{rep}(r) = \exp(-\alpha r)$$

- Interactions formellement regroupées :
- $$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



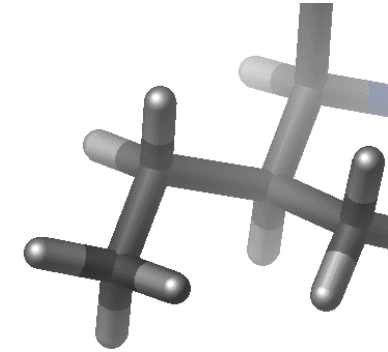
II.3 Les champs de forces – potentiel intramoléculaire de liaison



$$E_{Morse} = D[1 - e^{\sqrt{k/2D}(r_{ij} - r_{ij}^0)}]^2$$

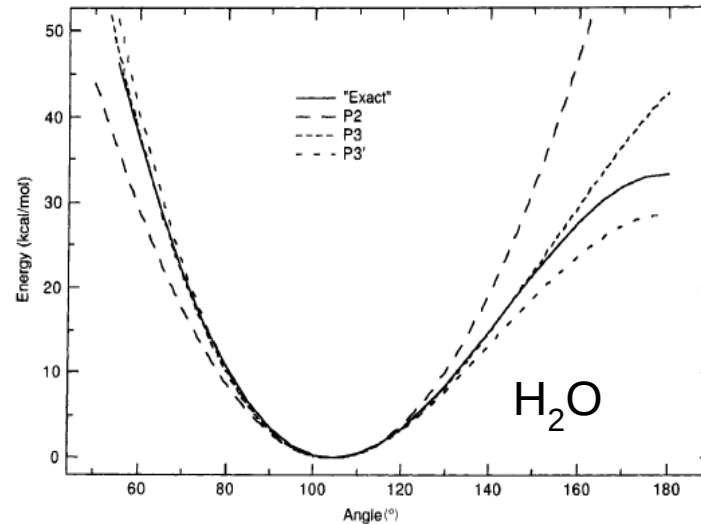
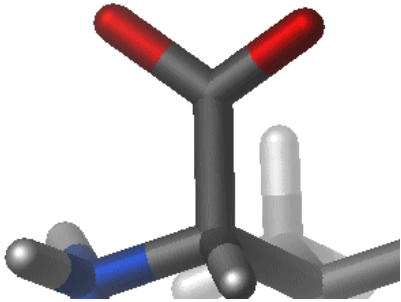
$$E_{P4} = k_{ij,2}(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + k_{ij,3}(r_{ij} - r_{ij}^0)^3 + k_{ij,4}(r_{ij} - r_{ij}^0)^4$$

$$E_{P2} = k_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad \leftarrow E_{liaison}$$



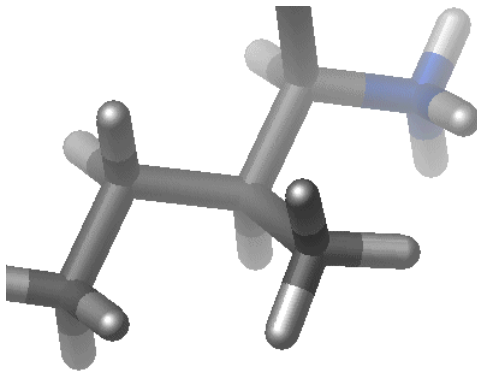
- Potentiel de Morse
 - Plus précis
 - Plus cher en temps de calcul
 - Description du minimum du potentiel équivalente
- En pratique : le plus souvent approximation harmonique
 - Deux paramètres k_{ij} et r_{ij}^0 qui dépendent du type de la liaison
 - Calibration : données RX et IR

II.3 Les champs de forces – potentiels intramoléculaires angulaires



- Énergie angulaire :

$$E_{angle} = k_a (\theta_a - \theta_{0,a})^2$$



- Énergie de torsion : variation énergétique lors de la rotation autour de la liaison B-C dans une séquence A-B-C-D.
- Fonction périodique
- Décomposition en une somme de termes sinusoïdaux :

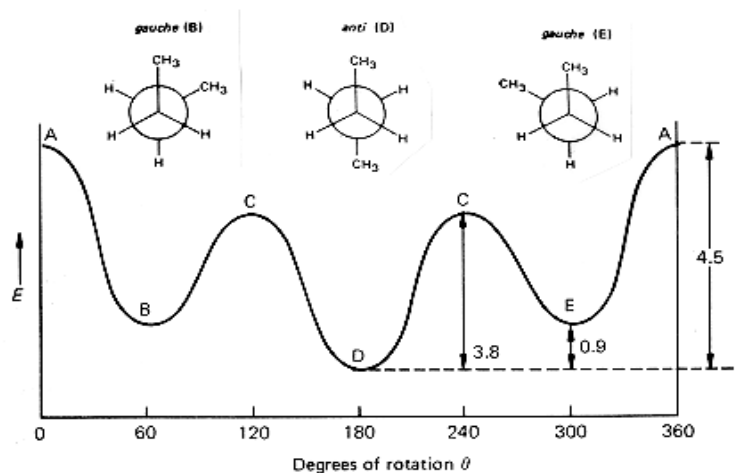
$$E_{torsion} = \sum_{n=1}^4 \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \delta)]$$

II.3 Les champs de forces

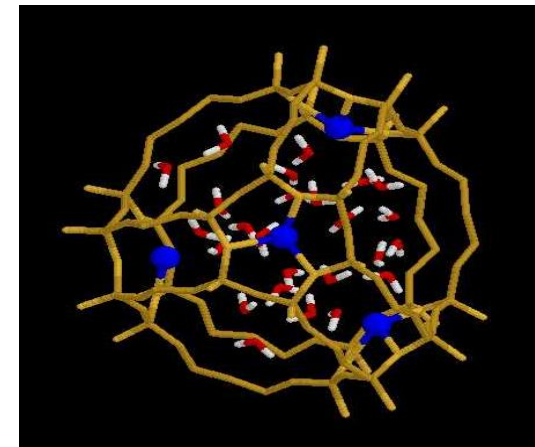
- Transférabilité :
 - Utilisation des paramètres d'un atome déjà connu pour les utiliser pour un atome dans une nouvelle molécules
 - Relié aux performances de prédiction
- Compromis à trouver entre :
 - Reproduction « précise » des propriétés d'une molécule
 - Reproduction « en moyenne » des propriétés d'un ensemble de molécules
- Signification de l'énergie :
 - L'énergie est calculée par rapport à une référence où les paramètres géométriques correspondraient à une valeur de référence
 - Seules les différences d'énergie MM entre deux configurations ont un sens

II.3 Les champs de forces – dans quels cas ?

- Champs de force « classiques » : électrons traités implicitement
 - Pas de rupture/formation de liaison
 - Pas de transferts de charges (charges des atomes « figées »)
- Applications limitées à des propriétés pour lesquelles la réorganisation du nuage électronique joue un faible rôle
- Exemples :



Énergie de torsion dans le butane
Énergie conformationnelle



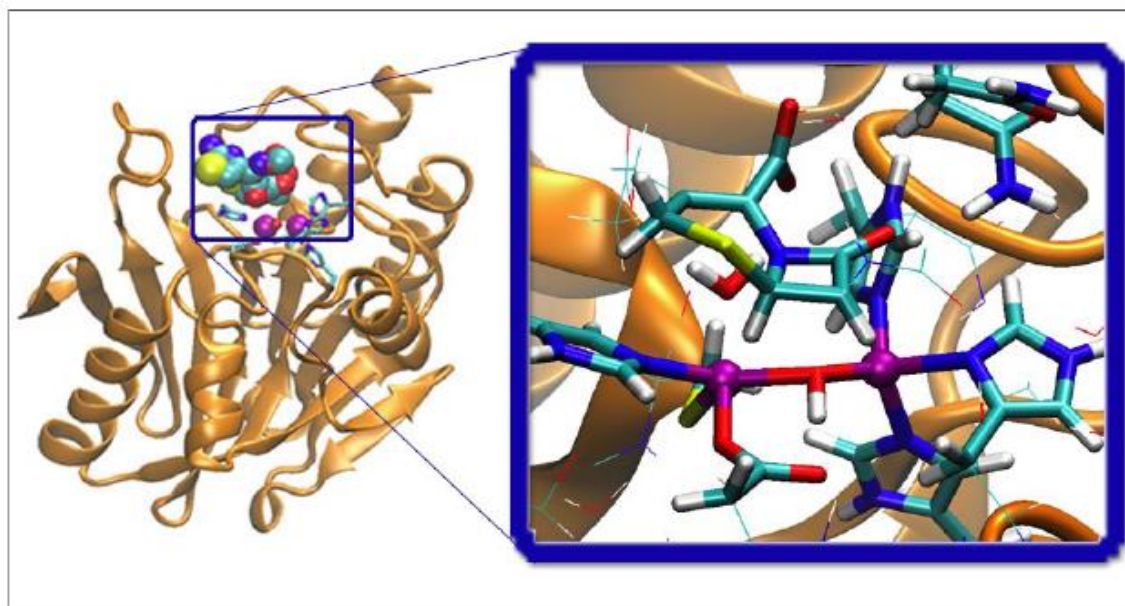
Eau adsorbée à une surface
Énergie potentielle intermoléculaire

II.3 Les champs de forces – Avantages/Limitations

- Avantages :
 - Relativement « bon marché » en temps de calcul (vs. Chimie quantique)
 - Possibilité d'étudier des systèmes complexes
 - Échantillonnages / Temps accessibles plus importants qu'avec la mécanique quantique (mais toujours limités)
- Désavantages :
 - électrons considérés seulement de façon effective (via la valeur des paramètres)
 - pas de rupture de liaison ou d'étude d'états excités → pas de réactivité chimique
- Peut-on pallier les limitations des champs de force « classiques » ?
 - Champs de forces polarisables ou réactifs (plus coûteux en temps de calcul)
 - Approche hybride QM/MM
 - A l'autre échelle de temps ou de taille : approche « gros grains »

II.3 Les champs de forces – approche hybride QM/MM

- Dans une même simulation :
 - Une petite partie du système traitée au niveau quantique
 - Le reste est traité au niveau MM



- Rupture/formation de liaisons possibles dans la partie QM du système
- Dynamique globale de la partie MM
- Fait partie de la famille des méthodes « multi-échelles »



2013



Martin Karplus



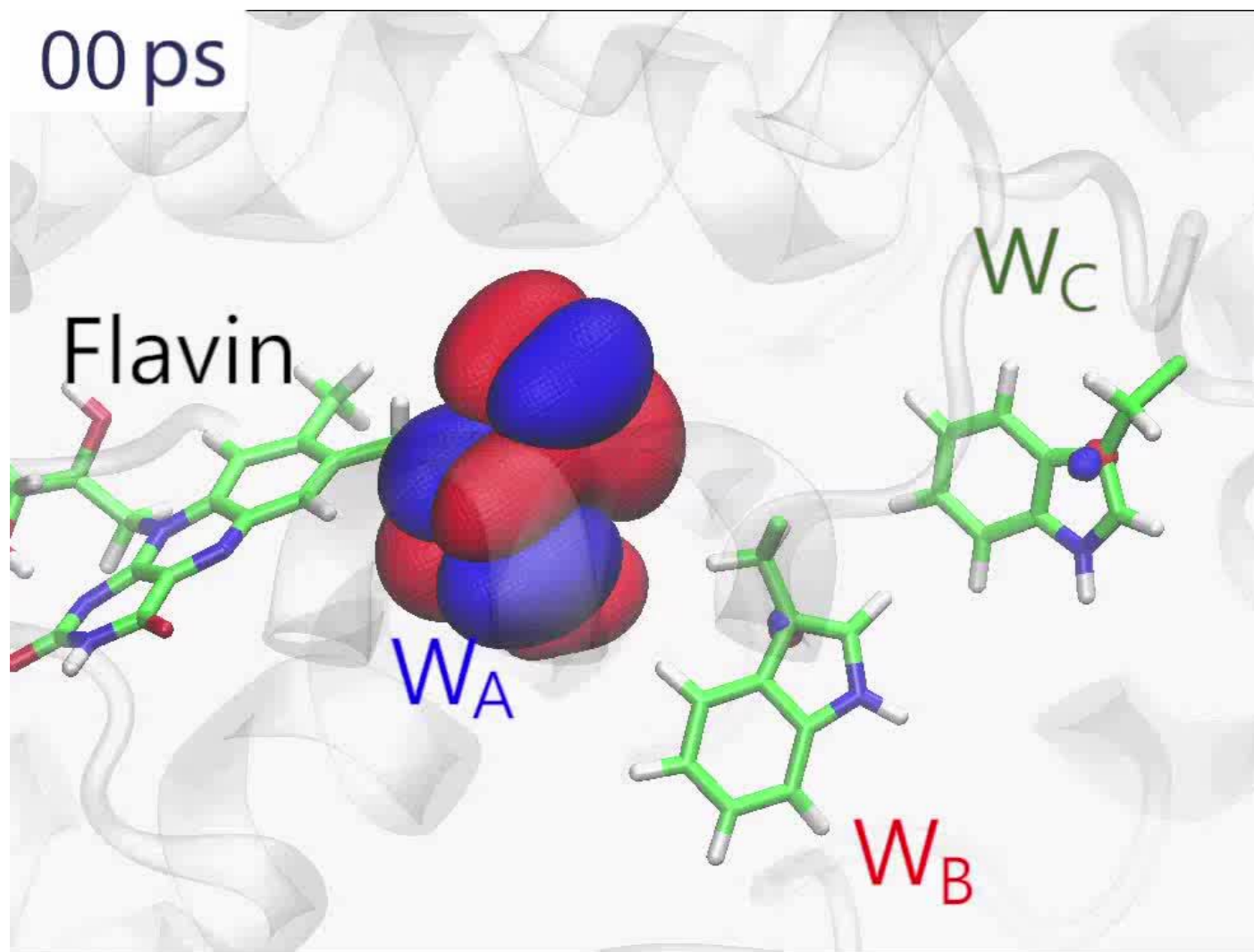
Michael Levitt



Arieh Warshel

II.3 Les champs de forces – approche hybride QM/MM

- Transfert d'électron dans le cryptochrome



Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. Description d'un système moléculaire
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

