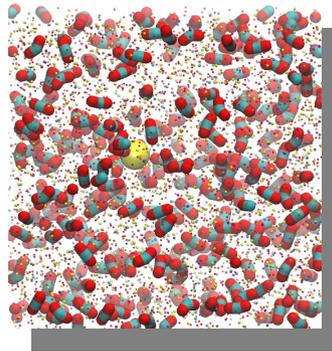


Modélisation par dynamique moléculaire des liquides

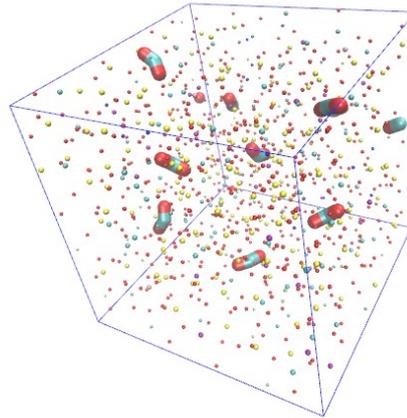


Nicolas Sator
sator@lptmc.jussieu.fr

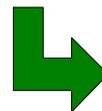
Laboratoire de **Physique Théorique** de la **Matière Condensée**
Université **Pierre et Marie Curie** (Paris 6)



Qu'est-ce que la dynamique moléculaire ?



Un **dessin animé** pour physiciens



Thermodynamique, structure, dynamique...

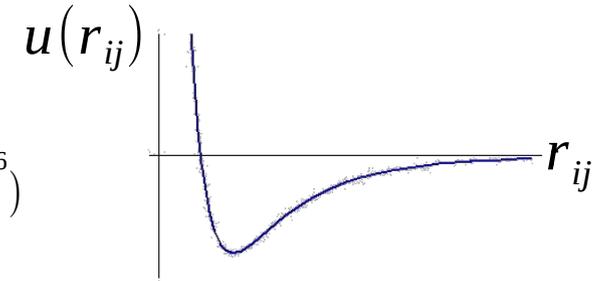
1. **Principe** : du microscopique au macroscopique
2. **En pratique** : simulations numériques, algorithmes et implémentation
3. **Prédictions** : calculs des grandeurs physiques
4. **Exemples** : liquides silicatés

Du microscopique...

2 atomes

Potentiel d'interaction

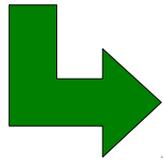
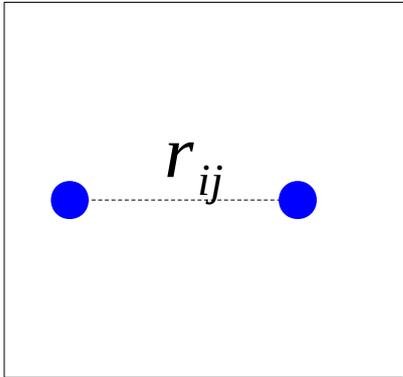
- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



Principe fondamental de la dynamique

+ conditions initiales pour $i=1,2$
 $\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)$

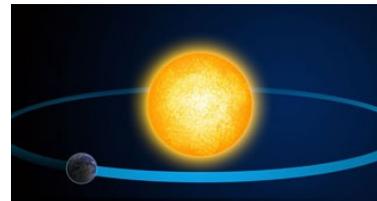
$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{ij} = -\nabla_i u(r_{ij})$$



Forme analytique de

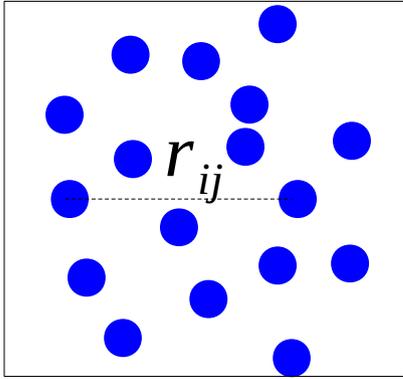
$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$$

pour $t > 0$



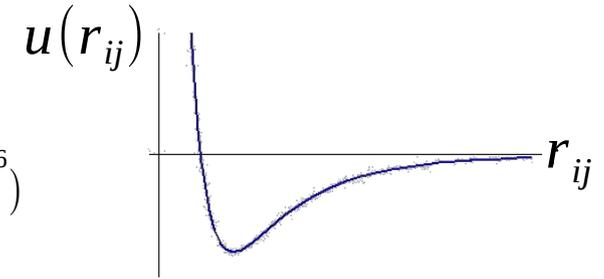
Du microscopique... au macroscopique

$N \gg 1$ atomes



Potentiel d'interaction

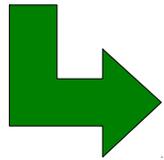
- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



Principe fondamental de la dynamique

+ conditions initiales pour $i=1,2,3,\dots,N$
 $\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)$

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{ij} = -\nabla_i u(r_{ij})$$



Forme analytique de

$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$$

pour $t > 0$

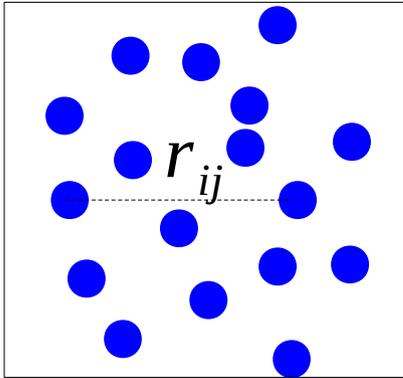


$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)\}) dt$$

Grandeurs macroscopiques = moyennes temporelles

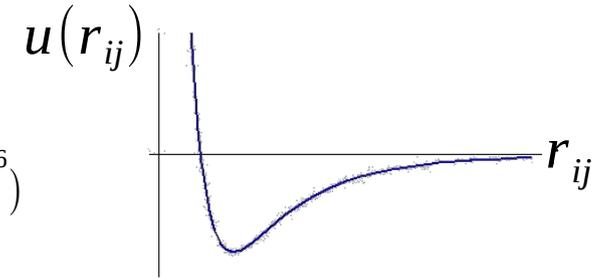
Du microscopique... au macroscopique

$N \gg 1$ atomes



Potentiel d'interaction

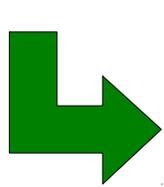
- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



Principe fondamental de la dynamique

+ conditions initiales pour $i=1,2,3,\dots,N$
 $\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)$

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{ij} = -\nabla_i u(r_{ij})$$



Forme analytique de
 ~~$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$~~
 pour $t > 0$

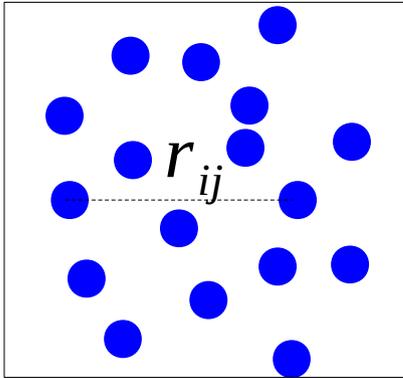


$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)\}) dt$$

Grandeurs macroscopiques = moyennes temporelles

Du microscopique... au macroscopique

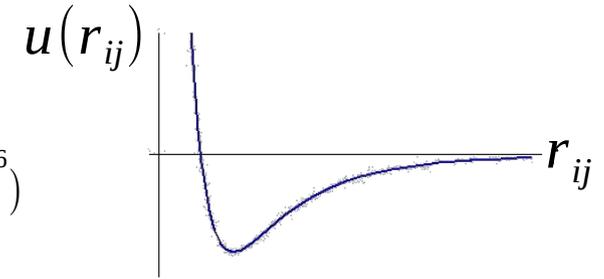
$N \gg 1$ atomes



Potentiel d'interaction

- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones
- ...

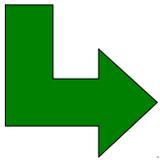
$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$



1) Physique statistique :

Moyennes d'ensemble microcanonique = moyennes temporelles

$$\langle A \rangle = \bar{A}$$



Boltzmann



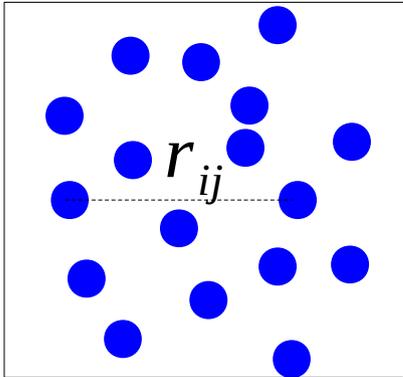
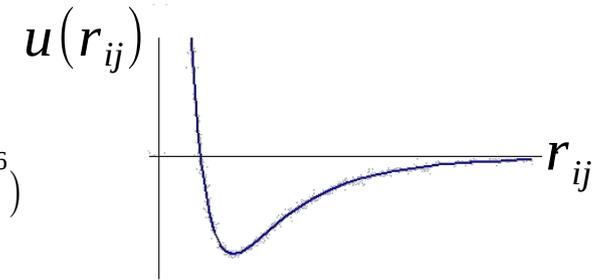
Grandeurs macroscopiques = moyennes d'ensemble

Du microscopique... au macroscopique

$N \gg 1$ atomes

Potentiel d'interaction

- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



2) Dynamique moléculaire : PFD discrétisé

+ conditions initiales pour $i=1,2,3,\dots,N$

$$\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)$$

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{ij} = -\nabla_i u(r_{ij})$$

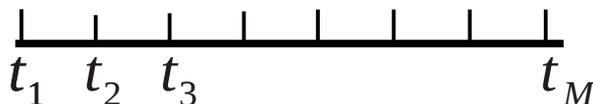
Valeurs **numériques** de

$$\vec{r}_i(t_p), \vec{v}_i(t_p)$$

pour $t_p = p \delta t$ où $p=1,2,3\dots M$

$$\bar{A} \simeq \frac{1}{M \delta t} \sum_{p=1}^M A(\{\vec{r}_i(t_p), \vec{v}_i(t_p)\})$$

Grandeurs macroscopiques = moyennes temporelles



Simulations numériques

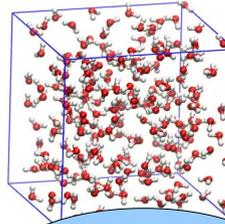
Modèle $u(r_{ij})$

Système réel



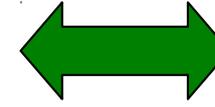
Expériences

Mesures



Simulations

Résultats numériques
mais sans approximations



$$\begin{aligned} \hat{E}_{k+1} = & -\frac{a_k \exp(z_k)}{a_N \exp(z_N)} \mathcal{D}_N \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(N) \right. \\ & \left. - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(N, n) + \hat{Q}_2(N, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ & + \mathcal{D}_k \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(k) - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(k, n) + \hat{Q}_2(k, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ = & 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Théories

Résultats exacts
mais avec approximations

Simulations numériques

Modèle $u(r_{ij})$

Système réel



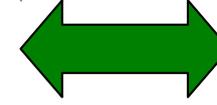
Expériences

Mesures



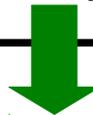
Simulations

Résultats numériques
mais sans approximations



Théories

Résultats exacts
mais avec approximations



Contrôle de $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{P} \text{ et } \mathbf{T} \text{ (conditions extrêmes)} \\ \mathbf{Composition} \text{ (systèmes complexes, réalistes)} \end{array} \right.$

$$\begin{aligned} \hat{E}_{k+1} = & -\frac{a_k \exp(z_k)}{a_N \exp(z_N)} \mathcal{D}_N \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(N) \right. \\ & \left. - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(N, n) + \hat{Q}_2(N, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ & + \mathcal{D}_k \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(k) - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(k, n) + \hat{Q}_2(k, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ = & 0 \end{aligned} \quad (18)$$

- **Thermodynamique** (densité, P(V,T)...)
- **Structure microscopique** (g(r), coordination, angles...)
- **Propriétés de transport** (diffusion, viscosité, conductivité...)

