

Méthodes Numériques

Dynamique moléculaire

Licence L3 Physique UNS

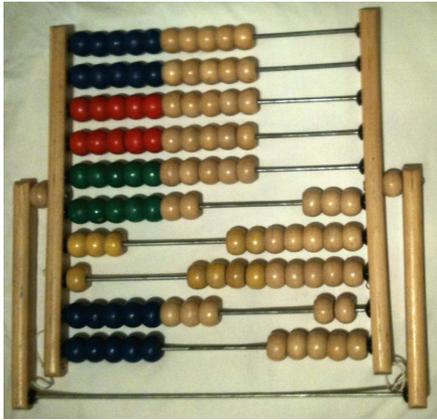
Thomas Frisch, Franck Celestini

1) Introduction : Années 1950 : arrivée des ordinateurs ...

Possibilité de simuler les équations de Newton pour un nombre de particules « dynamique moléculaire »

De nos jours, existence de potentiel d'interaction réalistes : importance en physique (gaz, liquide, solide), chimie (pile, batterie) et en biochimie (protéine et enzyme, pharmacologie, applications: médicaments...

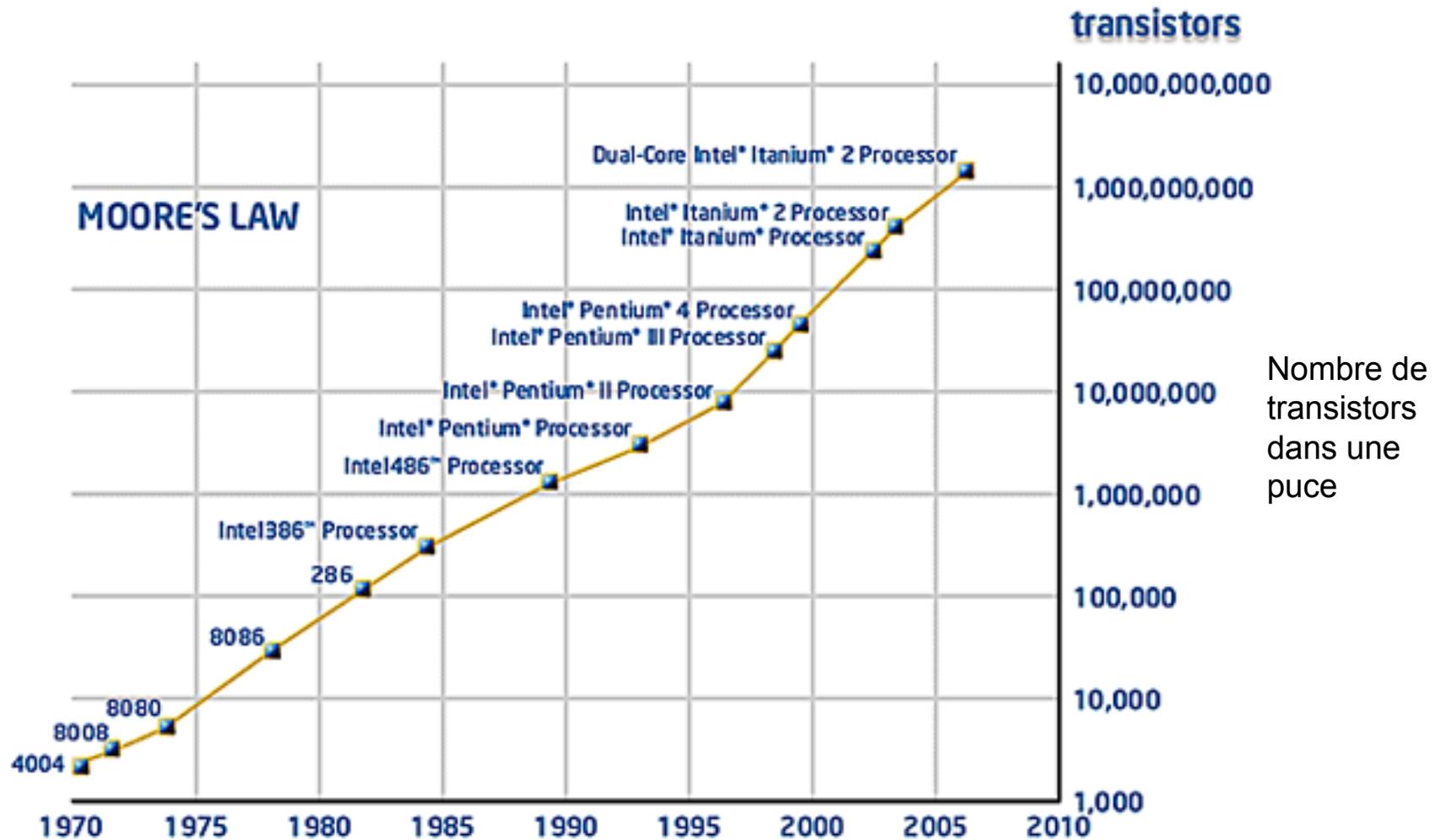
Evolution incessante: du boulier au SmartPhone



Pascal

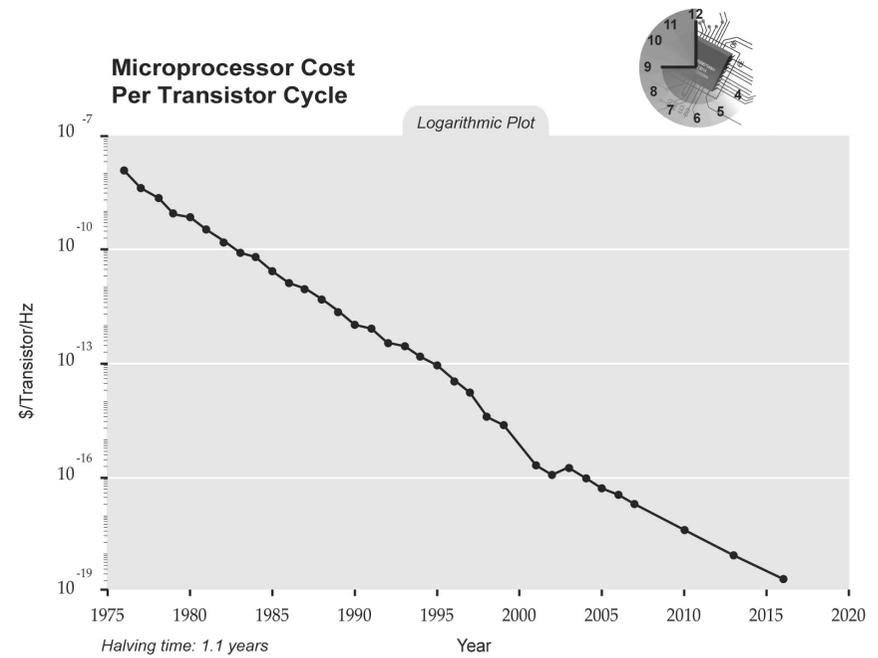
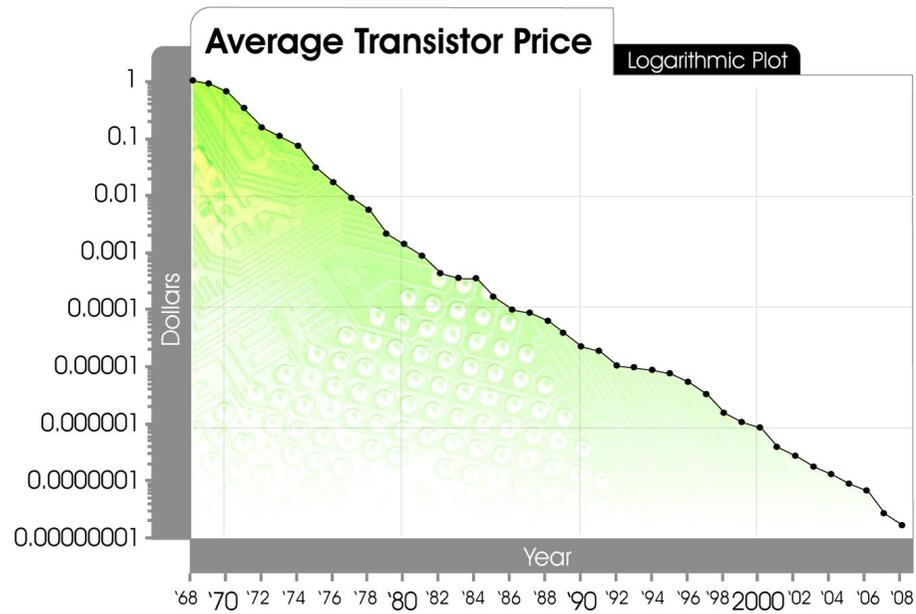