III.1 Calcul d'une intégrale par la méthode de Monte Carlo

- Calcul d'une propriété thermodynamique = calcul d'intégrales

$$A = \langle a(\vec{r}) \rangle = \iiint a(\vec{r}) \mathcal{P}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}{\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}$$

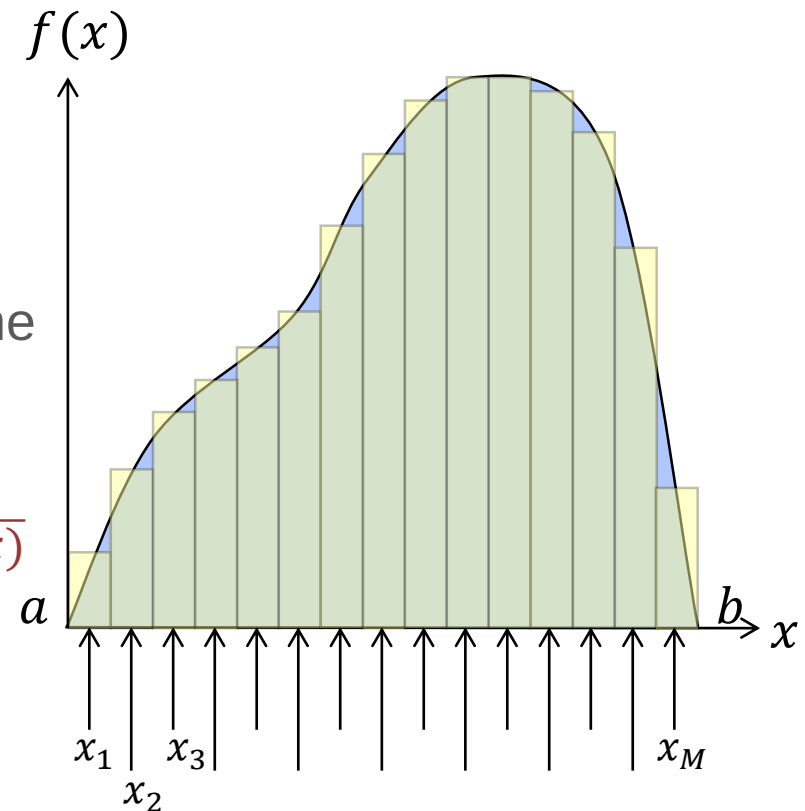
- Comment calcule-t-on numériquement une intégrale ?
- Méthode des rectangles :

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

- Echantillonnage de $f(x)$ sur une grille uniforme
- Estimation de la valeur de I :

$$I \simeq \sum_{i=1}^M f(x_i) \Delta x = (b - a) \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(x_i) = (b - a) \times \overline{f(x)}$$

- Valeur d'autant plus précise que M est grand



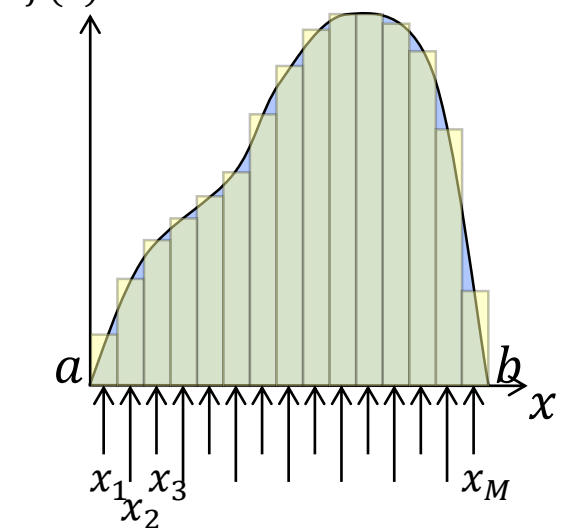
III.1 Calcul d'une intégrale par la méthode de Monte Carlo

- Calcul d'une intégrale par la méthode de Monte Carlo : échantillonnage aléatoire (mais uniforme!) des coordonnées
- Même formule pour estimer l'aire sous la courbe :

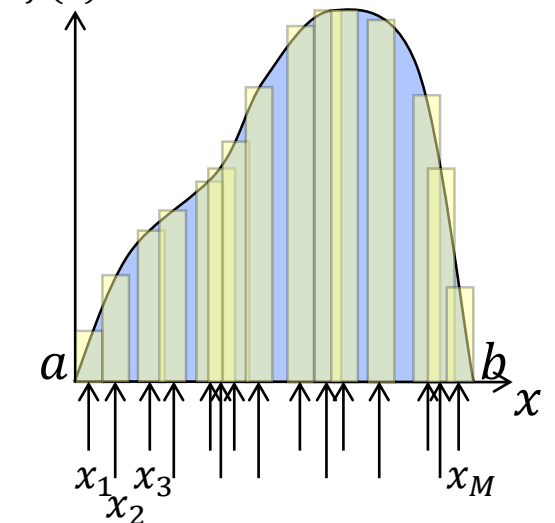
$$I \simeq (b - a) \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(x_i) = \int_a^b dx \times \overline{f(x)}$$

- Les deux approches convergent vers la même valeur pour M grand
- Vitesse de convergence pour une intégrale en dimension d :
 - Échantillonnage régulier : erreur $\propto M^{-2/d}$
 - Méthode Monte Carlo Monte : erreur $\propto M^{-1/2}$
 - Méthode MC plus efficace pour $d > 4$

Méthode des rectangles :
Échantillonnage régulier



Méthode Monte Carlo :
Échantillonnage aléatoire



III.2 L'échantillonnage préférentiel

- Application au calcul d'une grandeur thermodynamique :

$$A = \frac{\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}{\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}$$

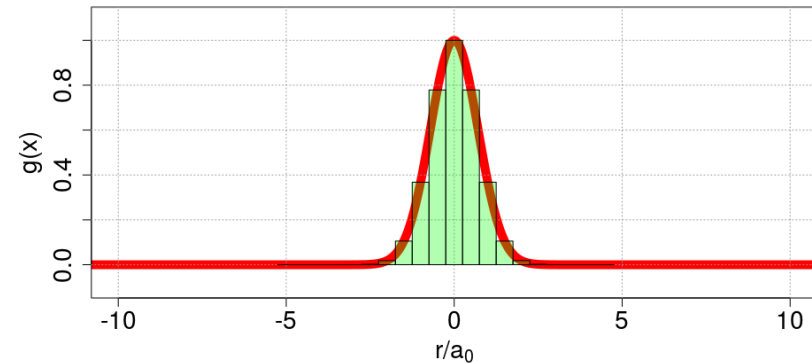
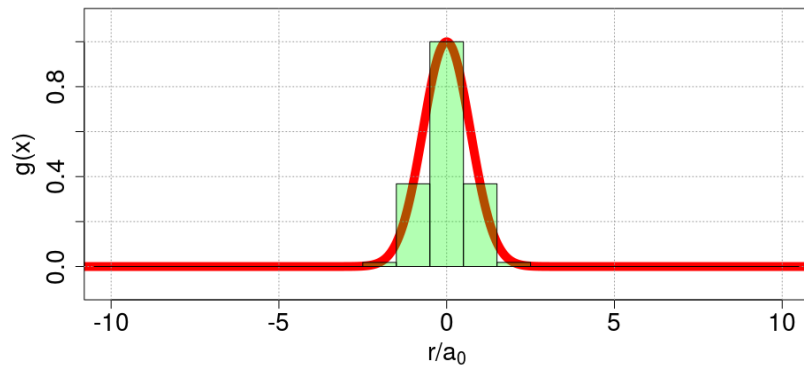
- $\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r} \simeq \Gamma \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp(-\beta E_i)$
- $\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r} \simeq \Gamma \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(C_i) \exp(-\beta E_i)$
- $\Gamma = \iiint d\vec{r}$

$$A \simeq \frac{\sum_{i=1}^M a(C_i) \exp(-\beta E_i)}{\sum_{i=1}^M \exp(-\beta E_i)} = \sum_{i=1}^M a(C_i) \tilde{\mathcal{P}}(C_i)$$

- Problème : de nombreuses configurations ont une probabilité très faible donc l'estimation numérique va converger très lentement

III.2 L'échantillonnage préférentiel

- Pour améliorer la précision sur l'intégrale, il vaut mieux échantillonner plus souvent les zones où la fonction $f(x)$ prend des valeurs importantes :



- Mathématiquement, il est équivalent de faire :
 - Echantillonnage uniforme selon x :

$$I \simeq (b - a) \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(x_i)$$

- Echantillonnage selon une loi de distribution $\rho(x)$:

$$I \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{f(x_i)}{\rho(x_i)}$$

Echantillonnage uniforme : $\rho(x) = 1/(b - a)$

III.2 L'échantillonnage préférentiel

- Application au calcul d'une grandeur thermodynamique :

$$A = \frac{\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}{\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}$$

- $\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{\exp(-\beta E_i)}{\rho(C_i)}$
- $\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{a(C_i) \exp(-\beta E_i)}{\rho(C_i)}$

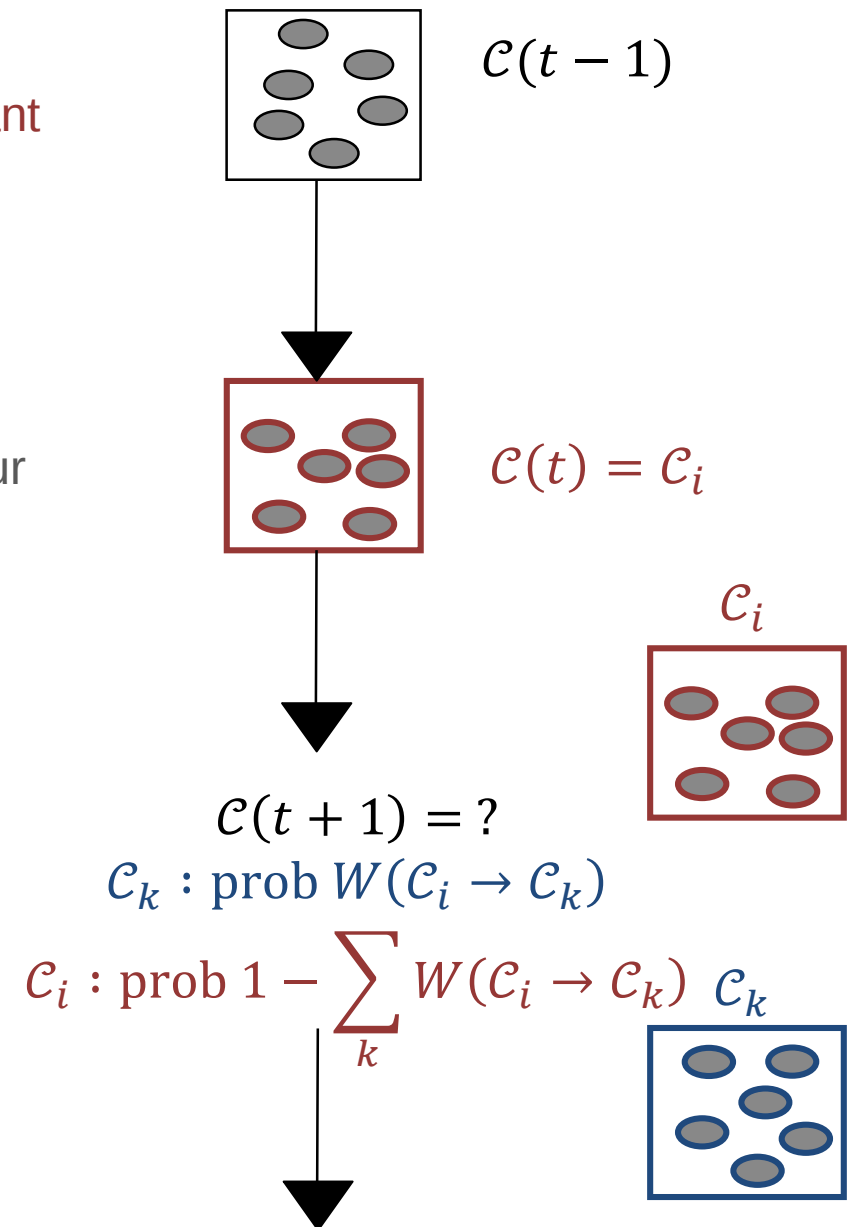
- Si on prend $\rho(C_i) = \mathcal{P}(C_i) = \exp(-\beta E_i)/Q$, on obtient :

$$A \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(C_i)$$

- Comment générer des configurations selon la loi de distribution $\mathcal{P}(\mathcal{C})$?

