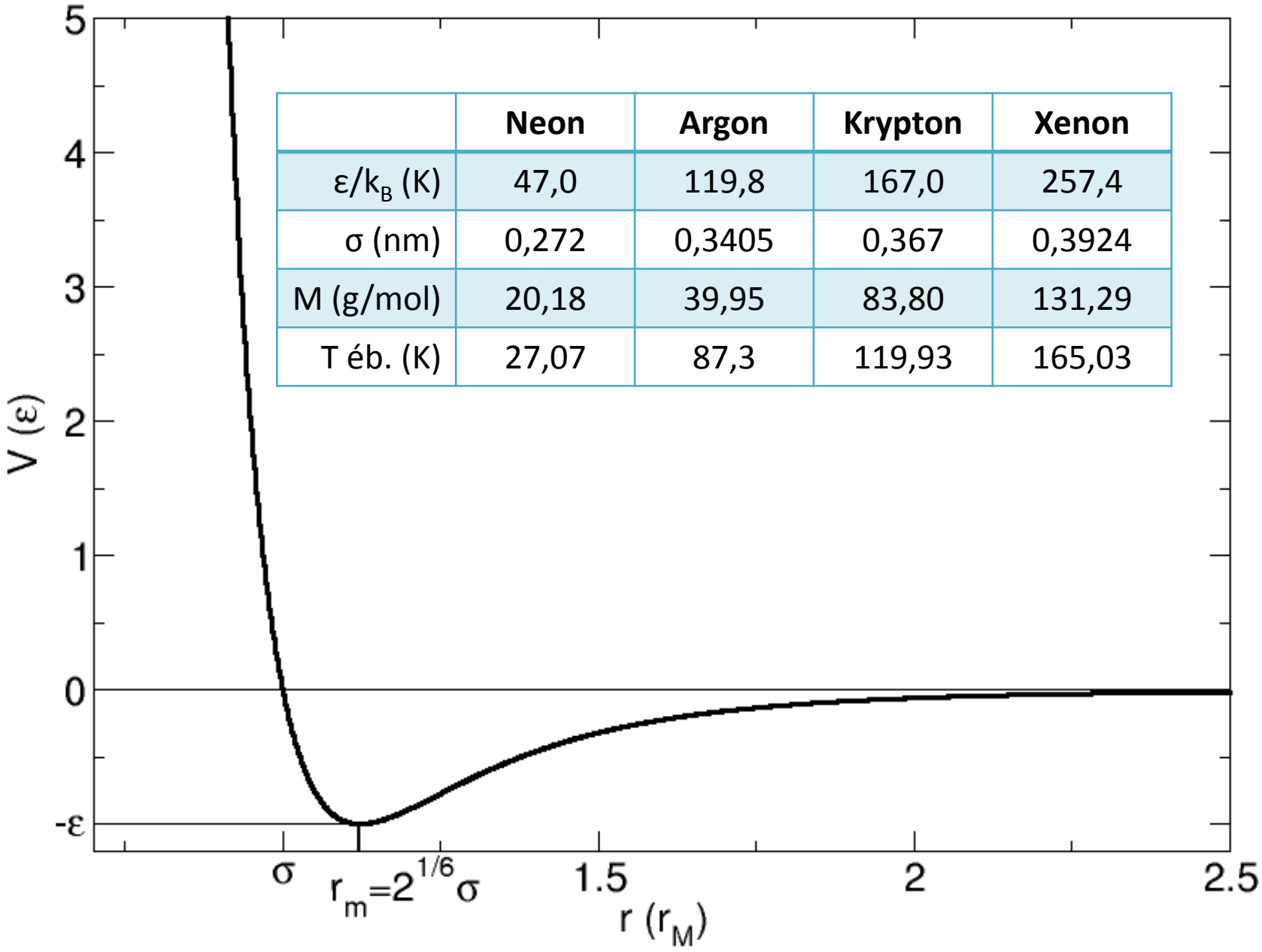
Frédéric Caupin

Chapitre II

Cinétique des gaz

Le potentiel de Lennard-Jones

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
ε/k_B (K)	47,0	119,8	167,0	257,4
σ (nm)	0,272	0,3405	0,367	0,3924
M (g/mol)	20,18	39,95	83,80	131,29
T éb. (K)	27,07	87,3	119,93	165,03



Regime of molecular dynamics

As with any computational method, in molecular dynamics one needs to find a good compromise between accuracy, scale of the system studied and (real) time used.

