

D4CI445 : TRAVAUX PRATIQUES DE SIMULATION MOLÉCULAIRE

Simulations Monte Carlo

1 Introduction

Objectifs

Cette séance de travaux pratiques a pour but de vous faire expérimenter la méthode de simulation moléculaire de Monte Carlo et de voir ce qu'elle peut apporter comme informations.

Vous commencerez par réaliser de petites simulations d'un corps pur afin de vous familiariser avec le logiciel utilisé. Ces premières simulations seront l'occasion d'observer l'effet de divers paramètres sur les résultats obtenus, et de retrouver des résultats classiques de thermodynamique statistique. Pour finir, vous étudierez l'adsorption de petites molécules dans un matériau poreux.

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 écrirez 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 Description du logiciel utilisé

Les programmes à utiliser sont centralisés dans l'interface *MCBox*. 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 `montecarlo.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 montecarlo.tgz`)
- Aller dans le dossier `montecarlo` et lancer le programme `MCBox` en double-cliquant dessus ou depuis un terminal avec la commande : `./MCBox &`
- Les différents menus de *MCBox* sont : **File**, **Configuration**, **Simulation Monte Carlo** et **Analyse**. Ils sont décrits dans les sections suivantes.

2.1 Menu Configuration

Sous-menu choix des molécules

Vous devez indiquer le nombre d'espèces moléculaires à insérer dans le système (1 ou 2 - il ne s'agit pas du nombre de molécules mais du nombre de types de molécules qui composeront le système) et choisir leur type parmi argon, méthane, ou éthane.

Les systèmes moléculaires que vous allez étudier au cours de cette séance sont le méthane et l'éthane. Ces molécules seront représentées dans une approche dite "atomes unifiés" dans laquelle les atomes d'hydrogène ne sont pas explicitement présents. Le méthane est donc représenté par un seul "atome unifié", tandis que l'éthane est représenté par deux "atomes unifiés", séparés d'une distance fixe.

Les molécules d'alcane étant apolaires, les interactions entre deux "atomes" i et j peuvent être représentées par de "simples" potentiels de type Lennard-Jones :

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

où r_{ij} est la distance entre les deux atomes. Les paramètres σ et ϵ ont été calibrés de façon à reproduire diverses propriétés thermodynamiques du méthane et de l'éthane :

- Pour le méthane : $\sigma = 3.73\text{\AA}$ et $\epsilon = 1.25 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Pour l'éthane : $\sigma = 3.77\text{\AA}$ et $\epsilon = 0.82 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Conditions thermodynamiques

C'est ici qu'on choisit l'ensemble statistique utilisé : canonique (N, V, T), isotherme-isobare (N, p, T) ou grand canonique (μ, V, T). En fonction de l'ensemble choisi, on doit fournir les paramètres externes de contrôle : température, pression et/ou potentiel chimique.

Le potentiel chimique est utilisé pour les simulations dans l'ensemble grand-canonique. Sa valeur peut être donnée soit directement en unités Kelvin (K), soit par sous la forme d'une fugacité homogène à une pression en Pa). Ces deux grandeurs sont reliées par la formule :

$$\mu(K) = T \ln \frac{f}{f^0} = T \ln \frac{7.2435 \cdot 10^{-8} f}{T}$$

Pour un composé en phase gazeuse, f est assimilable à la pression partielle p du constituant. La deuxième égalité ci-dessus correspond au choix particulier de la référence f^0 dans le code de simulation utilisé dans ce TP.

Paramètres

C'est ici qu'on configure les détails "pratiques" de la simulation :

- Environnement : on a le choix entre la simulation d'un fluide "Bulk", ou bien d'un fluide confiné au sein d'un matériau poreux.

Dans le cas d'une simulation "Bulk", il faut fournir :

- la longueur **initiale** (en Å) de l'arête de la boîte de simulation. Dans le cas d'une simulation dans l'ensemble (N, p, T) , la longueur de l'arête de la boîte de simulation pourra ensuite varier au cours de la simulation.
- le rayon de coupure (en Å). C'est la distance à partir de laquelle les interactions entre deux molécules ne sont plus calculées. Si cette distance est prise trop petite, le calcul ne sera pas juste ; si elle est prise très grande, le temps de calcul sera rallongé. De plus, en raison de l'utilisation de conditions périodiques, il faut que cette valeur soit inférieure à la moitié de l'arête de la boîte (convention d'image minimum).

