

Dynamique Moléculaire

William Nicolazzi

Laboratoire de Chimie de coordination (LCC, CNRS)

Email : william.nicolazzi@lcc-toulouse.fr

I. Introduction

I.1 Schémas numériques

En physique, on est amené à modéliser les phénomènes observés dans la Nature à l'aide de diverses approches à l'aide de diverses approches/approximations pour simplifier un problème généralement trop complexes. On cherche en général à dégager les paramètres physiques pertinents à l'origine des processus

Modèle/Approche	Équations
-----------------	-----------

différentielles

Solutions analytiques Solutions exactes via approximations

Solutions numériques Algorithme d'intégration Remarque : on peut traiter numériquement un problème et obtenir des solutions « exactes » (sans approximation, mais avec une incertitude numérique)

I. Introduction

I.1 Schémas numériques

Schémas numériques : (Algorithme d'intégration)

Discrétisation des variables infinitésimale en accroissements finis

$dt \rightarrow \Delta t$ $dx \rightarrow \Delta x$

Critères importants :

- Précisions : erreurs locale & erreurs globales

- Stabilité : erreur globale
- Obéir à des propriétés étudiées
(Invariance par renversement dans le temps)
- Peu coûteux en temps de calcul

I. Introduction

I.1 Schémas numériques

Méthodes à un pas : Euler, Runge Kutta, dynamique moléculaire, formalisme équation maîtresse

I. Introduction

I.2 Problématique

Etude de la dynamique d'un problème [équation de Newton]

La dynamique moléculaire s'y prête le mieux

I. Introduction

I.2 Problématique

Pour des systèmes à grand nombre de degrés de liberté,

les méthodes Monte Carlo sont idéales (échantillonnage d'importance)

Calcul d'intégrales dont la distribution de probabilité est non nulle que localement

Soit une observable A , on associe une moyenne thermodynamique (en tenant compte des Contraintes fixées par l'environnement)

$$A = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{q \in \Omega} A(q) e^{-\beta E(q)} \text{ (Ensemble canonique)}$$

Ω : nombre de microétats trop grand et inaccessible numériquement

Problème : le pas Monte Carlo n'est pas un temps « réel » (on ne discrétise pas les équations du mouvement)

Chaine de Markov

$A(t) ? A(t) A(s) ?$

I. Introduction

I.2 Problématique

I. Introduction

I.2 Problématique

I. Introduction

I.2 Problématique

I. Introduction

I.2 Problématique

A t ? A t A s ? Grandeur accessible expérimentalement
(spectre I.R, NIS, Raman etc...)

I. Introduction

I.2 Problématique

I. Introduction

I.3 Dynamique moléculaire et équation du mouvement

Résolution de la 2^{ème} loi de Newton numériquement pour
N particules

Configurations : $r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N$ $m_1 a_1 M_1 =$
i

(i) $M_1 + F_{int}$

(1) $(M_2, M_3, \dots, M_N)$

Etant donnés des champs de forces et des conditions

initiales, déterminer la trajectoire des N particules

$$m_2 a_2 M_2 =$$

i

Peut devenir ingérable (expérimentalement $N \sim 10^{23}$) F_{ext}

$$(i) M_2 + F_{\text{int}}$$

$$(2) (M_1, M_3, \dots, M_N) \dots$$

$$m_N a_N M_N =$$

i

$$F_{\text{ext}}$$

$$F_{\text{ext}}$$

$$(i) M_N + F_{\text{int}}$$

$$(N) (M_1, M_2, \dots, M_N)$$

I. Introduction

I.3 Dynamique moléculaire et équation du mouvement

Limitations spatiales et temporelles Exemples : 3D ~

10000 particules Boite de simulation : $L \sim (10^4)^{1/3} \approx 21$

Effets de taille!!

conditions périodiques

Molécules biologiques? (coarsed grained molecular dynamics)