Loi de Moore: la vitesse des ordinateurs doublent tous les 18 mois



Gordon Moore: ingénieur chez Intel: observation empirique.
Possible jusqu'en 2015. Limitation Quantique après.
Changement du modèle économique après et aussi
problème de recyclage actuellement.

Les prix baissent !



Machines mécaniques

- Vers 1500 prototype de Léonard de Vinci (1452-1519) (addition).
- 1623 L'horloge à calculer de Wilhelm Schickard (addition+soustraction pour la partie machine à calculer)
- 1642 Blaise Pascal invente la machine à calculer: la Pascaline (9 exemplaires connus). La machine de Pascal réalise directement les additions et soustractions. Multiplications et divisions sont effectuées de manière répétitive.
- 1673 La machine à calculer de Leibniz (addition+multiplication) Cette machine comportait des innovations intéressantes, notamment la mise en mémoire du multiplicande.
- 1820 L'arithmomètre de Thomas de Colmar, première machine industrielle (5.500 exemplaires vendus). Machine copiée dans le monde entier. Sa commercialisation commença en 1851. Elle est à la base de l'industrie des machines à calculer.
- 1850 Naissance du clavier, le 1er calculateur à touches de D.D. Parmelee

Machines électroniques

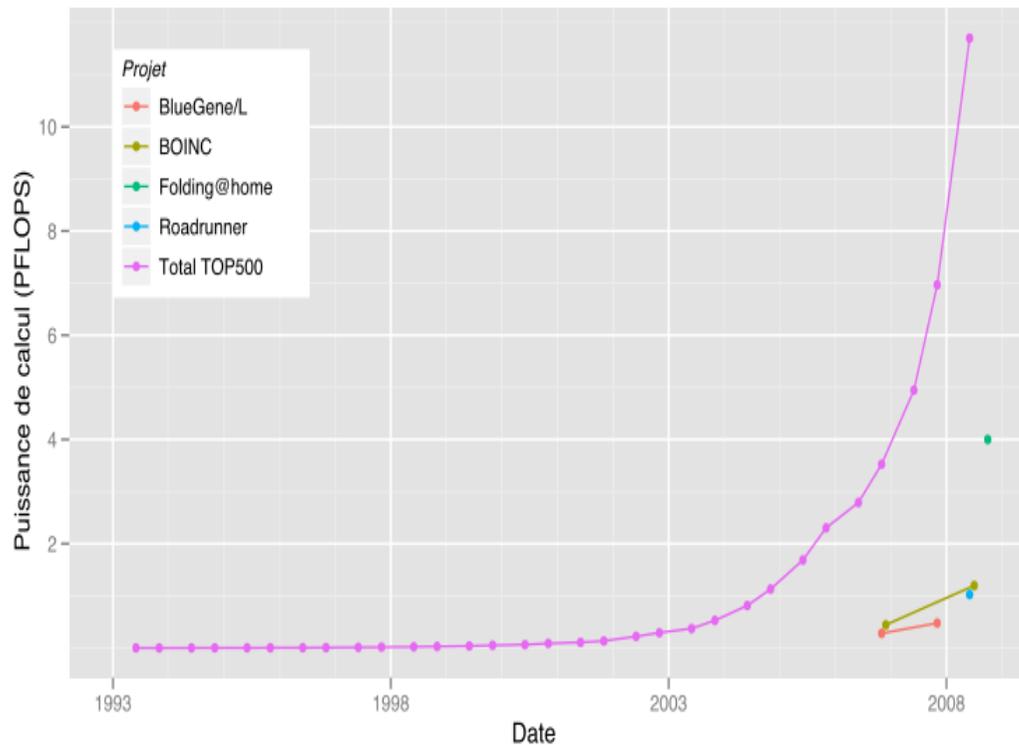
- 1938 Le premier calculateur digital binaire de Konrad Zuse fonctionne avec des relais
- 1943 Le premier ordinateur à lampes, le Colosse I, du Chiffre Anglais déchiffre les messages de l'Enigma
- 1945 Premiers calculs de l'ENIAC de la Moore School de Pennsylvanie.1964 La 1re machine à calculer électronique de bureau
- 1967 La 1re machine à calculer électronique de poche
- 1972 La 1re machine à calculer électronique scientifique de poche Hewlett-Packard HP351974 La 1re machine à calculer électronique scientifique de poche bon marché (Commodore)
- 1978 L'ordinateur personnel (Bill Gates and Steve Jobs, Microsoft and Apple)
- 2020 Ordinateur Optique ? Ordinateur Quantique??

Les supercalculateurs

Application: Calcul scientifique, sécurité

Ex: Météo France, EDF, DAM (Direction des Armements CEA), EADS (Aeronautique), Ariane, Renault, DNA Computing (Médecine, structure des protéines), Chimie, etc....

