



# Techniques de simulation moléculaire

Cours à l'Ecole Doctorale d'Orléans, 2017

Gerald R. Kneller

Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS  
Rue Charles Sadron ; 45071 Orléans

<http://dirac.cnrs-orleans.fr>





# Table de matières

1. Dynamique Moléculaire classique
2. Méthode Monte Carlo
3. Dynamique Moléculaire *ab initio*
4. Annexe : Eléments de la mécanique quantique





# Chapitre 1

# Dynamique moléculaire classique





# Approximation de Born et Oppenheimer

Opérateur de Hamilton pour les noyaux et les électrons :

$$\hat{H} = \hat{H}_{nn} + \hat{H}_{ee} + \hat{V}_{ne}$$

Les composantes sont

$$\hat{H}_{nn} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|},$$

$$\hat{H}_{ee} = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_{i,\alpha}^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \sum_{j < i,\beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i,\alpha} - \mathbf{r}_{j,\beta}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i,\alpha} - \mathbf{r}_{i,\beta}|},$$

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j,\alpha} \frac{-Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_{j,\alpha}|}.$$

Notation :  $n$  = noyaux ( $i, j, \dots$ ),  $e$  = électrons ( $\alpha, \beta, \dots$ ).



## Problème stationnaire pour les électrons

Séparation des échelles de temps entre les mouvements des électrons “légers” et ceux des noyaux “lourds” ( $M_i \gg m_e$ ). Les positions des électrons s’adaptent instantanément à une nouvelle configuration des noyaux.

- *Fonction d’onde pour les électrons :*

$$\psi_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\}, t | \{\mathbf{R}_i\}) = u_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\} | \{\mathbf{R}_i\}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_e t}.$$

- *Equation de Schrödinger stationnaire :*

$$\left\{ \hat{H}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right\} u_e = E_e(\{\mathbf{R}_i\}) u_e.$$

Les valeurs propres sont une fonction des positions des noyaux !



## Equation de Schrödinger pour les noyaux :

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \hat{H}_n \psi_n,$$
$$\hat{H}_n = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} + \underbrace{\hat{V}_{nn} + E_e(\{\mathbf{R}_i\})}_{V_n(\{\mathbf{R}_i\})}.$$

Le potentiel des noyaux est la superposition des termes coulombiens répulsifs,  $V_{nn}$ , et l'énergie électronique Born-Oppenheimer,  $E_e(\{\mathbf{R}_i\})$ , qui dépend d'une façon paramétrique des positions des noyaux.





# MD classique

## Concept

Au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger avec le potentiel  $V_n(\{\mathbf{R}_i\})$  pour les noyaux, on résout les équations de Newton,

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = - \frac{\partial U(\{\mathbf{R}_i\})}{\partial \mathbf{R}_i},$$

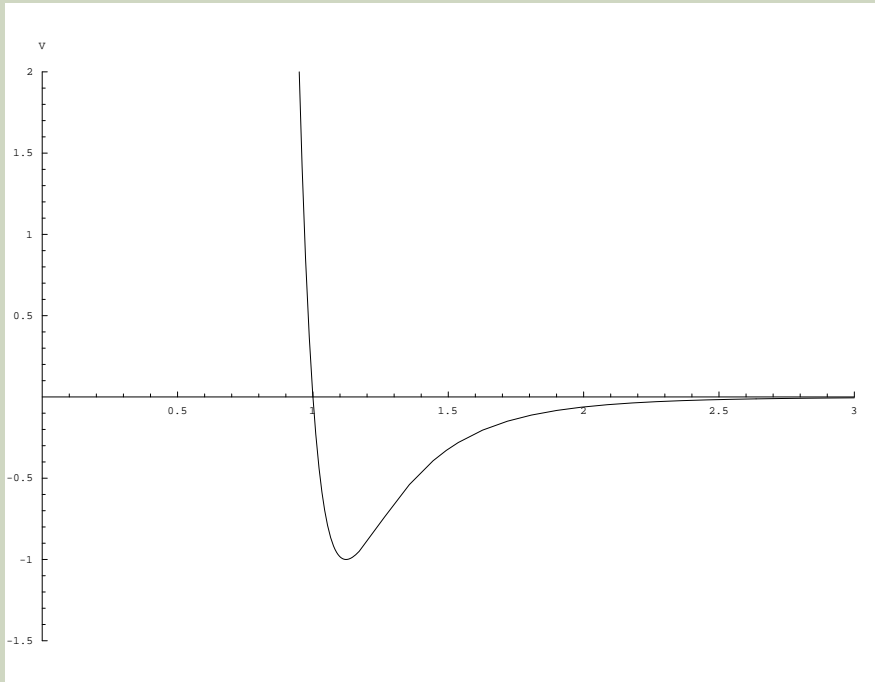
où  $U(\{\mathbf{R}_i\})$  est un *potentiel empirique* qui est "fitté" à  $V_n(\{\mathbf{R}_i\})$ ,

$$U(\{\mathbf{R}_i\}) \approx V_n(\{\mathbf{R}_i\}).$$

L'exemple le plus simple est le potentiel Lennard-Jones qui pour les liquides simples, comme les gaz rares :

$$U(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right).$$





*Le potentiel Lennard Jones pour  $\epsilon = 1$  et  $\sigma = 1$ . Le minimum est à  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ .*





# Champ de force pour une macromolécule biologique :

$$\begin{aligned} U = & \sum_{\text{liaisons } ij} k_{ij} \left( r_{ij} - r_{ij}^{(0)} \right)^2 \\ & + \sum_{\text{angles } ijk} k_{ijk} \left( \phi_{ijk} - \phi_{ijk}^{(0)} \right)^2 \\ & + \sum_{\text{dièdres } ijkl} k_{ijkl} \cos \left( n_{ijkl} \theta_{ijkl} - \delta_{ijkl} \right) \\ & + \sum_{\text{paires } ij} 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r^6} \right) + \sum_{\text{paires } ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \end{aligned}$$

Les termes en rouge décrivent les forces résultantes des **liaisons chimiques**, et les termes en bleu décrivent les effets les interactions “**non-liées**” (volume exclu, interactions attractives entre dipôles induits, et interactions électrostatiques).



# Vibrations couplées

- *Approximation quadratique de  $U$  :*

Près d'un point d'équilibre,  $\mathbf{R}_0$ , on peut approximer

$$U(\mathbf{R}) \approx U(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^T \cdot \mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0),$$

où  $\mathbf{K}$  est la matrice des constantes de force

$$\mathbf{K} := \left. \frac{\partial^2 U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2} \right|_{\mathbf{R}_0} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \right|_{\mathbf{R}_0} = \mathbf{0}.$$

- *Equation de mouvement :*

$$\mathbf{M} \cdot \ddot{\mathbf{x}} + \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{0}, \quad \text{où} \quad \mathbf{x} := \mathbf{R} - \mathbf{R}_0.$$

$\mathbf{M}$  est la matrice (diagonale) des masses.