I. Introduction

I.3 Dynamique moléculaire et équation du mouvement

Limitation temporelle Exemple : interaction de type Lennard Jones

$$V_{r_{ij}} = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12}$$

12

$$- 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6$$

$$\text{Argon : } \sigma = 3 \text{ \AA} \quad m = 6,63 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \quad \epsilon = 1,64 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Analyse dimensionnelle : } \tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} = 2,6 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

$$\text{Pas d'intégration } \Delta t \sim 10^{-15} \text{ s (minimum) } 10^7 \text{ pas}$$

d'intégration 10^{-8} s durée de la simulation (molécules qui

vibrent)

I.4 Equation du mouvement

2^{ème} loi Newton i^{ème} particule $\frac{d}{dt} p_i$

$$= m \frac{d^2}{dt^2} r_i$$

$$= - \sum_{i \neq j} \nabla U(r_{ij})$$

Formalisme Lagrangien : $L(q_i, \dot{q}_i) = T(q_i, \dot{q}_i) - U(q_i)$

Variables généralisées $\frac{d}{dt}$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \text{ Euler- Lagrange}$$

I. Introduction

I.4 Equation du mouvement

Formalisme d'Hamilton

$$q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$H(q_i, p_i) = T(q_i) + U(q_i)$$

$$p_i = - \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}$$

$$\frac{dH}{dt} =$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i =$$

Crochets de Poisson (Lien avec la mécanique quantique) :
Utiliser dans certain type de dynamique moléculaire :
(QM/MM)

II. Etude des systèmes conservatifs

Physique statistique (E,V,N) Ces trois quantités doivent être conservées

Ensemble microcanonique : ensemble naturel pour la dynamique moléculaire

Algorithme : stabilité numérique et invariance par renversement dans le temps (précisions et stabilité)

$$\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_i}$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Le plus simple Méthode d'Euler : discrétisation du temps
 $dt \rightarrow \Delta t$ et Δt constant

Soit y une fonction de la variable temps t de la forme

$\frac{dy}{dt} = f(t, y)$ Remarque : si l'équation différentielle est

d'ordre supérieur à un, on peut toujours se ramener à un

système d'équations différentielles couplées ($y \rightarrow y$)

Il faut une condition initiale $y(t=0) = y_0$

Sur un intervalle $[0, T]$, on va calculer numériquement des valeurs approchées de y

$$0 \leq t_n < t_{n+1} \leq T$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

- Méthodes d'Euler explicite (progressive)

$$y(t + dt) = y(t) + \frac{\partial y}{\partial t} \Delta t$$

$$y_{n+1} = y_n + h f(t_n, y_n)$$

On peut définir l'erreur globale à l'instant t_n

$e_n = |y(t_n) - y_n|$ Cette définition suppose que l'on connaît y

On peut évaluer l'incertitude et son évolution avec Δt (précision) et l'évolution au cours du temps t_n (stabilité)

On appelle l'erreur locale, l'erreur introduite pour le calcul suivant. La méthode d'Euler repose sur un développement de Taylor

$$y_{n+1} = y_n + \Delta t \frac{dy}{dt}(t_n) + O(\Delta t^2)$$

Le terme négligé est d'ordre deux : erreur locale en Δt^2

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Stabilité

$y_{n+1} = y_n + \Delta t f(t_n, y_n)$ Écart entre y_n et y_{n+1} (méthode variationnelle)

$$y_{n+1} + \delta y_{n+1} = y_n + \delta y_n + \Delta t f(t_n, y_n) + \frac{\partial f}{\partial y}(t_n, y_n) \delta y_n$$

$$\delta y_{n+1} = \delta y_n [1 + \Delta t \frac{\partial f}{\partial y}(t_n, y_n)]$$

$\delta y_{n+1} = g \delta y_n$ La méthode d'Euler est stable si $g < 1$

Si g est réelle $-1 < 1 + \Delta t \frac{\partial f}{\partial y}(t_n) < 1$

Exemple : 1) $\frac{dy}{dt} = -y$ Stable si

$0 < \Delta t_T \leq 2$ 2) $\frac{dy}{dt} = y$ $-2 \leq \Delta t_T < 0$ Tout le temps instable

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

On peut généraliser : soit un système d'équations différentielles linéaires se mettant sous la forme matricielle :