Dans le cas d'une simulation en milieu confiné, la boîte de simulation est un matériau poreux à base d'aluminophosphate (ALPO). Dans les simulations, la dimension de la boîte est fixée par le matériau (supposé rigide) et le rayon de coupure est fixé (égal à la demi-dimension la plus petite du système).

- Nombre de pas : contrôle la durée de la simulations. Le nombre de pas nécessaire n'est pas connu *a priori*, mais on peut toujours rallonger une simulation. Pour une simulation avec N molécules, une valeur raisonnable pour débiter est $1000 * N$, afin que chaque molécule ait en moyenne été l'objet de 1000 mouvements.
- Remplissage initial : permet d'indiquer le nombre de molécules de chaque type **initialement** présentes dans la simulation. Dans le cas d'une simulation dans l'ensemble grand-canonique, le nombre de molécules pourra varier au cours de la simulation.
- Fréquence des mouvements. Vous devez fournir la proportion (entre 0 et 1) de chaque mouvement lors de la simulation, sachant que la somme de ces proportions doit être égale à 1. Vous avez le choix entre quatre mouvements Monte Carlo :
 - Translation : ce mouvement correspond au déplacement d'une molécule par translation.
 - Rotation : ce mouvement correspond à la rotation d'ensemble d'une molécule. La molécule en question doit être représenté par plusieurs "atomes". Lorsqu'on utilise ce mouvement, on utilise une fréquence similaire à la fréquence du mouvement de translation.
 - Insertion/délétion : ce mouvement est essentiel dans les simulations dans l'ensemble grand-canonique. Les valeurs typiques à utiliser sont comprises entre 30% à basse température et 80% à haute température.
 - Changement de volume : changement du volume de la boîte de simulation. Il n'est utilisé que dans l'ensemble (N, p, T) . Dans ce cas, une valeur typique de la fréquence est $1/N$, où N est le nombre de molécules dans le système. Dans les autres ensembles statistiques, on met 0.

2.2 Menu Simulation Monte Carlo

C'est ici qu'on lance la simulation. On doit indiquer :

- Une extension d'entrée, pour nommer les fichiers à utiliser pour débiter la simulation.
- Une extension de sortie, qui permet de nommer les fichiers de sortie.

Lorsqu'on souhaite débiter une simulation "de zéro", on utilise l'extension "000". Dans ce cas, tous les paramètres rentrés dans le menu "Paramètres" seront utilisés. Dans le cas contraire, la simulation reprendra à partir de la configuration finale de la simulation repérée par l'extension d'entrée. Ainsi, certains des paramètres seront directement récupérés de cette configuration (le volume initial de la boîte et le remplissage notamment).

Pour démarrer la simulation, il faut appuyer sur le bouton "Démarrer la simulation". Lorsque celle-ci est terminée, le message "Fin de la simulation" s'affiche. Il faut alors appuyer sur le bouton "Sauvegarder les fichiers de sortie" pour conserver les résultats de la simulation et pouvoir les analyser. Si la simulation vous a paru très courte, il est possible qu'il y ait eu un problème. Si c'est le cas, vous aurez un message d'erreur au moment où vous voudrez sauvegarder vos fichiers de sortie. Le bouton "Voir log" peut alors vous renseigner sur l'erreur qui s'est produite.

Le bouton "Voir log" vous permet également de lire diverses informations sur la simulation en cours. Plus précisément, à la fin du fichier, vous pouvez lire :

- le nombre de pas Monte Carlo déjà réalisés si la simulation est en cours. (Appuyer sur ce bouton n'arrête pas la simulation en cours.)
- un message d'erreur expliquant pourquoi la simulation n'a pas pu se réaliser.

Si la simulation dure trop longtemps, on peut l'arrêter en appuyant sur "Stopper la simulation". Attention, les résultats de la simulation en cours sont perdus.

