

Dynamique Moléculaire à température constante

Références

- [1] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984), 511
[2] W.G. Hoover, Phys. Rev. A **31** (1985), 1695

1 Méthode de la contrainte

Cette méthode simple permet de conserver l'énergie cinétique au cours d'une simulation de dynamique moléculaire. La température instantanée $T_i(t) = \frac{1}{3Nk} \sum_i m v_i^2(t)$ est donc égale à chaque itération à une constante T_0 .

▷ **1-1** Montrer que cette méthode revient à multiplier, à chaque itération, les vitesses $\vec{v}_i(t)$ par une quantité $\chi(t)$ que l'on exprimera en fonction de la température T_0 . Comment modifier un algorithme de type leapfrog pour tenir compte de ce facteur $\chi(t)$? On rappelle que

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \frac{\vec{F}_i}{m}(t),$$

où Δt est le pas de temps de la simulation et \vec{F}_i est la force exercée par les autres particules sur la particule i .

▷ **1-2** Pour maintenir l'énergie cinétique, on peut aussi ajouter aux forces d'interaction entre particules, une force de friction dont le coefficient $\zeta(t)$ est calculé à chaque itération afin de conserver l'énergie cinétique du système. Les équations du mouvement sont donc

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \tag{1}$$

$$\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{\vec{F}_i}{m} - \zeta(t)\vec{v}_i, \tag{2}$$

où \vec{r}_i, \vec{v}_i sont respectivement la position et la vitesse de la particule i . En appliquant la contrainte de conservation de l'énergie cinétique, montrer que

$$\zeta(t) = \frac{\sum_i \vec{v}_i(t) \cdot \vec{F}_i(t)}{\sum_i m \vec{v}_i^2}$$

▷ **1-3** Montrer que ces deux méthodes ("scaling" des vitesses et force de friction) sont équivalentes et que

$$\chi(t) = \frac{1}{1 + \zeta(t) \frac{\Delta t}{2}}.$$

2 Algorithme de Nosé-Hoover

Dans l'approche de Nosé [1], le système est couplé à un bain thermique caractérisé par un degré de liberté s de masse Q , et de moment conjugué p_s . Le paramètre Q décrit l'inertie du contact avec le bain thermique. Le Hamiltonien du système est le suivant :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2ms^2} + U(\vec{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + LkT_0 \ln s \quad (3)$$

où \vec{r} , \vec{p} sont les coordonnées et moments *virtuels* des particules. En choisissant $L = 3N + 1$ la fonction de partition microcanonique du système total (N particules et bain thermique s) est équivalente à la fonction de partition canonique des N particules avec les variables *réelles* $\vec{r}' = \vec{r}$, $\vec{p}' = \vec{p}/s$, $s' = s$, $p'_s = p_s/s$ et t' tel que $dt' = dt/s$. L'inconvénient de cette méthode est que le pas de temps (dt) est variable.

▷ **2-1** Déduire du Hamiltonien (3) les équations du mouvement pour les variables virtuelles.

▷ **2-2** En suivant la procédure de Hoover [2], remplacer le temps virtuel dt par le temps réel dt' dans les équations du mouvement et en déduire les nouvelles équations du mouvement en fonction de r , \dot{r} et \ddot{r} .

$$\ddot{r}_i = \frac{F_i}{m} - \xi(t)r_i \quad (4)$$

$$\dot{\xi}(t) = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N m\dot{r}_i^2 - LkT_0 \right) \quad (5)$$

où $\xi(t) = \frac{\dot{s}}{s}$ et où les dérivées sont prises par rapport au temps réel t' .

▷ **2-3** Expliquer comment agit le coefficient de frottement $\xi(t)$. Quelle est la différence avec la méthode de la contrainte?

▷ **2-4** Comment modifier l'algorithme du leapfrog pour calculer les équations du mouvements (4) et (5)?