Hence, it is difficult to state what is the maximum number of atoms, or length of simulation in contemporary molecular dynamics.

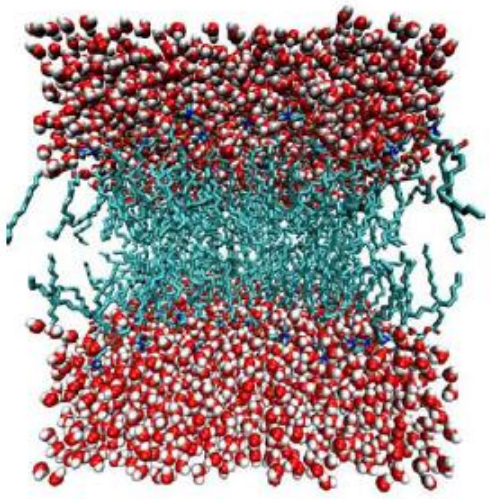
Typically MD simulations feature 10^2 – 10^8 atoms, over times of 10 ps – 100 ns.

Example

Molecular mechanics force field simulation of a lipid membrane:

- 256 lipids (50 atoms each) + about 7000 H_2O
  ~ 34,000 atoms
- Temperature and pressure control,
  electrostatic long-range interactions
- Total simulation time 100 ns

  ~ 1 month on a new supercluster
  (4 processor parallel run)