2.3 Menu Analyse

Quand on fait une sauvegarde en sortie après la simulation, plusieurs fichiers sont créés contenant des informations diverses. Certaines de ces informations peuvent être visualisées par le biais des options du menu "Analyse" :

- *la configuration finale* : menu **Visualisation**.
- *l'énergie potentielle du système* : menu **Energie**.
- *le volume de la boîte de simulation* : menu **Volume**. Cette donnée n'est intéressante que dans le cas où on travaille dans l'ensemble isotherme-isobare.
- *la densité du fluide* : menu **Densité**. Cette donnée n'est intéressante que dans le cas où on travaille dans l'ensemble isotherme-isobare.
- *le contenu de la boîte de simulation* : menu **Remplissage**. Cette donnée n'est intéressante que dans le cas où on travaille dans l'ensemble grand-canonique.
- *la fonction de distribution radiale* : menu **$g(r)$** . La fonction de distribution radiale ($g(r)$) est calculée sur toute la simulation et non pas à un instant donné. Il conviendra de toujours considérer les $g(r)$ calculés sur un état stationnaire.
- *un "bilan" de la simulation* : menu **Fichier log**. La lecture de ce fichier renseigne entre autres sur le temps total de la simulation.

3 Description de l'étude

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, mais vous pouvez également expérimenter vous-mêmes d'autres points. Toute réflexion scientifique personnelle sortant du cadre ci-dessous est possible, et même souhaitée. Pour vous aider, nous vous suggérons de renseigner dans un tableau toutes les simulations que vous effectuerez au cours du TP, sur le modèle ci-dessous. Ce tableau pourra être joint en annexe à votre compte-rendu. Commencez ce tableau dès le début ! Il vous fera gagner du temps pendant le TP.

Nom de la simulation	Système	Ensemble statistique	Conditions	Autres paramètres	Mouvements MC	Nombre de pas MC	Résultats
N100P1T150	méthane	(N,p,T)	N=100 P=1bar T=150K T=150K	$r_c=7\text{Å}$ $L_x=15\text{Å}$	Translation (0.99) Volume (0.01)	100000	V=XXX ρ =YYY E=ZZZ liquide
m1V10T150	méthane	(μ ,V,T)	$\mu=-1000\text{K}$ $V=3375\text{Å}^3$ T=150K	$r_c=7\text{Å}$ $L_x=15\text{Å}$	Translation (0.5) Insertion (0.5)	500000	N=XXX ρ =YYY E=ZZZ

3.1 Simulations dans l'ensemble isotherme-isobare

Réalisez une première simulation d'un système de 200 molécules de méthane à une température de 100K sous une pression de 10 bars. Pour cela, vous fixerez la valeur des paramètres suivants : côté de la boîte de simulation : 25 Å ; rayon de coupure : 10 Å ; fréquence des mouvements Monte Carlo : 0.99 pour la translation, 0.01 pour le changement de volume, 0 pour les autres mouvements.

- Observer l'évolution des différentes grandeurs (énergie, volume,...) au cours de la simulation à l'aide des outils d'analyse. Commenter l'évolution de ces grandeurs. Localiser les phases d'équilibration et de production.
- Observer la structure finale et la fonction de distribution radiale. Dans quelle phase (au sens thermodynamique) vous trouvez-vous ?

Par la suite, réaliser quelques simulations en faisant varier l'un des paramètres suivants (chaque binôme étudiera un paramètre différent) :

- Le rayon de coupure. Notamment comment varie l'énergie en fonction du rayon de coupure ?
- La valeur initiale du côté de la boîte de simulation.
- Le nombre de molécules :
 - Observer l'évolution du temps de calcul en fonction du nombre de molécules.
 - Vérifier que l'énergie est une grandeur extensive, tandis que la densité est une grandeur intensive.
 - Comparer l'amplitude des fluctuations de la densité ou de l'énergie.
 - Conclure.