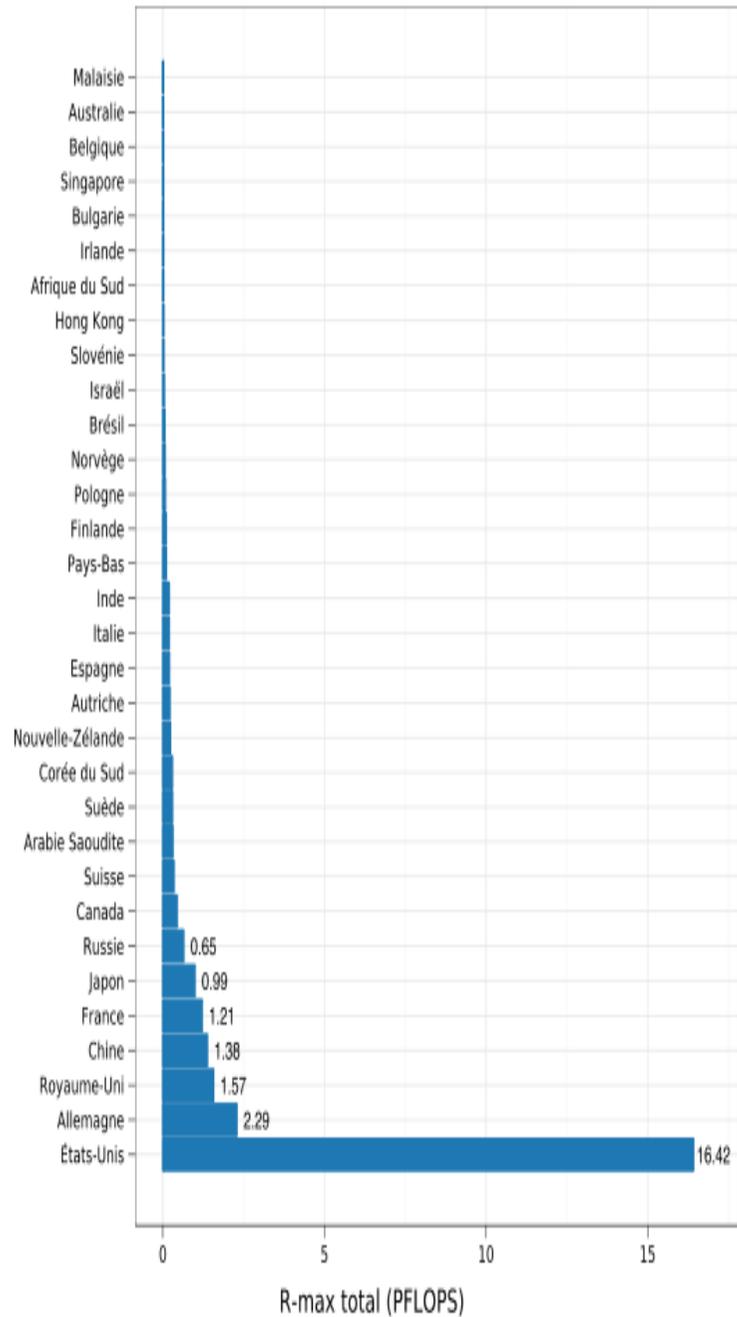
Puissance de calcul (TOP500 et projets de calcul distribué)



1 PFLOS= 10^{15}
Multiplication par second

<http://top500.org/list/2011/06/100>

TOP500 par pays (novembre 2009)

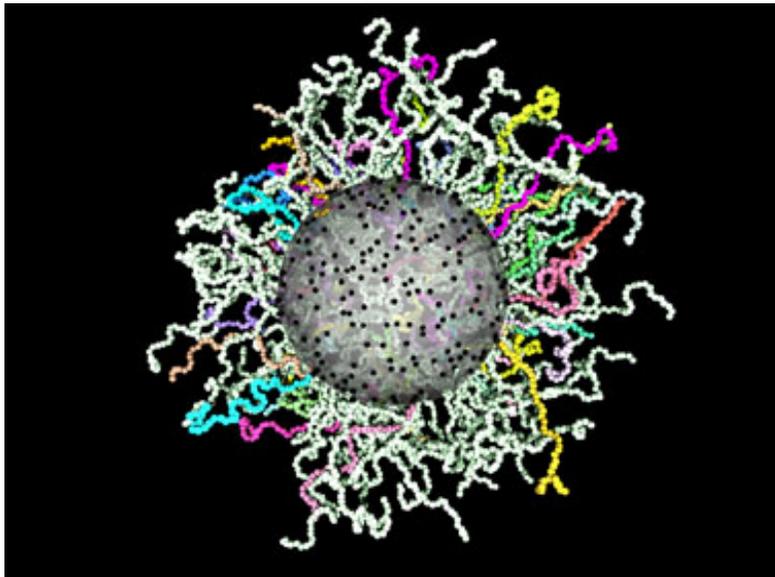


CEA France. Simulation d'explosion nucléaire

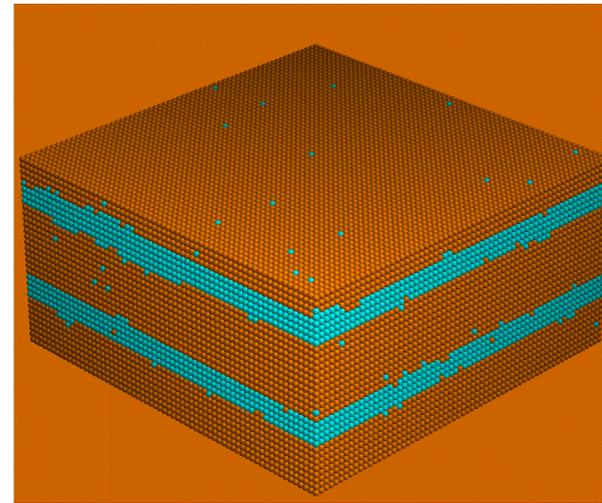


2008	Roadrunner	IBM	PowerXCell 8i 3 200 MHz	129 600	1,042 PFlops	DoE-Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, Nouveau-Mexique, États-Unis
2009	Jaguar	CRAY	Processeurs six cœurs AMD	224 162	1,759 PFlops	Laboratoire national d'Oak Ridge, États-Unis
2010	Tianhe-1A	NUDT (en)	Processeurs Intel Xeon + GPU NVIDIA Tesla M2050 + FeiTeng-1000	14 366 + 7 166	2,566 PFlops	Tianjin, Chine
2011	K computer	Fujitsu	SPARC64 VIIIfx 2.0GHz, Tofu interconnect	548 352	8,162 PFlops ¹	Kôbe, Japon