Simulations numériques

Modèle $u(r_{ij})$

Système réel



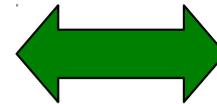
Expériences

Mesures



Simulations

Résultats numériques
mais sans approximations



Théories

Résultats exacts
mais avec approximations



Contrôle de $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{P} \text{ et } \mathbf{T} \text{ (conditions extrêmes)} \\ \mathbf{Composition} \text{ (systèmes complexes, réalistes)} \end{array} \right.$

$$\begin{aligned} \hat{E}_{k+1} = & -\frac{a_k \exp(z_k)}{a_N \exp(z_N)} \mathcal{D}_N \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(N) \right. \\ & \left. - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(N, n) + \hat{Q}_2(N, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ & + \mathcal{D}_k \left\{ 1 - \rho \hat{Q}_0(k) - \rho \sum_{n=1}^N [\hat{Q}_1(k, n) + \hat{Q}_2(k, n) \hat{G}_n] \mathcal{D}_n \right\} \\ = & 0 \end{aligned} \quad (18)$$

- **Thermodynamique** (densité, $P(V, T)$...)
- **Structure microscopique** ($g(r)$, coordination, angles...)
- **Propriétés de transport** (diffusion, viscosité, conductivité...)

Mais !

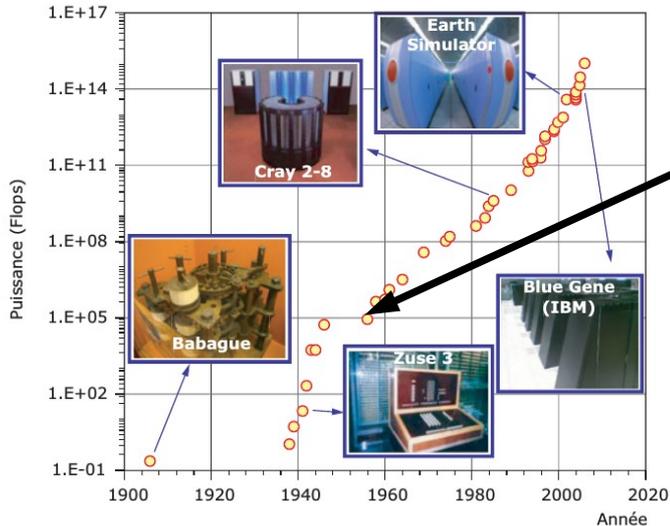


- Modèle
- Taille limitée : $N \approx 10^3 - 10^6$ atomes
- Temps limité : $\Delta t = M \delta t \sim 10^{-8}$ secondes

Simulations numériques

Développement de l'informatique...

et des simulations numériques



- **Monte-Carlo** classique (ou quantique)
marche aléatoire, trajectoires non réalistes
- **Dynamique moléculaire**
classique $N \approx 10^3 - 10^6$ et $\Delta t \approx 10 \text{ ns}$
ou quantique $N \approx 10^2 - 10^3$ et $\Delta t \approx 0,01 \text{ ns}$
(*ab initio*)
- Éléments finis, multi-échelles, mix de MC, DM...

Approche classique



choix d'**un potentiel effectif** $u(r_{ij})$

Modèle selon le système : Lennard-Jones, Buckingham, Coulomb, à 3 corps w_{ijk} ...

avec **paramètres** : ϵ et σ dans LJ, charges effectives...

à **ajuster** à l'aide de données expérimentales et/ou *ab initio*

Algorithme d'intégration

Discrétiser le principe fondamental de la dynamique : $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t+\delta t), \vec{v}_i(t+\delta t)$
 où le pas de temps $\delta t = 10^{-15}$ s

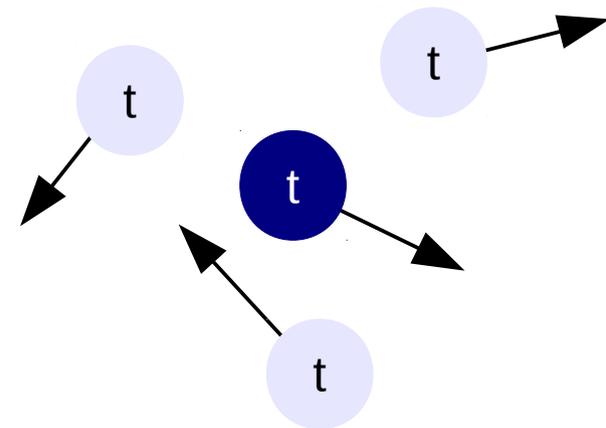
Verlet vitesse (ou Verlet 1967, leapfrog, Gear...)

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \delta t + \vec{a}_i(t) \frac{(\delta t)^2}{2} + \dots \\ \vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \delta t + \dot{\vec{a}}_i(t) \frac{(\delta t)^2}{2} + \dots \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m}$$

avec $\dot{\vec{a}}_i(t) = \frac{\vec{a}_i(t+\delta t) - \vec{a}_i(t)}{\delta t}$

donc $\vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [\vec{a}_i(t+\delta t) + \vec{a}_i(t)]$

soit
$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m} (\delta t)^2 \\ \vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} [\vec{F}_i(t+\delta t) + \vec{F}_i(t)] \end{cases}$$



Algorithme d'intégration

Discrétiser le principe fondamental de la dynamique : $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t+\delta t), \vec{v}_i(t+\delta t)$
 où le pas de temps $\delta t = 10^{-15}$ s

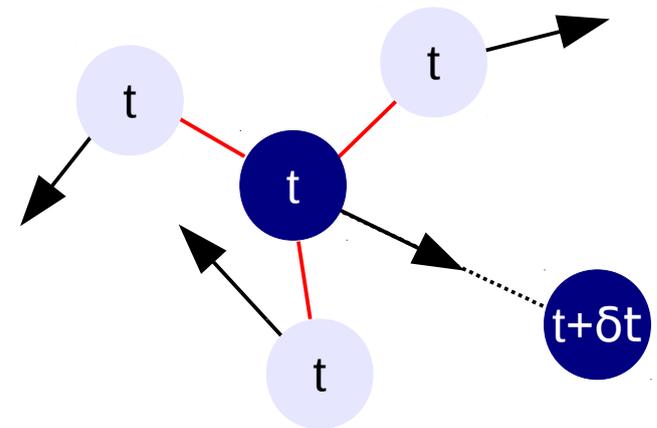
Verlet vitesse (ou Verlet 1967, leapfrog, Gear...)

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \vec{a}_i(t)\frac{(\delta t)^2}{2} + \dots \\ \vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\delta t + \dot{\vec{a}}_i(t)\frac{(\delta t)^2}{2} + \dots \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m}$$

avec $\dot{\vec{a}}_i(t) = \frac{\vec{a}_i(t+\delta t) - \vec{a}_i(t)}{\delta t}$

donc $\vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [\vec{a}_i(t+\delta t) + \vec{a}_i(t)]$

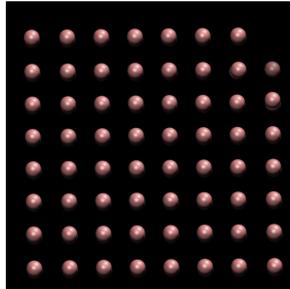
soit
$$\begin{cases} \vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m}(\delta t)^2 \\ \vec{v}_i(t+\delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m} [\vec{F}_i(t+\delta t) + \vec{F}_i(t)] \end{cases}$$



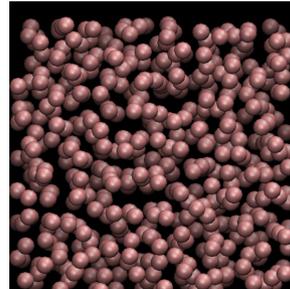
Implémentation

Protocole

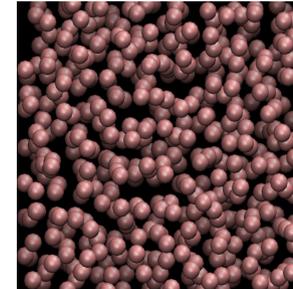
- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



$t=0$



$0 < t_1$



$t_1 < t_2$

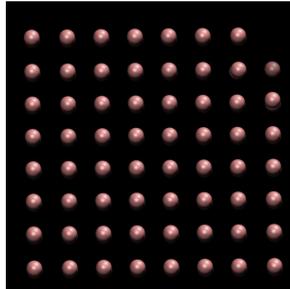
Trucs et astuces

- Conditions aux limites périodiques
- Liste de voisins et rayon de coupure
- Interactions à longue portée (Coulomb)
- Ensembles NVE, NVT, NPT...
- ...

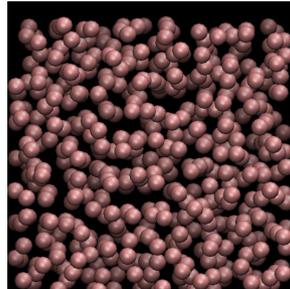
Implémentation

Protocole

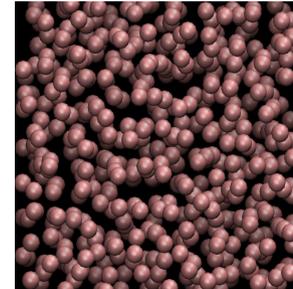
- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



$t=0$



$0 < t_1$

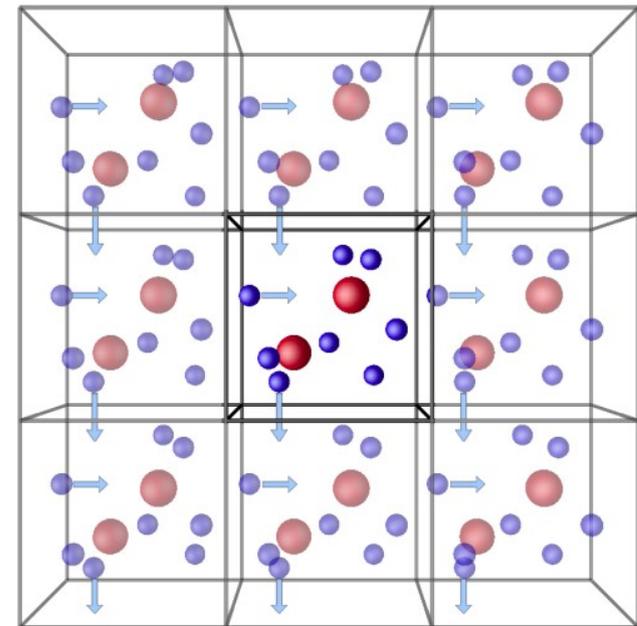


$t_1 < t_2$

Trucs et astuces

- Conditions aux limites périodiques

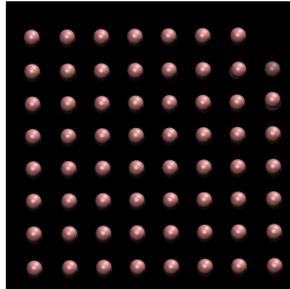
Suppression des effets de surface
mais reste les effets de taille !