$\frac{d}{dt} y = M y$ M Matrice carrée

L'étude de la stabilité doit être faite pour chacune des valeurs propres λ de M

$$M y_p = \lambda y_p$$

Exemple important : l'oscillateur harmonique : solution analytique

$$v = \frac{dr}{dt} \quad \det(M - \lambda I_3) = 0 \quad \lambda = \pm i\omega_0$$

$$\frac{dv}{dt} = -\omega_0^2 r$$

$$r_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\omega_0^2 & 0 \end{pmatrix}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Oscillateur harmonique avec la méthode d'Euler

$$r_{n+1} = r_n + \Delta t v_n \quad v_{n+1} = v_n + \Delta t a_n = v_n - \Delta t \omega_0^2 r_n$$

$$r_{n+1} = \begin{pmatrix} 1 & \Delta t \\ 0 & 1 \end{pmatrix} r_n \quad v_{n+1} = \begin{pmatrix} 1 & -\omega_0^2 \Delta t \\ 0 & 1 \end{pmatrix} v_n$$

$$\lambda = 1 \pm i\omega_0 \Delta t$$

Valeur approchée sous forme d'une suite $r_n = r_0 (1 + i\Delta t \omega_0)^n$

Le domaine de stabilité est définie comme le domaine du plan complexe où la suite est bornée

$$|g|^2 = 1 + |z|^2 \leq 1$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

$$1 + |z| \leq 1$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Autre critère important : invariance par renversement du temps

$$r_i(t) = r_i(-t) = r_i(t)$$

$$\dot{r}_i(t) = \dot{r}_i(-t)$$

$$\frac{dr_i}{dt}(-t) = -\frac{dr_i}{dt}(t)$$

$$= -\dot{r}_i(t)$$

$$\ddot{r}_i(t) = \ddot{r}_i(-t)$$

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2}(-t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2}(t)$$

$$\ddot{r}_i(t) = \ddot{r}_i(-t)$$

Champ de force conservatif = invariance par
Renversement du temps

Méthode d'Euler :

$$r_{n+1} = r_n + \Delta t v_n$$

$$v_{n+1} = v_n + \Delta t a_n = v_n - \Delta t \omega_0^2 r_n$$

$$r_n = r_{n+1} - \Delta t v_{n+1}$$

$$v_n = v_{n+1} - \Delta t a_{n+1} = v_{n+1} - \Delta t \omega_0^2 r_{n+1}$$

Pas invariant par renversement du temps ☹

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Méthode d'Euler implicite :

$$y_{n+1} = y_n + \Delta t \frac{dy}{dt}_{t_{n+1}}$$

+ $O(\Delta t^2)$ Équation implicite $y = f(y)$: résolution numérique
intermédiaire (dichotomie,

méthode de Newton-Raphson...)

$$y_{n+1} = y_n + \Delta t f(t_{n+1}, y_{n+1}) + O(\Delta t^2)$$

$$\text{Stabilité : } \delta y_{n+1} = \delta y_n + \Delta t \frac{\partial f}{\partial y}_{t_{n+1}}$$

$$\delta y_{n+1} = 1 - \Delta t$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}_{t_{n+1}}$$

$$\delta y_n = g \delta y_n$$

$$g < 1$$

Exemple :

$$1) \frac{dy}{dt} = -y_\tau$$

$$2) \frac{dy}{dt} = y_\tau \text{ Stable si } \Delta t \geq 2\tau$$

$$\delta y_{n+1}$$

$$-1 < 1 - \Delta t$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}_{t_{n+1}}$$

$$< 1$$

Tout le temps stable

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

De manière générale : si $\Delta t \partial_y \partial_f \in \mathbb{C}$

$$|g^2| < 1$$

$$1 - z^2 < 1$$

Cercle de centre 1 et de rayon 1

Conclusion : méthode implicite davantage stable mais plus coûteux en temps de calcul

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

Méthodes d'Euler semi-implicites :

Euler A $r_{n+1} = r_n + \Delta t v_n$ Explicite ou progressive

$v_{n+1} = v_n + \Delta t a_{n+1}$ Implicite
Euler B c'est l'inverse....
Euler B c'est l'inverse....