## ...Vibrations couplées

- *Diagonalisation* :

$$\ddot{\tilde{\mathbf{x}}} + \tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{0}, \quad \text{où } \tilde{\mathbf{x}} := \mathbf{M}^{1/2} \cdot \mathbf{x}, \quad \tilde{\mathbf{K}} = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{M}^{-1/2}.$$

- *Modes normaux* :

$$\tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{u}_j = \omega_j^2 \mathbf{u}_j, \quad \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j = \delta_{ij}.$$

Par conséquent

$$\tilde{\mathbf{x}}(t) = \sum_{j=1}^n \mathbf{u}_j \left\{ c_j \exp[i\omega_j t] + c_j^* \exp[-i\omega_j t] \right\},$$

où  $\omega_j > 0$ , supposant que  $\tilde{\mathbf{K}}$  est définie positive. Les  $c_j$  sont fixées par les conditions initiales.





# Limite classique

- *Modes normaux* : L'approximation classique est valable si

$$\hbar\omega_j \ll k_B T.$$

Dans une macromolécule seuls les modes à basses fréquences peuvent être décrits dans le cadre de la mécanique classique.

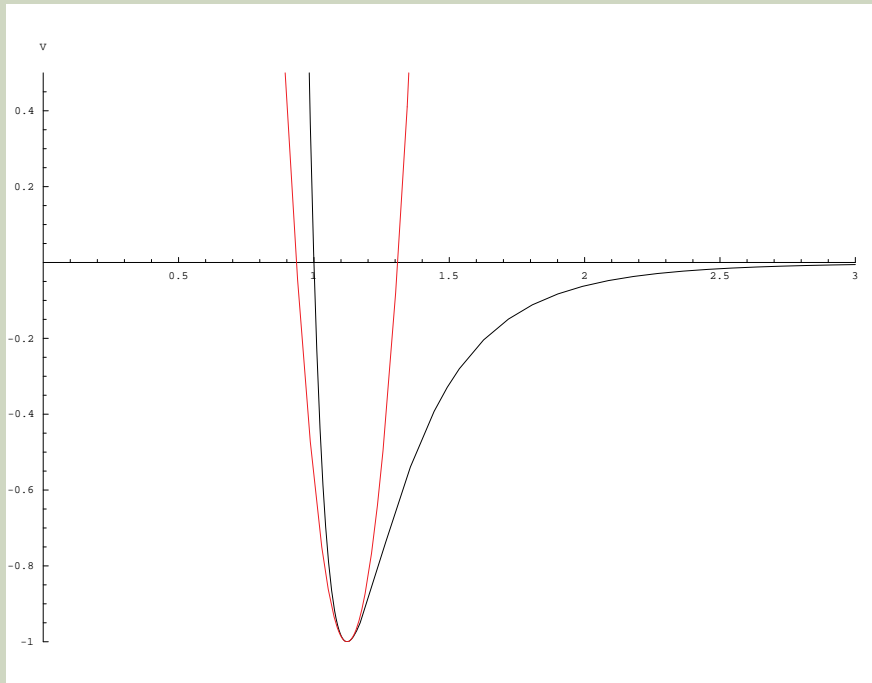
$$\nu_j \ll 200 \text{ cm}^{-1} \approx 6 \text{ THz}, \quad \text{où } \omega_j = 2\pi\nu_j \quad \text{et } T = 300 \text{ K}.$$

- *Simulations MD* : On peut estimer une fréquence  $\omega_0$  par la *courbure* du potentiel entre deux particules. Pour le potentiel LJ on obtient

$$U_{LJ}(r) \approx -\epsilon + \frac{18 \cdot 2^{2/3} \epsilon (r - 2^{1/6} \sigma)^2}{\sigma^2} \implies \omega_j = \sqrt{\frac{18 \cdot 2^{2/3} \epsilon}{\mu \sigma^2}},$$

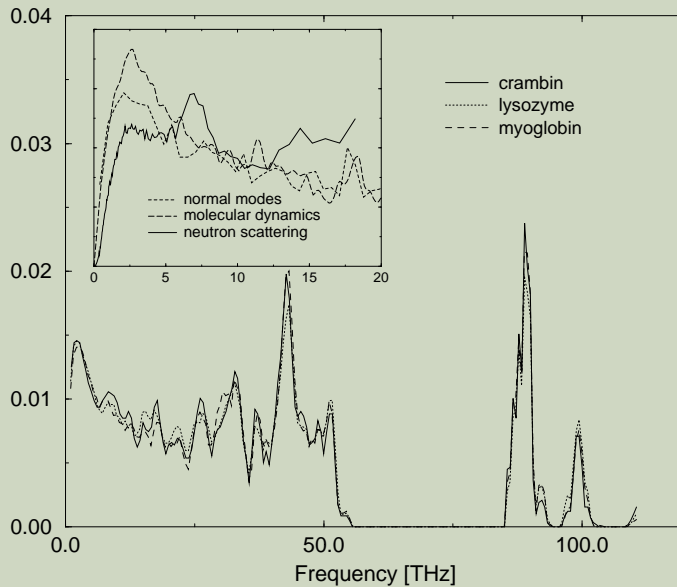
où  $\mu$  est la masse réduite.





Approximation d'un potentiel Lennard-Jones par un potentiel harmonique ( $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$ ). Pour l'argon liquide on obtient  $\hbar\omega_0 = 2.15 \cdot 10^{-3} k_B T$  à  $T = 94.4K$ . L'approximation classique est bonne.



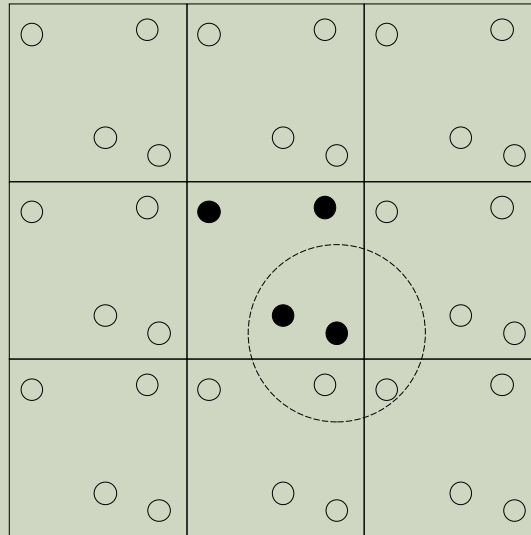


*Spectre de modes normaux pour trois protéines et  $T = 300\text{ K}$  en fonction de  $\nu$ . L'insertion concerne la myoglobine uniquement et montre une comparaison entre modes normaux, simulation MD, et données expérimentales provenant de la diffusion de neutrons inélastique. **L'approximation classique est bonne pour  $\nu \ll 6\text{ THz}$ .***





# Simulation d'un système infini



Conditions périodiques et "minimum image convention" dans une simulation MD. Si  $L$  est la longueur de la boîte, toute interaction (sauf les interactions coulombiennes) est calculée à l'intérieur d'un rayon  $L/2$ .





# Algorithmes d'intégration

## Verlet :

On utilise uniquement les positions.

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) \leftarrow 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{M_i} \mathbf{F}_i(t).$$

Les accélérations et les vitesses sont approximées par

$$\dot{\mathbf{R}}_i \approx \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t},$$

$$\ddot{\mathbf{R}}_i \approx \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2}.$$





## “Leap-frog” :

On utilise les vitesses et les positions.

$$\mathbf{V}_i(t + \Delta t/2) \leftarrow \mathbf{V}_i(t - \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{M_i} \mathbf{F}_i(t)$$

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{V}_i(t + \Delta t/2)$$

## “Velocity-Verlet” :

On utilise également les vitesses et les positions.