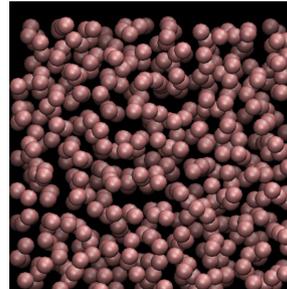
Implémentation

Protocole

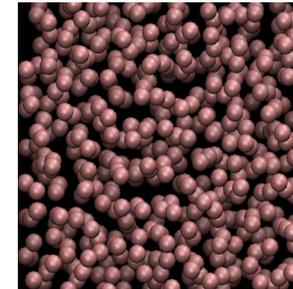
- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



$t=0$



$0 < t_1$



$t_1 < t_2$

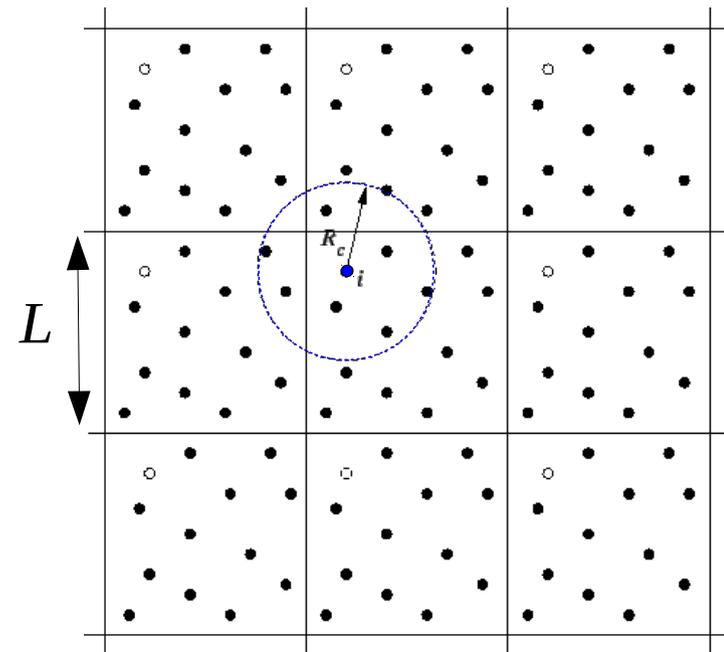
Trucs et astuces

- Liste de voisins et rayon de coupure du potentiel R_c

Temps de calcul des forces $\approx N^2$

si $u(r_{ij})$ courte portée :

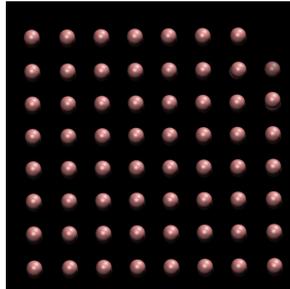
- coupure en $r_{ij} = R_c < L/2$
- convention d'image minimale



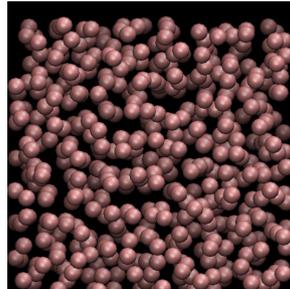
Implémentation

Protocole

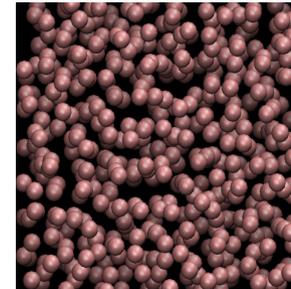
- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



$t=0$



$0 < t_1$



$t_1 < t_2$

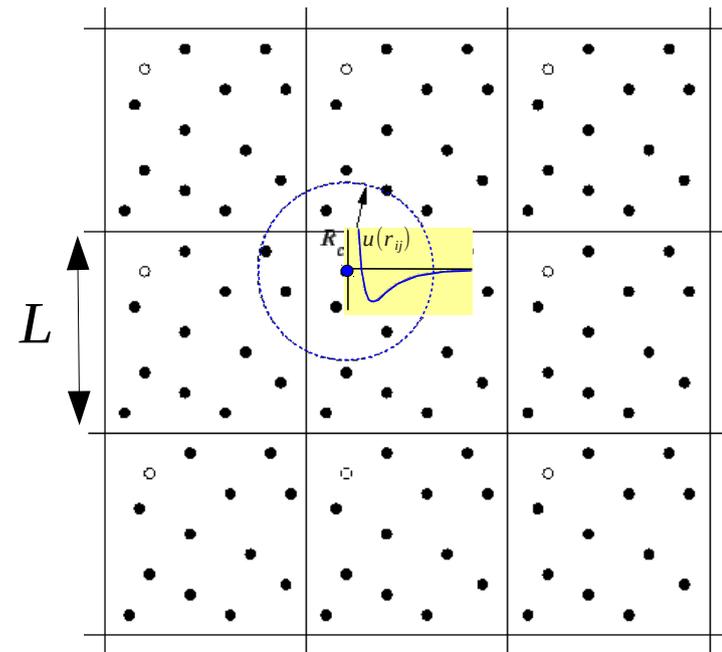
Trucs et astuces

- Liste de voisins et rayon de coupure du potentiel R_c

Temps de calcul des forces $\approx N^2$

si $u(r_{ij})$ courte portée :

- coupure en $r_{ij} = R_c < L/2$
- convention d'image minimale

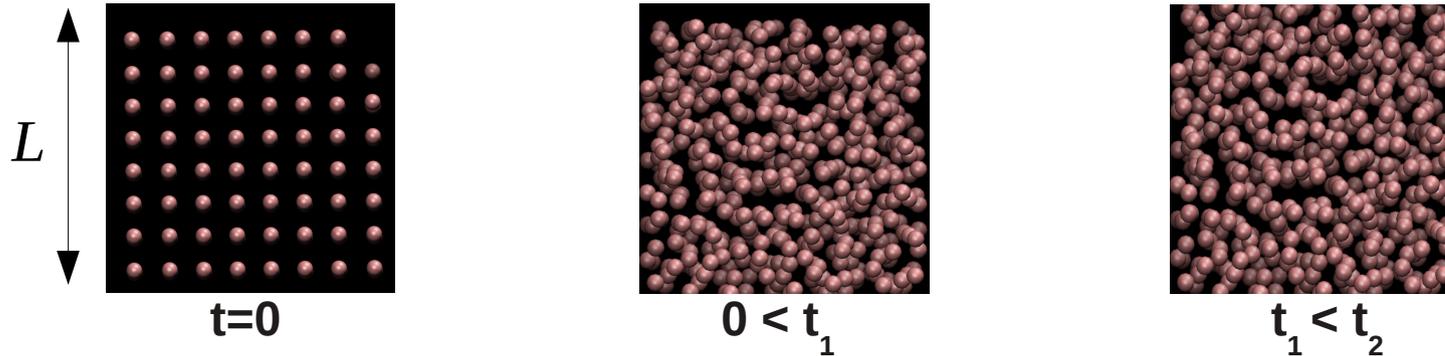


Réduction du temps de calcul

Implémentation

Protocole

- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



Trucs et astuces

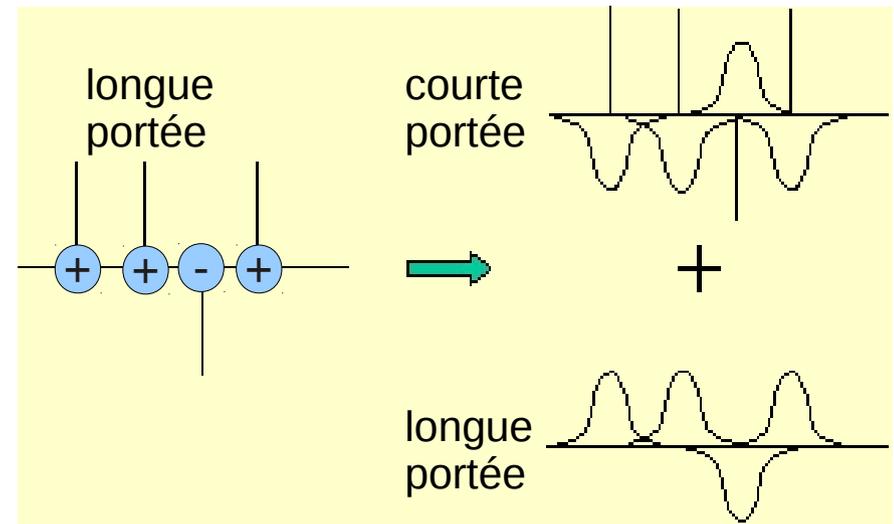
- Interactions à longue portée (Coulomb)

$$V^{\text{Coul.}} = \sum_n \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}$$

Sommation d'Ewald :

convergence rapide dans l'espace réel
et dans l'espace de Fourier

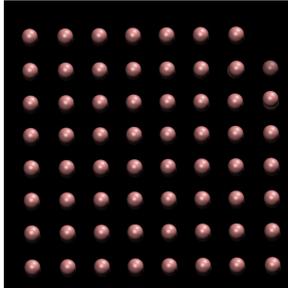
Prise en compte des interactions
à longue portée $\gg L$



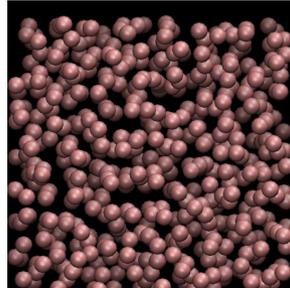
Implémentation

Protocole

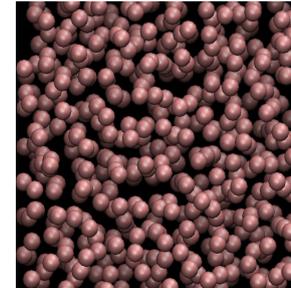
- Positions (sur un réseau) et vitesses initiales
- Intégration pas par pas $t \rightarrow t + \delta t$
- Stockage de $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



$t=0$



$0 < t_1$



$t_1 < t_2$

Trucs et astuces

- Ensembles NVE, NVT, NPT...