III.3 Chaînes de Markov et micro-réversibilité

- Chaîne de Markov :
 - Succession de configurations $\{\mathcal{C}(t)\}_{t=1,M}$ suivant une loi de distribution $\rho(\mathcal{C})$
- Procédure de création de la chaîne de Markov :
 - Soit $\mathcal{C}_i$ la configuration au pas t
 - Génération d'une configuration $\mathcal{C}_k$ possible pour le pas $(t + 1)$
 - Probabilité de passage $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ de la configuration $\mathcal{C}_i$ vers la configuration $\mathcal{C}_k$:
 - ✦ ne dépend que de $\mathcal{C}_i$, $\mathcal{C}_k$, et de la loi de distribution $\rho(\mathcal{C})$
 - ✦ Ne dépend pas de « l'histoire » du système
 - « Choix » de la configuration au pas $(t + 1)$:
 - ✦ Soit la même configuration $\mathcal{C}_i$
 - ✦ Soit une nouvelle configuration $\mathcal{C}_k$



III.3 Chaînes de Markov et micro-réversibilité

- Probabilité d'être dans la configuration $\mathcal{C}_i$ au pas $(t + 1)$:

$$P(\mathcal{C}_i, t + 1) = \underbrace{\left[P(\mathcal{C}_i, t) - \sum_{k \neq i} P(\mathcal{C}_i, t) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) \right]}_{\text{Probabilité de conserver la configuration } \mathcal{C}_i} + \underbrace{\sum_{k \neq i} P(\mathcal{C}_k, t) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)}_{\text{Probabilité d'arriver dans la configuration } \mathcal{C}_i}$$

- Condition d'équilibre (stationnarité) :

À l'équilibre, la probabilité d'être dans la configuration $\mathcal{C}_i$ à un pas t ne dépend que de $\mathcal{C}_i$: $P(\mathcal{C}_i, t + 1) = P(\mathcal{C}_i, t) = \rho(\mathcal{C}_i)$

$$\sum_{k \neq i} \rho(\mathcal{C}_i) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \sum_{k \neq i} \rho(\mathcal{C}_k) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$$

- Condition suffisante : micro-réversibilité

$$\forall(\mathcal{C}_i, \mathcal{C}_k), \quad \rho(\mathcal{C}_i) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \rho(\mathcal{C}_k) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$$

III.4 Le critère de Metropolis

- Objectif :

- Déterminer les probabilités de passage $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ de façon à ce que les états soient visités avec la loi de probabilité ρ
- Loi de probabilité visée : $\rho(\mathcal{C}_j) = \mathcal{P}(\mathcal{C}_j)$

- Condition de micro-réversibilité :

$$\frac{W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)}{W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)} = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}$$

- Critère de Metropolis :

Si $\mathcal{P}(\mathcal{C}_k) > \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$, $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = 1$

Si $\mathcal{P}(\mathcal{C}_k) < \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$, $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}$

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(\frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}, 1 \right)$$

III.4 Le critère de Metropolis – Ensemble canonique

- Loi de probabilité des configurations dans l'ensemble canonique :

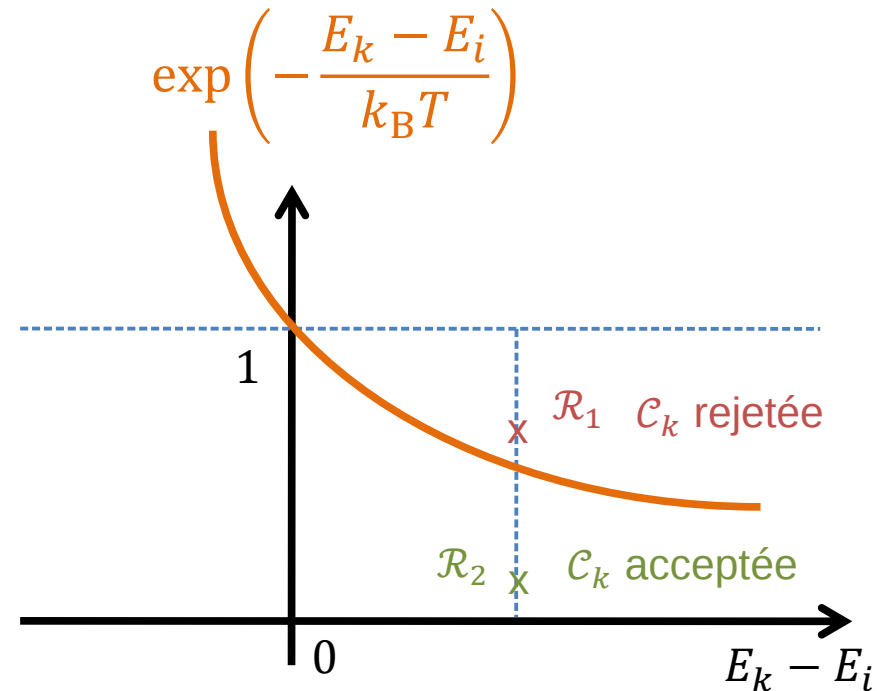
$$\mathcal{P}_{NVT}(\mathcal{C}_j) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \times \frac{1}{Z_N} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

- Probabilité de passage

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min\left(1, \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T}\right)\right)$$

- Mise en œuvre :

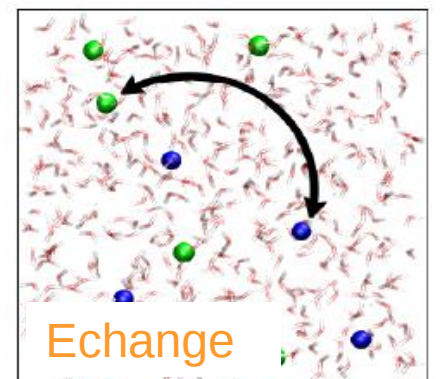
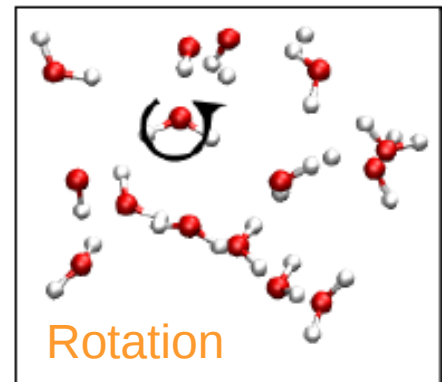
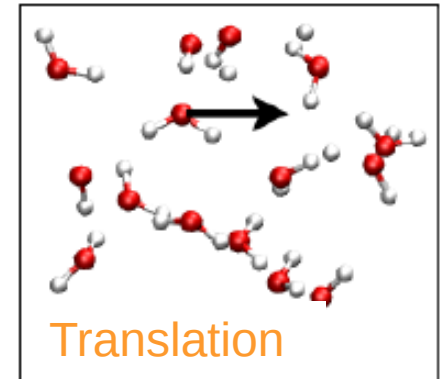
- Calcul de l'énergie E_i de la configuration $\mathcal{C}_i$
- Construction de la configuration $\mathcal{C}_k$
- Calcul de l'énergie E_k de la configuration $\mathcal{C}_k$
- Calcul de : $Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T}\right)$
- Génération d'un nombre aléatoire $\mathcal{R}$ compris entre 0 and 1 :
 - ✦ Si $\mathcal{R} < Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$, on accepte la nouvelle configuration $\mathcal{C}_k$
 - ✦ Si $\mathcal{R} > Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$, on conserve la configuration $\mathcal{C}_i$



III.5 Les mouvements Monte Carlo

- Génération de la configuration C_k :
 - Si aléatoire : forte probabilité d'avoir une énergie très élevée
 - Probabilité d'accepter la nouvelle configuration très faible
 - Efficacité faible de la chaîne de Markov

- Mouvements Monte Carlo :
 - Modification de la configuration C_i pour construire la configuration C_k
 - Dépendent du système et sont définis au début de la simulation
 - Peuvent être « non physiques »
 - Condition importante : ils doivent permettre de générer **toutes** les configurations possibles du système
 - ✦ Monoatomiques : translations suffisantes
 - ✦ Polyatomiques rigides : rotations de la molécule nécessaires
 - ✦



III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique

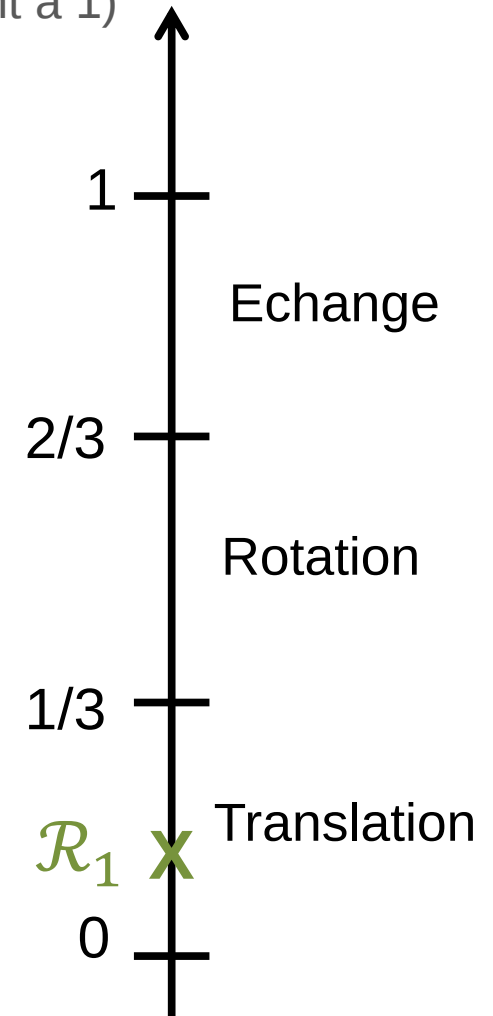
- Sélection du type de mouvement :

- Chaque type de mouvement a une probabilité $P(\mathcal{M})$ (sommant à 1)
- Génération d'un nombre aléatoire $\mathcal{R}_1$ entre 0 et 1
- Le mouvement $\mathcal{M}$ est choisi si :

$$\sum_{j=1}^{\mathcal{M}-1} P(j) < \mathcal{R}_1 < \sum_{j=1}^{\mathcal{M}} P(j)$$

- Choix des probabilités des différents mouvements :

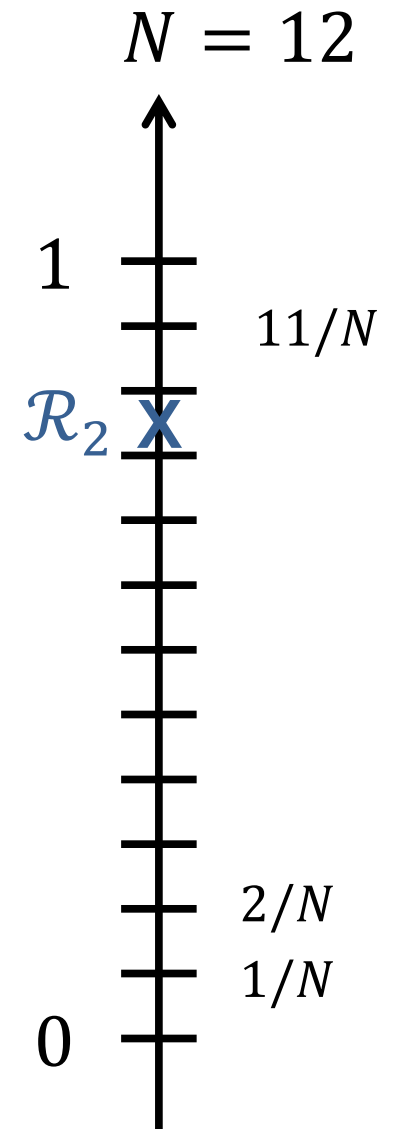
- N'affecte *a priori* pas les valeurs des grandeurs moyennes
- Mais peut aider à une meilleure efficacité d'échantillonnage des configurations



