

5CI209 Modélisation Multi-échelles des systèmes moléculaires complexes									
Mots clés : Relation théorie expérience, Simulations moléculaires, simulations mésoscopiques									
Responsable Rodolphe Vuilleumier, Professeur, Laboratoire Processus d'Activation Sélectif par Transfert d'Énergie Uni-électronique ou Radiative, Sorbonne Université									
<i>ECTS</i>	<i>Cours (h)</i>	<i>TD (h)</i>	<i>TP (h)</i>	<i>Tutorat (h)</i>	<i>Écrit (%)</i>	<i>CC (%)</i>	<i>TP (%)</i>	<i>Oral (%)</i>	<i>Eval. répartie</i>
6	34	10		16	40	30		30	non
<p><i>Descriptif de l'UE</i></p> <p>L'objectif de l'UE est de présenter les divers niveaux de descriptions possibles d'un système physico-chimique, qu'il soit un milieu biologique, un liquide complexe ou un matériau d'intérêt industriel ou environnemental. Chaque description d'un phénomène à une échelle sera mise en relation avec les autres échelles. Partant de là, les différentes méthodes analytiques ou numériques de modélisation de systèmes moléculaires complexes seront abordées pour ces différentes échelles, de l'atome au milieu continu.</p> <p>L'UE s'adresse tout autant aux étudiants intéressés par les aspects théoriques qu'aux étudiants de parcours variés souhaitant utiliser les simulations pour interpréter des résultats expérimentaux.</p> <p><i>Objectifs d'apprentissage</i></p> <p>Au terme de cette UE, les étudiants seront capables :</p> <ul style="list-style-type: none"> • De se repérer dans les différents mondes, microscopique, mésoscopique, macroscopique, afin de pouvoir déterminer à quelle approche théorique se référer pour un problème expérimental donné. • D'analyser un système chimique et de choisir un niveau de description approprié pour la simulation • Comparer les avantages et inconvénients de deux méthodes de simulation moléculaire • Prédire le lien entre l'évolution spontanée d'un système et sa réponse à une perturbation • Relier des phénomènes macroscopiques à leur origine microscopique <p><i>Prérequis</i></p> <p>Thermochimie et électrochimie :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Premier et deuxième principe • enthalpie libre de réaction <p>Cinétique</p> <ul style="list-style-type: none"> • lois de la diffusion • état de transition <p>Principes fondamentaux de la mécanique statistique d'équilibre :</p> <ul style="list-style-type: none"> • définition microscopique de l'entropie, de l'entropie et de l'énergie libre, fonctions de partition. • Interactions intermoléculaires. 									
<i>Langue⁽¹⁾</i>	<i>Cours, TD, TP</i> anglais s'il y a des participants non-francophones ou si la majorité des étudiants le souhaitent ; sinon français.							<i>Documents</i> Anglais	<i>Bibliographie</i> Anglais

(1) D'une manière générale, les documents de cours sont à rédiger en anglais. Les sujets d'examen sont en anglais ou accompagnés d'une explication en anglais s'il y a des étudiants non francophones.

Fonctionnement de l'UE

L'UE est composée de cours et TD ainsi que d'un tutorat. Le but du tutorat est d'étudier quelques articles décrivant une application de la simulation à un problème physico-chimique. Ces articles sont choisis par les enseignants de manière à introduire une méthode de simulation non vue en cours. Il s'agira alors de comprendre cette technique pour être en position de l'expliquer au reste du groupe puis d'illustrer son intérêt pour la compréhension d'un problème. Ce tutorat donnera lieu à un rapport de cinq pages et à une présentation orale de 20 minutes.

Les thèmes abordés en cours sont

I- Introduction générale (Enseignant : Rodolphe Vuilleumier)

1. Echelles

Différentes échelles de longueur et de temps, ordres de grandeur, lien avec les différentes approches expérimentales de la physicochimie.