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{V}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2M_i} \mathbf{F}_i(t)$$

$$\mathbf{V}_i(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{V}_i(t) + \frac{\Delta t}{M_i} \left( \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)}{2} \right)$$

Vitesses et positions sont disponibles au même temps.





# Contraintes géométriques

But : “Figer” les mouvements les plus rapides, comme les vibrations des liaisons, afin de permettre l’utilisation d’un pas d’intégration le plus long possible.

## Contraintes holonomes

On impose que

$$\sigma^\alpha(\mathbf{R}, t) = 0, \quad \alpha = 1 \dots l,$$

où  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1^T, \dots, \mathbf{R}_N^T)^T$ . Un exemple de contrainte est une liaison de longueur fixe :

$$\sigma(\mathbf{R}, t) := (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2 - l_{12}^2 \equiv 0.$$



# Mécanique de Lagrange sans contraintes

Avec la *fonction de Lagrange*

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{R}}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{R}} - \mathcal{V}(\mathbf{R}),$$

on obtient les équations de mouvement en postulant que la variation

$$\mathcal{S} = \int_{t_0}^{t_1} dt \mathcal{L}(\dot{\mathbf{R}}, \mathbf{R}, t) = \text{Min.}$$

pour la vraie trajectoire. Ceci donne

$$\delta \mathcal{S} = \int_{t_0}^{t_1} dt \delta \mathbf{R}^T \left( \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}} \right) = 0.$$

Sans contraintes les variations  $\delta \mathbf{R}$  sont arbitraires et

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{M} \cdot \ddot{\mathbf{R}} = - \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{R}} \equiv \mathbf{f}.$$



# Mécanique de Lagrange avec contraintes

Comme

$$\sigma^\alpha(\mathbf{R}_0 + \delta\mathbf{R}, t) - \sigma^\alpha(\mathbf{R}_0, t) = 0$$

pour une variation différentielle, il suit que

$$\mathbf{A} \cdot \delta\mathbf{R} = 0, \quad A_i^\alpha = \frac{\partial \sigma^\alpha}{\partial r^i}.$$

Les variations permises sont dans l'espace zéro de  $\mathbf{A}$ ,  $\delta\mathbf{R} \in \mathbb{V}_\parallel$ . On sait que

$$\delta\mathcal{S} = \int_{t_0}^{t_1} dt \underbrace{\delta\mathbf{R}^T}_{\in \mathbb{V}_\parallel} \cdot \underbrace{\left( \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}} \right)}_{\in \mathbb{V}_\perp} = 0.$$

Par conséquent

$$\mathbf{M} \cdot \ddot{\mathbf{R}} = \mathbf{f} + \mathbf{z}, \quad \mathbf{z} = \mathbf{A}^T \boldsymbol{\mu} \in V_\perp.$$

Ici  $\mathbf{z}$  est la *force de contraintes*, et  $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_l)^T$  contient les paramètres de Lagrange.



# L'algorithme SHAKE

Pour le calcul des paramètres  $\mu_k$  J.-P. RYCKAERT *et al.* ont proposé l'algorithme SHAKE qui garantit que les contraintes soient vérifiées en présence des erreurs numériques inévitables<sup>1</sup>. Dans le schéma de Verlet on écrit

$$\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_{n+1}^{(0)} + \Delta t^2 \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{A}^T(\mathbf{R}_n) \cdot \boldsymbol{\mu}_n,$$

où  $\mathbf{R}_{n+1}^{(0)}$  est la nouvelle position *sans* présence de contraintes

$$\mathbf{R}_{n+1}^{(0)} = 2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} + \Delta t^2 \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{R}_n).$$

On demande que les contraintes soient exactement vérifiées pour les *nouvelles* positions,

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_{n+1}) = \mathbf{0}, \quad \text{où } \boldsymbol{\sigma} := (\sigma^1, \dots, \sigma^l)^T.$$

Remarque : Dans le schéma de Verlet on devrait calculer les  $\mu_\alpha$  à partir de  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_n) = \mathbf{0}$ .

---

1. Ryckaert, J.-P., G. Ciccotti and H.J.C. Berendsen. *J. Comp. Phys.*, 23 :327-341, 1977.



## Implémentation de SHAKE :

1. Données  $\mathbf{R}_{n+1}^{(0)}$ , calcule  $\sigma^\alpha(\mathbf{R}_{n+1}^{(0)})$ , et initialise  $j = 0$
2. Calcule  $d_\alpha^j = \Delta t^2 \left( \mathbf{A}(\mathbf{R}_{n+1}^{(j)}) \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{A}^T(\mathbf{R}_n) \right)_{\alpha\alpha}$
3. Calcule les estimations  $\mu_\alpha^{(j)} = -\sigma^\alpha(\mathbf{R}_{n+1}^{(j)})/d_\alpha^j$
4. Calcule les nouvelles positions estimées  
$$\mathbf{R}_{n+1}^{(j+1)} = \mathbf{R}_{n+1}^{(j)} + \Delta t^2 \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{A}^T(\mathbf{R}_n) \cdot \boldsymbol{\mu}^{(j)}$$
5. Calcule  $\sigma^\alpha(\mathbf{R}_{n+1}^{(j+1)})$  et vérifie que  $|\sigma^\alpha(\mathbf{R}_{n+1}^{(j+1)})| \leq \epsilon$  pour toutes les contraintes

Si le résultat est OK, stop. Sinon, recommence par 2

Ici  $\epsilon$  est un paramètre de tolérance. On remarque que les contraintes sont considérées *indépendantes* dans le calcul des estimations  $\mu_\alpha^{(j)}$ .





# Molécules rigides

## Positionner un corps rigide

Pour chaque point de masse on écrit

$$\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{R}_0(t) + \mathbf{r}_i(t) \quad \text{où} \quad \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{D}(\mathbf{x}(t)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_i.$$

Ici  $\mathbf{R}_0$  pointe sur le centre de masse, et  $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0$ . La matrice  $\mathbf{D}$  est orthogonale et paramétrisée par les coordonnées  $\mathbf{x}$ .

## Vitesses angulaires

En utilisant  $\mathbf{D}^T \cdot \mathbf{D} = \mathbf{1}$  on déduit les relations

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}_i = \mathbf{D} \cdot (\hat{\boldsymbol{\omega}} \wedge \hat{\mathbf{r}}_i).$$

Ici  $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{D} \cdot \hat{\boldsymbol{\omega}}$ . Le “chapeau” marque le repère lié au corps. On a des relations linéaires ( $\mathbf{A}$  et  $\hat{\mathbf{A}}$  dépendent du choix de  $\mathbf{x}$ )

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \dot{\mathbf{x}}, \quad \hat{\boldsymbol{\omega}} = \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}) \cdot \dot{\mathbf{x}}.$$



# Fonction de Lagrange

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha,0}^2 + \sum_{\alpha,i} \frac{1}{2} m_{\alpha,i} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha,i}^2 - \mathcal{V}(\{\mathbf{R}_{\alpha,0} + \mathbf{r}_{\alpha,i}\}).$$

Pour toute molécule  $M_{\alpha} = \sum_i m_{\alpha,i}$ .