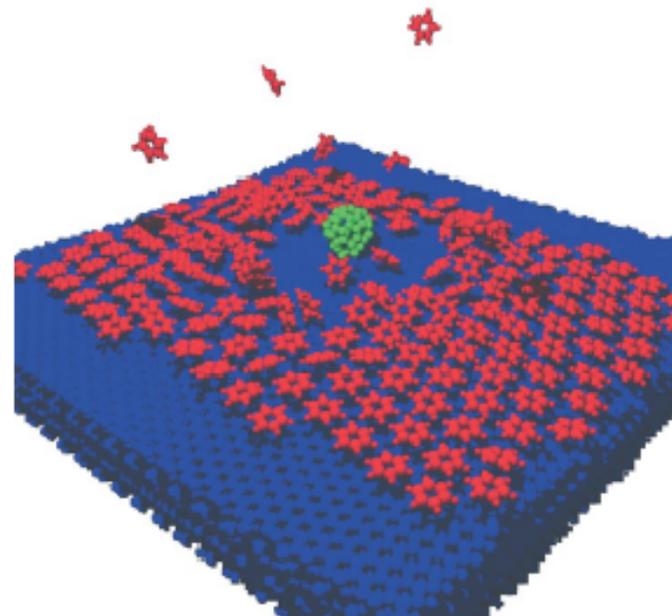
Quelques exemples : Dynamique moléculaire



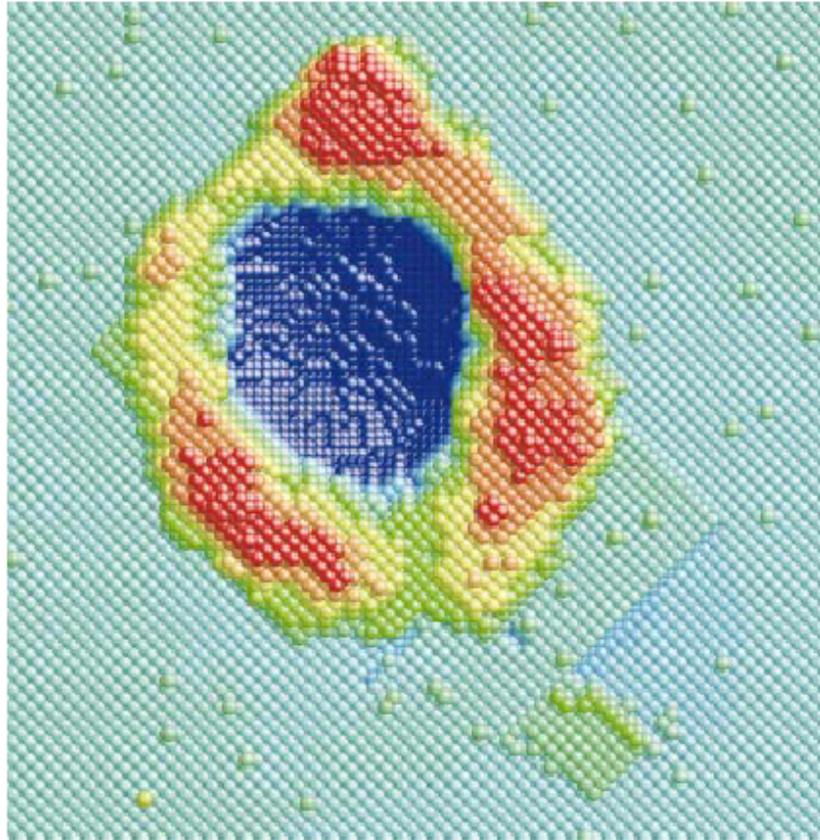
Copolymère
di-block



FeNi/Ag multicouches



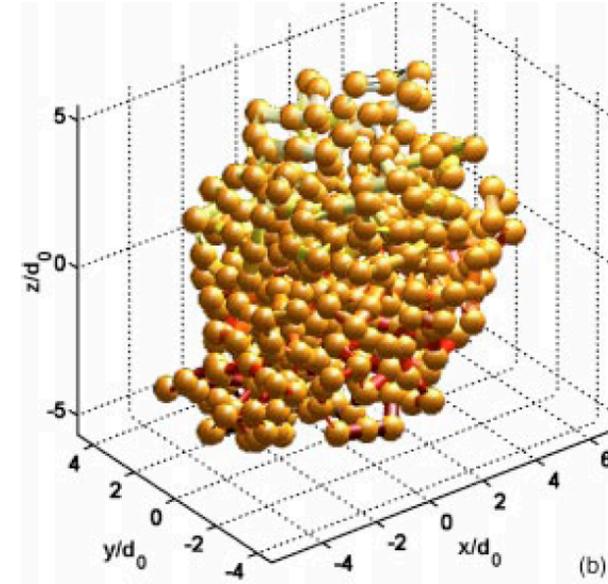
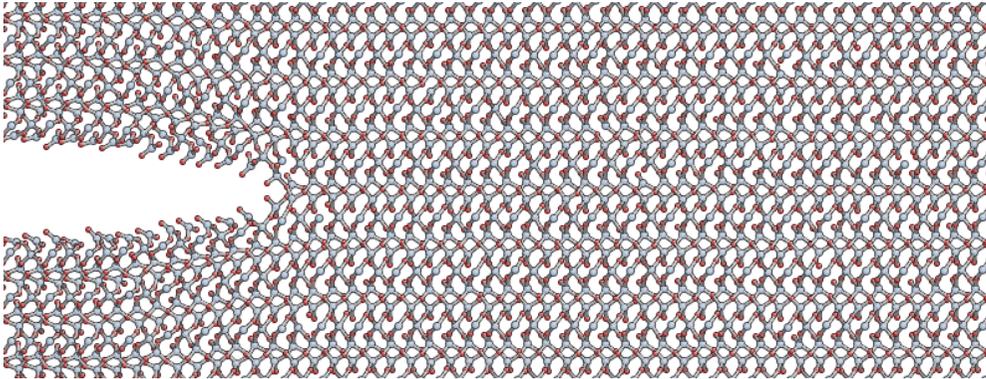
Impact de C₆₀ sur un substrat benzène/graphite



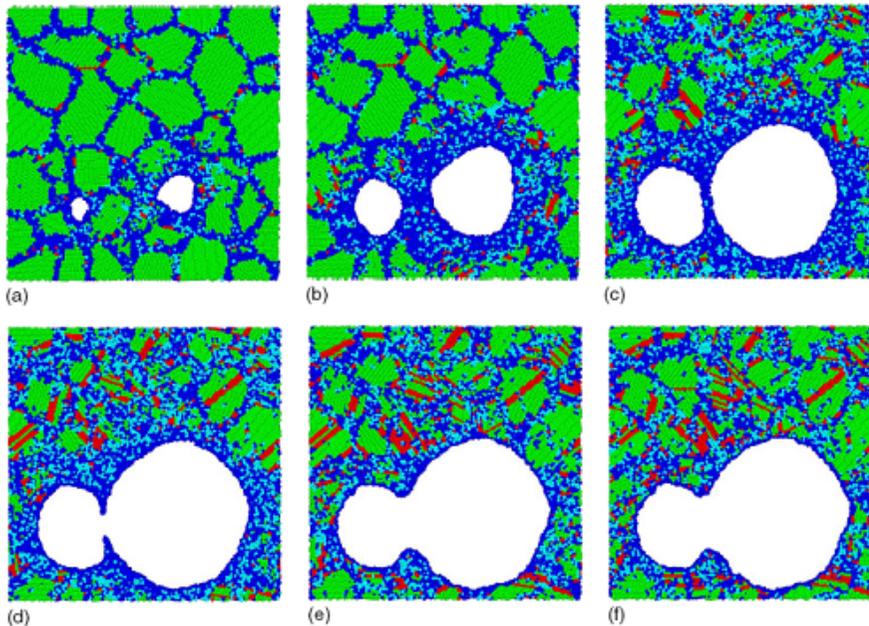
**Impact d'un atome de Xe (100 keV)
sur une surface Au (001)**