III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique

- Sélection du type de mouvement
- Sélection de la molécule à qui le mouvement est appliquée :
 - Séparation de l'intervalle $[0; 1]$ en N morceaux
 - Génération d'un nombre aléatoire $\mathcal{R}_2$ entre 0 and 1
 - Choix de la molécule m telle que :

$$\frac{m-1}{N} < \mathcal{R}_2 < \frac{m}{N}$$



III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique

- Sélection du type de mouvement
- Sélection de la molécule à qui le mouvement est appliquée
- Application du mouvement sélectionné à la molécule m :
 - Génération de nombres aléatoires (3 pour une translation : ξ_x, ξ_y, ξ_z)
 - Déplacement de la molécule pour créer la configuration $\mathcal{C}_k$ « à tester »

$$x_m(\mathcal{C}_k) = x_m(\mathcal{C}_i) + (2\xi_x - 1)\delta r$$

$$y_m(\mathcal{C}_k) = y_m(\mathcal{C}_i) + (2\xi_y - 1)\delta r$$

$$z_m(\mathcal{C}_k) = z_m(\mathcal{C}_i) + (2\xi_z - 1)\delta r$$

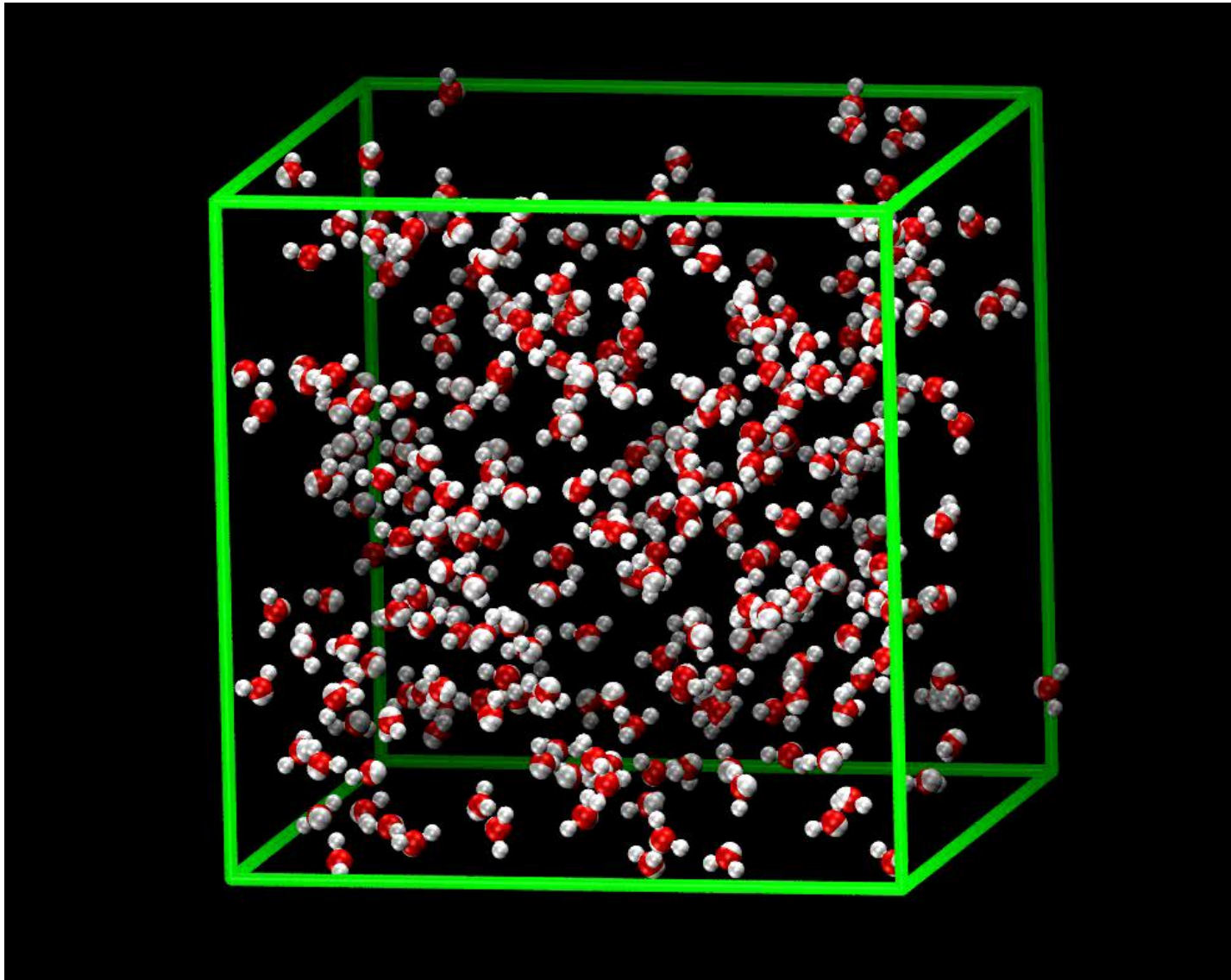
III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique

- Sélection du type de mouvement
- Sélection de la molécule à qui le mouvement est appliquée
- Application du mouvement sélectionné à la molécule m
- Calcul de l'énergie de la nouvelle configuration créée $\mathcal{C}_k$
- Application du critère de Metropolis :
 - Calcul de : $Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T}\right)$
 - Génération d'un nombre aléatoire $\mathcal{R}$ compris entre 0 and 1 :
 - ✦ Si $\mathcal{R} < Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$, on accepte la nouvelle configuration $\mathcal{C}_k$
 - ✦ Si $\mathcal{R} > Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$, on conserve la configuration $\mathcal{C}_i$

III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique

- Les simulations Monte Carlo utilisent une grande quantité de nombres aléatoires (d'où leur nom)
- Exemple précédent :
création d'une configuration par translation d'une molécule
 - 1 nombre aléatoire pour “choisir” le mouvement de translation
 - 1 nombre aléatoire pour “choisir” la molécule à qui est appliquée la translation
 - 3 nombres aléatoires pour générer le vecteur de translation
 - 1 nombre aléatoire pour déterminer l'acceptation/le rejet de la configuration
 - Bilan : 6 nombres aléatoires pour seulement un cycle (10-1000 millions de cycles typiquement dans une simulation MC)

III.6 L'algorithme de Monte Carlo en pratique



III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques

- Simulations Monte Carlo bien adaptées pour l'ensemble canonique :
 - mouvements typiques : translation, rotation
 - Probabilité d'acceptation : critère de Metropolis

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(1, \exp \left(- \frac{E_k - E_i}{k_B T} \right) \right)$$

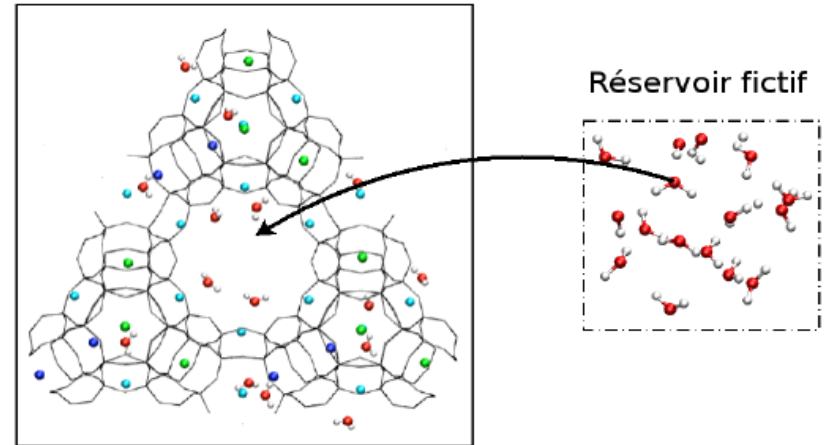
- Mais l'algorithme Monte Carlo peut être adapté à d'autres ensembles :
 - Ensemble isotherme-isobare (N, p, T)
 - Ensemble grand-canonique (μ, V, T)
- Adaptation nécessaire :
 - Nouveaux mouvements
 - Nouvelles probabilités des configurations $\rightarrow$ Nouveaux critères d'acceptation

III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques – Ensemble (μ, V, T)

- Ensemble grand-canonique adapté aux systèmes ouverts

- Exemple d'application :

- Calcul d'isothermes d'adsorption dans un matériau poreux



- Nécessité de créer des mouvements pouvant faire varier le nombre de particules :

- Mouvement d'insertion : $N_k = N_i + 1$
- Mouvement de suppression : $N_k = N_i - 1$
- Les particules sont échangées avec un réservoir « fictif »

- Probabilité d'une configuration $\mathcal{C}_j$:

$$\mathcal{P}_{\mu VT}(\mathcal{C}_j) \propto \frac{1}{N_j!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^{N_j} \exp \left(\frac{-E_j + \mu N_j}{k_B T} \right)$$

III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques – Ensemble (μ, V, T)

- Probabilité d'une configuration $\mathcal{C}_j$:

$$\mathcal{P}_{\mu VT}(\mathcal{C}_j) \propto \frac{1}{N_j!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^{N_j} \exp \left(\frac{-E_j + \mu N_j}{k_B T} \right)$$

- Modification de l'expression du critère de Metropolis pour accepter les mouvements

- Mouvement sans changement de nombre de particules : $N_k = N_i$

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(1, \exp \left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T} \right) \right)$$

- Mouvement d'insertion : $N_k = N_i + 1$

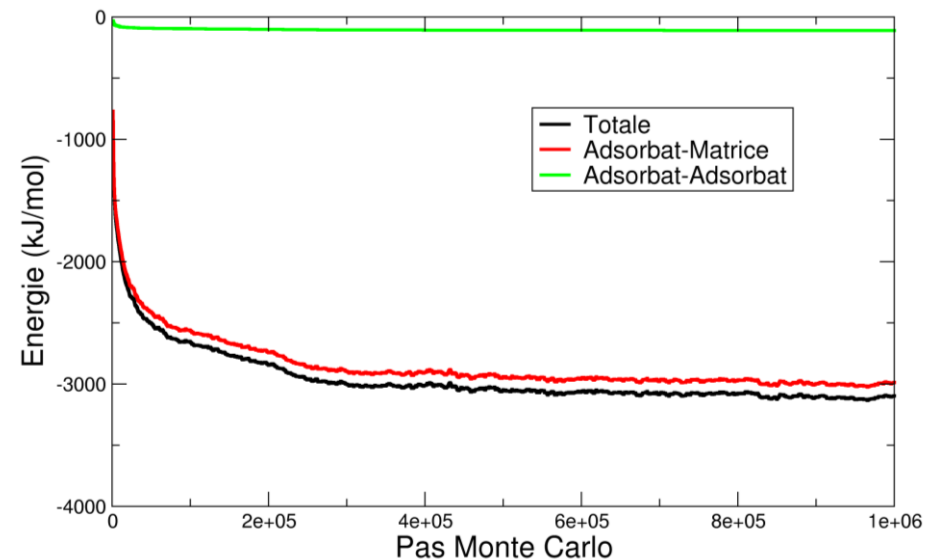
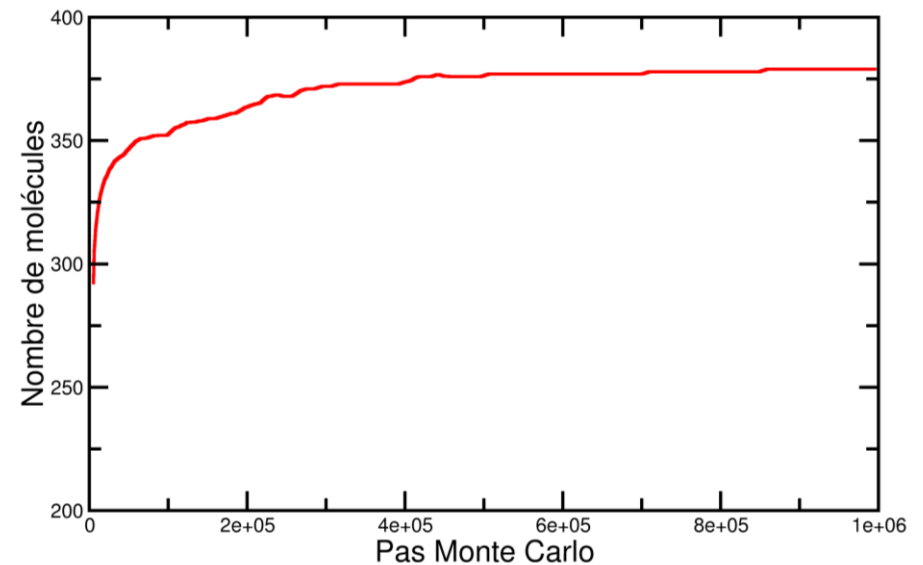
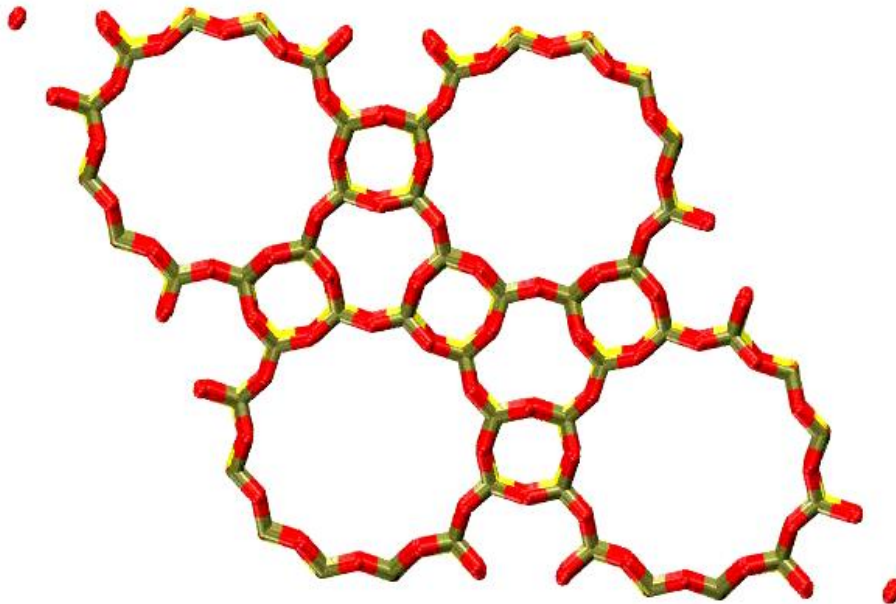
$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N_i + 1)} \exp \left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right) \right)$$

- Mouvement de délétion : $N_k = N_i - 1$

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(1, \frac{\Lambda^3 N_i}{V} \exp \left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \right)$$

III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques – Ensemble (μ, V, T)

- Adsorption de molécules de méthane dans une zéolithe



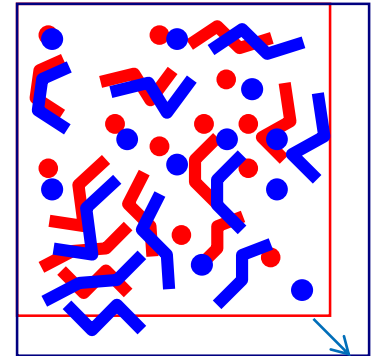
III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques – Ensemble (N, p, T)

- Le volume du système n'est pas le même dans toutes les configurations :

- Nouveau mouvement : changement de volume

$$V_k = V_i + (2\xi - 1)\delta V$$

- En pratique : homothétie sur les positions des centres de masse



- Modifications dans l'algorithme de Metropolis :