Système isolé, donc énergie conservée (NVE) : $E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \sum_{i < j} u(r_{ij}) = \text{constante}$

Couplage avec un **thermostat** (NVT) : $m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\nabla_i u(r_{ij}) - \xi(t) \vec{v}_i$ où $\dot{\xi}(t) = f(T, T_{inst}(t))$

... et avec un **barostat** (NPT)

Pratique pour équilibrer un système à P et T donnés, mais la dynamique, modifiée, doit être étudiée en NVE

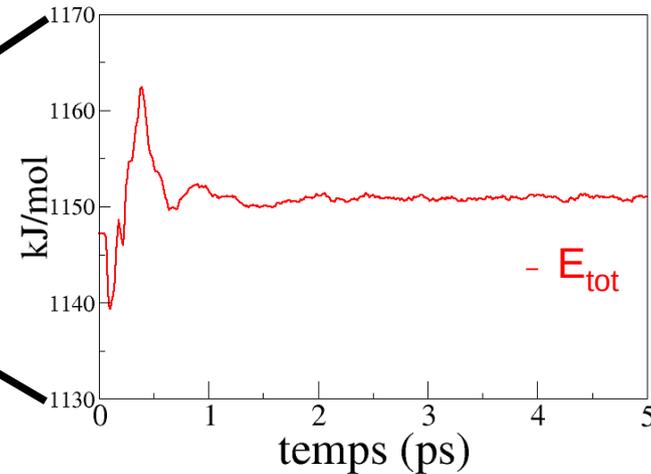
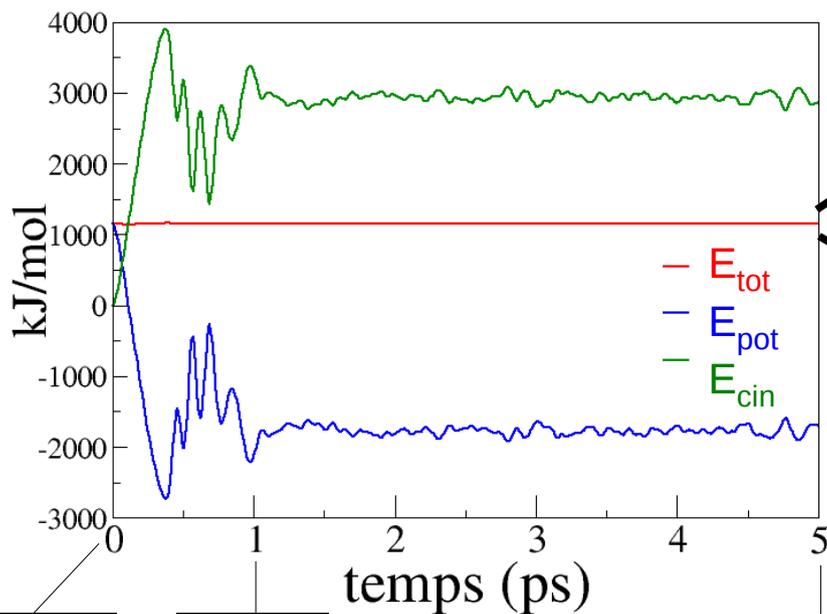
Par exemple : Berendsen, Nosé-Hoover...

Grandeurs thermodynamiques

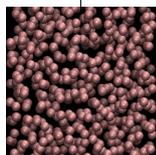
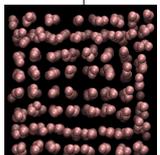
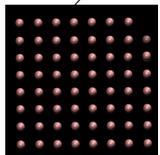
$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ → • **Energie**

$$E_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \sum_{i<j} u(r_{ij}) = \text{constante}$$

Argon : N=500 en NVE, $u(r_{ij})$ Lennard-Jones et $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$



$\Delta E/E = 10^{-4}$
dépend du
pas de temps



LJ avec $\epsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ et $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\delta t = 0,0001 \text{ ps}$

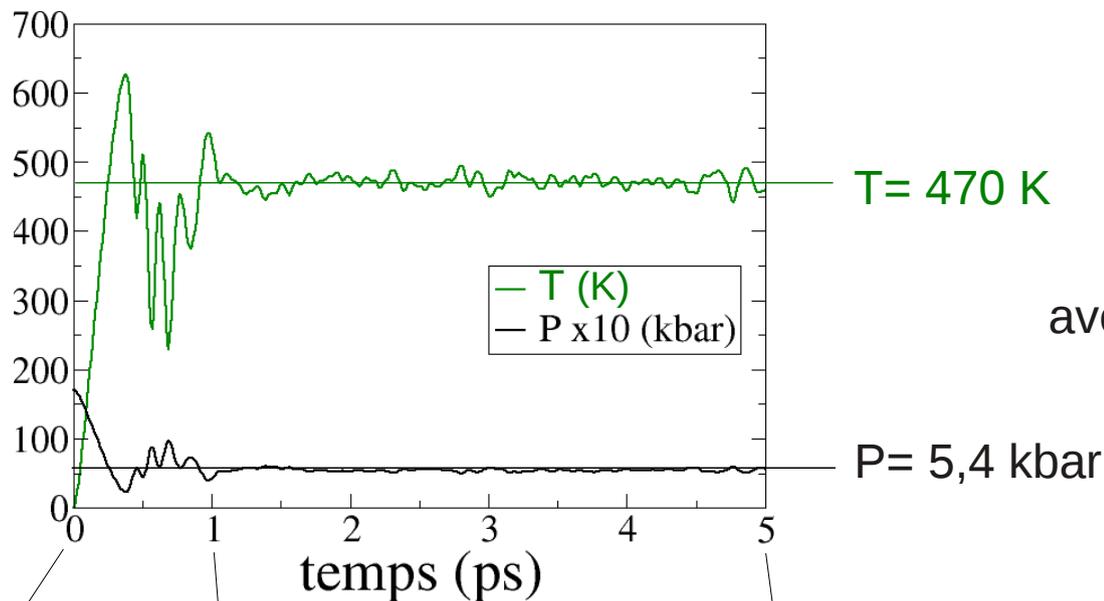
Grandeurs thermodynamiques

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow$ • **Energie** $E_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \sum_{i<j} u(r_{ij}) = \text{constante}$

• **Température** $T = \langle T_{inst} \rangle = \frac{2}{3N-3} k_B \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \rangle$

• **Pression** $P = \langle P_{inst} \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle$

Argon : N=500 en NVE, $u(r_{ij})$ Lennard-Jones et $\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$



avec fluctuations relatives en $N^{-1/2} \approx 1\%$

Détermination de l'équation d'état $P(V, T)$



LJ avec $\epsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ et $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\delta t = 0,0001 \text{ ps}$

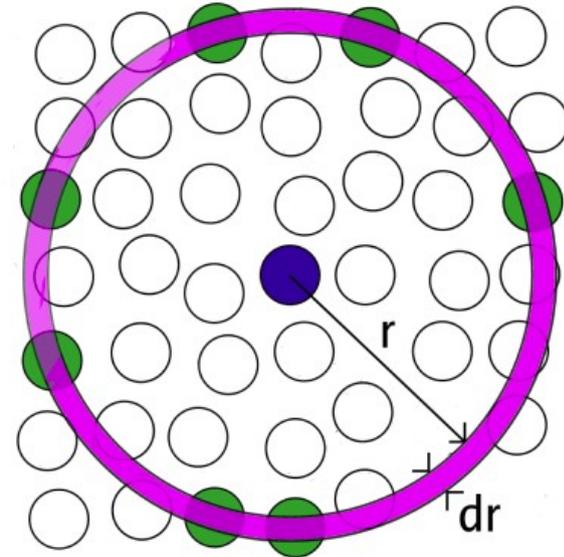
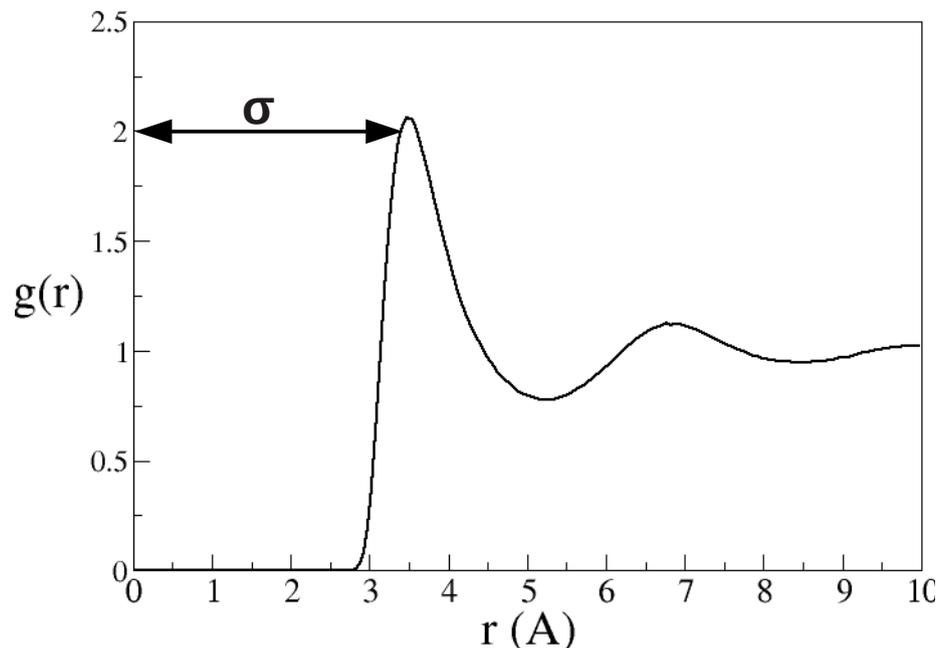
Structure

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

- Fonctions de distribution radiale $g(r)$
- Facteurs de structure $S(k)$
- Coordinations
- Distributions angulaires
- Anneaux
-

$$g(r) = \frac{N_{\text{paire}}(r)}{\frac{4\pi r^2 dr}{N(N-1)}} = \frac{N_{\text{paire}}(r)}{2V}$$

Argon : $N=500$ en NVE, $u(r_{ij})$ Lennard-Jones et $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$