Exemple: Physique des Matériaux

Fracture dans du Quartz



Polymères et plastique:
Frisch Phys Rev E 2002



Formation d'une cavité
dans des films Cu
Aluminium

Etirement d'un polymère sur un substrats, 100 molécules en interaction +substrats

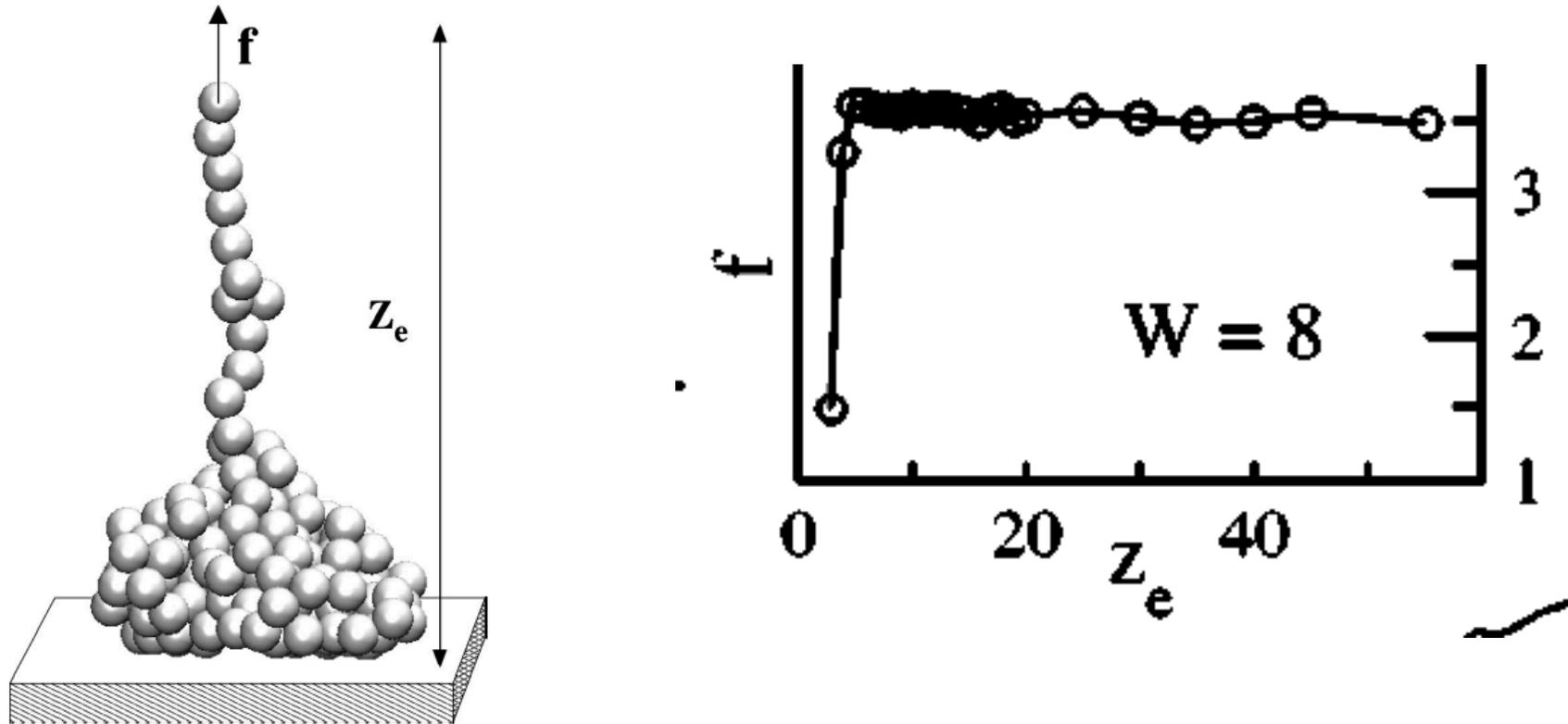


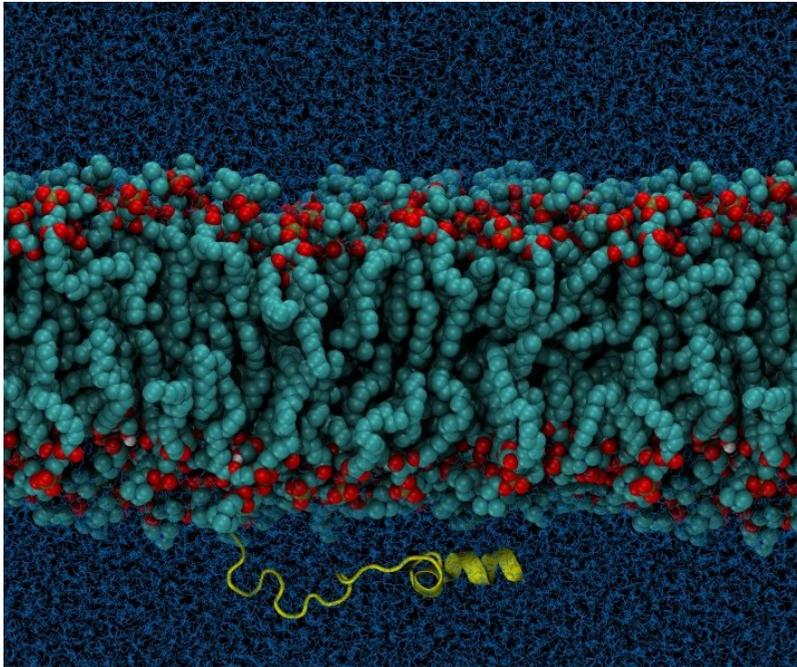
FIG. 1. Snapshot of the polymer adsorbed on the surface with a fixed end. (Simulation at $w=4$, $T=0.8$, $N=100$, and $z_e=15$.)