- Le volume V du système est une nouvelle variable microscopique
- Probabilité d'une configuration $\mathcal{C}_j$:

$$\mathcal{P}_{NpT}(\mathcal{C}_j) \propto \frac{1}{N!} \left(\frac{V_j}{\Lambda^3} \right)^N \exp \left(\frac{-E_j - PV_j}{k_B T} \right)$$

- Probabilité d'acceptation de la nouvelle configuration :

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min \left(1, \left(\frac{V_k}{V_i} \right)^N \exp \left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T} - \frac{P(V_k - V_i)}{k_B T} \right) \right)$$

Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. Description d'un système moléculaire
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

IV.1 Principe de la Dynamique Moléculaire

- Modélisation de la trajectoire des particules du système
 - Calcul de **moyennes temporelles**
 - Suivi de la dynamique du système
- Cadre de la mécanique newtonienne :
 - Les atomes sont décrits comme des particules ponctuelles
 - Le mouvement des atomes est décrit par la 2^{ème} loi de Newton :

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \mathcal{V}(\vec{r}(t))$$

- Calcul des forces :
 - Les forces dérivent d'un potentiel $\mathcal{V}$
 - Energie potentielle calculée :
 - ✦ Par la mécanique quantique : Dynamique moléculaire *ab initio*
 - ✦ Par la mécanique classique : Dynamique moléculaire (classique)

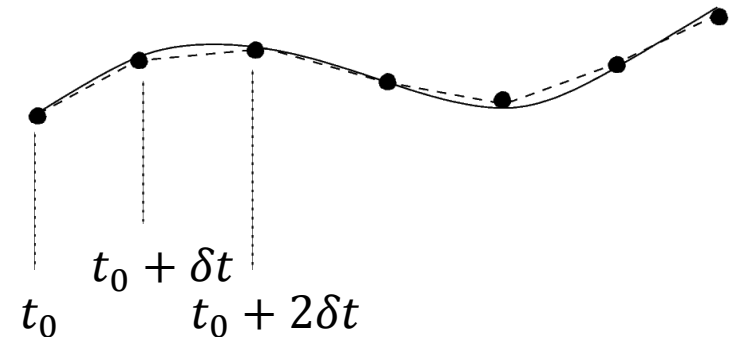
IV.2 Intégration des équations du mouvement

- Intégration des équations du mouvement :
 - Détermination de la trajectoire des particules au cours du temps
 - Résolution analytique impossible pour un système constitué de plus de 2 particules
 - Solution numérique nécessaire...

- Intégration numérique des équations du mouvement :
 - Discrétisation de la trajectoire : détermination des positions et des impulsions à des instants discrets
 - Méthodes de différence finie :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i + \dots$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \delta t \vec{a}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2 \vec{v}_i}{dt^2} + \dots$$



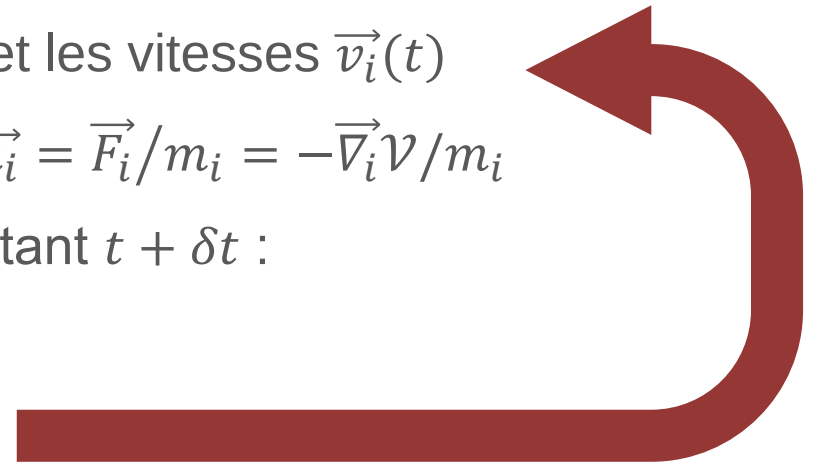
IV.2 Intégration des équations du mouvement

- Intégration par la méthode d'Euler :

- A l'instant t , on connaît les positions $\vec{r}_i(t)$ et les vitesses $\vec{v}_i(t)$
- Calcul de l'accélération de la particule i : $\vec{a}_i = \vec{F}_i/m_i = -\vec{\nabla}_i \mathcal{V}/m_i$
- Calcul de la position et de la vitesse à l'instant $t + \delta t$:

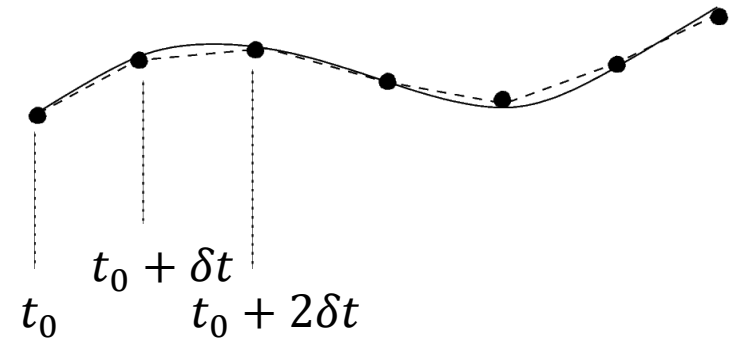
$$\vec{r}_i(t + \delta t) \simeq \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) \simeq \vec{v}_i(t) + \delta t \vec{a}_i(t)$$



- Limites de la méthode :

- Précision faible
- Nécessité d'un pas de temps très faible



IV.2 Intégration des équations du mouvement – Algorithme de Verlet

- Développements de Taylor de la position en $(t - \delta t)$ et $(t + \delta t)$:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) + \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) - \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

- Algorithme de Verlet (1967) :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

- Avantages :

- Positions connues avec une bonne précision en $\mathcal{O}(\delta t^4)$
- Calcul des vitesses pas nécessaire pour déterminer la trajectoire
- Peu coûteux en stockage

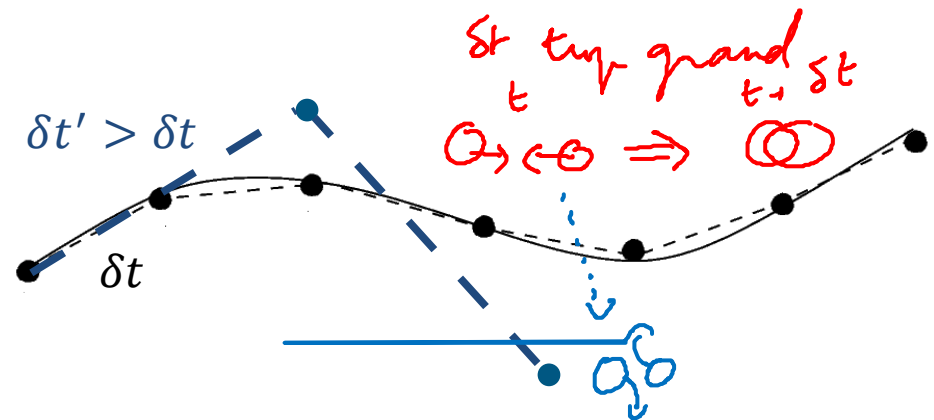
IV.3 L'algorithme de DM en pratique – Le pas de temps

- Choix du pas de temps :

- Petit : bonne précision
- Grand : simulation « plus longue »
- Compromis précision/rapidité

- Critère de choix :

$\delta t \ll$ temps caractéristique le plus court de la dynamique du système



Exemple 1: atomes d'argon

Distance caractéristique: $d \approx 0.3nm$

Vitesse caractéristique : ($T = 300K$
et $M(Ar) = 40g.mol^{-1}$)

$$v \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \approx 430m.s^{-1}$$

Temps caractéristique : $\tau \approx \frac{d}{v} \approx 10^{-13}s$

➡ $\delta t \approx 10^{-14} s$

Exemple 2 : molécules d'eau

Mouvement le plus rapide :
vibration de la liaison O-H

Période de la vibration:

$$\nu \approx 4000cm^{-1} \Rightarrow T \approx 10^{-14}s$$

➡ $\delta t \approx 10^{-15} s$

IV.4 Dynamique moléculaire et ensembles statistiques

- Les forces intermoléculaires sont conservatives :
 - Énergie totale constante → Ensemble microcanonique (N, V, E)
 - La température ou la pression sont des résultats de la simulation
- Température (liée à l'énergie cinétique) :

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle_{NVE}$$

- Pression (théorème du Viriel) :

$$p = \left\langle \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{3k_B T} \sum_{i<j} r_{ij} F_{ij} \right] \right\rangle_{NVE}$$

- Expérimentalement, on est plutôt à température et/ou pression constante

IV.4 Dynamique moléculaire et ensembles statistiques – Fixer T

- Fixer la température d'une simulation à T_0 revient à fixer l'énergie cinétique moyenne :

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T_0$$

- Algorithme de « velocity-rescaling » :

- Principe de l'algorithme :

- ✦ A chaque pas de temps (ou tous les n pas de temps), calcul de la température instantanée T
- ✦ Multiplication des vitesses par un facteur $\lambda = \sqrt{T_0/T}$
- ✦ La température instantanée devient alors T_0
- ✦ Intégrer les équations du mouvement

$$T = \frac{2K}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i m_i v_i^2$$

- Avantage de l'algorithme : simple et peu coûteux
- Problème : échantillonnage non conforme à l'ensemble canonique (N, V, T)

$$\mathcal{P}_{NVT}(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{p^2}{2m k_B T} \right)$$

- Utilisation dans les premières étapes pour homogénéiser la température

IV.4 Dynamique moléculaire et ensembles statistiques – Fixer T

- Principe physique du thermostat : milieu extérieur qui peut échanger de l'énergie avec le système sans changer de température
- Thermostat de Nosé-Hoover :
 - Addition d'un degré de liberté externe ζ (bain) qui joue le rôle de thermostat
 - Modification des équations du mouvement :

$$m\vec{a}_i = \vec{F}_i(t) - \zeta(t)\vec{v}_i(t)$$

Force de « friction » :
Positive ou négative

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{3Nk_B(T - T_0)}{Q}$$

Paramètre du thermostat:
Contrôle la force du couplage
entre le bain et le système

- Par des algorithmes similaires, on peut imposer la valeur de la pression

IV.5 Dynamique moléculaire – Exemples

- Modèle de fluide Lennard-Jones :

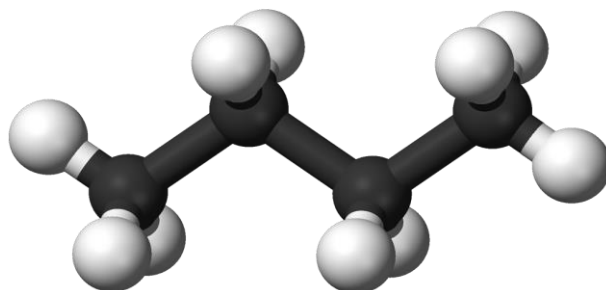
$$v(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

<https://www.etomica.org/modules>

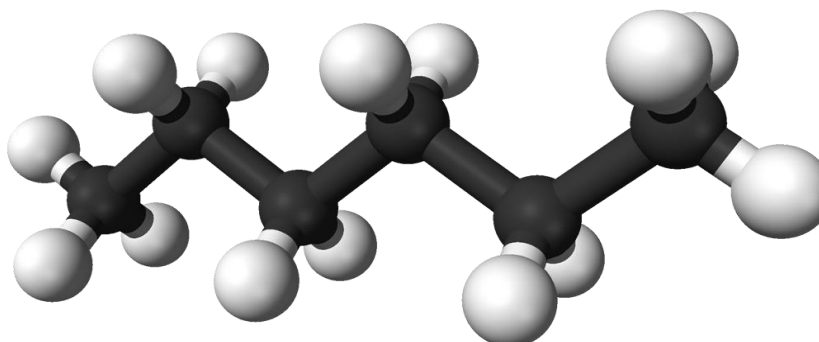
- Simulation de différentes phases
- Calcul de grandeurs moyennes en fonction de paramètres thermodynamiques