## Variation

$$\delta \mathcal{S} = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \sum_{\alpha} \delta \mathbf{R}_{\alpha,0}^T \cdot \left( \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_{\alpha,0}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha,0}} \right) + \sum_{i,\alpha} \delta \mathbf{r}_{\alpha,i}^T \cdot \left( \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_{\alpha,i}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_{\alpha,i}} \right) \right\} = 0.$$

Ici on pose ( $\boldsymbol{\eta}_{\alpha}$  sont des “quasi-coordonnées”)

$$\dot{\mathbf{r}}_{\alpha,i} = \boldsymbol{\omega}_{\alpha} \wedge \mathbf{r}_{\alpha,i}, \quad \delta \mathbf{r}_{\alpha,i} = \delta \boldsymbol{\eta}_{\alpha} \wedge \mathbf{r}_{\alpha,i}, \quad \delta \boldsymbol{\eta}_{\alpha} \propto \boldsymbol{\omega}_{\alpha}.$$





## Equations de mouvement pour le centre de masse :

Les  $\delta \mathbf{R}_{\alpha,0}^T$  sont arbitraires et on trouve

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha,0} = \sum_i \mathbf{F}_{\alpha,i}, \quad \mathbf{F}_{\alpha,i} = -\frac{\partial \mathcal{V}(\{\mathbf{R}_{\beta,j}\})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha,i}}.$$

## Equations de mouvement pour la rotation :

On trouve

$$\frac{d}{dt} [\Theta_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\alpha}] \equiv \frac{d\mathbf{L}_{\alpha}}{dt} = \mathbf{N}_{\alpha}, \quad \mathbf{N}_{\alpha} = \sum_i \mathbf{r}_{\alpha,i} \wedge \mathbf{F}_{\alpha,i}.$$

Pour les  $\dot{\mathbf{x}}_{\alpha}$  on a les relations

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}_{\alpha}) \cdot \dot{\mathbf{x}}_{\alpha} = \boldsymbol{\omega}_{\alpha}.$$

$\Theta_{\alpha}$  est le *tenseur d'inertie*

$$\Theta = \begin{pmatrix} \sum_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i x_i y_i & -\sum_i x_i z_i \\ -\sum_i x_i y_i & \sum_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i y_i z_i \\ -\sum_i x_i z_i & -\sum_i y_i z_i & \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}.$$



## Equations d'Euler pour la rotation :

On travaille dans le repère des axes principaux  $\hat{\Sigma}$  :

$$\dot{\mathbf{r}}_{\alpha,i} = \mathbf{D}(\mathbf{x}_\alpha) \cdot (\hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha \wedge \hat{\mathbf{r}}_{\alpha,i}), \quad \delta \mathbf{r}_{\alpha,i} = \mathbf{D}(\mathbf{x}_\alpha) \cdot (\delta \hat{\boldsymbol{\eta}}_\alpha \wedge \hat{\mathbf{r}}_{\alpha,i}), \quad \delta \hat{\boldsymbol{\eta}}_\alpha \propto \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha.$$

Ceci donne ( $\hat{\mathbf{L}}_\alpha = \hat{\boldsymbol{\Theta}}_\alpha \cdot \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha$  est le moment angulaire en  $\hat{\Sigma}$ )

$$\frac{d}{dt} \left[ \hat{\boldsymbol{\Theta}}_\alpha \cdot \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha \right] + \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha \wedge \hat{\boldsymbol{\Theta}}_\alpha \cdot \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha = \hat{\mathbf{N}}_\alpha, \quad \hat{\mathbf{N}}_\alpha = \sum_i \hat{\mathbf{r}}_{\alpha,i} \wedge \hat{\mathbf{F}}_{\alpha,i}.$$

Pour les  $\dot{\mathbf{x}}_\alpha$  on a les relations

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}_\alpha) \cdot \dot{\mathbf{x}}_\alpha = \hat{\boldsymbol{\omega}}_\alpha.$$

Ici  $\hat{\boldsymbol{\Theta}}_\alpha$  est le tenseur d'inertie en  $\hat{\Sigma}$  (constant et diagonal).

$$\hat{\boldsymbol{\Theta}} = \begin{pmatrix} \hat{\Theta}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\Theta}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\Theta}_{zz} \end{pmatrix}.$$



# Vitesses angulaires et quaternions

On choisit les composantes d'un quaternion comme coordonnées angulaires,  $\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{q} = (q_s, q_x, q_y, q_z)^T$ , tel que

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} q_s^2 + q_x^2 - q_y^2 - q_z^2 & 2(-q_s q_z + q_x q_y) & 2(q_s q_y + q_x q_z) \\ 2(q_s q_z + q_x q_y) & q_s^2 + q_y^2 - q_x^2 - q_z^2 & 2(-q_s q_x + q_y q_z) \\ 2(-q_s q_y + q_x q_z) & 2(q_s q_x + q_y q_z) & q_s^2 + q_z^2 - q_x^2 - q_y^2 \end{pmatrix},$$

où  $q_s^2 + q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = 1$ . Pour  $\hat{\omega}$  on peut écrire  $\dot{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}) \cdot \hat{\omega}$ ,

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_s \\ \dot{q}_x \\ \dot{q}_y \\ \dot{q}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_s & -q_x & -q_y & -q_z \\ q_x & q_s & -q_z & q_y \\ q_y & q_z & q_s & -q_x \\ q_z & -q_y & q_x & q_s \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{\omega}_x \\ \hat{\omega}_y \\ \hat{\omega}_z \end{pmatrix}.$$

Si on choisit les angles d'Euler  $\mathbf{x} \leftarrow (\alpha, \beta, \gamma)^T$  la relation  $\dot{\mathbf{x}} \leftarrow \hat{\omega}$  peut devenir singulière :

$$\begin{pmatrix} \dot{\alpha} \\ \dot{\beta} \\ \dot{\gamma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\cos \gamma}{\sin \beta} & \frac{\sin \gamma}{\sin \beta} & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ \cot \beta \cos \gamma & -\cot \beta \sin \gamma & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\omega}_x \\ \hat{\omega}_y \\ \hat{\omega}_z \end{pmatrix}.$$



# Un algorithme pour l'intégration des équations d'Euler :

Schéma "leap frog"<sup>2</sup> :

$$\mathbf{L}(n + 1/2) = \mathbf{L}(n - 1/2) + \Delta t \mathbf{N}(n)$$

$$\mathbf{q}(n + 1) = \mathbf{q}(n) + \Delta t \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}(n + 1/2)) \cdot (\hat{\boldsymbol{\omega}}(n + 1/2), 0)^T.$$

Réalisation avec une étape auxiliaire (pour chaque molécule  $\alpha$ ) :

1.  $\mathbf{L}(n) = \mathbf{L}(n - 1/2) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{N}(n).$

2.  $\hat{\mathbf{L}}(n) = \mathbf{D}^T(\mathbf{q}(n)) \cdot \mathbf{L}(n).$

3.  $\hat{\boldsymbol{\omega}}(n) = \hat{\boldsymbol{\Theta}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{L}}(n).$

4.  $\mathbf{q}(n + 1/2) = \mathbf{q}(n) + \frac{\Delta t}{2} \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}(n)) \cdot (\hat{\boldsymbol{\omega}}(n), 0)^T.$