Pour terminer cette étude d'un fluide "Bulk", faire varier la température (pour un système de 200 molécules) :

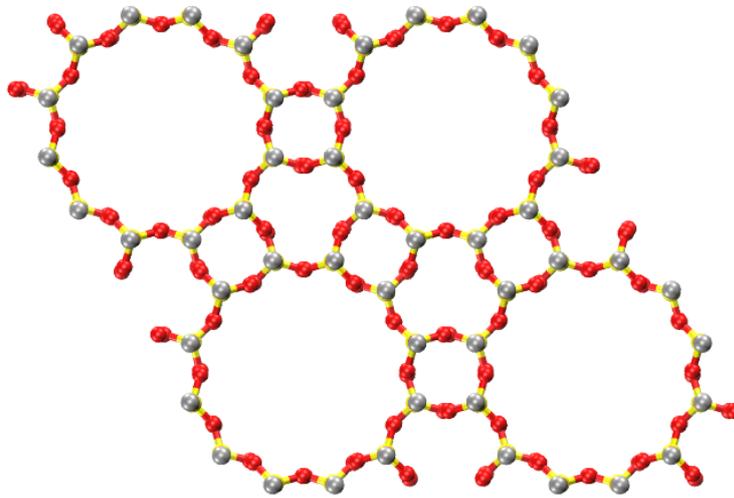
- Augmenter progressivement la température jusqu'à environ 200 K et déterminer, à 5K près, la température d'ébullition. Comparer avec la valeur expérimentale (149.14 K à 10 bars)

- Refroidir le système progressivement depuis la plus haute température simulée. Qu'observez-vous ? Proposez une explication. Proposez également des simulations pouvant permettre de valider vos hypothèses (éventuellement faire quelques tests).
- Au vu des résultats, les simulations isothermes-isobare vous paraissent-elles adaptées pour étudier les changements d'état ?

3.2 Adsorption dans un matériau poreux

3.2.1 Étude d'une isotherme d'adsorption

Vous allez maintenant étudier l'adsorption d'alcane légers (méthane ou éthane) au sein d'un matériau poreux, l'ALPO₄ (figure ci-dessous). Ce matériau possède une structure cristalline dans laquelle des pores forment des canaux parallèles non connectés entre eux d'un diamètre d'environ 10 Å, dans lesquels de petites molécules peuvent s'introduire.



Le but du jeu est d'étudier une isotherme d'adsorption, c'est-à-dire l'évolution de la quantité de molécules adsorbées en fonction de la fugacité f du fluide à une température donnée. En pratique, cette fugacité est indiquée à l'aide du potentiel chimique μ , les deux grandeurs étant reliées (voir formule plus haut dans l'énoncé). Chaque binôme étudiera un des 6 systèmes différents décrits dans le tableau ci-dessous :

Adsorbat	Température (K)	Gamme de potentiel chimique (K)
Méthane	60 K	$[-3000; 500]$
Méthane	77 K	$[-3000; 500]$
Méthane	100 K	$[-3000; 500]$
Éthane	50 K	$[-3500; -2000]$
Éthane	60 K	$[-3500; -2000]$
Éthane	77 K	$[-3500; -2000]$

L'objectif est que vous arriviez de façon autonome à tracer une isotherme $N_{ads} = F(\log(f))$ à l'aide de simulations Monte Carlo. Voici quelques questions qui vous permettront d'y parvenir :

- Quel est l'ensemble statistique adéquat pour effectuer la simulation ?
- Quels sont les mouvements Monte Carlo à considérer dans cet ensemble, en fonction de l'adsorbat (méthane ou éthane) qui vous a été attribué ? Définissez des fréquences à attribuer à ces mouvements en suivant les conseils donnés plus haut dans l'énoncé.

- Lors des premières simulations, utilisez un nombre de cycles Monte Carlo assez petit (environ 100000). Vous pourrez toujours continuer la simulation si l'équilibre n'est pas atteint.
- Pensez à bien choisir l'état initial du système pour chaque simulation. Cela permet de gagner du temps
- Pensez à choisir des noms différents pour chacune de vos simulations, de façon à pouvoir réétudier les résultats au besoin.

À partir des résultats de vos simulations :

1. Tracez l'isotherme d'adsorption.
2. Décrivez la forme de l'isotherme et reliez-la à la structure de la phase adsorbée.
3. Comparez vos résultats aux résultats obtenus par les binômes étudiant le même adsorbat à une autre température (forme des isothermes, structures des phases adsorbées, etc.). Expliquez qualitativement les différences observées.

3.2.2 Étude de la désorption

Calculez et tracez l'isotherme de désorption pour le même système adsorbat/matrice.

1. Le processus d'adsorption/désorption est-il réversible ?
2. Obtient-on des résultats similaires à d'autres températures ?