2- Mécanique statistique

Principes fondamentaux, ensembles statistiques, fluctuations et coefficients de réponse

II- Modélisation microscopique : mécanique statistique des liquides (Enseignant : Rodolphe Vuilleumier et Jean-Philip Piquemal)

1- Modélisation moléculaire

a) Principes de la dynamique moléculaire, conditions aux bords périodiques

b) Champs de forces

Termes intermoléculaires et intramoléculaires, traitement des forces coulombiennes, sommes d'Ewald

c) Algorithme de Verlet pour la dynamique moléculaire

d) Méthode Monte-Carlo et méthode de Metropolis

Principe et démonstration, calcul de probabilité de transition.

e) Dynamique moléculaire ab initio, Méthodes hybrides QM/MM, Algorithmes avancés pour les simulations

2- Fluctuations et réponse linéaire

a) Grandeurs moyennes et fluctuations, fonctions de corrélation, mouvement Brownien, effets de taille à l'échelle nanométrique

b) Réponse temporelle à une perturbation mécanique

Fonction de réponse, réponse à une impulsion, relaxation, réponse à une perturbation sinusoïdale, Susceptibilité

c) Expression de la fonction de réponse dans le cadre de la mécanique statistique

Théorème de Liouville, évolution d'une observable, fonctions de corrélation, théorème de fluctuation-dissipation

d) Réponse à une perturbation thermique - Coefficients de transport

Coefficient de diffusion et de viscosité, lien avec les descriptions mésoscopique et hydrodynamique

3- Réactivité

a) Potentiels de force moyenne

b) Energie libre de réaction : intégration thermodynamique

c) Surfaces d'énergie libre, Paramètres d'ordre, énergie libre de Landau

d) Méthodes avancées d'exploration de la surface d'énergie libre

III- Modélisation mésoscopique ou gros-grains (Enseignant : Vincent Dahirel)

1. Comment réduire la dimensionnalité d'un modèle en physico-chimie ?

Exemples classiques de réduction du nombre de degrés de liberté : modèles gros-grains de polymères, modèle de solvant continu, coordonnées de réaction, réduction mécanistique.

2. Définition du potentiel effectif à partir de la mécanique statistique

Notions de force moyenne et de potentiel de force moyenne. Factorisation de la fonction de partition. Cas du potentiel de déplétion (calcul par la résultante des forces et par l'énergie libre).

3. Les interactions à n-corps doivent-elles être prises en compte ?

Notion d'additivité de paire. Réflexion sur les origines des effets à n-corps à travers l'exemple des interactions de déplétion et d'autres interactions d'origine entropique. Transférabilité / représentativité des potentiels effectifs.

4. Potentiels effectifs à concentration finie.

Potentiels à dilution infinie et à concentration finie. Lien structure/potentiel d'interaction : équations intégrales de la mécanique statistique. Applications aux électrolytes (modèle primitif) : écrantage. Détermination expérimentale des potentiels effectifs.

5. Modélisations à gros grains des suspensions colloïdales

Equation de Poisson-Boltzmann et notion de charge effective, le potentiel d'interaction DLVO, calcul de potentiels de force moyenne par **simulation numérique**.

IV- Modélisation macroscopique (Enseignant : Benjamin Rotenberg)

1. Hydrodynamique

a) Rappels

Description macroscopique d'un fluide, conservation de la matière et de la quantité de mouvement, régimes hydrodynamiques, écoulement de Poiseuille, cellule de Couette

b) Effets hydrodynamiques sur un soluté

Force de friction, interactions hydrodynamiques

c) Approche microscopique

Formule de Green-Kubo pour la viscosité, notions de théorie cinétique, "Long-time tails" des fonctions de corrélations

d) Méthodes de simulation pour l'hydrodynamique

Computational Fluid Dynamics, simulations moléculaires, simulations à gros grains (Dissipative Particle Dynamics), multiparticle Collision Dynamics (Stochastic Rotation Dynamics), modèles sur réseau: Lattice-Boltzmann, modèles à solvant continu

2- Théorie de la fonctionnelle de la densité classique

a) Principes

Densité locale, potentiel chimique local, rappels mathématiques (fonctionnelle, dérivation fonctionnelle, équation d'Euler-Lagrange), Grand potentiel, énergie libre.

b) Expression de la fonctionnelle d'énergie libre

Terme idéal, terme d'excès, Local Density Approximation, Square Gradient Approximation, interactions à longue portée, Hamiltonien effectif

c) Applications

Interface liquide/liquide (fonctionnelle, profil interfacial, tension de surface), ions aux voisinage d'une surface chargée. Extensions: FMT, fonction de corrélation directe, TDDFT.

3- Phénomènes électrocinétiques

a) Classification

Définition, électro-osmose, électrophorèse, potentiel d'écoulement, potentiel de sédimentation

b) Electro-osmose

Origine microscopique, théorie de Helmholtz-Smoluchowski

c) Electro-phorèse

Limite des petites double-couches et cas général

d) Potentiel d'écoulement