Description de la structure
à l'échelle atomique

Propriétés de transport

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

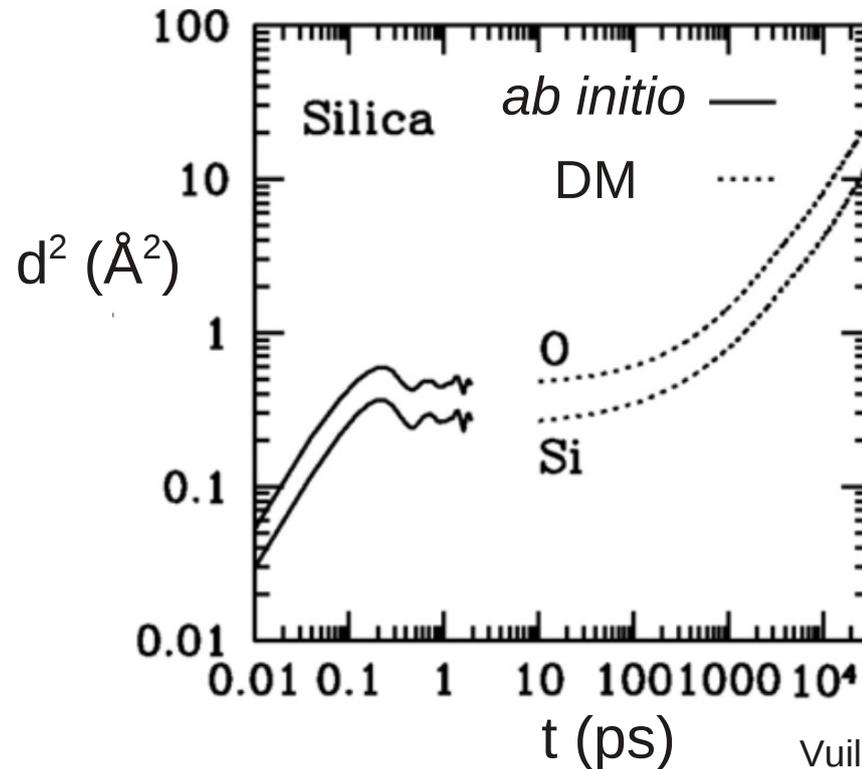
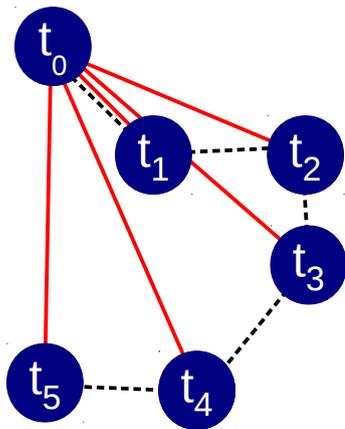
- **Coefficient de diffusion** : D

avec le Mean Square Displacement (MSD)

$$d^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 6 D t$$

diffusif

Silice : N=1000 en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+ coul. à T= 2273 K et P=0 kbar



Vuilleumier et al. 2009

Propriétés de transport

$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow$$

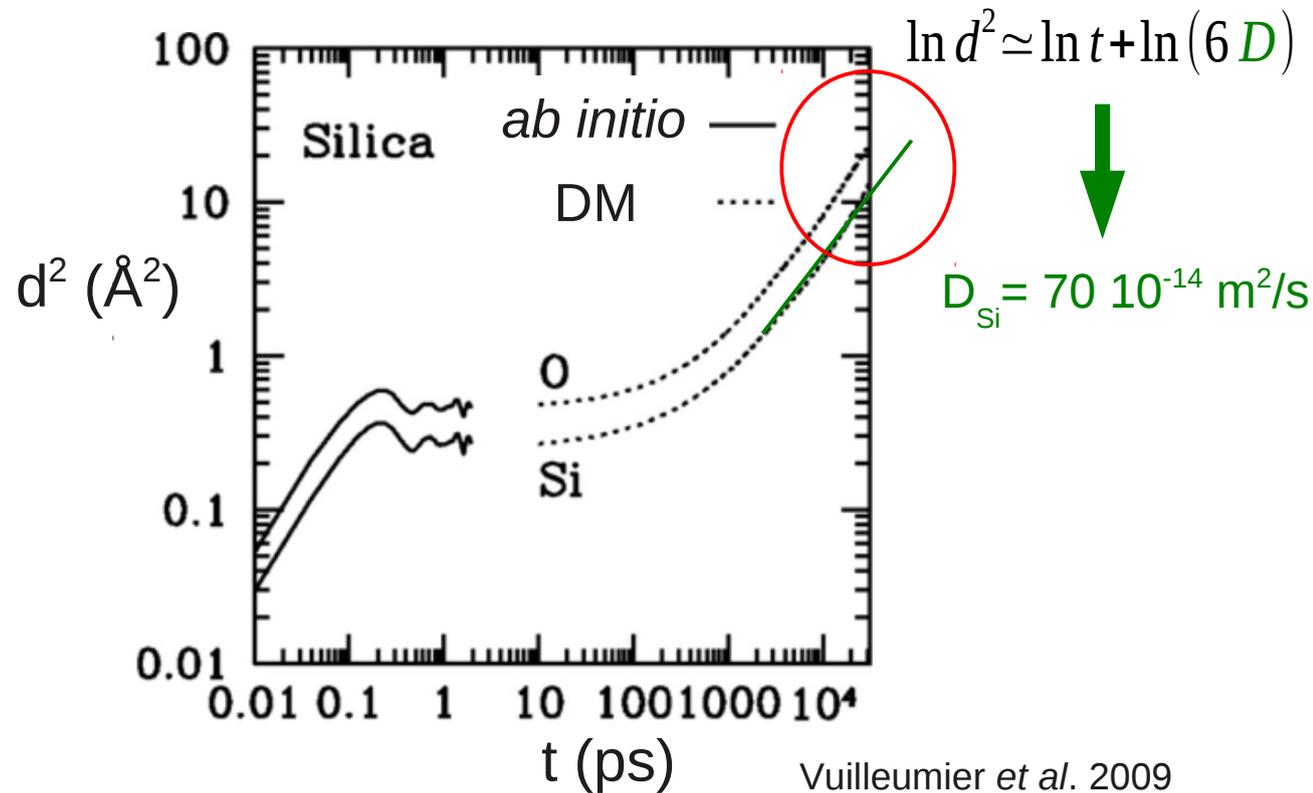
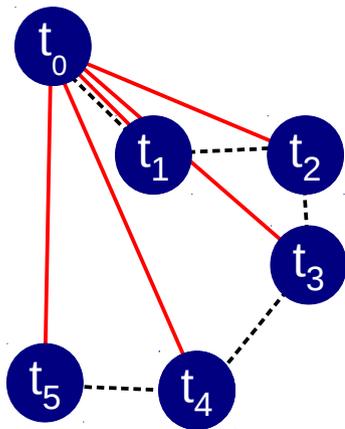
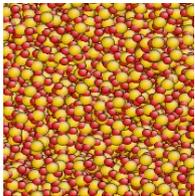
- Coefficient de diffusion : D

avec le Mean Square Displacement (MSD)

$$d^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 6Dt$$

diffusif

Silice : $N=1000$ en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+ coul. à $T=2273$ K et $P=0$ kbar



Propriétés de transport

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

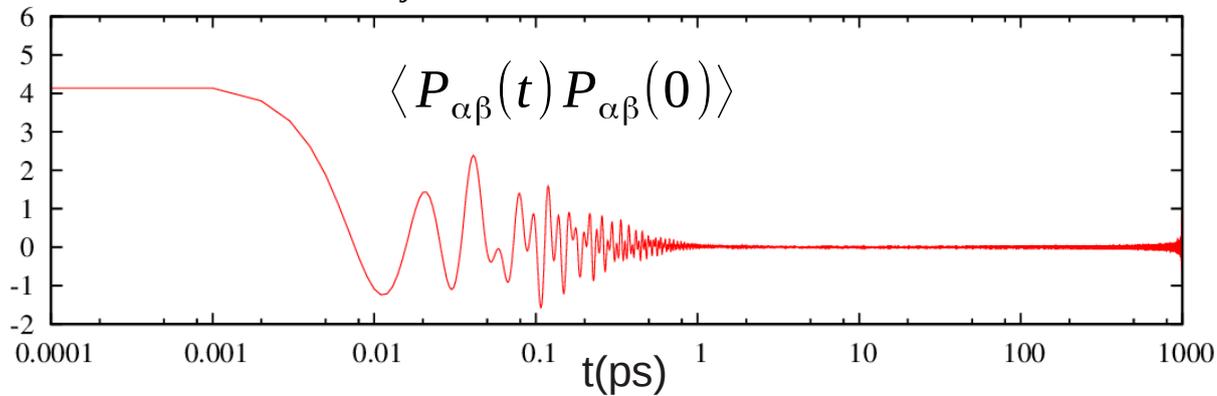
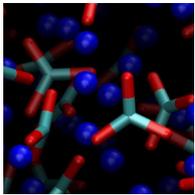
- Coefficient de diffusion : D
- **Viscosité** : η

avec le tenseur des pressions et formalisme de Green-Kubo

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_i m v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right)$$

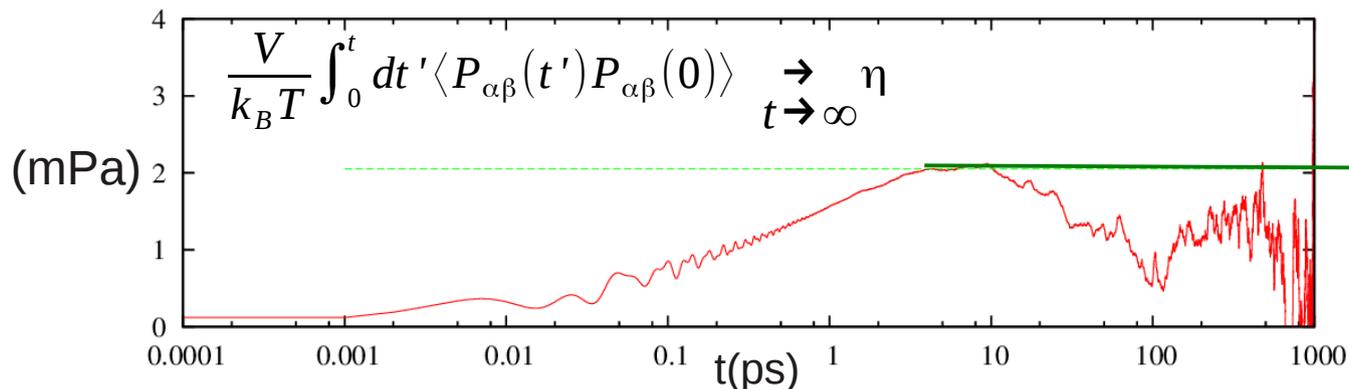
$\alpha \neq \beta = x, y, z$

Na_2CO_3 : N=2058 en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+coul., T= 1200 K et P=0 kbar



Calcul de D, η ,
conductivité électrique

...



$\eta = 2 \text{ mPa}$

Elsa Desmaele (doctorante)

Applications

Système de particules traité en physique classique :

- ★ Composition : atomes, molécules, macromolécules...
- ★ État thermodynamique : liquide, solide, gaz (verres, granulaires...)
- ★ En physique statistique, sciences des matériaux, biologie, géochimie...