On calcule l'accélération $a_{n+1} = a(r_{n+1})$

Méthodes d'Euler implicite, semi-implicites : pas invariant par renversement du temps ☹

Méthode d'Euler symétrique (méthode à deux pas) :

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2\Delta t f(t_n, y_n) + O(\Delta t^2)$$

$$y_n = y_{n-2} + 2\Delta t f(t_{n-1}, y_{n-1}) \quad y_n = y_{n+2} - 2\Delta t f(t_{n+1}, y_{n+1}) \quad y_{n+2} = y_n + 2\Delta t f(t_{n+1}, y_{n+1})$$

Invariant par renversement du temps ☺

II. Etude des systèmes conservatifs

II.1 Comparaison avec les méthodes de différences finies

$$\delta y_{n+1} = \delta y_{n-1} + 2\Delta t \frac{\partial f}{\partial y}(t_n, y_n) \delta y_n$$

Stabilité: δy_n On définit : $\delta y_n =$

$$g \delta y_{n-1}$$

$$\delta y_{n+1} = g^2 \delta y_{n-1}$$

$$g^2 \delta y_{n-1} = \delta y_{n-1} + 2\Delta t \frac{\partial f}{\partial y}(t_n, y_n) \delta y_n$$

$$g \delta y_{n-1} g^2 = 1 + 2\Delta t \frac{\partial f}{\partial y}(t_n, y_n) \delta y_n$$

$$g \dots$$

Méthode stable pour les imaginaires pures ($\Delta t < 1/\omega$) ☺ ,
 mais instable pour solutions de type exponentielles réelles
 Méthode d'ordre supérieur : Runge Kutta (améliore la
 précision, augmente la zone de stabilité)

II. Etude des systèmes conservatifs

II.2 Algorithme de Verlet (Loup Verlet 1967)

On repart de la 2^{ème} loi de Newton $m \frac{d^2}{dt^2} r = f(r)$

On fait un développement de Taylor à l'ordre 2 de manière symétrique

$$r_{n+1} = r_n + v_n \Delta t + \frac{a_n}{2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_n}{dt^3} \Delta t^3 + o(\Delta t^4)$$

$$r_{n-1} = r_n - v_n \Delta t + \frac{a_n}{2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_n}{dt^3} \Delta t^3 + o(\Delta t^4)$$

12

$$r_{n+1} + r_{n-1} = 2r_n + a_n \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad r_{n+1} = 2r_n - r_{n-1} + a_n \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad a_n = \frac{f}{m}$$

$$r_{n+1} = 2r_n - r_{n-1} + \frac{f}{m} r_n \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad \text{Algorithme de Verlet (1967)}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.2 Algorithme de Verlet (Loup Verlet 1967)

- Erreur locale d'ordre 4 (Δt^4) pour les positions

- Invariance par renversement du temps $r_n = 2r_{n-1} - r_{n-2} + f_{n-1} \Delta t^2$

On renverse le temps $r_n = 2r_{n+1} - r_{n+2} + f_{n+1} \Delta t^2$

$$r_{n+2} = 2r_{n+1} - r_n + f_{n+1} \Delta t^2$$

Ok!

Remarque : $v_n = \frac{r_{n+1} - r_{n-1}}{2\Delta t} + o(\Delta t^2)$

Erreur locale d'ordre 4 mais d'ordre 2 (Δt^2)

pour les vitesses **II.3 Bilan**

Verlet a utilisé tous les avantages des algorithmes des différences finies

- Bonne stabilité numérique
- Pas de dérive énergétique
- Invariance par renversement du temps
- Peu coûteux en temps de calcul (pas d'équation implicite)
- Par rapport aux méthodes Monte Carlo, temps réel

II. Etude des systèmes conservatifs

II.3 Bilan

Mais : • Erreur locale d'ordre 2 pour les vitesses et d'ordre 4 pour les positions

- r_n dépend de r_{n-1} et r_{n-2} : que fait-on à $t=0$?