Celestini, Frisch, Phys Rev E

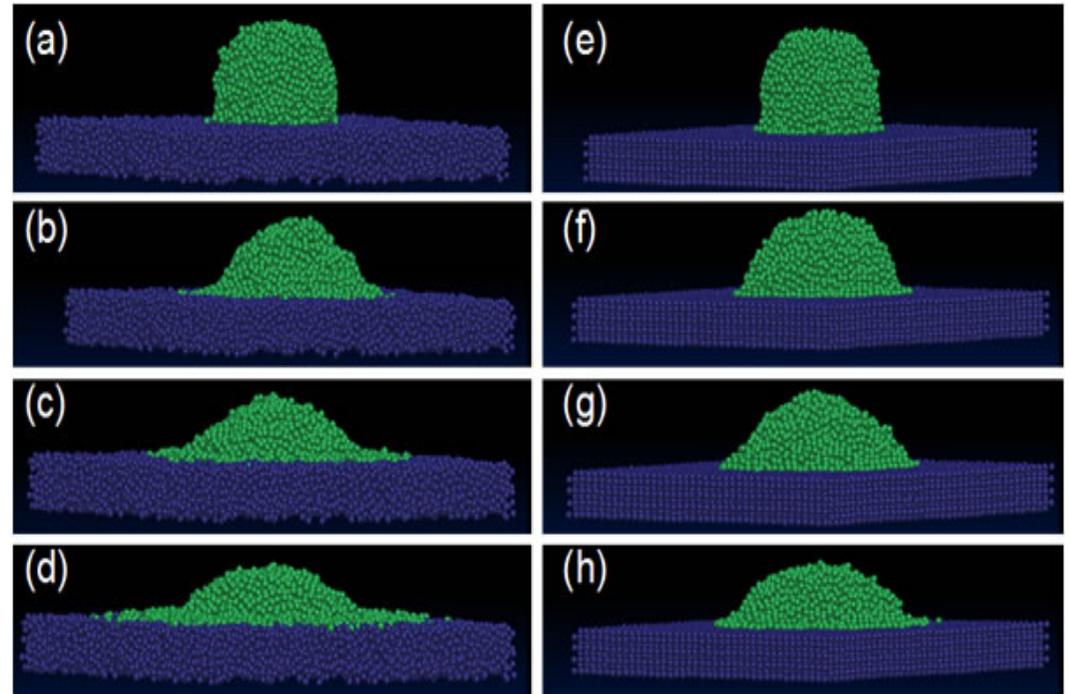
Potentiel de Lennard-Jones

Plusieurs milliers d'atomes $N = 10\ 000$ ou $100\ 000$

Membrane+bicouche:



Etalement d'une goutte



II Principes :

On considère un système de N atomes

\mathbf{a}_i : accélération de l'atome « i »

\mathbf{F}_i : la force s'exerçant sur l'atome « i »

m : sa masse

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

\mathbf{F}_{ij} : force exercée par l'atome « j » sur l'atome « i »

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \quad (\text{Potentiel de paires})$$

On considère des forces conservatives ...

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla} \Phi_{ij}$$

Φ_{ij} : Potentiel d'interaction.

« Tout » est dans le potentiel ! La définition du potentiel spécifie la nature du matériau simulé, ses propriétés physiques (densité, conductivité, température de fusion, d'évaporation, tension de surface etc ...)

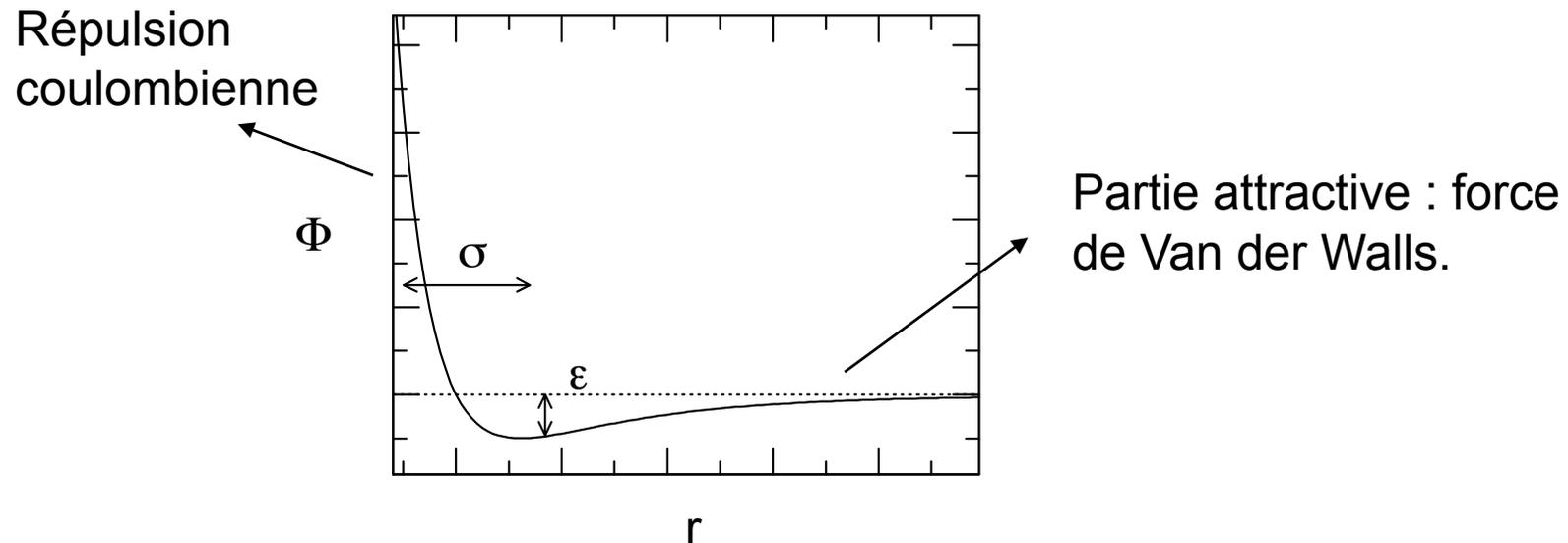
Différents types de potentiels :

Potentiels de paires, potentiels a N corps, potentiels empiriques ajustés à partir de simulations quantiques ...

Potentiel de Lennard-Jones :

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

ε : énergie d'interaction σ : portée de l'interaction



Bonne description des gaz rares (Ar, Kr, Ne ...).
Description qualitative d'autres matériaux

Unités :

$$m = 1 \quad k_b = 1$$

Distances en unités de σ ($\sigma = 1$)

Énergies en unités de ε ($\varepsilon = 1$)

Pour l'Argon :

$$\sigma = 0.34 \text{ nm} \quad M = 39.6 \text{ g mol}^{-1}, \quad \varepsilon \text{ de l'ordre de } 10^{-21} \text{ Joules}$$

Unité de temps de l'ordre de 10^{-12} s

$dt = 0.01$: Pas de temps utilisé de l'ordre de 10^{-14} s

Expression de la force :

On réécrit le potentiel :

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{b_p}{r^{12}} - \frac{a_p}{r^6}$$

Où $r = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}$

Partant de $\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla} \Phi_{ij}$ on arrive à :

$$F_{ij}^x = (x_i - x_j) (b_f r^{-14} - a_f r^{-8})$$

$$F_{ij}^y = (y_i - y_j) (b_f r^{-14} - a_f r^{-8})$$

Avec : $b_f = 12b_p$ et $a_f = 6a_p$

Contrôle de la température :

On utilise la physique statistique : l'énergie cinétique moyenne d'un système de N atomes a d degrés de libertés satisfait la relation :

$$\langle E_c \rangle^{th} = d N \frac{k_b T}{2}$$

Comme :

$$\langle E_c \rangle = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m v_i^2$$

On va modifier les vitesses atomiques de manière à atteindre la température désirée. On simule dans NVT

Si l'on relâche cette contrainte sur les vitesses, on simule dans NVE

Principes : récapitulons ...