IV.5 Dynamique moléculaire – Exemples

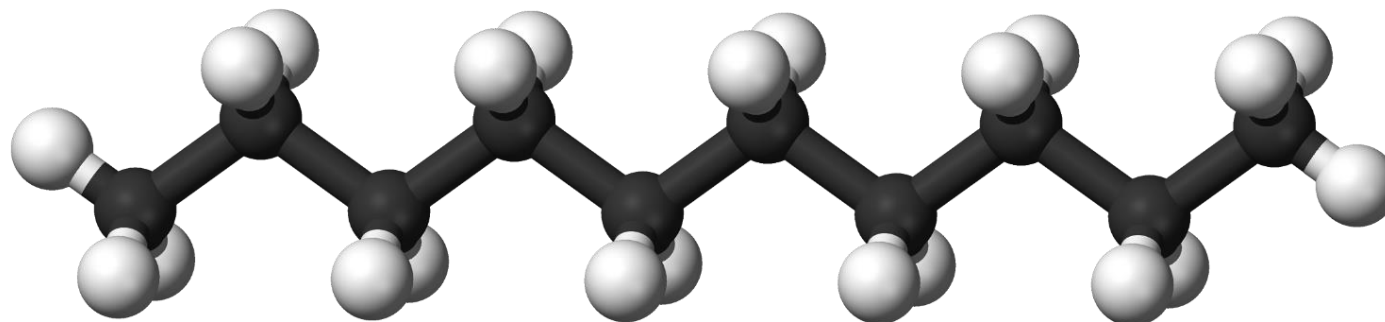
Butane



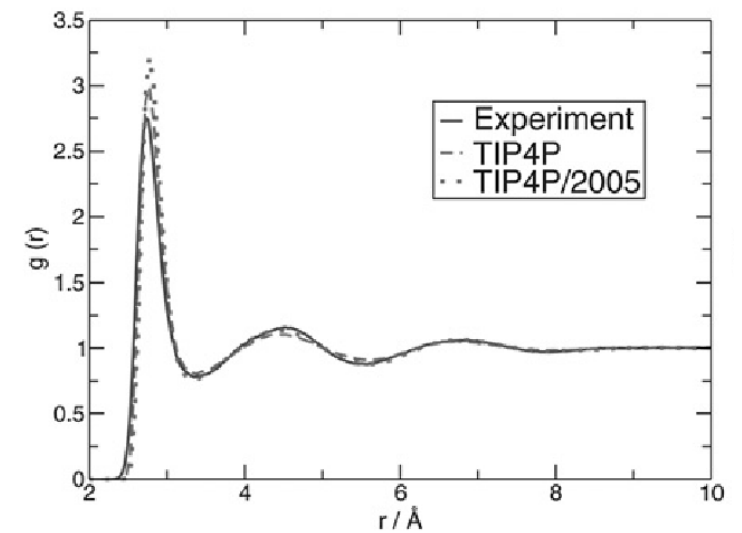
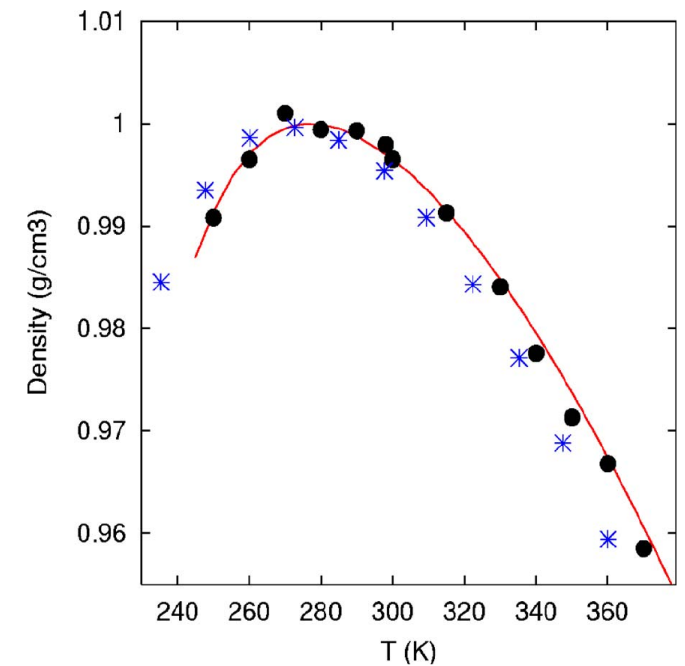
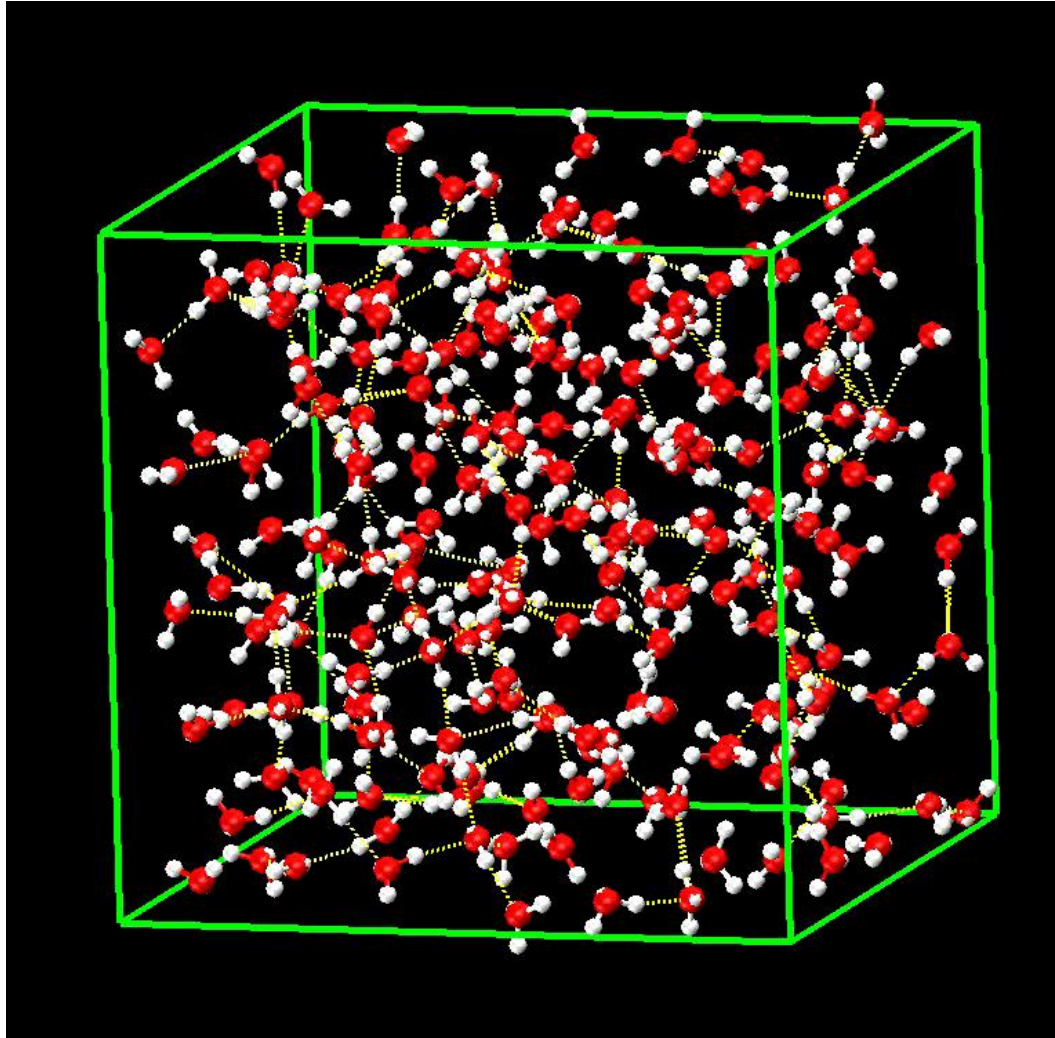
Hexane



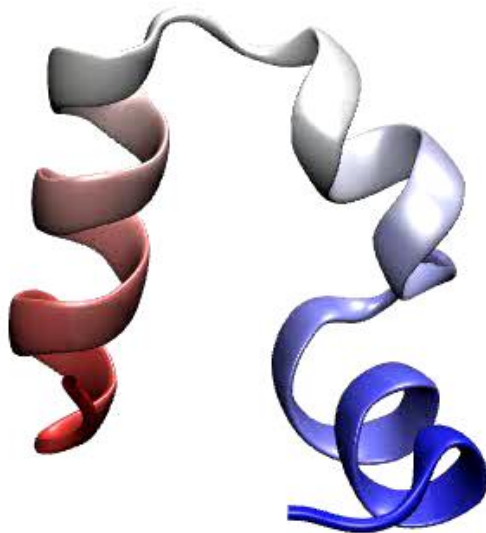
Decane



IV.5 Dynamique moléculaire – Exemples



IV.5 Dynamique moléculaire – Exemples



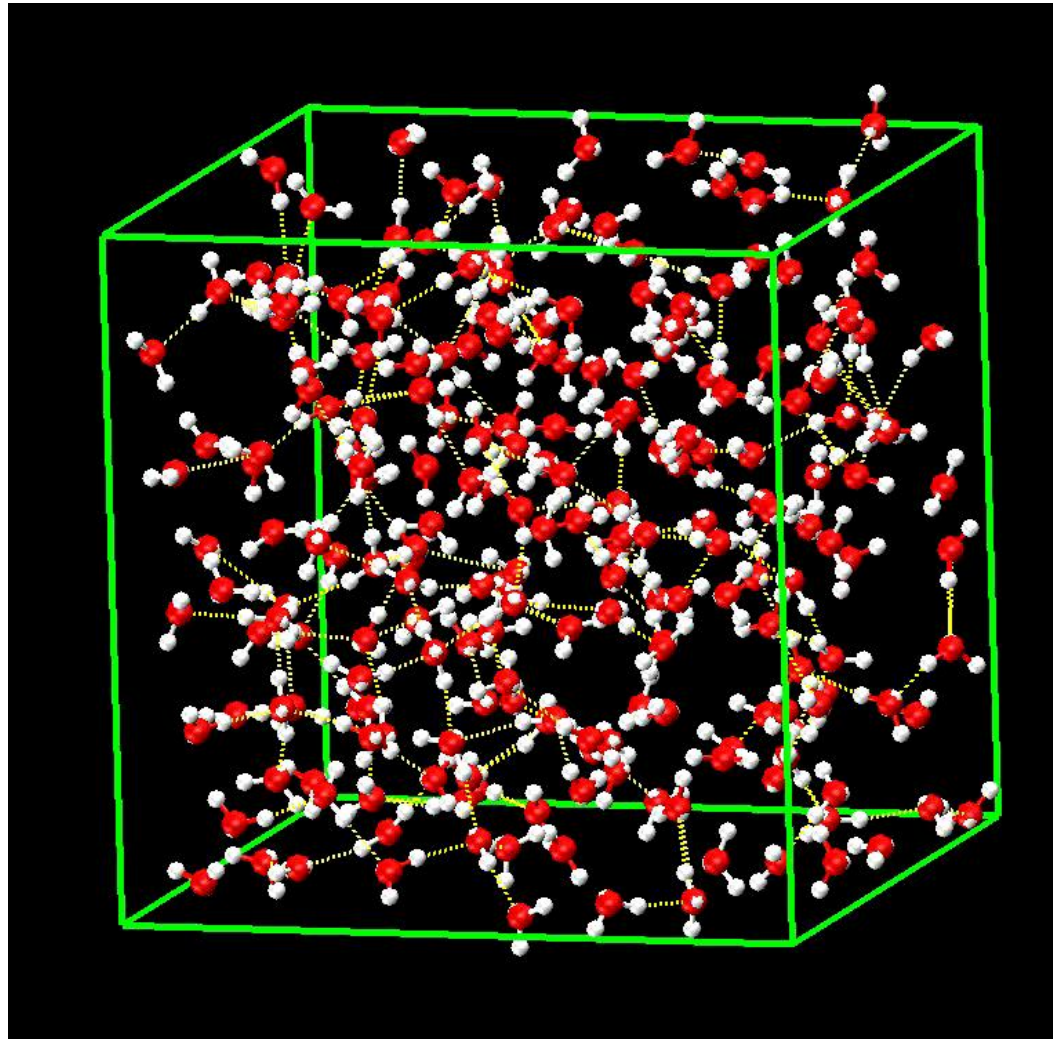
0.0 ns

Partie 8

Introduction à la simulation moléculaire

- I. Approche numérique de la thermodynamique statistique
- II. Description d'un système moléculaire
- III. La méthode Monte Carlo
- IV. La Dynamique Moléculaire
- V. Aspects pratiques des Simulations Moléculaires
- VI. Applications et exemples

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel



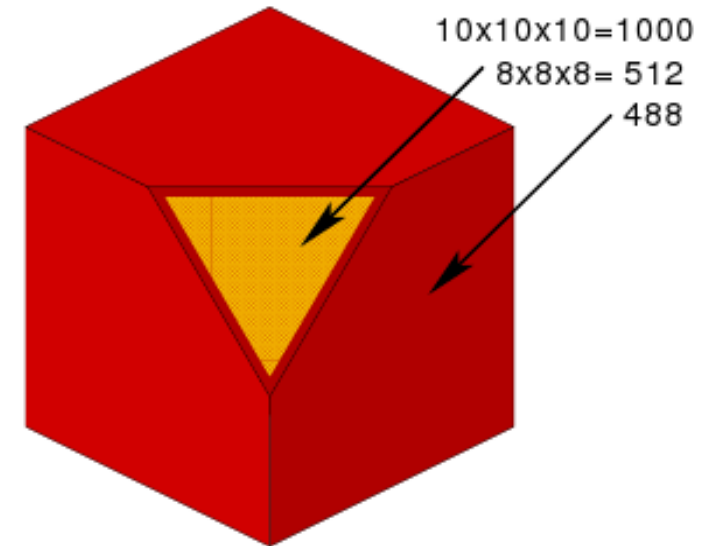
- Les particules sont inscrites dans un volume limité

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

- Système de N particules
- Temps de calcul de l'énergie environ proportionnel à N^2
 - Limitation de la taille du système à quelques milliers
 - Problème d'effets de bord