II.4 Exemple : problème à trois corps

II. Etude des systèmes conservatifs

II.4 Exemple : problème à trois corps

II. Etude des systèmes conservatifs

II.4 Exemple : problème à trois corps

II. Etude des systèmes conservatifs

II.4 Exemple : problème à trois corps

II. Etude des systèmes conservatifs

II.5 Autres algorithmes de dynamique moléculaire

- Leapfrog (saute grenouille)

Introduction d'un demi pas de temps

$$v(t - \frac{\Delta t}{2}) = r(t) - r(t - \Delta t)$$

$$\Delta t$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = r(t + \Delta t) - r(t)$$

$$\Delta t$$

Erreur locale en Δt^2

Mais : on n'a pas accès à la position et la vitesse au même temps

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t - \frac{\Delta t}{2}) \Delta t$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t) + \frac{1}{2} a(t) \Delta t + o(\Delta t^2)$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.5 Autres algorithmes de dynamique moléculaire

- Velocity verlet (Verlet vitesse)

Il diminue l'erreur sur les vitesses. On introduit un demi-pas de temps

$$1. v(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad 2. \text{Actualisation} \quad 3. r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t$$

des positions $r(t + \Delta t) \rightarrow a(t + \Delta t)$

$$= r(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2$$

4. On calcule les vitesses à $t + \Delta t$: $v(t + \Delta t) = v(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2} a(t + \Delta t) \Delta t$

Cet algorithme est davantage pratique pour étendre les méthodes de dynamique moléculaire aux systèmes ouverts

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Différents schémas numériques des algorithmes de dynamique moléculaire conservative

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

Formalisme de Liouville On considère un système à grand nombre de degrés de liberté (N particules avec N « grand »)

$P^N(r^N, p^N)$ Distribution de probabilité

Théorème de Liouville : conservation du volume occupé par les microétats dans l'espace des phases : caractère symplectique

$$P^N(r^N, p^N, t + dt) d^N r d^N p = P^N(r^N, p^N, t) d^N r d^N p$$

Démonstration : Equation d'Hamilton : $q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \Delta t$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \Delta t \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i(t) - \Delta t \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$p_i(t + \Delta t) = p_i(t) - \Delta t \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$i=1$$

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \Delta t \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i(t) - \Delta t \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$3N$$

$$3N d q_i d p_i =$$

$$d q_i d p_i \times \det(J)_{i=1}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

Formalisme de Liouville Matrice jacobienne

$$J =$$

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial}{\partial q_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial}{\partial q_2} \dots\dots\dots$$

$$\frac{\partial}{\partial q_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial q_1}$$

$$q_1 \frac{\partial}{\partial q_N}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_2}$$

.....

$$\frac{\partial}{\partial q_N} \frac{\partial}{\partial q_1}$$

.....

.....

$$\frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial}{\partial p_N} \dots\dots\dots \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial}{\partial p_N}$$

$$\frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial}{\partial q_1}$$

$$\dots\dots\dots \frac{\partial}{\partial p_N}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_N} \frac{\partial}{\partial q_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_N}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

Formalisme de Liouville Matrice jacobienne

$$J =$$

$$1 + \Delta t \partial p_1^2 \partial q H$$

$$_1 \Delta t \partial p_1^2 \partial q H$$

2

$$\dots \Delta t \partial \partial p^2 H$$

$$_{12} \Delta t \partial p_1^2 \partial p H$$

2

$$1 + \Delta t \partial p \partial_2^2 \partial q H$$

2

$$\dots \Delta t \partial p \partial_1^2 \partial p H$$

N

$$\Delta t \partial p_2^2 \partial q H$$

1

$$\dots \Delta t \partial p_2^2 \partial p H$$

N

$$\dots -\Delta t \partial \partial q^2 H_{12}$$

$$1 - \Delta t \partial q_1^2 \partial p H$$

1

... ..

$$-\Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial q_1^2}$$

1

.....

