

D4CI445 : TRAVAUX PRATIQUES DE SIMULATION MOLÉCULAIRE

Dynamique moléculaire d'agrégats d'argon

1 Introduction

Objectifs

Lors de ce TP, vous étudierez un agrégat de petite taille d'atomes d'argon. Ces agrégats, de taille variant de quelques atomes à quelques centaines d'atomes sont formés par "détente en jet libre" d'un mélange argon/azote dans un vide poussé (10^{-9} atm). Le but de ce TP est d'étudier les propriétés structurales et thermodynamiques de ces agrégats à l'aide de simulations de dynamique moléculaire.

L'objectif de ce TP est de vous faire manipuler différents concepts vus dans le cours de simulation moléculaire. Une trame d'étude est proposée (partie 3), mais vous pouvez également expérimenter vous-mêmes d'autres points. Toute réflexion scientifique personnelle sortant du cadre ci-dessous est possible, et même souhaitée.

Compte-rendu

Les questions posées dans la partie 4 de l'énoncé sont des guides pour votre étude. J'attends de vous un compte-rendu structuré, pas une succession de réponse à des questions.

Lorsque vous écrierez votre compte-rendu, imaginez que le lecteur du compte-rendu ne connaît pas le TP, mais connaît les méthodes de simulation moléculaire. Votre rapport contiendra donc nécessairement :

- une courte introduction présentant les objectifs du TP
- des informations sur les calculs réalisés. Il ne s'agit pas de décrire la méthode de dynamique moléculaire mais de présenter les paramètres utilisés, importants pour comprendre ce que vous avez fait, et éventuellement pouvoir refaire vos calculs. Ces informations peuvent être regroupées dans une partie méthodologique ou bien distillées dans les différentes parties présentant vos résultats.
- les résultats obtenus, présentés de façon structurée, et analysés. Appuyez-vous sur des figures et graphiques.
- une conclusion.

L'évaluation tiendra compte avant tout de la qualité de votre compte-rendu en termes de clarté des explications, de choix des figures/schémas utilisés, et de l'analyse de vos résultats. La qualité des valeurs numériques obtenues n'est pas primordiale : la discussion des résultats obtenus lors du TP est plus importante que le résultat en lui-même.

Le compte-rendu doit rester synthétique, typiquement entre 5 et 8 pages, figures comprises. Soyez synthétiques. La notation en tiendra compte.

Le compte-rendu est à rendre au format pdf avant de quitter la séance en l'envoyant par mail à l'adresse fabien.cailliez@universite-paris-saclay.fr

2 BOA: Boîte à Outils pour Agrégats

Les programmes à utiliser sont centralisés dans la BOA. Cette section décrit comment y accéder et l'utiliser.

- Démarrer l'ordinateur sous l'environnement Linux
- Ouvrir une session avec votre login adonis (prenom.nom ou login court) et votre mot de passe
- Télécharger le fichier `dynamol.tgz` disponible sur `ecampus` et le placer dans votre dossier principal (par défaut, il sera sans doute téléchargé dans votre dossier `textttTéléchargements`)
- Extraire les fichiers de l'archive (soit en mode graphique - click droit sur le fichier, soit dans un terminal avec la commande : `tar -zxvf dynamol.tgz`)
- Aller dans le dossier `dynamol/Src` et lancer la commande `./tpinit` dans un terminal (ou en double-cliquant sur le fichier `tpinit`)
- Retourner dans le dossier supérieur `dynamol` et lancer le programme `boa` en double-cliquant dessus ou depuis un terminal avec la commande : `./boa &`
- Les différents menus de la BOA sont : **File**, **Configuration initiale**, **Dynamique moléculaire** et **Analyse**. Ils sont décrits ci-dessous.