5.  $\mathbf{L}(n + 1/2) = \mathbf{L}(n - 1/2) + \Delta t \mathbf{N}(n).$

6.  $\hat{\mathbf{L}}(n + 1/2) = \mathbf{D}^T(\mathbf{q}(n + 1/2)) \cdot \mathbf{L}(n + 1/2).$

7.  $\hat{\boldsymbol{\omega}}(n + 1/2) = \hat{\boldsymbol{\Theta}}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{L}}(n + 1/2).$

8.  $\mathbf{q}(n + 1) = \mathbf{q}(n) + \Delta t \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{q}(n + 1/2)) \cdot (\hat{\boldsymbol{\omega}}(n + 1/2), 0)^T.$

---

2. D. Fincham, Leapfrog rotational algorithms, *Molecular Simulation* 8, 165-178 (1992).





# Simulations dans l'ensemble $NVT$

## Système étendu

On définit un système dynamique “virtuel” de  $N$  particules ayant des positions  $\rho_i$  et des vitesses  $\dot{\rho}_i$ . La relation au système “réel” est donnée par

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i &= \rho_i, \\ \dot{\mathbf{r}}_i &= s\dot{\rho}_i.\end{aligned}$$

## Fonction de Lagrange

$$\mathcal{L}_e = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\rho}_i^2 - \mathcal{V}(\rho_1, \dots, \rho_N) + \frac{1}{2} M_s \dot{s}^2 - g k_B T \ln s.$$

$M_s$  est une “masse” fictive pour  $s$ , et  $g$  est encore à déterminer.



# Fonction de Hamilton

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\sum_i \frac{\pi_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{V}(\boldsymbol{\rho}_1, \dots, \boldsymbol{\rho}_N)}_{\mathcal{H}(\boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\rho})} + \frac{p_s^2}{2M_s} + gk_B T \ln s.$$

## Fonction de partition

$$\begin{aligned}\omega_e(NV E) &= \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \int_0^{\infty} ds \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} \pi \int_V d^{3N} \rho \delta(E - \mathcal{H}_e) \\ &= \frac{1}{g} \left( \frac{2\pi M_s}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[ \frac{E}{k_B T} \right] \cdot Z_c(N, V, T).\end{aligned}$$

Ici  $Z_c(N, V, T)$  est la fonction de partition de l'ensemble canonique :

$$Z_c(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} \pi \int_V d^{3N} \rho \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\rho})}{k_B T} \right].$$



# Equations de Hamilton

$$\dot{\rho}_i = \frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial \pi_i} = \frac{\pi_i}{m_i s^2}$$

$$\dot{\pi}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial \rho_i} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \rho_i}$$

$$\dot{s} = \frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial p_s} = \frac{p_s}{M_s}$$

$$\dot{\pi}_s = -\frac{\partial \mathcal{H}_e}{\partial s} = \sum_i \frac{\pi_i^2}{m_i s^3} - \frac{gk_B T}{s}$$



# Equations de mouvement pour les variables physiques

On utilise que

$$s \frac{d}{d\tau} = \frac{d}{dt},$$

où  $\tau$  est le temps “virtuel”. Ceci donne

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i} - \zeta \mathbf{p}_i$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{M_s} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T \right)$$

On choisit  $g = 3N$ . La variable  $\zeta$  joue le rôle d’une “constante de friction” qui peut être positive ou négative.







# Simulations dans l'ensemble $NpT$

## Système étendu

virtuel	réel	relation
$Q$	$V$	$Q = V$
$\pi_Q$	$p_V$	$\frac{\pi_Q}{s} = p_V$
$s$	$S$	$s = S$
$\pi_s$	$p_S$	$\frac{\pi_s}{s} = p_S$
$\rho$	$\mathbf{r}$	$Q^{1/3} \rho = \mathbf{r}$
$\pi$	$\mathbf{p}$	$\frac{\pi}{Q^{1/3} s} = \mathbf{p}$
$d\tau$	$dt$	$\frac{d\tau}{s} = dt$



## Fonction de Lagrange

$$\mathcal{L}_e = \sum_i \frac{m_i Q^{2/3} s^2}{2} \dot{\rho}_i^2 - \mathcal{V}(Q^{1/3} \rho_1, \dots, Q^{1/3} \rho_N) \\ + \frac{1}{2} M_Q s^2 \dot{Q}^2 - P_{ext} Q + \frac{1}{2} M_s \dot{s}^2 - g k_B T \ln s.$$

$M_Q$  et  $M_s$  sont les “masses” fictives pour  $Q$  et  $s$ , respectivement, et  $P_{ext}$  est la pression souhaitée.

## Fonction de Hamilton

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \frac{\pi_i^2}{2Q^{2/3} m_i s^2} + \mathcal{V}(Q^{1/3} \rho_1, \dots, Q^{1/3} \rho_N) \\ + \frac{1}{2M_Q s^2} p_Q^2 + P_{ext} Q + \frac{1}{2M_s} p_s^2 + g k_B T \ln s.$$



# Fonction de partition

Ici on a

$$\begin{aligned}\omega_e(NVE) &= \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_Q \int_0^{\infty} dQ \int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \int_0^{\infty} ds \int_{\mathbb{R}_{3N}} d^{3N} \pi \int_V d^{3N} \rho \delta(E - \mathcal{H}_e) \\ &= \frac{1}{g} \left( \frac{4\pi^2 M_s M_Q}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[ \frac{E}{k_B T} \right] \cdot Z_c(N, p, T).\end{aligned}$$

$Z_c(N, p, T)$  est la fonction de partition de l'ensemble  $NpT$  :

$$Z_c(N, p, T) = \frac{1}{N!} \int_0^{\infty} dV \int_{\mathbb{R}_{3N}} d^{3N} \pi \int_V d^{3N} \rho \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(\boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\rho}) + P_{ext} V}{k_B T} \right].$$



# Equations de mouvement pour les variables physiques

Dans la suite on remplace les indices "Q" par "V"

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\dot{V}}{3V} \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\dot{V}}{3V} \mathbf{p}_i - \zeta \mathbf{p}_i$$

$$\dot{V} = \frac{p_V}{M_V}$$

$$\dot{p}_V = -P_{ext} + \frac{1}{3V} \left\{ \sum_i \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right\}$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{M_s} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T \right)$$





# Chapitre 2

## La méthode Monte Carlo





# Equation pilote

## Définition :

- Soit  $i$  l'indice de  $N$  micro-états d'un système.
- Soit  $p_i$  la probabilité de trouver le système dans l'état  $i$ .
- Soit  $w_{ji} \equiv w_{i \rightarrow j}$  le taux de transition  $i \rightarrow j$ .