$$1 - \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_1^2}$$

N

II. Etude des systèmes conservatifs

Formalisme de Liouville Calculons le déterminant du jacobien

Au premier ordre en Δt $\det J = 1 + \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial^2}$

$$\frac{\partial p_1}{\partial q_1} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_1^2} \Delta t$$

$$+ \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial p_N^2} \Delta t$$

$$- \frac{\partial^2 H}{\partial q_1^2} \Delta t$$

$$- \frac{\partial^2 H}{\partial q_2^2} \Delta t$$

$$+ \dots - \frac{\partial^2 H}{\partial p_N^2} \Delta t$$

$$N = 1$$

$$d \det(J)$$

$$= 0 \quad P^N, r^N + d^N r, p^N + d^N p, t + dt = P^N, r^N, p^N, t$$

$$P^N, r^N + d^N r, p^N + d^N p, t + dt = P^N, r^N, p^N, t$$

$$dP^N, r^N, p^N, t = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial q^N} \right)_i$$

II.6 Algorithme

respectant l'invariance par renversement du temps

$$\frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial P}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

$$\frac{dP}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial P}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) + \frac{\partial P}{\partial t}$$

$$= 0$$

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial P}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial P}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) + \frac{\partial P}{\partial t}$$

$$= 0$$

$$\frac{dH}{dt} = 0$$

$$= H_N, P^N = -i L P^N$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

$$\partial P \partial t^N$$

$$= H_N, P^N = -i L P^N$$

On considère une grandeur A sans dépendance explicite

du temps dA_{dt}^N

=

$$i=1(\partial q^{\partial A}_i$$

$$\partial A_{\partial t} = 0 \quad dH^N dp_i - \partial A_{\partial p_i}$$

$$dH^N dq_i) = -H^N, A L = i H^N, \dots$$

$$dA_{dt} = i L A \quad \text{Formellement : } A q^N t, p^N t = e^{i L t} A q^N 0$$

$$, p^N 0 = e^{i L t} A(0)$$

$$\text{On pose } L = L_q + L_p^N \quad i L_q =$$

$$i=1 dq_i dt$$

On définit : $\partial_{\partial q_i}$

$$\sum_{i=1}^N \dot{L}_0 =$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_i} \right) =$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} p_i$$

$$\frac{\partial L_0}{\partial p_i}$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

On applique $e^{i L_0 t}$ sur $A(0)$

$$e^{i L_0 t} A(0) =$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i L_0 t)^n}{n!} A(0)$$

$n!$ Taylor

n

n

$$A(0)$$

$$A(0)$$

$$e^{i L_0 t} A(q^N, p^N) = A(q^N + \frac{d}{dt} q^N t, p^N)$$

$$e^{i L_0 t} A(0) =$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i L_0 t)^n}{n!} \frac{d}{dt} A(0)$$

$$(0) \frac{\partial}{\partial q_i} A(0)$$

N

, $p^N(0)$ Translation des coordonnées spatiales

idem pour $e^{iL_0 t}$ sur $A(0)$

$$e^{iL_0 t} A(q^N(0), p^N(0)) = A(q^N(0), p^N(0) + \frac{d}{dt} p^0 t)$$

N) Translation des coordonnées impulsionnelles

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

On discrétise l'équation de Liouville Les opérateurs L_q et

L_p ne commutent pas

$$e^{L t} \neq e^{L_q t} e^{L_p t}$$

On utilise l'identité de Trotter-Susuki $e^{B+C} = \lim_{p \rightarrow \infty} e^{\frac{B+C}{p}}$

Pour p fini mais grand on a : $e^{B+C} = \lim_{p \rightarrow \infty} e^{\frac{B+C}{p}}$

$$e^{B+C} = \lim_{p \rightarrow \infty} e^{\frac{B+C}{p}}$$

$$e^{B+C} = \lim_{p \rightarrow \infty} e^{\frac{B+C}{p}}$$

$$\text{On pose } \Delta t = \frac{t}{p} \quad e^{iL_p \Delta t}$$

$$e^{B+C} = \lim_{p \rightarrow \infty} e^{\frac{B+C}{p}}$$

$$C_p = \frac{i L_p}{q^t}$$

Soit un pas élémentaire $e^{i L_p \Delta t}$

$$e^{i L_q \Delta t} e^{i L_p \Delta t}$$

$$e^{i L_p \Delta t} A(q^N, p^N) = A(q^N(0), p^N(0) + \Delta t_2)$$

$$e^{i L_q \Delta t} = A(q^N(0), (p^N(0) + \Delta t_2)$$

$$\frac{d p}{d t} = 0$$

$$\frac{d p}{d t} = 0$$

$$N) = A((q^N(0) + \Delta t \frac{d q}{d t}$$

$$\Delta t_2$$

$$N, p^N(0) + \Delta t_2$$

$$\frac{d p}{d t} = 0$$

$$N)$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.6 Algorithme respectant l'invariance par renversement du temps