Configuration initiale

Pour pouvoir amorcer le processus d'intégration des équations de Newton lors d'une simulation de dynamique moléculaire, il est nécessaire de se doter d'une configuration initiale, c'est-à-dire d'un jeu de coordonnées et de vitesses pour chacun des atomes du système modélisé. Ces données vont être définies par différents paramètres :

- **Nombre d'atomes** : c'est la taille de l'agrégat. Nous étudierons des agrégats contenant 7, 12, 13, 14, 19 ou 55 atomes d'argon (un par groupe). Ce paramètre est fixé une fois pour toutes.
- **Température** : "température" initiale de la configuration.
- **Masse molaire** : pour l'argon, $M = 0,03995$ kg/mol.
- **Nb. atomes/maille** et **Coordonnées réduites** : ces paramètres vont nous servir à initialiser la position des atomes, en plaçant les atomes aux noeuds d'un réseau cristallin. L'argon cristallise dans un réseau cubique face centrée, que nous choisirons donc comme configuration initiale (remarque : ce n'est pas une nécessité).
- **Paramètres de maille** : pour l'argon à 298 K, le paramètre de maille vaut $5,405 \text{ \AA}$.

À l'issue de l'étape de construction, un fichier de configuration initiale (`cf_000.dat`) est créé. La configuration peut-être vue par le sous-menu **Visualisation** (on peut faire tourner l'image avec la souris+bouton gauche).

Dynamique moléculaire

Le sous-menu **Paramètres** contient les paramètres contrôlant les interactions entre atomes d'argon. Il doit être renseigné correctement et ne plus être modifié par la suite. Les interactions entre atomes d'argon seront modélisées par un potentiel de Lennard-Jones avec les paramètres $\varepsilon = 0,995$ kJ/mol et $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$.

Le sous-menu **Contrôle** permet de définir les paramètres de la dynamique. On doit notamment y mettre le pas d'intégration (en picosecondes). Il est intuitif que ce pas doit être choisi très petit par rapport au *temps caractéristique d'évolution* du système. Pour vous aider à trouver ce temps, répondez à ces deux questions:

- Dans un système thermodynamique à l'équilibre à la température T , quelle est "la" vitesse typique des particules ?
- Dans l'agrégat considéré, quelle est "la" distance typique entre deux atomes d'argon en interaction ?

Un pas de temps optimal sera de 1% ou 0,5% du temps caractéristique trouvé (prendre un pas plus petit risque d'allonger les temps de simulation).

Les autres entrées de ce sous-menu sont:

- **Nombre de pas d'intégration** : conditionne le temps total simulé. À ajuster en fonction de ce qu'on veut observer. Il n'y a pas de "bonne valeur" *a priori*. Il faut s'assurer qu'en fin de simulation le temps choisi a été suffisant pour atteindre l'équilibre.
- **Ensemble statistique** : Deux ensembles statistiques sont proposés (NVE et NVT). Dans le premier, l'énergie totale du système est fixée, tandis que dans le second, on fixe la température en contrôlant la moyenne de la valeur de l'énergie cinétique.
- **Température** : ce paramètre n'est utilisé que pour des dynamiques dans l'ensemble NVT.

Le sous-menu **Argon** lance le programme proprement dit. Il faut lui spécifier les conditions initiales (**Extension d'entrée**) en lui mettant la "signature" du fichier correspondant. Par exemple, si la configuration initiale est utilisée comme conditions initiales, l'extension d'entrée sera "000".

De même l'extension de sortie correspond à la signature que vous voulez donner aux conditions finales (et aux résultats de la simulation en général). Par exemple "001", mais ça peut être "T10K" ou "midimoinscinq"; entre autres, un fichier `cf_midimoinscinq.dat` sera créé qui pourra resservir de configuration initiale pour une autre simulation.

Notez que les fichiers en sortie ne sont effectivement sauvegardés que lorsque vous appuyez sur "Sauvegarder les fichiers en sortie" à la fin de la simulation. . .

Notez aussi que "fin de la simulation" s'affiche dans la fenêtre principale quand tout est terminé. Pour éviter un plantage, il vaut mieux attendre l'apparition de ce message avant d'effectuer une action (notamment avant de cliquer sur "Sauvegarder les fichiers en sortie").