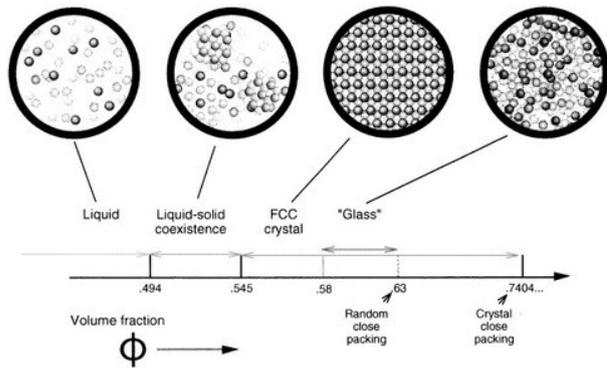
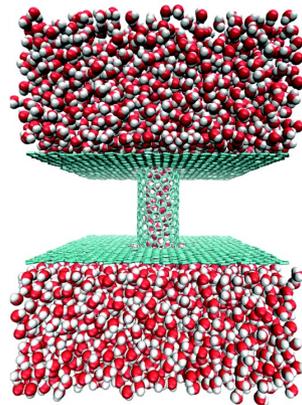
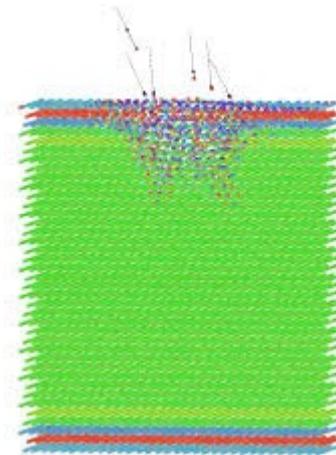


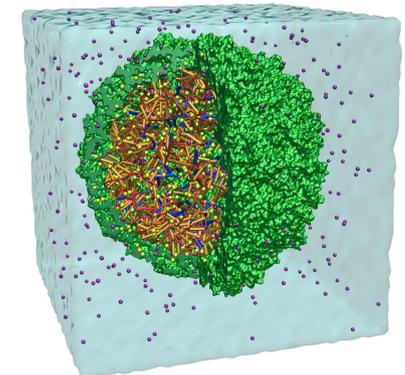
Diagramme de phase des sphères dures



Nanotube de carbone
Feng *et al* (2014)



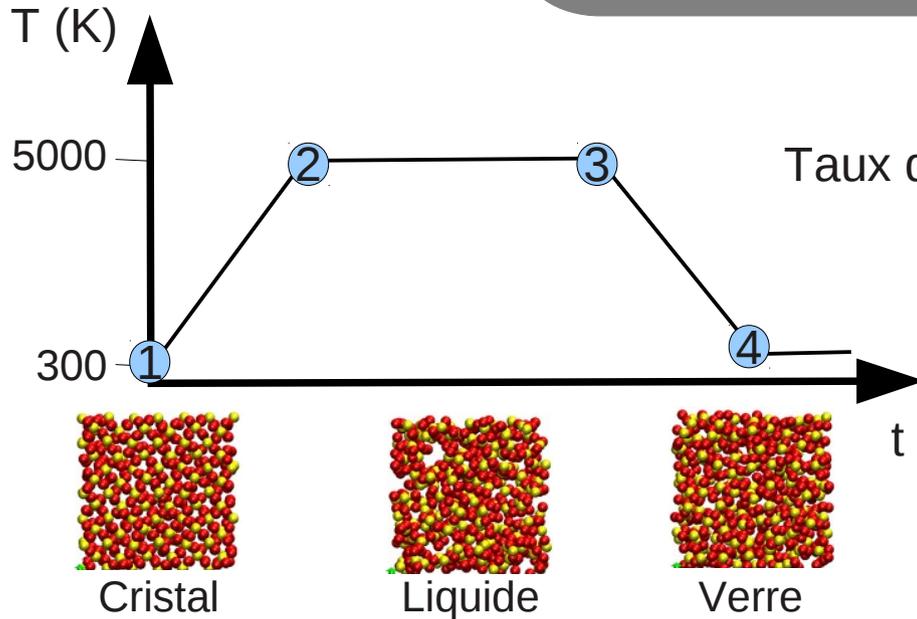
Sputtering
Sutton *et al*



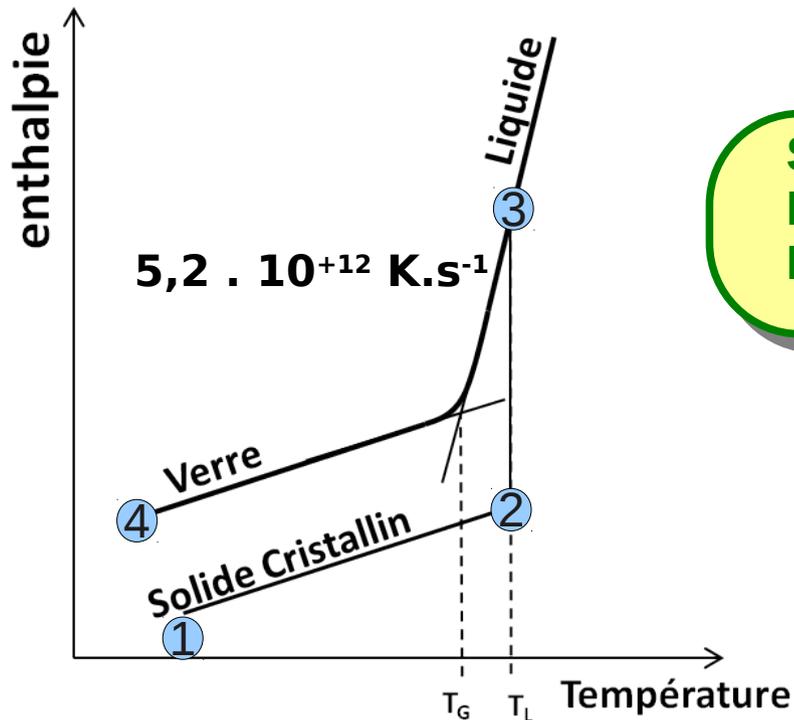
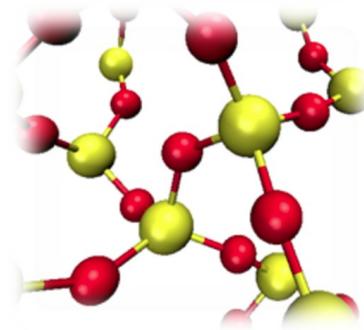
Theoretical and Computational Biophysics Group
Beckman Institute
University of Illinois at Urbana-Champaign

Virus

Du liquide au verre de silice



Taux de refroidissement : 10^{10} - 10^{13} K.s⁻¹



Structure : $g(r)$, distribution angulaire, anneaux...
Densité d'état vibrationnel (VDOS)
Dynamique : approche de la transition vitreuse

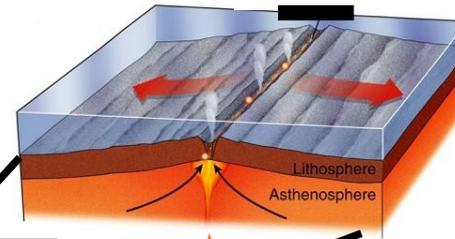
Simulation de $\Delta t = 1$ ns :

Viscosité < 1 Pa.s (10 P) \ll 10^{12} Pa.s

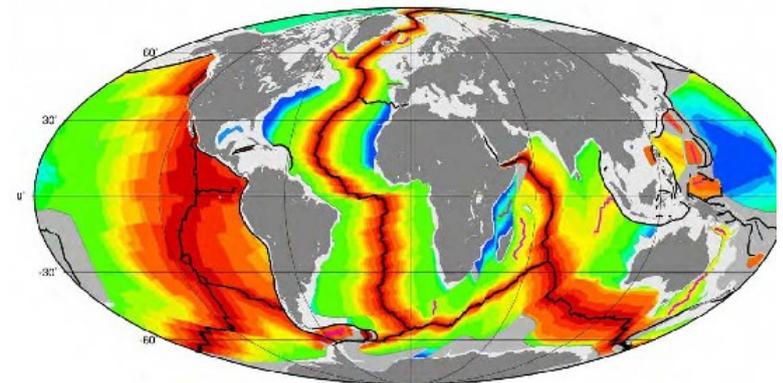
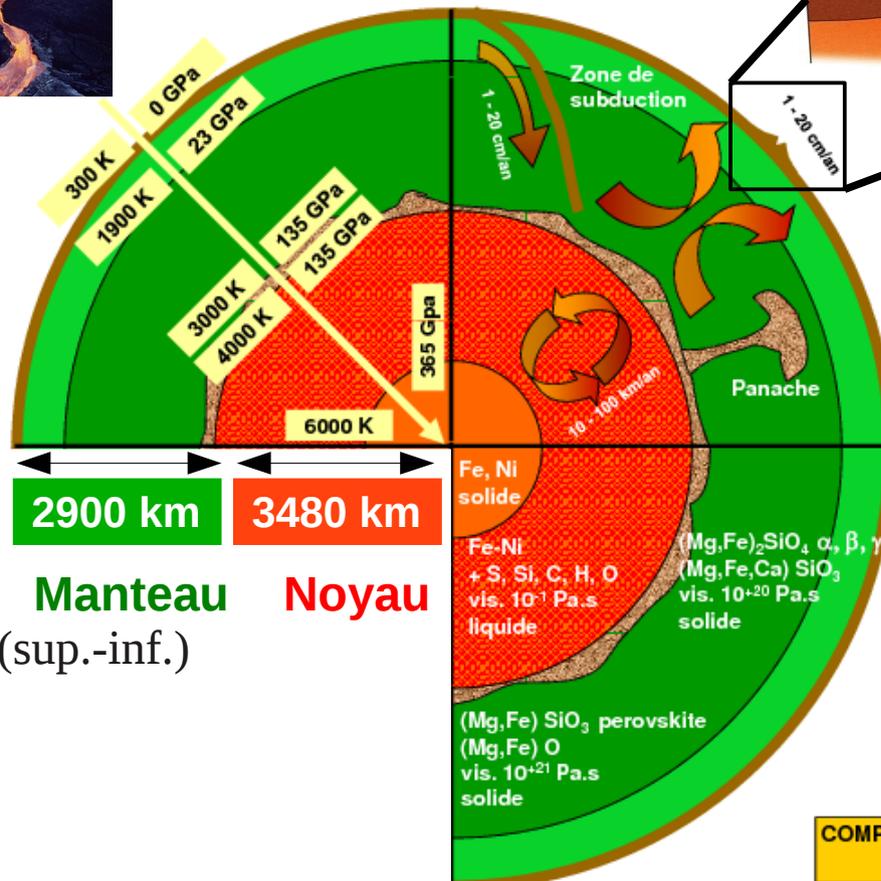
Propriétés des liquides magmatiques



Dorsale océanique 50 km



Remontée du magma par convection



Bertrand Guillot (CNRS)
Boris Mantsi (post-doc)
Elsa Desmaele (doctorante)
Thomas Dufils (doctorant)

Propriétés des liquides magmatiques



Qu'est-ce qu'un magma ?