Taille typique des simulations

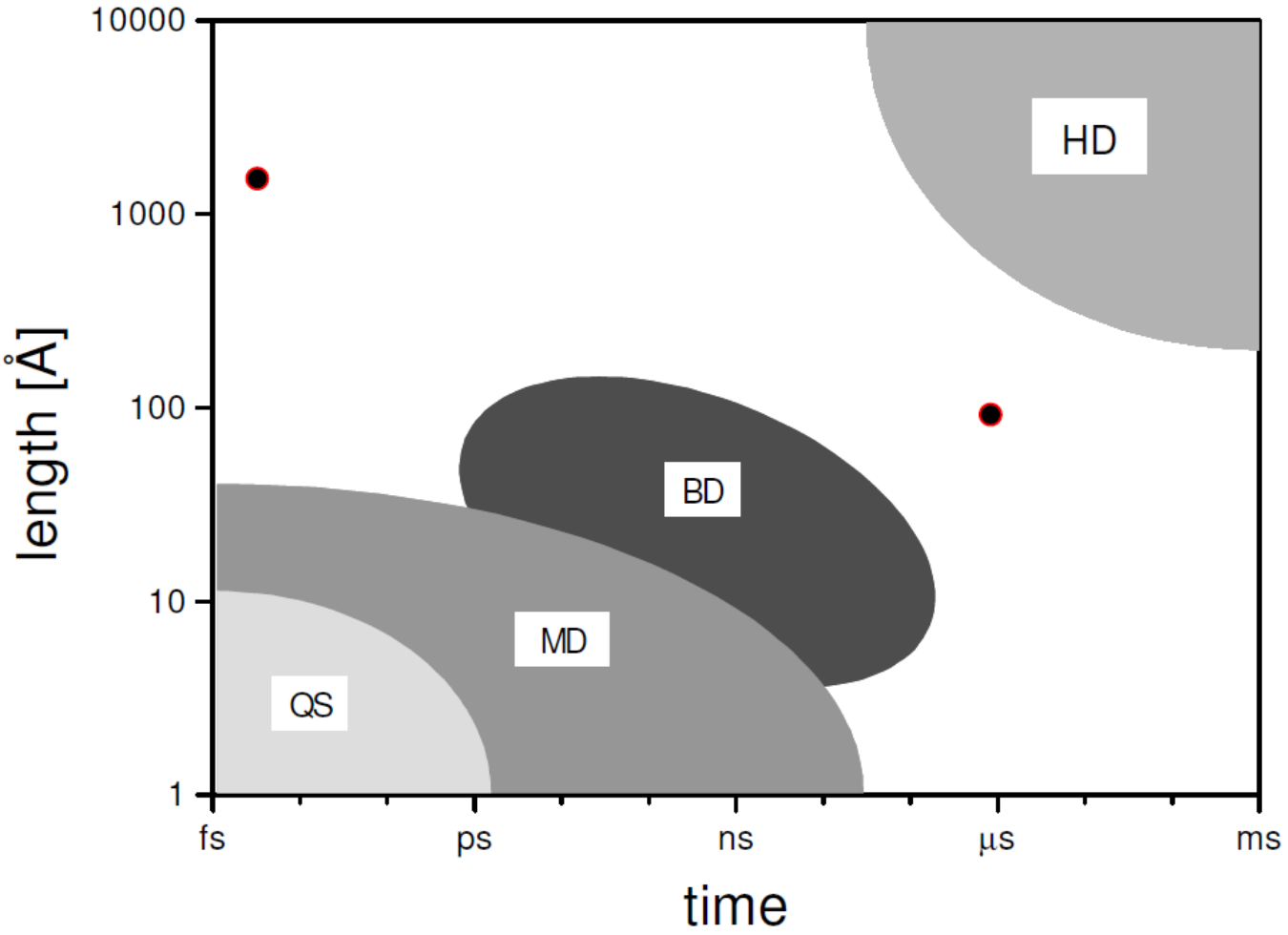


Figure 1. Schematic comparison of time- and length-scales, accessible to different types of simulation techniques (quantum simulations (QM), molecular dynamics (MD), Brownian dynamics (BD) and hydrodynamics/fluid dynamics (HD)). The black dots mark the longest ($\approx 1\ \mu s$) and the biggest ($N > 5 \times 10^9, L \approx 0.4 \mu m$ molecular dynamics simulations by Duan & Kollman[1] and Roth[2] respectively.)

Atmosphère, atmosphère…

Particule	M (g/mol)	v quad. moy. @300 K (m/s)	v quad. moy. @550 K (m/s)
O_2	32	484	655
N_2	28	517	764
He	4	1370	2180
H_2	2	1930	5220

Planète	Vitesse de libération (m/s)
Terre	11 200
Lune	2 400
Mars	5 000

Pas de physique à table !



« Si j'étais assis au bout d'une longue salle à manger et qu'un majordome apportait le dîner à l'autre bout, il faudrait un certain temps avant que je puisse sentir ce que je suis sur le point de manger. Si les atomes volaient à plusieurs centaines de mètres par seconde, je devrais sentir le dîner aussitôt que je le vois. »

Christoph Buys-Ballot, *Ann. Phys.* **103** 240 (1858)

Les atomes ne vont pas en ligne droite sur de telles distances !

Le libre parcours moyen (Clausius 1857)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, N/V\, \pi\sigma^2} = 104 \text{ nm}$$