Avec ces définitions on a le bilan

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_j w_{ij} p_j - \sum_j w_{ji} p_i.$$

On vérifie que

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_i p_i \right) = 0.$$



## Forme matricielle :

Avec les définitions

$$\mathbf{A} = (A_{ij}), \quad A_{ij} = w_{ij} - \left( \sum_k w_{kj} \right) \delta_{ij},$$
$$\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N)^T,$$

l'équation pilote prend la forme

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p},$$

avec la solution formelle

$$\mathbf{p}(t) = \exp(\mathbf{A}t) \cdot \mathbf{p}(0).$$

On voit que la somme des éléments d'une colonne de  $\mathbf{A}$  est zéro :

$$\sum_i A_{ij} = \sum_i w_{ij} - \sum_k w_{kj} \sum_i \delta_{ij} = \sum_i w_{ij} - \sum_k w_{kj} = 0.$$



## Etat stationnaire :

Un état stationnaire est donné par :

$$\frac{d\mathbf{p}_{eq}}{dt} = \mathbf{0} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_{eq}.$$

En composantes on a

$$\sum_j w_{ij} p_j^{eq} - \sum_j w_{ji} p_i^{eq} = 0.$$

## Bilan détaillé

On impose que pour chaque paire d'états  $i$  et  $j$

$$w_{ij} p_j^{eq} = w_{ji} p_i^{eq}.$$





# Atteindre l'équilibre

Pour que  $p_{eq}$  soit un état d'équilibre on doit imposer que

$$\mathbf{p}_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \exp(\mathbf{A}t) \cdot \mathbf{p}(0).$$

On suppose que  $\mathbf{A}$  a une décomposition spectrale

$$\mathbf{A} = \sum_k \lambda_k \mathbf{u}_k \cdot \mathbf{v}_k^T, \quad \mathbf{v}_i^T \cdot \mathbf{u}_j = \delta_{ij}.$$

Si on pose  $\lambda_1 \equiv 0$ , il suit que

$$\exp(\mathbf{A}t) = \sum_k \exp(\lambda_k t) \mathbf{u}_k \cdot \mathbf{v}_k^T \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{v}_1^T \equiv \mathbf{p}_{eq} \cdot \tilde{\mathbf{p}}_{eq}^T$$

si  $\Re\{\lambda_k\} < 0$  pour  $k > 1$  (cond. nécessaire). Comme  $\sum_i A_{ij} = 0$ , il suit que  $\tilde{\mathbf{p}}_{eq} = (1, \dots, 1)^T$  et

$$\tilde{\mathbf{p}}_{eq}^T \cdot \mathbf{p}(0) = \sum_i p_i(0) = 1 \implies \lim_{t \rightarrow \infty} \exp(\mathbf{A}t) \cdot \mathbf{p}(0) = \mathbf{p}_{eq}.$$





# Monte Carlo canonique

## Etat d'équilibre :

Dans la suite  $i$  est un état dans l'espace des configurations/phases d'un système physique,  $E_i$  l'énergie de  $i$ , et  $\beta = k_B T$ . On a

$$p_i^{eq} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}, \quad Z = \sum_i \exp(-\beta E_i).$$

## Décomposition de $w_{ij}$ :

On décompose  $w_{ij}$  comme suit :

$$w_{ij} = \alpha_{ij} \pi_{ij},$$

où  $\alpha_{ij}$  est la *probabilité de proposition* pour un déplacement  $j \rightarrow i$ , et  $\pi_{ij}$  est la *probabilité d'acceptation*.





## Algorithme de Métropolis :

Ici on pose

$$\alpha_{ij} \equiv \alpha = \text{const.}$$

et on choisit

$$\pi_{ij} = \min\left(1, \exp(-\beta[E_i - E_j])\right).$$

Vérification :

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = \frac{\pi_{ij}}{\pi_{ji}} = \frac{\min\left(1, \exp(-\beta[E_i - E_j])\right)}{\min\left(1, \exp(-\beta[E_j - E_i])\right)} = \exp(-\beta[E_i - E_j]).$$

Ceci est vrai, quelles que soient  $E_i$  et  $E_j$ .





## Pseudo-programme :

1. Choisir une particule dans la configuration  $j$  et calculer  $E_j$ .
2. Faire un déplacement aléatoire de la particule choisie,

$$\mathbf{R} \longrightarrow \mathbf{R} + \Delta(\xi - 0.5),$$

où  $0 < \xi < 1$  est un nombre aléatoire (distribution uniforme).

3. Calculer l'énergie  $E_i$  de la nouvelle configuration  $i$ .
4. Accepter  $i$  avec la prob.  $\min\left(1, \exp(-\beta[E_i - E_j])\right)$ .





# Bibliographie

1. Allen, M.P. and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*, Oxford, 1987. Oxford University Press, Oxford, 1987.
2. Ciccotti, G., D. Frenkel and I.R. McDonald. *Simulation of liquids and solids*, Amsterdam, 1987. North-Holland Personal Library, Amsterdam, 1987.
3. Frenkel, D. and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*, London, San Diego, 1996. Academic Press, London, San Diego, 1996.







# Chapitre 3

## Dynamique moléculaire *ab initio*





# Motivation

Simulation MD sans l'approximation de l'énergie électronique par un potentiel empirique.

## Raison :

Un potentiel empirique ne permet pas de considérer des processus physiques qui impliquent directement les électrons.

## Applications :

- Etudes de réactions chimiques.
- Simulations d'observations spectroscopiques qui sont directement couplées aux degrés de liberté électroniques, comme la spectroscopie Raman, et le décalage chimique en spectroscopie RMN.





## Remarque :

Les noyaux sont toujours traités comme particules classiques.



49/87





# Solution classique du problème électronique

## Méthode variationnelle :

La solution de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{H}_e u_e = E_e(\{\mathbf{R}_i\}) u_e,$$

peut être formulée comme problème variationnel :

$$(u_e, \hat{H}_e u_e) = \text{Min.}, \quad (u_e, u_e) = 1.$$

La fonction d'onde de l'état fondamental,  $u_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\})$ , dépend de toutes les coordonnées électroniques.

Ici et dans la suite on supprime la dépendance paramétrique des fonctions d'ondes électroniques de positions  $\mathbf{R}_i$  des noyaux.





## Problème de minimisation équivalent :

On choisit  $u_e \equiv u_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\})$  sous forme de superposition de fonctions de base convenablement choisies,

$$u_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\}) = \sum_n c_n \Phi_n(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\}).$$

Ceci donne un problème de minimisation avec contraintes pour les coefficients  $\{c_i\}$  :

$$\sum_{n,m} c_m^* c_n (\Phi_m, \hat{H} \Phi_n) = \text{Min}(\{c_j\}), \quad \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Ici  $m, n = 1, \dots, M$ , où  $M$  est le nombre de fonctions de base considérées. **Si  $M < \infty$ , on obtient une approximation du problème variationnel.**



## Minimisation avec contraintes :

On définit la matrice  $M \times M$

$$\mathbf{H} = (H_{ij}), \quad H_{ij} = (\Phi_i, \hat{H} \Phi_j),$$

et le vecteur

$$\mathbf{c} = (c_1, \dots, c_M)^T,$$

et on cherche un vecteur  $\mathbf{c}$  pour lequel

$$f(\mathbf{c}, \lambda) = \mathbf{c}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{c} - \lambda \{ \mathbf{c}^T \cdot \mathbf{c} - 1 \} = \text{Min}.$$

Ici  $\lambda$  est un paramètre de Lagrange pour la contrainte  $\mathbf{c}^T \cdot \mathbf{c} = 1$ . Ceci donne

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c} - \lambda \mathbf{c}, \quad \mathbf{c}^T \cdot \mathbf{c} = 1.$$

Les coefficients  $\mathbf{c}$  optimaux sont donnés par le vecteur propre normé de  $\mathbf{H}$  qui correspond à la valeur propre = énergie minimale.