Analyse

Une fois que les fichiers de sortie ont été sauvegardés après la simulation, divers fichiers sont créés contenant des informations diverses :

- *la configuration finale* : peut être visualisée par **Visualisation**.
- *la température au cours du temps* : par température on parle de $(2/3k) \times (\text{l'énergie cinétique moyenne par particule})$.
- *les énergies totale, cinétique, potentielle* : c'est le menu **Ei(t)**.
- *histogramme des distances de paires* : l'histogramme est calculé sur toute la simulation et non pas à un instant donné. Il conviendra de toujours considérer les histogrammes calculés sur un état stationnaire. Par ailleurs, on pourra afficher la somme cumulative de l'histogramme en cliquant sur Data → Transformations → Integration.
- *déplacement carré moyen au cours du temps* : cette grandeur caractérise la déviation de la structure par rapport à la configuration initiale. Le msd est calculé par la formule $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2$ et s'exprime en $\text{\AA}^2$.

- *les structures intermédiaires* : elles sont sauvegardées tous les 100 pas d'intégration et le film de la trajectoire des particules peut être visualisé via le menu d'analyse **Trajectoire**. Ce menu lance l'application vmd, dans laquelle la trajectoire peut-être chargée par le menu File / New Molecule. Le fichier de trajectoire se nomme film_XXX.xyz, où XXX est l'extension de sortie utilisée dans le calcul.

3 Étude

Vous réaliserez de nombreuses simulations au cours de ce TP. Pour vous aider à vous retrouver dans vos fichiers, nous vous suggérons de renseigner dans un tableau toutes les simulations que vous effectuerez au cours du TP, sur le modèle ci-dessous (attention : les nombres indiqués dans cet exemple ne sont pas de vrais résultats !). Ce tableau pourra être joint en annexe (ne comptant pas dans la limite du nombre de pages) à votre compte-rendu. Commencez ce tableau dès le début ! Il vous fera gagner du temps pendant le TP.

Nom de la simulation	Nombre d'atomes	Ensemble statistique	Température	Pas de temps	Nombre de pas	Configuration initiale	Résultats
NVT50	13	(N,V,T)	$T=50\text{K}$	$h=1\text{ps}$	10000	cfc	$E_{tot}=-2000\text{kJ.mol}^{-1}$ $E_{pot}=-3000\text{K}$
NVE2000	13	(N,V,E)	–	$h=0.05\text{ps}$	500000	NVE1000	$E_{pot}=-2500\text{kJ.mol}^{-1}$ $T=15\text{K}$

3.1 Questions préliminaires

1. Déterminer un temps caractéristique du système et en déduire un ordre de grandeur du pas de temps à utiliser.
2. Caractériser la structure initiale de l'agrégat. Pour cela, étudier l'histogramme de paires obtenu en réalisant un seul pas de simulation (ce qui ne modifie pas les coordonnées des atomes de façon perceptible). Répertorier les distances les plus faibles entre deux atomes d'argon (limitez-vous aux 3 ou 4 plus petites distances). Pour chacune de ces distances, noter le nombre de paires correspondantes en intégrant l'histogramme (menu Data / Transformations / Integration dans le programme de visualisation des résultats).
3. Si on souhaite reproduire la situation expérimentale, quel ensemble statistique semble le plus approprié ? Le choix de l'ensemble statistique est-il important *a priori* pour l'étude de ce système ?

3.2 Étude de la stabilité de l'agrégat

1. À quoi sert la température initiale indiquée lors de la création de la configuration initiale ?
2. Réaliser quelques simulations dans l'ensemble microcanonique, avec différentes valeurs de la température initiale. Observer l'évolution de la température et visualiser la structure finale. Commenter les résultats obtenus.

3.3 Étude structurale

Pour cette étude, vous pourrez au choix vous placer dans l'ensemble microcanonique ou dans l'ensemble canonique.

1. Déterminer la structure d'équilibre de votre agrégat et en décrire sa géométrie. Caractériser cette structure avec l'histogramme de paires, à comparer avec l'histogramme de paires de l'état initial. Quelle procédure faut-il suivre pour obtenir des pics de largeur quasi-nulle dans l'histogramme ? (la mettre en œuvre).

2. Comparer les résultats obtenus avec ceux des autres groupes étudiant des agrégats de taille différente.

3.4 Étude énergétique en fonction de la température

1. Dans quel ensemble statistique est-il plus logique de se placer ?
2. Tracer la courbe de l'énergie moyenne d'équilibre en fonction de la température. Interpréter vos observations.
3. Comparer les résultats obtenus avec ceux des autres groupes étudiant des agrégats de taille différente.