P=0,1 MPa
T=300K

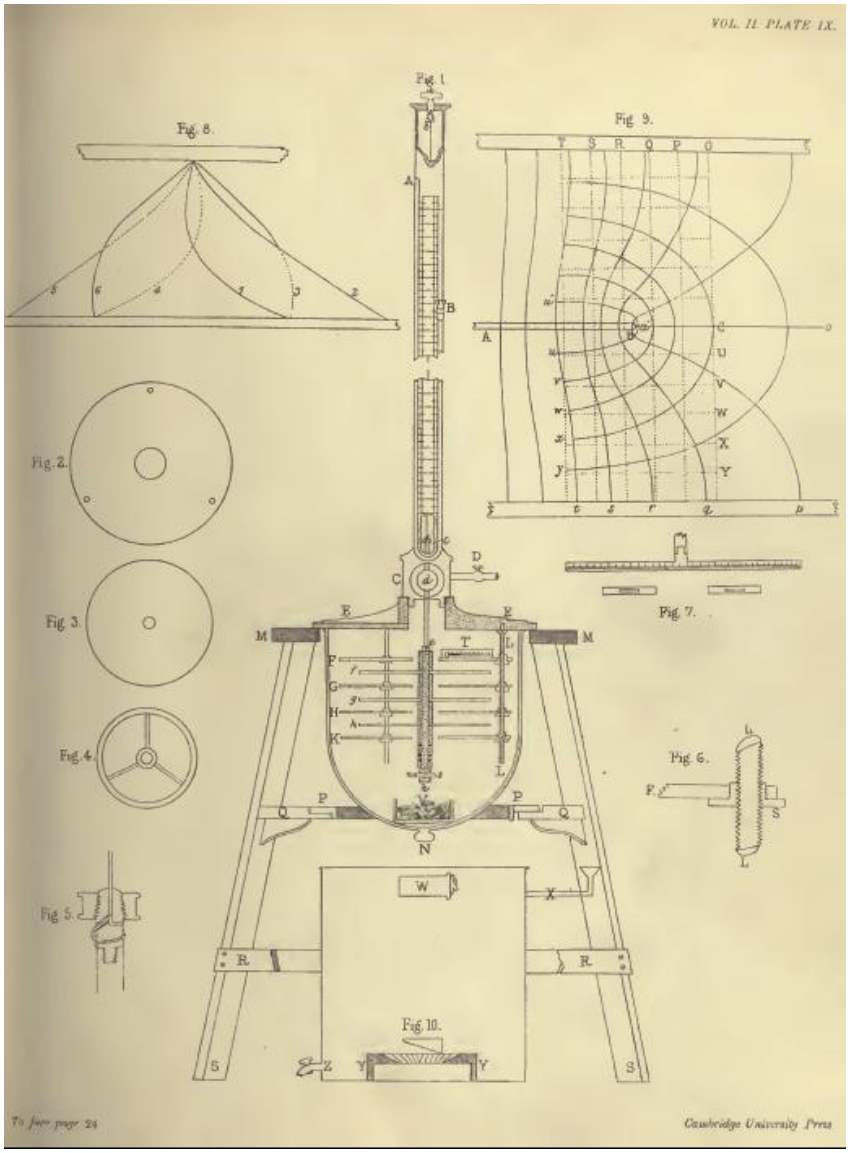
$$\frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = 2{,}4\,10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$$

distance entre particules

$$d \approx \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = 3{,}5\,\mathrm{nm}$$

vitesse moyenne v ≈ 500 m/s
temps de collision τ ≈ 0,2 ns
i.e. 5 milliards de collisions par secondes !

La taille des atomes (1865)



Viscosité : Maxwell, Meyer
Diffusion : Graham et Loschmidt
Conductivité thermique : Stefan

$$\sigma = \left(\frac{1}{\pi\eta}\right)^{1/2}\left(\frac{m k_B T}{6}\right)^{1/4}$$

T=273 K	Neon	Argon	Xenon
η (µPl)	29,74	20,99	21,1
M (g/mol)	20,18	39,95	131,29
σ calc. (nm)	0,22	0,31	0,42
σ L-J (nm)	0,272	0,3405	0,3924