# Théorèmes de Kohn et Sham

1. L'énergie fondamentale électronique est une fonctionnelle de la densité électronique,

$$E_e(\{\mathbf{R}_i\}) = \mathcal{E}[\rho_e(\mathbf{r})].$$

2. La densité électronique est une **fonction de trois coordonnées spatiales**,

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} e |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2,$$

où  $i$  est une somme sur les orbitales occupées par un **seul électron**.  
Rappel : La fonction d'onde  $u_e(\{\mathbf{r}_{i,\alpha}\})$  est une fonction de  $3N_e$  **coordonnées**, si  $N_e$  est le nombre total d'électrons.

L'énergie fondamentale électronique peut être obtenue par la solution d'un problème pour une "particule effective".





# MD *ab initio*

## Fonctionnelle de densité :

$$\mathcal{E}[\rho_e(\mathbf{r})] = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \\ + \int d^3r \rho_e(\mathbf{r}) V_{ne}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_i\}) + \int d^3r \rho_e(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})].$$

Ici  $V_H(\mathbf{r})$  est l'énergie de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons),

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

et  $\mathcal{E}_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle de densité d'échange de corrélations . Elle n'est pas strictement connue, et elle contient tous les effets cachés multicorps. Il existe des approximations qui "fonctionnent bien".



## Lagrangien pour MD *ab initio* :

On construit la fonction de Lagrange

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - \left( \mathcal{E}[\{\rho(\mathbf{r}, t)\}] + V_{nn}(\{\mathbf{R}_i\}) \right) + \frac{\mu}{2} \sum_{\alpha} \int d^3r \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) \dot{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}, t) + \sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha\beta} \left( \int d^3r \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\beta}(\mathbf{r}, t) - \delta_{\alpha\beta} \right).$$

- Les fonctions d'onde pour les orbitales sont exprimées dans une base,

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha, i} c_{\alpha, i}(t) \phi_i(\mathbf{r}),$$

où les coefficients  $c_{\alpha, i}$  sont des variables dynamiques fictives. L'idée est que les  $c_{\alpha, i}$  évoluent tels que  $\mathcal{E}[\{\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)\}]$  reste toujours minimal.

- Le dernier terme décrit les contraintes de normalisation des  $\psi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ .



## Base des ondes planes :

Avec  $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L}(l, m, n)$  (conditions périodiques) on écrit  $\psi_\alpha(\mathbf{r}, t)$  sous forme de superposition d'ondes planes,

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{|\mathbf{q}| < q_{cut}} c_{\alpha, \mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.$$

## Equation de mouvement pour les noyaux :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_i}.$$

## Equation de mouvement pour les coefficients :

Avec la définition

$$\mathbf{c}_\alpha = (c_{\alpha; \mathbf{0}}, \dots, c_{\alpha; \mathbf{q}_{max}})^T$$

on écrit

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{c}}_\alpha} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{c}_\alpha}, \quad \mathbf{c}_\alpha^T \cdot \mathbf{c}_\beta = \delta_{\alpha\beta} \rightarrow \lambda_{\alpha\beta}.$$







# Chapitre 4

## Éléments de la mécanique quantique





# Description duale de la lumière

## Optique géométrique – Newton/Einstein :

Description corpusculaire de la lumière. Les particules sont les *photons*, qui portent une énergie  $E$  et une quantité de mouvement  $\mathbf{p}$ . Dans le vide (sans interaction avec la matière), les trajectoires des photons sont des *droites*.

## Optique de Fourier – Maxwell :

Déscription de la lumière par des ondes électromagnétiques. Une onde monochromatique est une onde plane, caractérisée par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et une pulsation  $\omega$ .





# Description duale de la matière

## Mécanique classique – Newton :

Description corpusculaire de la matière. Dans le vide (sans interaction avec la matière) la trajectoire d'une particule est une *droite*.

## Mécanique quantique – De Broglie, Schrödinger :

Description de la matière par des ondes. Une particule sans interaction avec la matière correspond à une *onde plane*, où

$$\left. \begin{array}{l} E = \hbar\omega, \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \end{array} \right\} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

Ici  $E$  est l'énergie de la particule,  $\mathbf{p}$  sa quantité de mouvement, et  $h$  est la *constante de Planck*.





# Ondes planes

## Description mathématique :

$$u(\mathbf{r}, t) = a \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \text{où} \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}.$$

- $a$  est l'amplitude
- $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}.$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\mathbf{n}$  un vecteur d'unité.

- $\omega$  est la pulsation,

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu.$$

Ici  $T$  est la période temporelle de l'onde.



## La phase :

La phase d'une onde plane est donnée par

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t.$$

Les surfaces  $\Phi(\mathbf{r}, t = t_0) = cste.$  décrivent des plans – d'où le nom “onde plane”.

## Propagation :

Une onde plane propage en direction de  $\mathbf{k}$ ,

$$\mathbf{k} \perp \Phi(\mathbf{r}, t = t_0) = cste.$$

## Vitesse de phase :

$$\mathbf{v}_{ph} = \frac{\omega}{k} \mathbf{n}.$$





# Equation de Schrödinger

## Particule libre :

On part de la fonction d'onde

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)} \quad \text{et de la relation} \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Par conséquent,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad \text{où} \quad \Delta = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}.$$

## Particule dans un potentiel :

Comme  $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ , Schrödinger a *postulé* que

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi.$$





## Interprétation de $\psi(\mathbf{r}, t)$

- $\psi(\mathbf{r}, t)$  n'est pas une observable.
- $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$  est la *probabilité* de trouver la particule dans un élément de volume  $d^3r$  centré sur  $\mathbf{r}$ .





# Aspects formels de la mécanique quantique

## Opérateurs :

- **Opérateur de la quantité de mouvement :**

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

- **Opérateur de la position :**

$$\hat{x}f(x) = x \cdot f(x), \quad \text{où } f(x) \text{ est une fonction quelconque.}$$

- **Opérateur de Hamilton :**

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}).$$

Un opérateur est défini par son action.







- **Fonctions et valeurs propres d'un opérateur :**

$$\hat{A}u = \lambda u.$$

Ici  $u$  est une fonction propre de  $\hat{A}$  et  $\lambda$  la valeur propre correspondante.

- **Produit scalaire :**

$$(f, g) := \int_{-\infty}^{+\infty} dx f^*(x)g(x).$$

- **Norme :**

$$\|f\|^2 := (f, f)$$

Toute fonction d'onde doit vérifier  $\|\psi(t)\|^2 = 1$ .

- **Base :**

$\{u_n\}$  est une base de l'espace des fonctions,  $\mathcal{H}$ , si

$$f = \sum_n c_n u_n, \quad c_n \in \mathbb{C}$$

pour tout élément  $f \in \mathcal{H}$





- **Base orthonormée :**

$$(u_m, u_n) = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases}.$$

- **Valeur moyenne d'une observable**

Si une observable  $A$  est représentée par l'opérateur  $\hat{A}$ , sa valeur moyenne est donnée par

$$\langle \hat{A} \rangle(t) := (\psi(t), \hat{A}\psi(t)),$$

où  $\psi(x, t)$  est la fonction d'onde du système observé.

- **Hermiticité**

Tout opérateur qui représente une observable physique vérifie

$$(f, \hat{A}g) = (\hat{A}f, g).$$

Si  $\hat{A}u = \lambda u$ , il suit que  $\lambda \in \mathbb{R}$ .





# Equation de Schrödinger stationnaire

Equation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi.$$

$\hat{H}$  est l'opérateur de Hamilton.