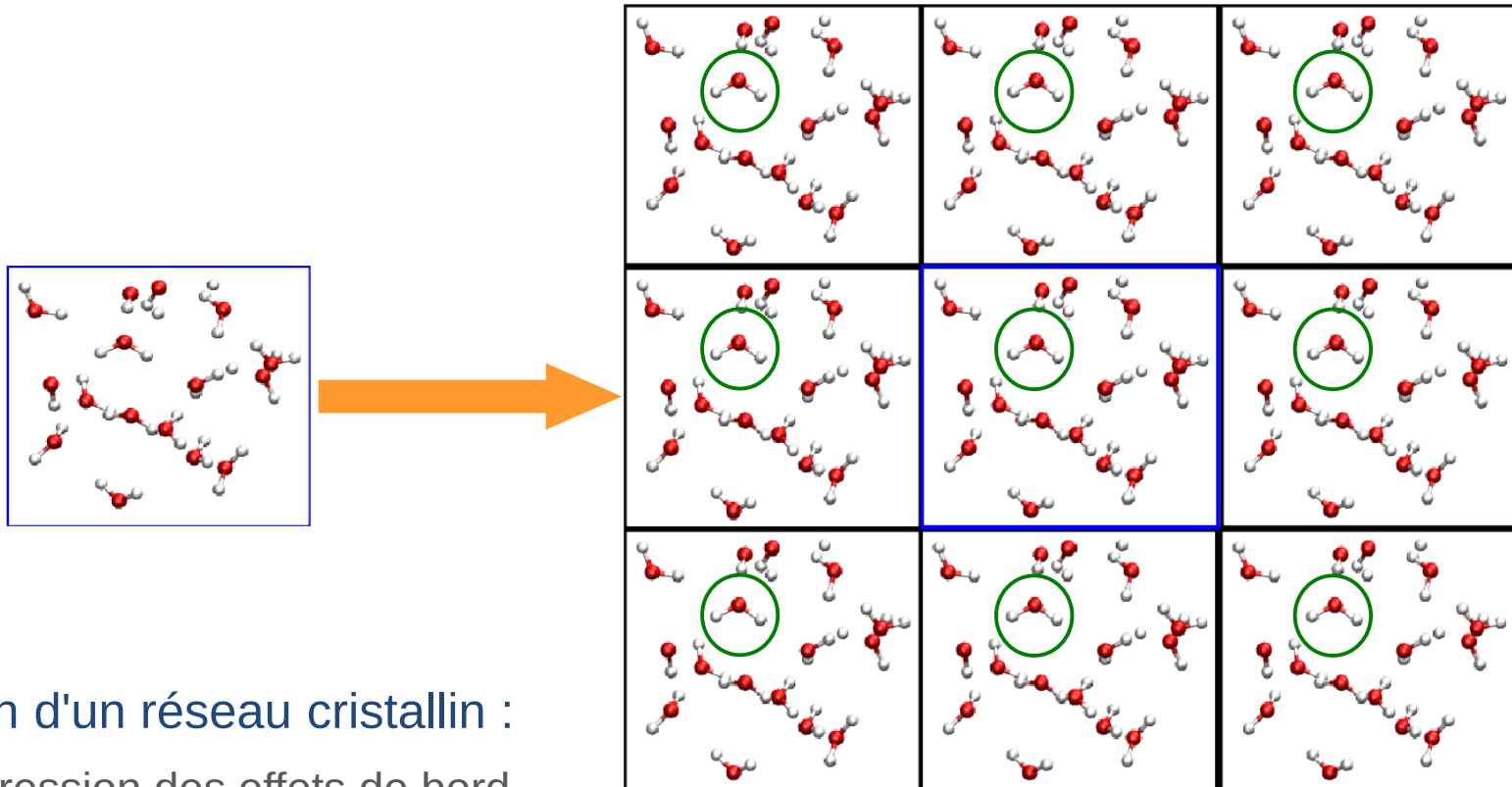
- Exemples :

- réseau cubique régulier de 1000 atomes ($10 \times 10 \times 10$)
 - ✦ Nombre d'atomes au cœur : $8 \times 8 \times 8 = 512$
 - ✦ Environ 50% des atomes en surface !
- Même avec 10^6 atomes (cube $100 \times 100 \times 100$) :
 - ✦ Nombre d'atomes au cœur : $98 \times 98 \times 98 = 941192$
 - ✦ Environ 6% des atomes en surface



V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

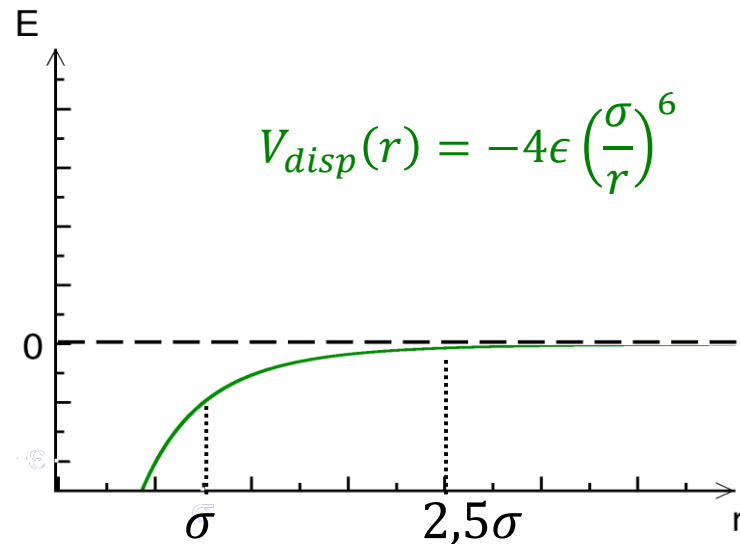
- Condition périodique :
 - Réplication de la maille dans toutes les directions de l'espace



- Création d'un réseau cristallin :
 - Suppression des effets de bord
 - Artefacts dus à la périodicité ?
 - Nombre d'interactions à calculer devient infini...

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

- Potentiels intermoléculaires en $(1/r)^n$
 - Si $n > 2$, interactions à courte portée
 - Exemple : interaction de dispersion



$$V_{disp}(\sigma) = -4\epsilon$$

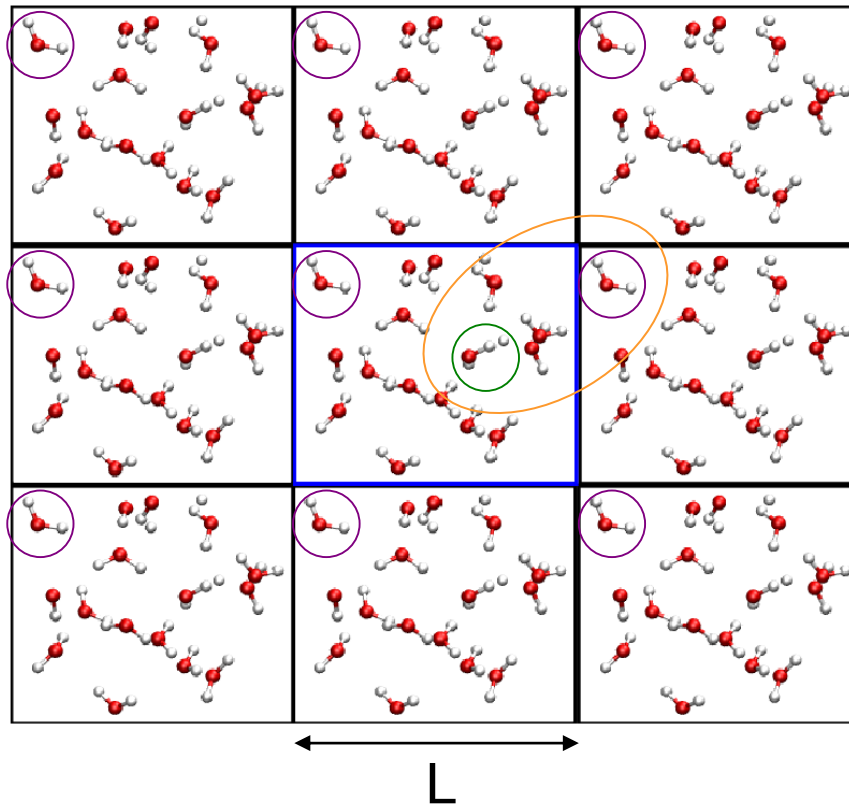
$$V_{disp}(2,5\sigma) = \frac{V_{disp}(\sigma)}{2,5^6} \approx 0,005 V_{disp}(\sigma)$$

σ : quelques Å

- Introduction d'un rayon de coupure r_c dans le calcul des interactions
- Quelle valeur choisir pour r_c ?

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

- Convention d'image minimum :
Un atome ne peut ressentir l'influence que d'une seule image de chaque autre atome du système (la plus proche)
- Restriction sur la valeur de r_c :

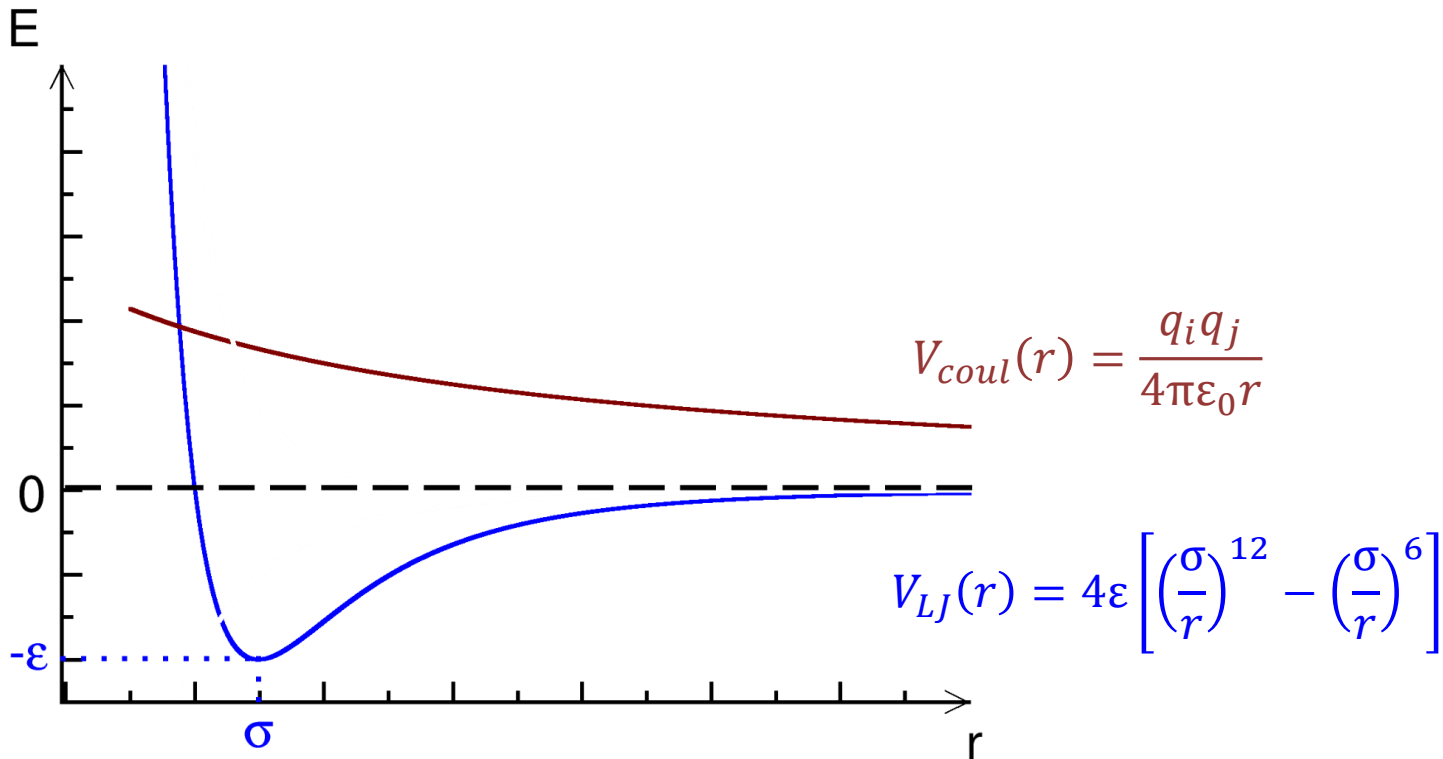


→ $r_c < \frac{L}{2}$

- Atténue en partie l'effet de la périodicité

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

- Les interactions électrostatiques en $1/r$ sont à longue portée



- L'utilisation d'un rayon de coupure est inappropriée – méthodes plus complexes (sommation d'Ewald, Particle Mesh Ewald)

V.2 Initialisation d'une simulation

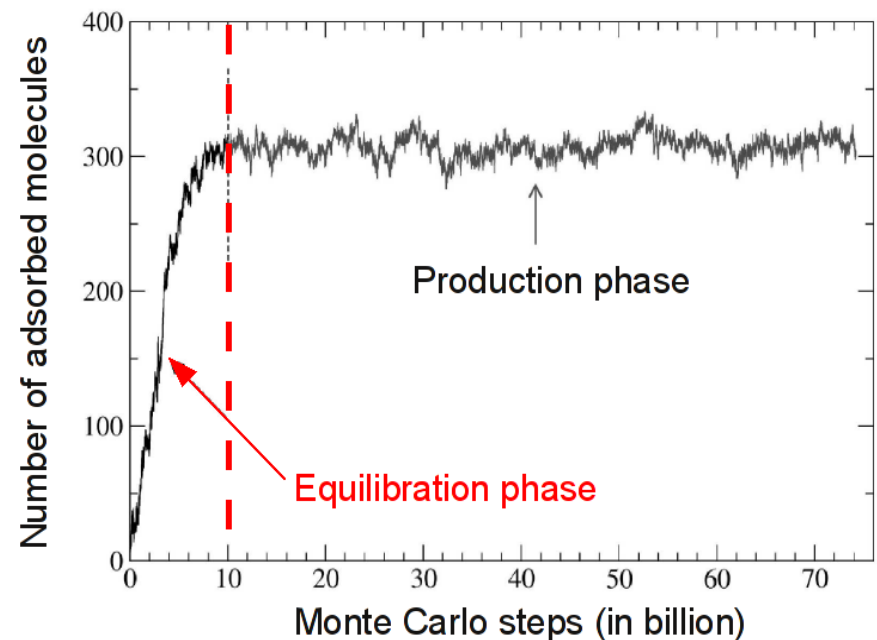
- Configuration initiale :
 - DM et MC : Coordonnées initiales de toutes les particules
 - DM : vitesses (normes et directions) initiales de chacune des particules
- Génération des coordonnées initiales :
 - Données expérimentales (RX ou RMN) ou modèles disponibles : phases solides, macromolécules biologiques,...
 - Phases fluides : placement des molécules sur une grille avec des orientations aléatoires.
 - Placement « complètement » aléatoire
- Génération des vitesses initiales (DM) :
 - Directions aléatoires différentes pour chaque atome
 - Normes tirées d'une distribution de Boltzmann correspondant à la température souhaitée :

$$P(\vec{v}) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{k_B T}\right)$$