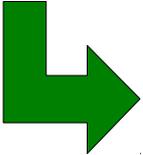
Silicate fondu = liquide ionique avec SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O ...

Qu'est-ce qui fait fondre les roches en profondeur ?

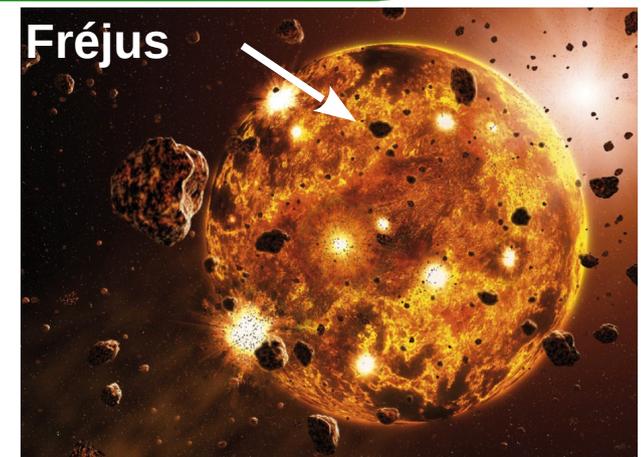
Diminution de la pression et présence de « volatils »

Quels rôles jouent les magmas ?

- Volcanisme
- Dynamique du manteau
- Dégazage du CO_2 (climat)
- Histoire de la Terre ...

- 
- Propriétés physico-chimiques des magmas à haute pression et température ?
 - Effets des « volatils » (CO_2 , H_2O ...) ?

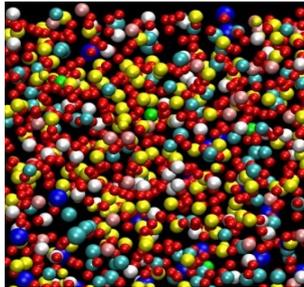
Expériences à haute pression et température délicates !
Besoin d'une description microscopique



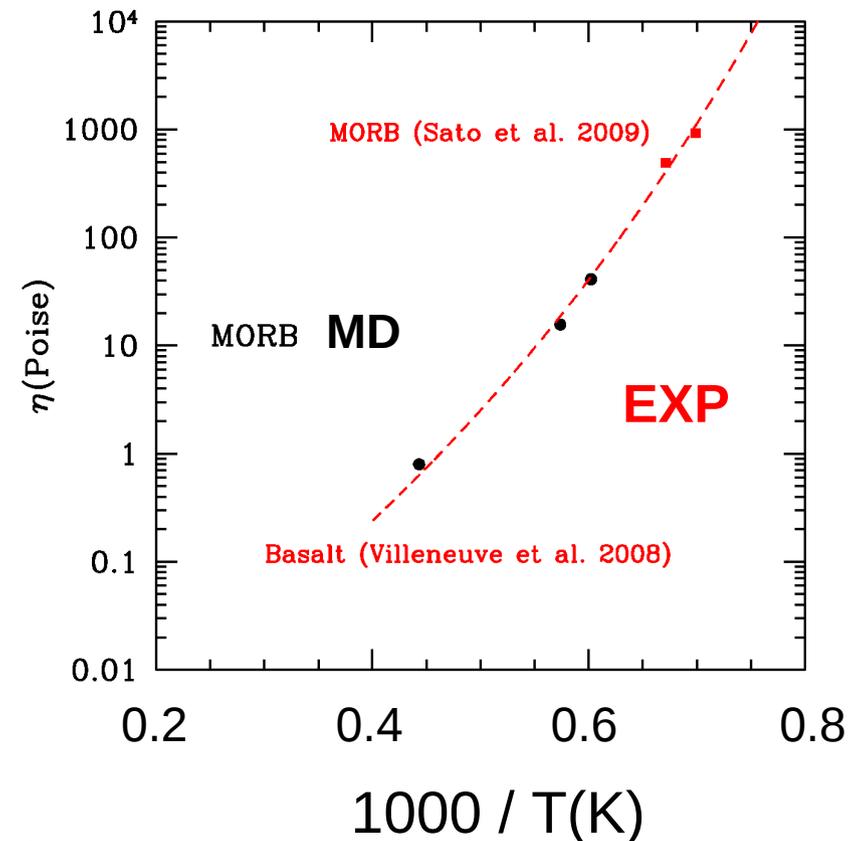
Propriétés des liquides magmatiques

Silicate MORB	
TK21B atlantic	wt%
SiO ₂	50.6
TiO ₂	1.5
Al ₂ O ₃	15.1
Fe ₂ O ₃	1.2
FeO	8.4
MgO	7.8
CaO	11.9
Na ₂ O	2.9
K ₂ O	0.1

Silicate (MORB) : N=1000 en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+ coul. à P=0 kbar



Viscosité (Poise)



$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}$$

10 types d'atome : O, Si, Ti, Al...

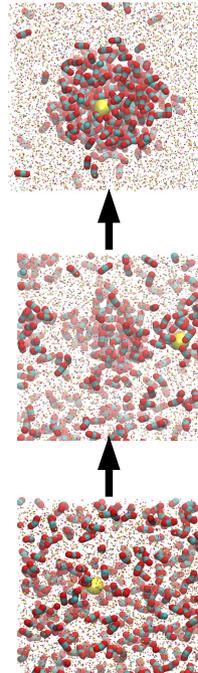
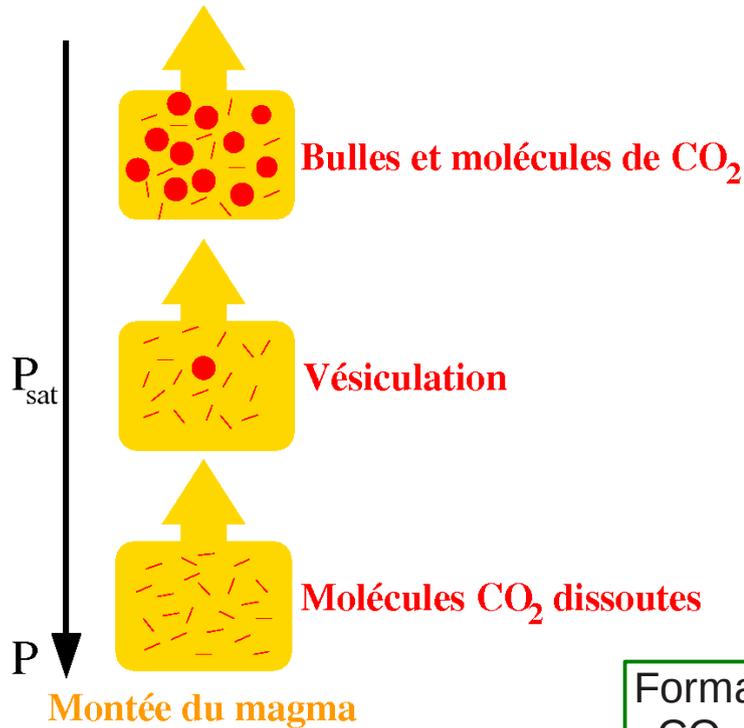
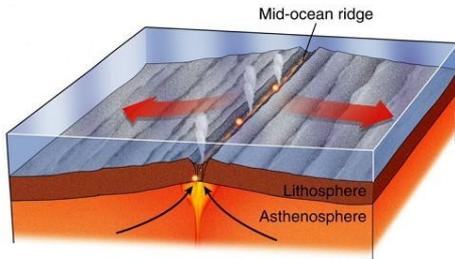
55 interactions $i-j$: O-O, O-Si, Si-Al...

175 **paramètres** à ajuster...en fait beaucoup moins !

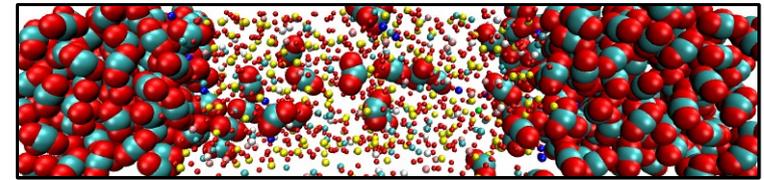
Thomas Dufils (doctorant)
Nicolas Folliet (postdoc)

Propriétés des liquides magmatiques

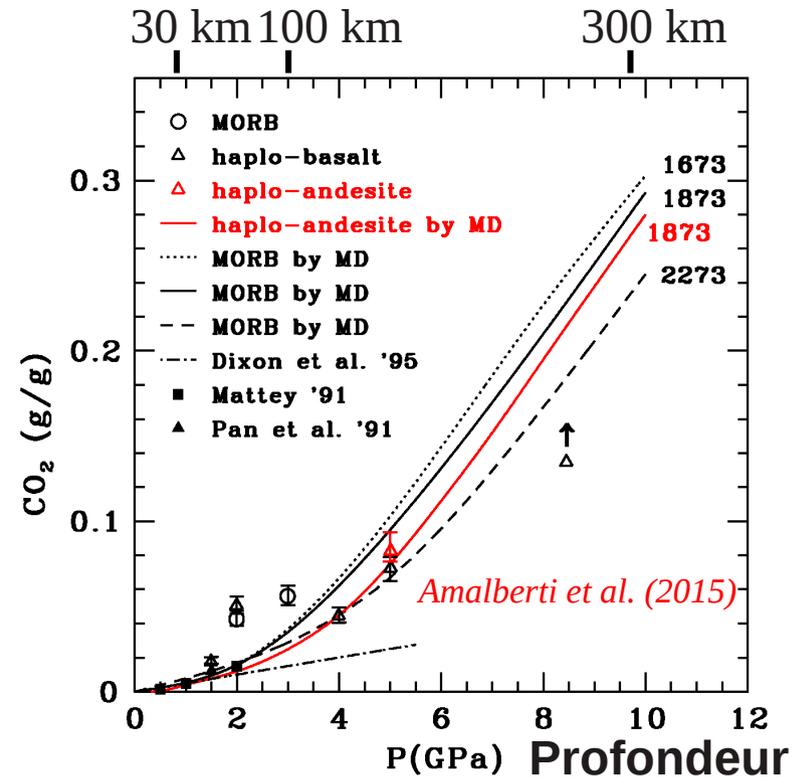
Dégazage du magma : Solubilité du CO₂ à P et T ?