- Relation fondamentale de la dynamique : $\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m}$
- Addition des forces (potentiel de paires) $\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}$
- Forces conservatives $\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla} \Phi_{ij}$
- Valeur moyenne de l'énergie cinétique atomique

$$d N \frac{k_b T}{2} = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m v_i^2$$

III Structure du programme

A l'instant t on connaît les positions $\mathbf{r}_i(t)$, vitesses $\mathbf{v}_i(t)$ et accélérations $\mathbf{a}_i(t-dt)$ et $\mathbf{a}_i(t)$.

A chaque pas de temps on effectue 4 opérations qui nous permettent d'obtenir $\mathbf{r}_i(t+dt)$, $\mathbf{v}_i(t+dt)$ et $\mathbf{a}_i(t+dt)$.

1. Intégration des positions :

On utilise l'algorithme de Beeman :

$$\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_i(t) + c_0 \vec{v}_i(t) + c_1 \vec{a}_i(t) + c_2 \vec{a}_i(t - dt)$$

Avec :

$$c_0 = dt \quad c_1 = \frac{2}{3} dt^2 \quad c_2 = -\frac{1}{6} dt^2$$

2. Calcul des nouvelles forces :

Connaissant les nouvelles positions on peut calculer les nouvelles forces :

$$\vec{F}_i(t + dt) = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t + dt) = \sum_{j \neq i} -\vec{\nabla} \Phi(r_{ij}(t + dt))$$

On utilise l'expression de la force déduite plus haut du potentiel de Lennard-Jones.

Pour « gagner du temps cpu » on peut penser à utiliser le

principe d'action réaction

$$\vec{F}_{ij} = - \vec{F}_{ji}$$

3. Intégration des vitesses et actualisation des accélérations :

On calcule les nouvelles vitesses en utilisant l'algorithme de Beeman :

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + c_3 \vec{F}_i(t + dt) + c_4 \vec{a}_i(t) + c_5 \vec{a}_i(t - dt)$$

Avec :

$$c_3 = \frac{dt}{3m} \quad c_4 = \frac{5dt}{6} \quad c_5 = -\frac{dt}{6}$$

On peut alors « actualiser » les accélérations pour le prochain pas de temps

$$\vec{a}_i(t - dt) = \vec{a}_i(t) \quad \vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t + dt)}{m}$$

4. Contrôle de la température : « rescaling des vitesses » (pour une simulation dans NVT)

Après l'obtention des nouvelles vitesses on calcule l'énergie cinétique du système :

$$\langle E_c \rangle = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m v_i^2$$

On définit alors α comme la racine du rapport de $\langle E_c \rangle$ et de l'énergie cinétique théorique associée à la température choisie pour la simulation

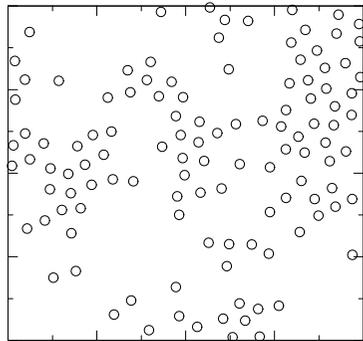
$$\alpha = \sqrt{\frac{Nk_bT}{\langle E_c \rangle}} \quad (\text{pour } d = 2)$$

On « rescale » alors les vitesses de la manière suivante :

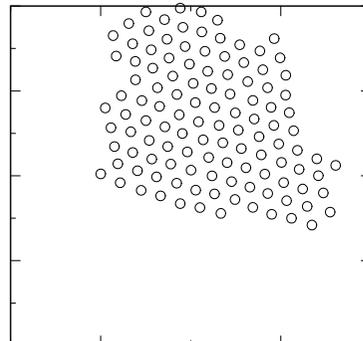
$$\vec{v}_i^c = \alpha \vec{v}_i$$

On peut vérifier que la nouvelle $\langle E_c \rangle$ est égale à la valeur théorique.

- Cette opération de « rescaling » est de loin la plus artificielle. Dans la pratique on l'utilise pour thermaliser le système jusqu'à ce que le système atteigne une configuration d'équilibre

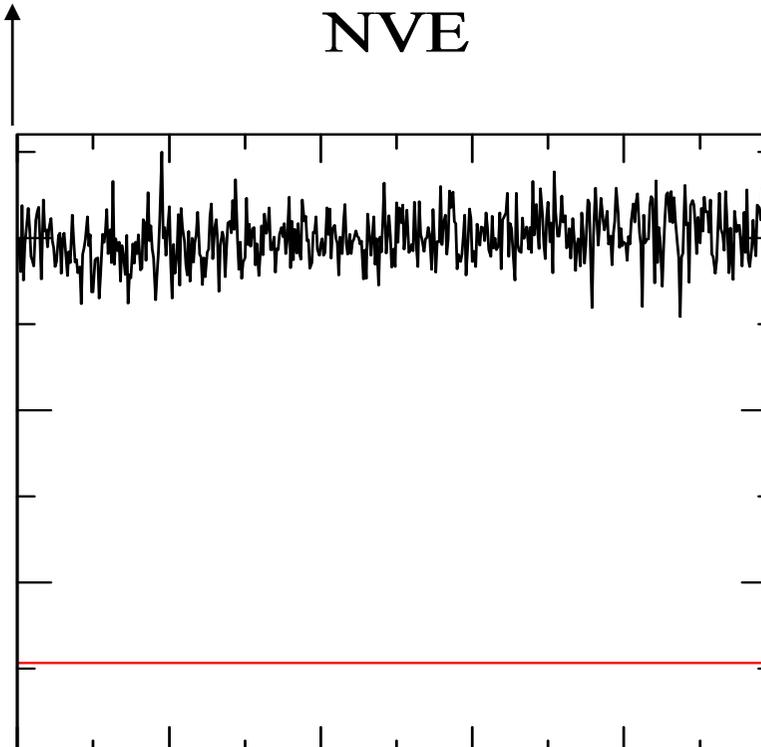
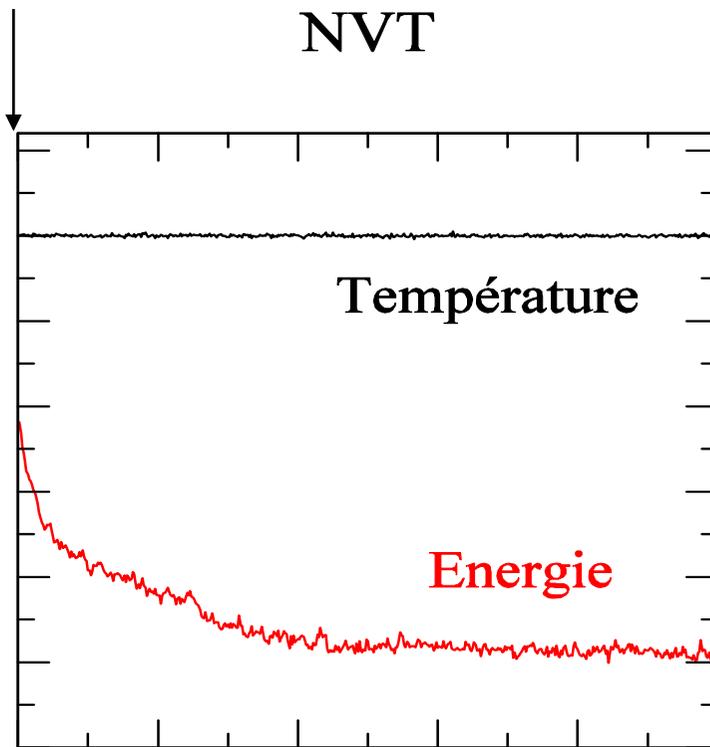