Distribution de Maxwell

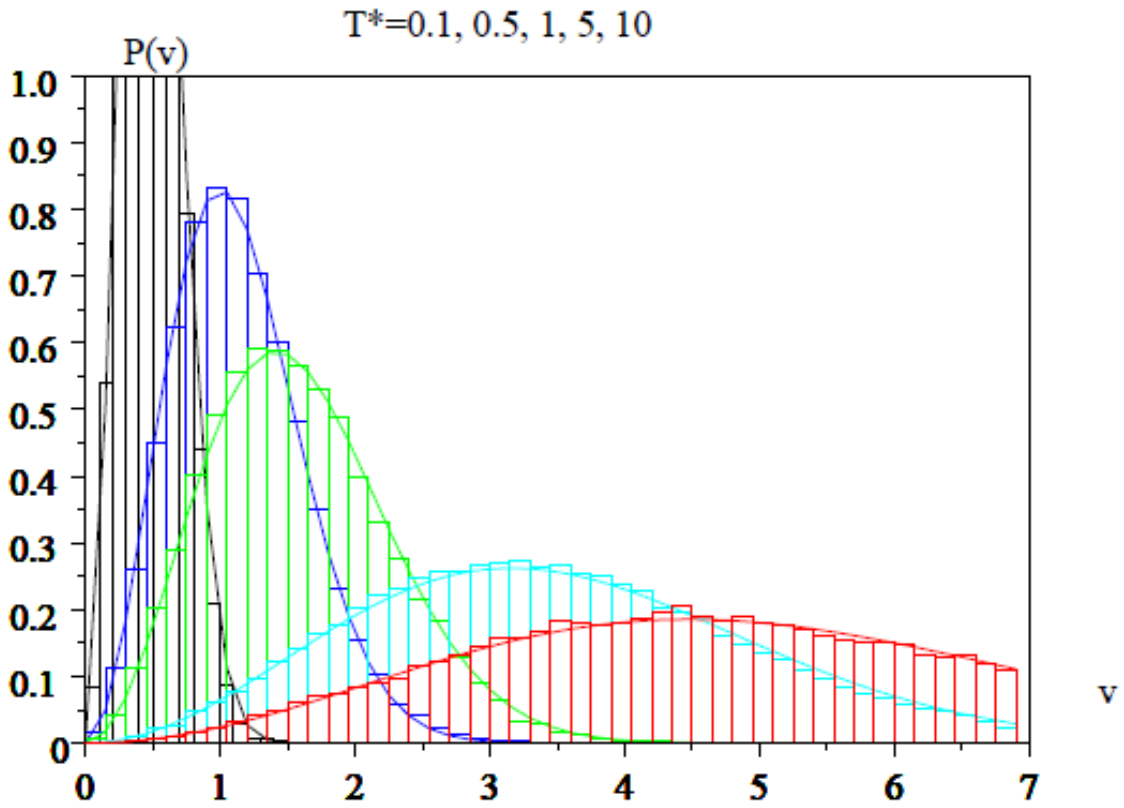


FIG. 5.2.: Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses dans de l'argon à l'équilibre à la température T. La température est réduite par $\frac{\epsilon}{k_B}$ et la vitesse par $\sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$ où m est la masse d'un atome d'argon et ϵ l'énergie du puit de potentiel de Lennard-Jones correspondant.

Vérification de la distribution de Maxwell

Par ex. : Eldridge, *Phys. Rev.* **30** 931 (1927)