$$e^{i L_{p2} \Delta t}$$

$$A (q^N_0 + \Delta t^d \frac{d}{dt}$$

$$q_N$$

$$= A (q^N_0 + \Delta t^d \frac{d}{dt}$$

$$q_{\Delta t_2}$$

$$_N$$

$$, p^N_0 + \Delta t_2$$

$$\frac{d}{dt} p_0$$

$$\Delta t_2$$

$$_N$$

$$, p^N_0 + \Delta t_2$$

$$\frac{d}{dt} p_0 + \Delta t_2$$

$$\frac{d}{dt} p_{\Delta t}$$

$$_N$$

$$p(0) p(\Delta t_2) = p_0 + \Delta t_2 f(0)$$

$$q(0) q(\Delta t) = q_0 + \Delta t^d q(\Delta t/2)$$

$$\frac{d}{dt} = q_0 + \Delta t^d q(0)$$

$$\frac{d}{dt} + \Delta t_2$$

$$f(t)/m$$

$$p(0) \quad p(\Delta t) = p + \Delta t \frac{dp}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2p}{dt^2}$$

Algorithme de Verlet!

$$d^2 q(0) dt^2$$

II. Etude des systèmes conservatifs

II.7 Déroulement d'une simulation de dynamique moléculaire

1. Définition de la structure et conditions initiales (initialisation)
2. Modèle de champ de force et portée des interactions-détermination des tableaux de voisins
3. Propagation : intégration avec Verlet ou autres (à chaque fois actualisation des tableaux de voisin si besoin)
4. Retour à l'équilibre (pas pour les systèmes conservatifs)
5. Analyse: détermination de la trajectoire et calcul des quantités pertinentes

(Energies mécanique, cinétique et
potentielles, quantités moyennées
temporellement:

$$A = \lim_{T \rightarrow \infty}$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$

0

III. Etude des systèmes non conservatifs (partiellement ouverts)

III.1 moyenne temporelle

Ensemble canonique (T,V,N) :

$$A = \frac{\int A(r_N, p_N) d^{3N}r d^{3N}p e^{-\beta E(r_N, p_N)}}{\int d^{3N}r d^{3N}p e^{-\beta E(r_N, p_N)}}$$

Principe ergodique: moyenne temporelle=moyenne
d'ensemble

Dynamique moléculaire: moyenne temporelle $A = \lim_{T \rightarrow \infty}$

$$\frac{1}{T} \int_0^T$$

$$A(t) dt$$

Si système à l'équilibre : invariance par translation dans le
temps, pour les grandeurs à deux temps, on a

$$\langle A(t) A(s) \rangle = \langle A(s) A(t) \rangle = \langle A(t-s) A(0) \rangle$$

III. Etude des systèmes non conservatifs (partiellement ouverts)

III.2 Modélisation d'un thermostat

On considère un système en contact avec un bain thermique (ensemble canonique (T, V, N)). A l'équilibre thermodynamique, les distributions de probabilités de se trouver dans un certain microétat obéissent à la statistique de maxwell Boltzmann.