Formation d'une bulle de CO₂ par décompression

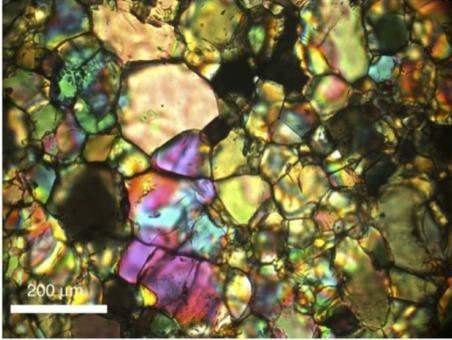


CO₂ magma + CO₂ CO₂



Magma peut contenir une grande quantité de CO₂ à haute pression

Fusion partielle d'un polycristal d'olivine

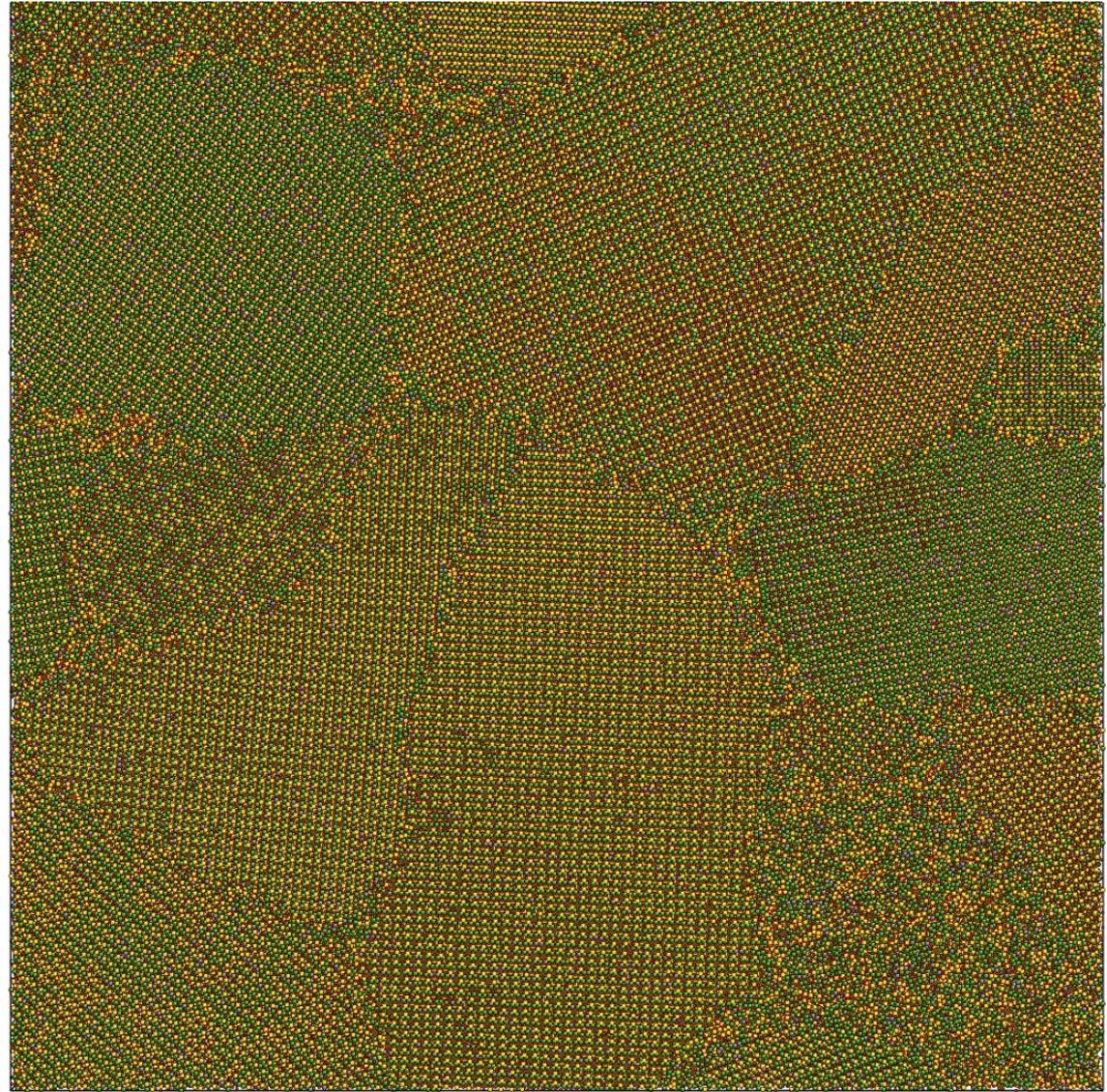


Microscopie optique
(S. Demouchy)

Cristal d'Olivine :
 $(\text{Fe,Mg})_2 [\text{SiO}_4]$

principal minéral du manteau
supérieur terrestre

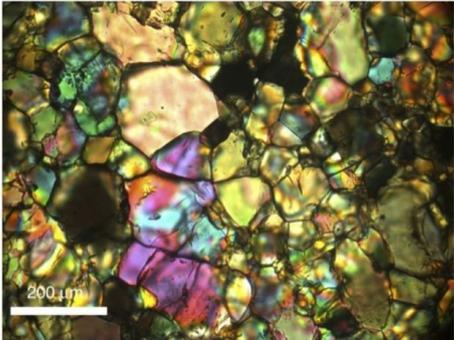
A $T = 1700 \text{ K}$ et $P = 10 \text{ kbar}$



$L = 59 \text{ nm}$
680 000 atomes

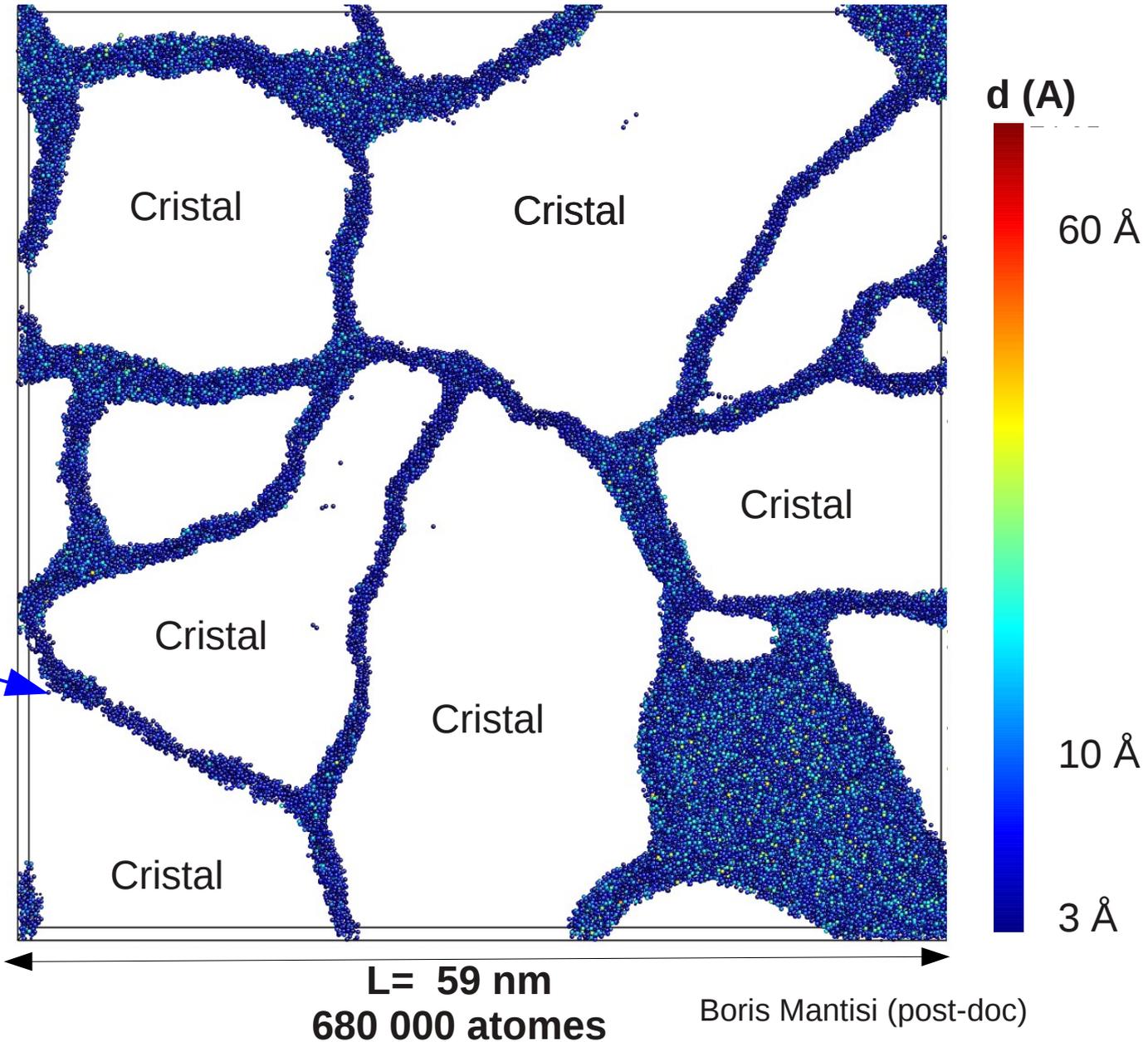
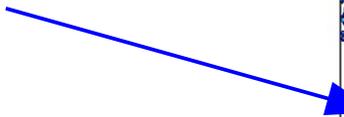
Boris Mantisi (post-doc)

Fusion partielle d'un polycristal



d = déplacement des atomes
en 3 ns

Les atomes mobiles (fluide)



Conclusions

☆ **Modélisation**, entre théorie et expérience

☆ **Choix d'un potentiel d'interaction effectif**

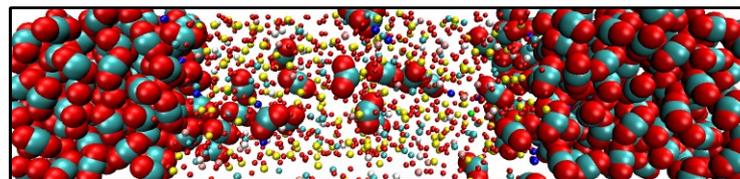
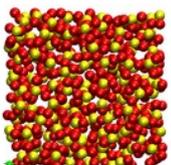
↳ «toutes» les propriétés **thermodynamiques, structurales et de transport et description à l'échelle atomique**

☆ **Contrôle** de la composition et des conditions thermodynamiques (P,T)

☆ **Limitations : Modèle, taille et temps finis** $N \approx 10^3 - 10^6$
 $L \approx 1 - 10^2$ nm
 $\Delta t \approx 10^{-8}$ s

☆ **Applications aux systèmes complexes :**

physique statistique, science des matériaux, biologie, géochimie...



Bertrand Guillot (CNRS)
Boris Mantsi (post-doc)
Elsa Desmaele (doctorante)
Thomas Dufils (doctorant)

Les codes populaires : DL_POLY, LAMMPS, GROMACS, XMD...



A lire avant utilisation :

- M.P. Allen and D.J. Tildesley
Computer simulation of liquids (Clarendon Press Oxford, 1987)
- D. Frenkel and B. Smit
Understanding molecular simulation (Academic Press, 1996)
- C. Becquart and M. Perez
Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux (Techniques de l'ingénieur, RE136, 2010)
- D.V. Schroeder
Interactive molecular dynamics, Am. J. Phys. **83**, 210 (2015)
- P. Viot (cours de Master 2 sur web)
Simulation numérique en physique statistique