NVT



- On peut alors relacher la contrainte

NVE



Temps

Version la plus simple :

Temps cpu en N^2 : petits systèmes (une centaine d'atomes)

Dans la pratique on « tronque » le potentiel (rayon de coupure r_c)

$$\Phi_{ij}^t (r) = 0 \quad \text{si } r > r_c$$

$$\Phi_{ij}^t (r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \Phi_{ij}(r_c) \quad \text{si } r < r_c$$

+ différentes techniques numériques (liste de Verlet, 'box method')

Temps cpu en $N \dots$

→ Simulations de systèmes allant jusqu'à 10^6 atomes

Structure Du Programme :

- 1) Déclarations des différentes variables et définitions des constantes numériques
- 2) Lecture du fichier de contrôle « ctrl » (nombre de pas de temps, etc)
- 3) Lecture de la configuration initiale « conf.in » et écriture du fichier de visualisation « visu.in »

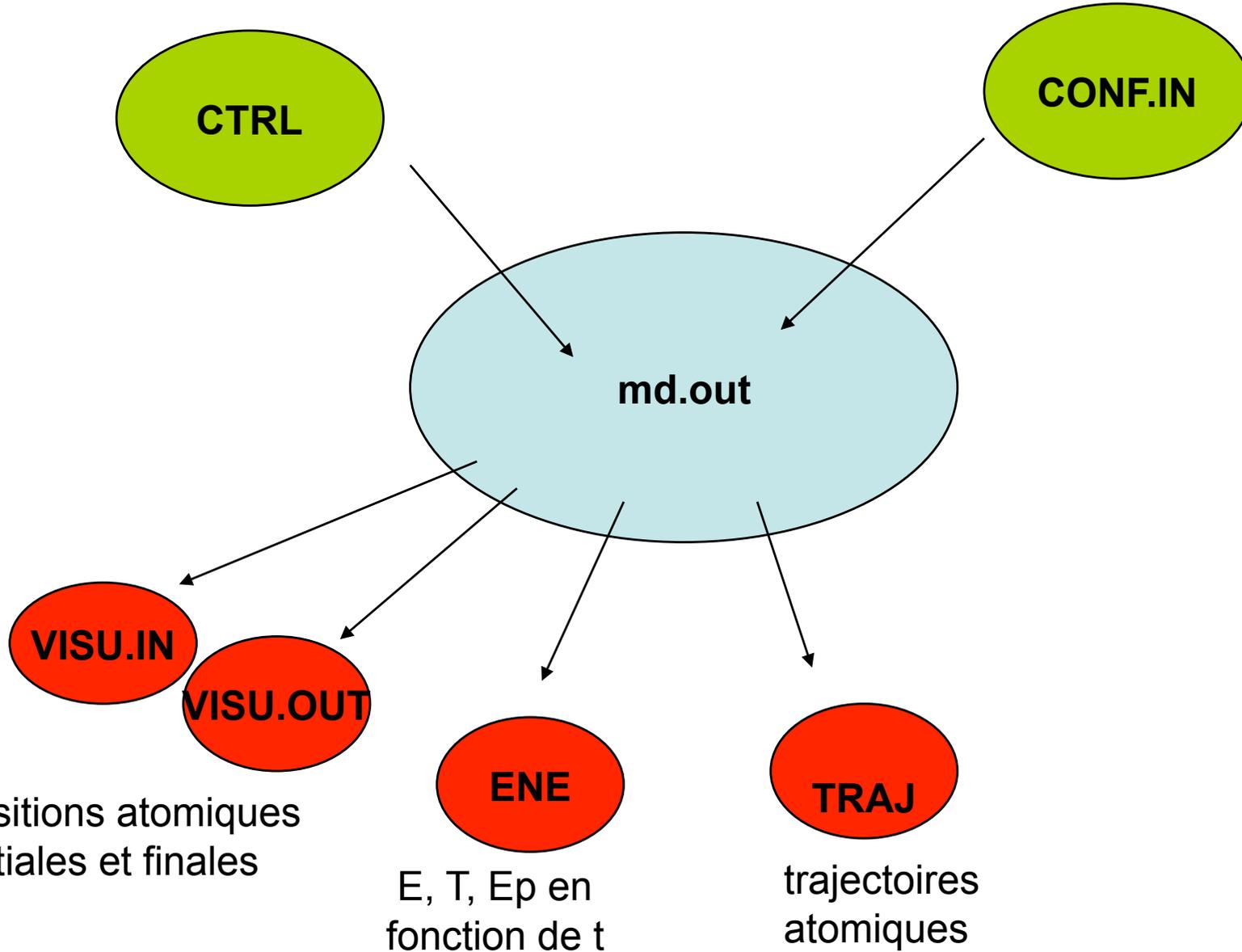
- 4) Boucle Principale sur le temps t:
 - a) Intégration des positions (évolution des positions atomiques)
 - b) Calcul des nouvelles forces (et donc des nouvelles accélérations)
 - c) Intégrations des vitesses (évolution des vitesses atomiques)
 - d) Correction des vitesses (Uniquement si l'on désire simuler dans NVT)
 - e) Actualisation des accélérations
 - f) Ecriture de t, Ep, T, Etot dans le fichier « ene » (Uniquement tous les 100 pas de simulations)
 - g) Ecriture des positions atomiques dans le fichier « traj » (Uniquement tous les 100 pas de simulations)

- 5) Ecriture de la configuration finale « conf.out » et écriture du fichier de visualisation « visu.out »

VI Utilisation du code compilé :

Fichier de contrôle : npas, T ...

Configuration atomique
initiale



Positions atomiques
initiales et finales

E, T, Ep en
fonction de t

trajectoires
atomiques