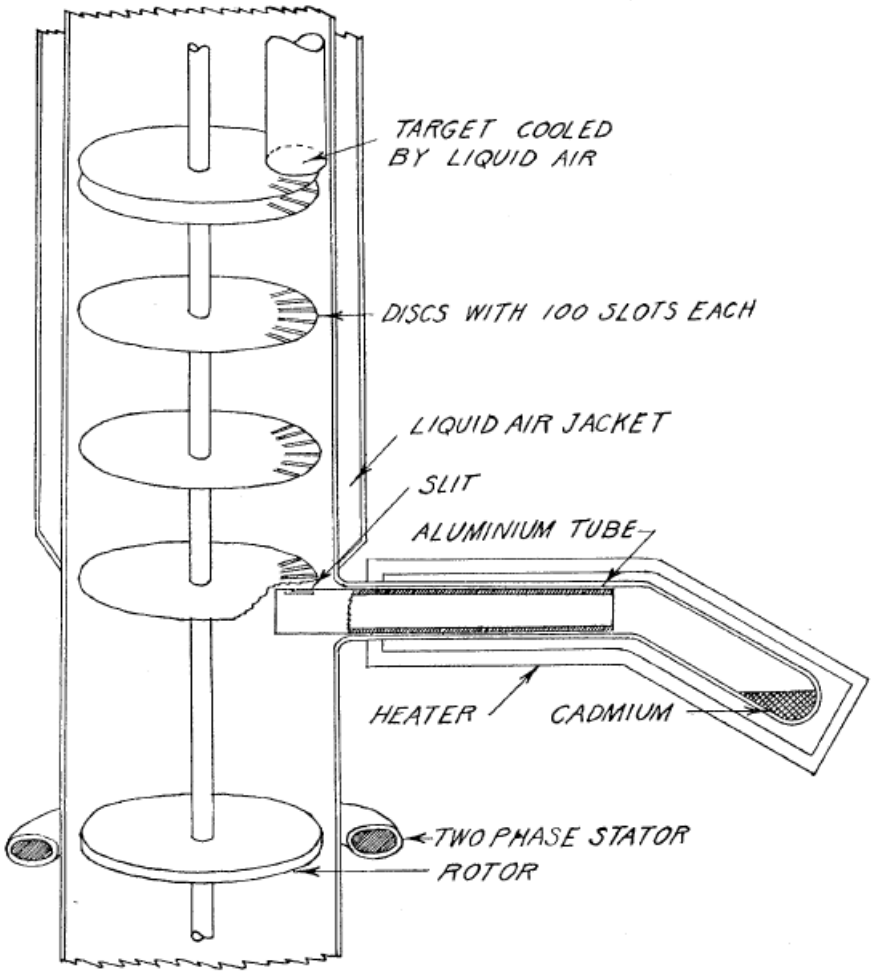
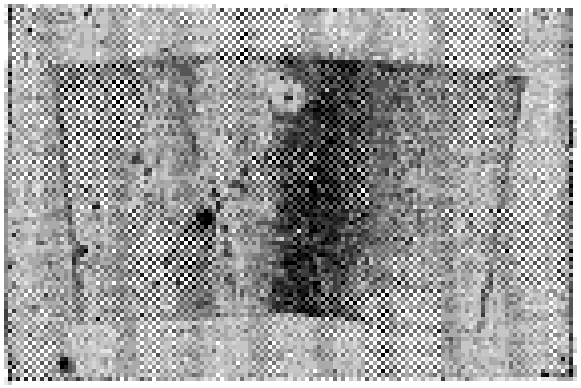


Fig. 1. Diagram of apparatus.



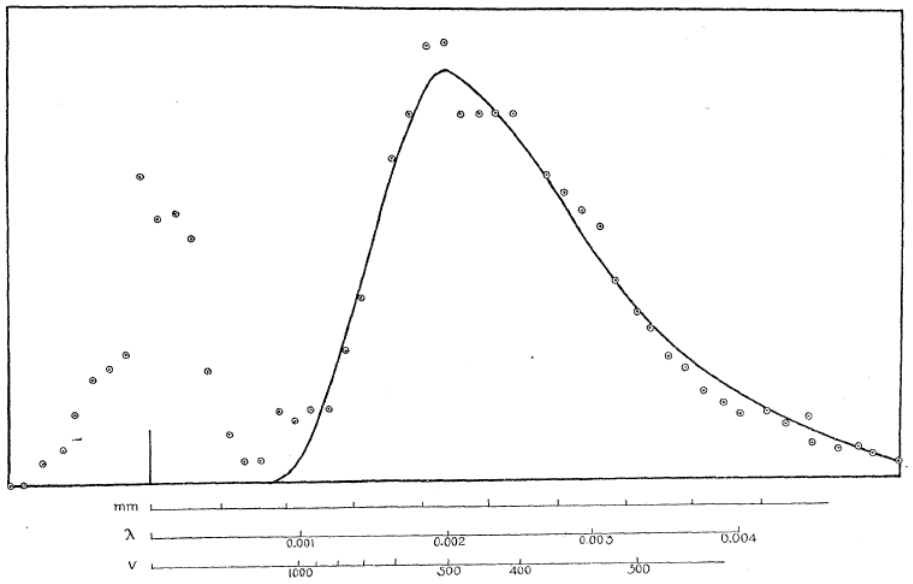


Fig. 3. Densities of the film as measured with a microphotometer.