V.3 Déroulement d'une simulation moléculaire

- La configuration initiale n'est *a priori* pas à l'équilibre
- Deux phases dans une simulation :
 - Équilibration : évolution du système pour atteindre l'équilibre
 - Production : calcul des valeurs moyennes
- Convergence d'une simulation :
 - La grandeur d'intérêt fluctue autour d'une valeur moyenne
 - La vitesse de convergence n'est pas prévisible mais peut être accélérée par un choix judicieux du point de départ
 - Certaines grandeurs convergent plus vite que d'autres

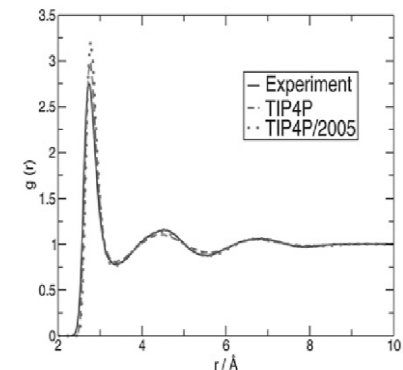
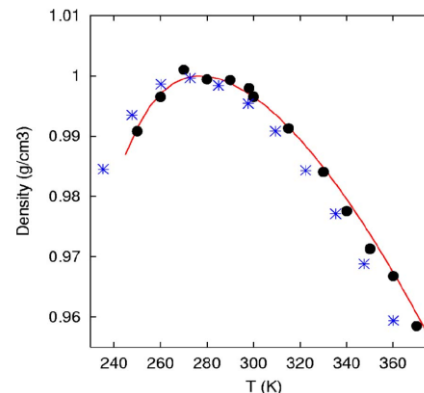
Exemple : simulation de l'adsorption d'eau dans un matériau poreux dans l'ensemble (μ, V, T)



V.4 Grandeurs accessibles en simulation moléculaire

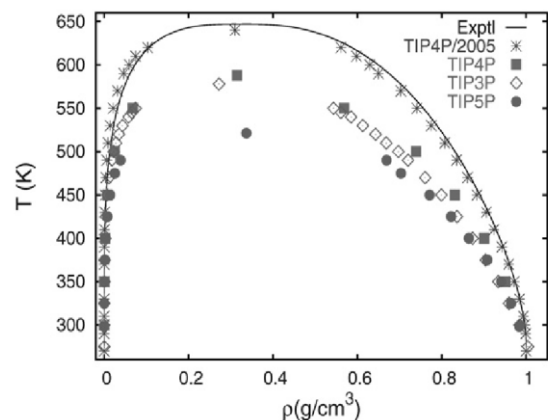
• Propriétés structurales :

- Configuration à l'équilibre d'une macromolécule
- Densité et structuration ($g(r)$) d'un fluide dans différentes conditions thermodynamiques (p, T)



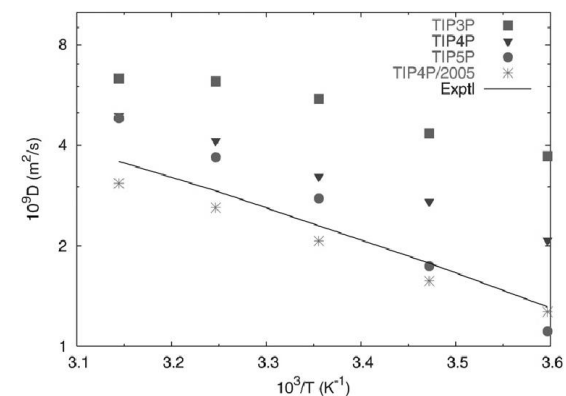
• Propriétés thermodynamiques :

- Diagrammes de phase
- Capacités calorifiques
- Coefficients thermoélastiques



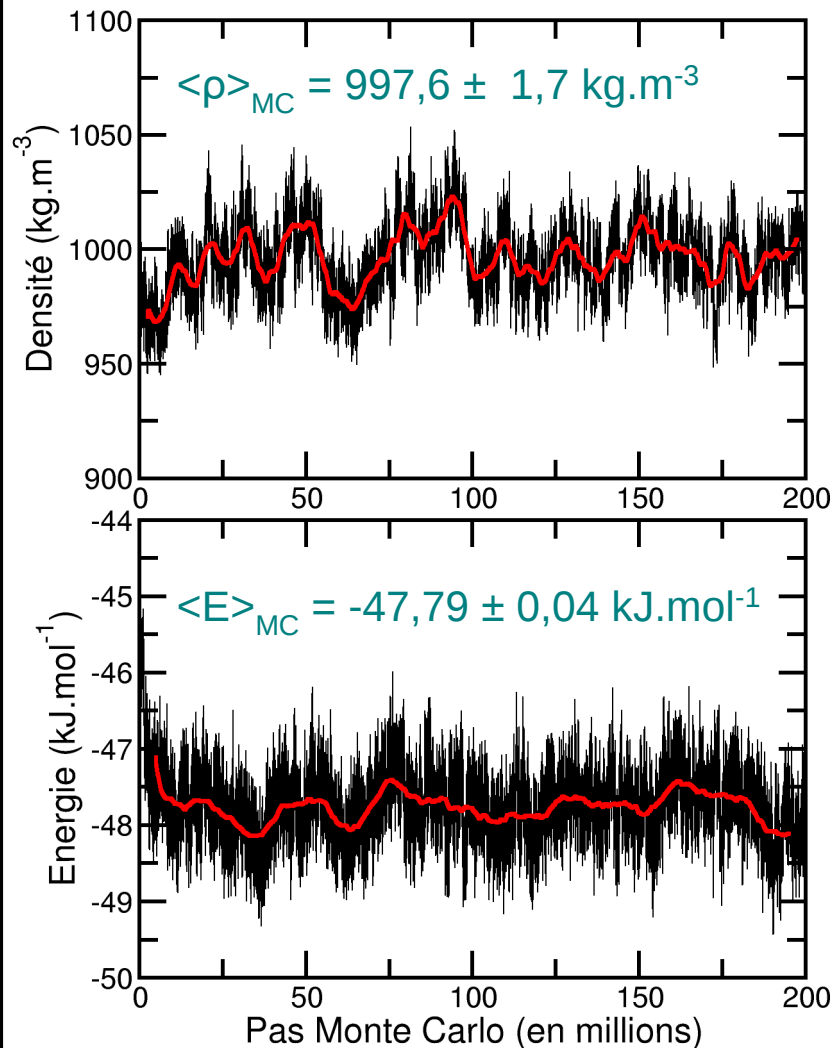
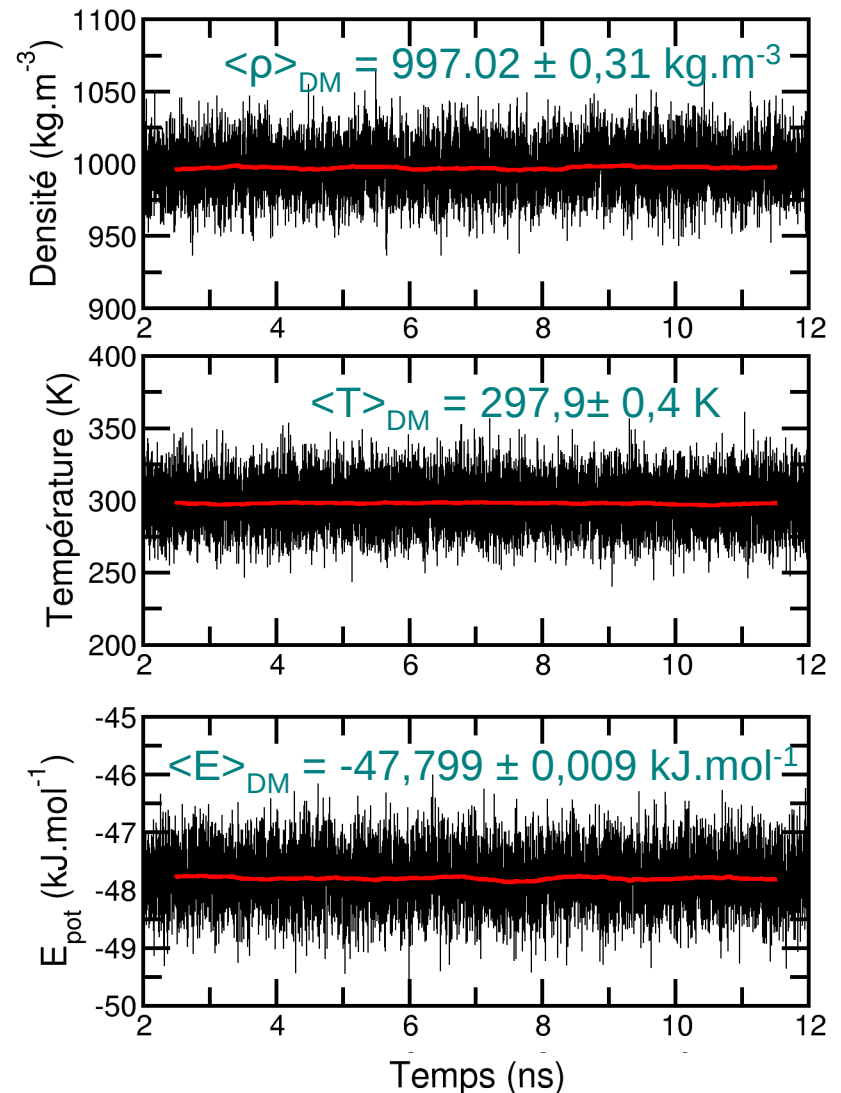
• Propriétés de transport

- Coefficients de diffusion
- Viscosité
- Coefficient de diffusion thermique



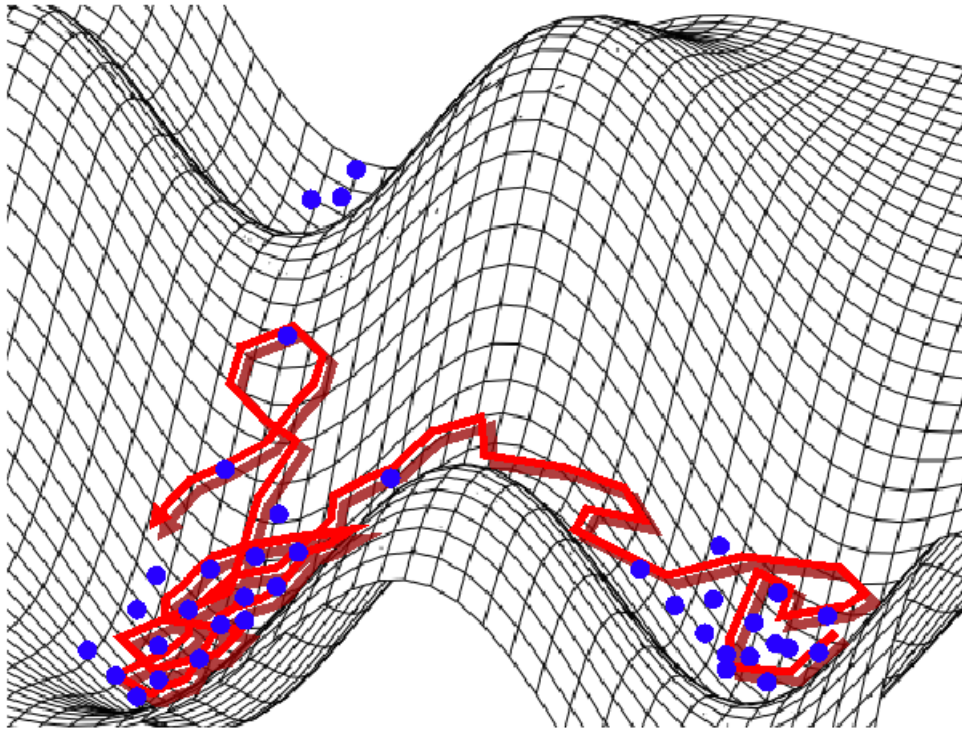
• Calcul de F ou G nécessite des protocoles particuliers

V.6 Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo ?

Simulation Monte Carlo (N, p, T)Dynamique moléculaire (N, p, T)

V.6 Dynamique Moléculaire ou Monte Carlo ?

Monte Carlo

Dynamique
Moléculaire

$$A = \langle a \rangle = \frac{\sum a_i}{N} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int a(\tau) d\tau}{t}$$

	Dynamique Moléculaire	Monte Carlo
Ensembles statistiques	(N, V, E) (N, V, T) (N, p, T)	(N, V, T) (μ, V, T) (N, p, T)
Microétat	Espace des phases	Espace des configurations
Temps de calcul	+++	++
Grandeurs	Statiques Dynamiques	Statiques
Autres	Mouvements collectifs	Passage de barrières énergétiques