- L'échantillonnage des configurations accessibles à un système doit se faire selon leurs poids de Boltzmann
- Les algorithmes de dynamique moléculaire doivent converger vers la distribution canonique

Thermostat d'Andersen : existence de forces stochastiques instantanées qui modifient aléatoirement les vitesses des particules

Δt

$t_n \quad t_{n+1} \quad \Delta t = N$

T Probabilité de collision pendant dt :

$\sim dt_T$

Entre les collisions stochastiques : dynamique newtonienne (pas de corrélation temporelle entre les collisions)

Probabilité qu'une particule n'ait subi aucun choc entre l'instant initiale $t=0$ et l'instant t et aucun choc entre t et

$t+dt$:

$$P_t = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right)^N$$

N

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{dt}{N\tau} \right)^N$$

t
 N

$$P_t = e^{-t/\tau} \text{ Distribution de Poisson}$$

III. Etude des systèmes non conservatifs (partiellement ouverts)

III.2 Modélisation d'un thermostat

Thermostat d'Andersen : existence de forces stochastiques instantanées qui modifient aléatoirement les vitesses des particules

Algorithme en 3 étapes :

1. Dynamique newtonienne (Verlet) entre chaque collision (un ou plusieurs pas élémentaires)
2. On choisit aléatoirement un nombre de particules candidates pour des collisions stochastiques (proba = $\Delta t/\tau$)
3. Si une particule est sélectionnée, sa vitesse est modifiée aléatoirement selon la distribution des vitesses de

Maxwell-

Boltzmann à la température T

- Cet algorithme converge vers une distribution canonique.
- On tire aléatoirement les nouvelles vitesses, on détruit la dynamique réelle du système

Algorithme de Nosé-Hoover (1980) :

Idée : ajouter une variable supplémentaire qui mime un bain thermique. Cette variable va agir comme une « friction » qui va soit augmenter la vitesse, soit la diminuer.

III. Etude des systèmes non conservatifs (partiellement ouverts)

III.2 Modélisation d'un thermostat

Algorithme de Nosé-Hoover (1980) :

$$\begin{aligned} \text{On postule le lagrangien} & \quad \frac{1}{2} \\ \text{suivant : } L &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{s}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N g_{\beta} \ln s_{\beta} \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N g_{\beta} \ln s_{\beta} \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N g_{\beta} \ln s_{\beta} \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N g_{\beta} \ln s_{\beta} \end{aligned}$$

Système à N particules
Bain thermique

Q =masse effective pour
le déplacement s

(s est une coordonnée
sans dimension)

g = paramètre constant

On définit les moments
conjugués :

$$dq_i/dt$$

$$dq_i/dt$$

$$dq_i/dt$$

$$dq_i/dt$$

$$dq_i/dt$$

2

2

2

2

2

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$-U q^N + Q_2$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$ds/dt$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m_i \dot{q}_i \quad p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}$$

III. Etude des systèmes non conservatifs (partiellement ouverts)

III.2 Modélisation d'un thermostat

L'Hamiltonien du système à N particules+thermostat:

$$H(q_i, p_i) =$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2$$

$$+ \frac{1}{2} k_s s^2 + U(q_N) + 2Q \dot{s} + g_\beta \ln s = H_0 + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 + g_\beta \ln s$$

Changement de variable :

$$q_i' = q_i \quad p_i$$

$$dt' = \frac{dt}{s} \quad s' = p_s \quad \text{Variables virtuelles de l'hamiltonien non physique}$$

Variables réelles du système (mais: dt' n'est pas constant avec le temps)

$$Z = N!h^1$$

$$Z = N!h^1$$

$$Z = N!h^1$$

$$Z = N!h^1$$

$$Z = N!h^1$$

$$gk_B T = N!h^1$$

$$\int \int \int \frac{dp_s dp'_s dq'_s}{h^{3N+1}} e^{-\beta (H'_0 + 2Q p_s^2 - E)}$$

$$g k_B T$$

$$\text{On pose } g = 3N + 1$$

$$Z = \frac{N!}{h^{3N}} \int \int \int \frac{dp_s dp'_s dq'_s}{h^{3N+1}} e^{-\beta E}$$

$$+ \frac{1}{k_B T} \int \int \int \frac{dp_s dp'_s dq'_s}{h^{3N+1}} e^{-\beta (H'_0 + 2Q p_s^2)}$$

$$\int \int \int \frac{dp'_s dq'_s}{h^{3N+1}} e^{-\beta H'_0}$$

$$Z = \frac{N!}{h^{3N}} C$$

$$\int \int \int \frac{dp_s dp'_s dq'_s}{h^{3N+1}} e^{-\beta H'_0} \text{ Fonction de partition canonique!}$$