Ludwig Boltzmann (1844-1906)





Ludwig Boltzmann (1844-1906)

La flèche du temps









L’allure de H

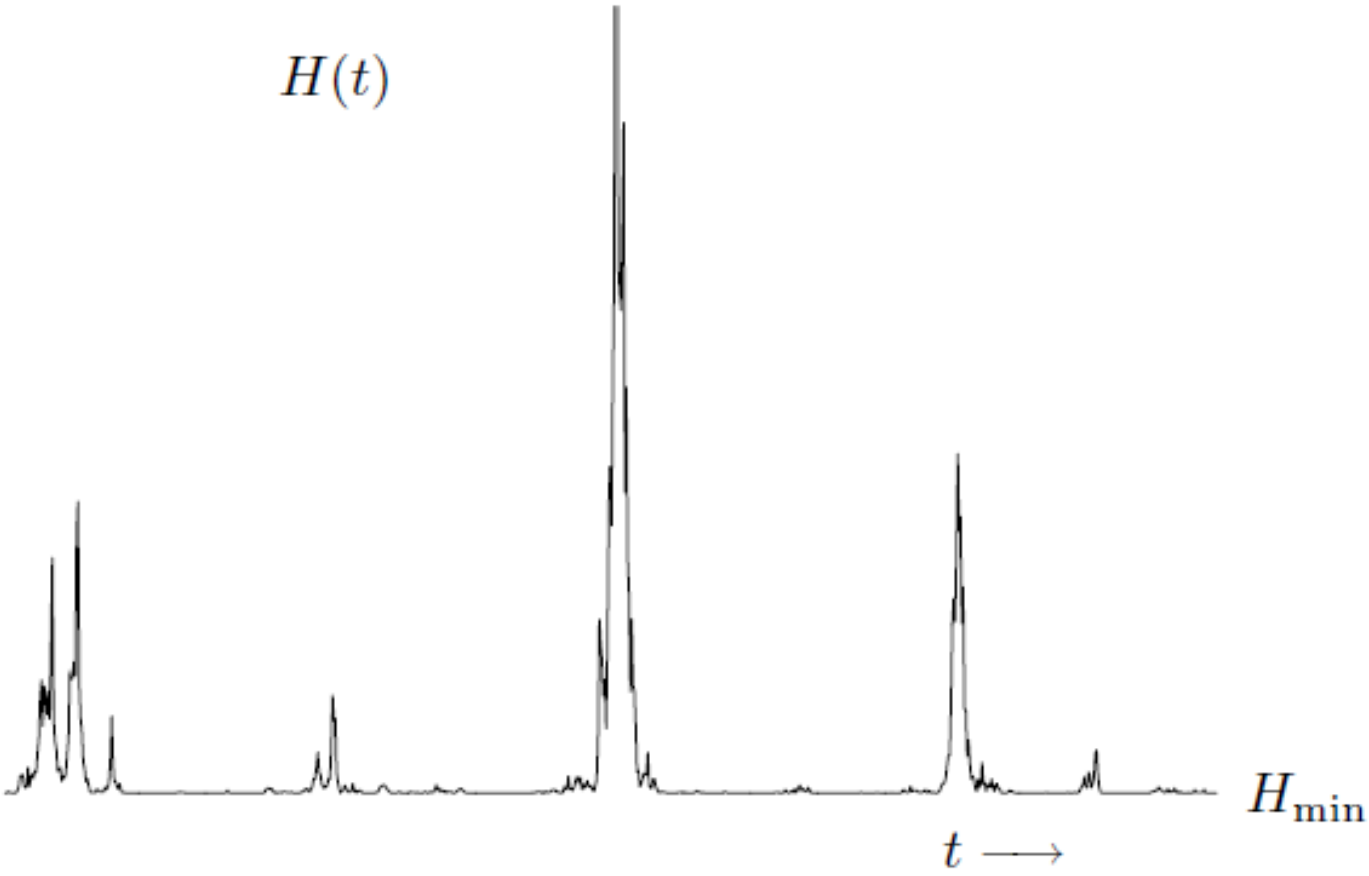


Figure 3: *A (stylized) example of an H-curve*

Application aux réactions chimiques

Voir les diapositives de
http://pages.usherbrooke.ca/payotte/Cours/CPH407/Chapitre6.ppt