**Séparation :**

Si  $\hat{H}$  ne dépend pas de  $t$ , on peut écrire

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} u(x) \implies \hat{H}u = Eu.$$

Souvent  $\hat{H}$  possède un *spectre discret* d'énergies,

$$\hat{H}u_n = E_n u_n, \quad (u_m, u_n) = \delta_{mn}.$$



# Solution complète de l'équation de Schrödinger :

- **Superposition :**

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} u_n(x).$$

- **Condition initiale :**

Les constantes  $c_n \in \mathbb{C}$  sont déterminées par la *condition initiale* pour  $\psi(x, t)$ . Avec

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n u_n(x),$$

et  $(u_m, u_n) = \delta_{mn}$ , on obtient

$$c_n = (u_n, \psi(0)).$$





# Particule dans une boîte

Le potentiel :

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < L/2 \\ \infty, & |x| \geq L/2 \end{cases}.$$

Equation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad |x| < L/2.$$

Condition de bornes :

$$\psi(x, t) \equiv 0 \quad |x| \geq L/2.$$



## Equation de Schrödinger stationnaire :

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} u(x) \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0.$$

## Solutions possibles :

$$u(x) = \begin{cases} C_1 \cos \left( \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) \\ C_2 \sin \left( \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) \end{cases} .$$

## Vérification des conditions de bornes :

$$u(x) = \begin{cases} C_1 \cos \left( n \frac{\pi}{L} x \right) & n = 1, 3, 5, \dots \\ C_2 \sin \left( n \frac{\pi}{L} x \right) & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$

On a  $u_n(-L/2) = u_n(L/2) = 0$ .



## Quantisation de l'énergie :

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = n \frac{\pi}{L} \implies E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( n \frac{\pi}{L} \right)^2.$$

## Solutions paires et impaires :

$$u_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(n \frac{\pi}{L} x\right), & |x| < L/2 \\ 0, & |x| \geq L/2 \end{cases} \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (\text{paire})$$

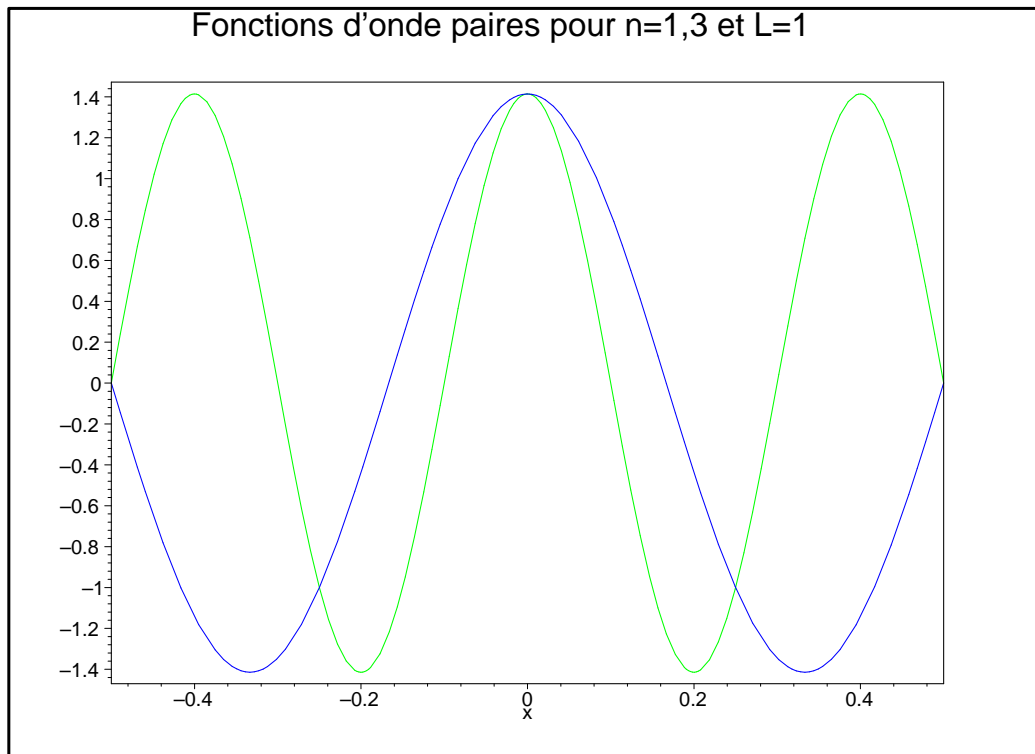
$$u_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right), & |x| < L/2 \\ 0, & |x| \geq L/2 \end{cases} \quad n = 2, 4, 6, \dots \quad (\text{impaire})$$

## Normalisation des $u_n(x)$ :

$$C_1 = C_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \implies (u_m, u_n) = \delta_{mn}.$$

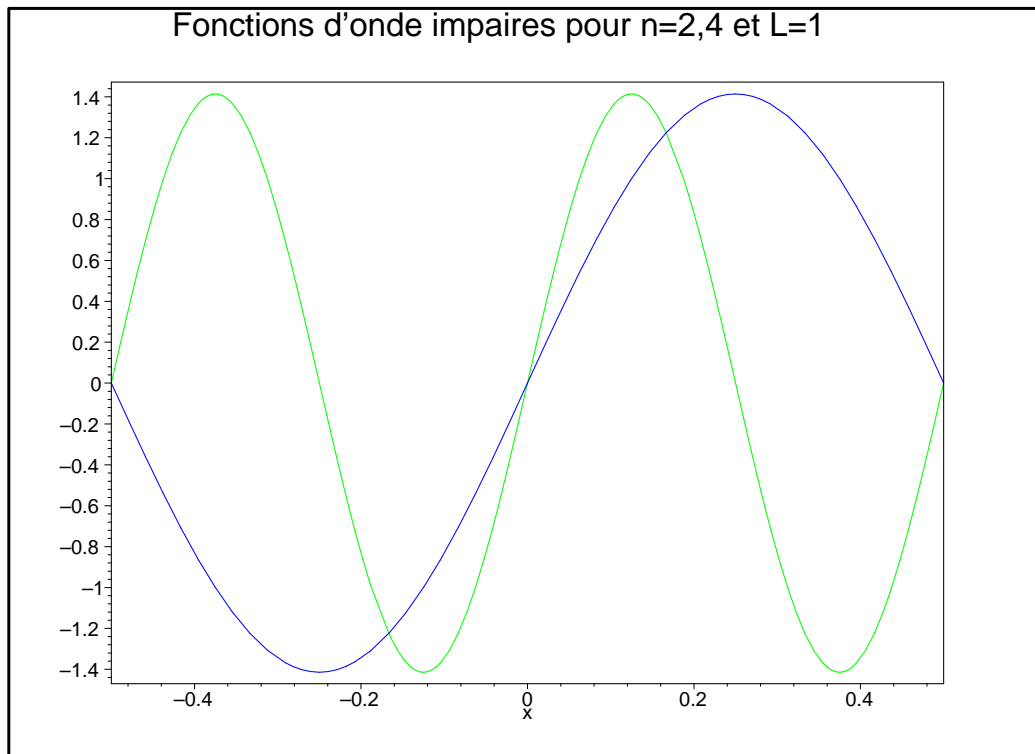


# Quelques fonctions d'onde paires :

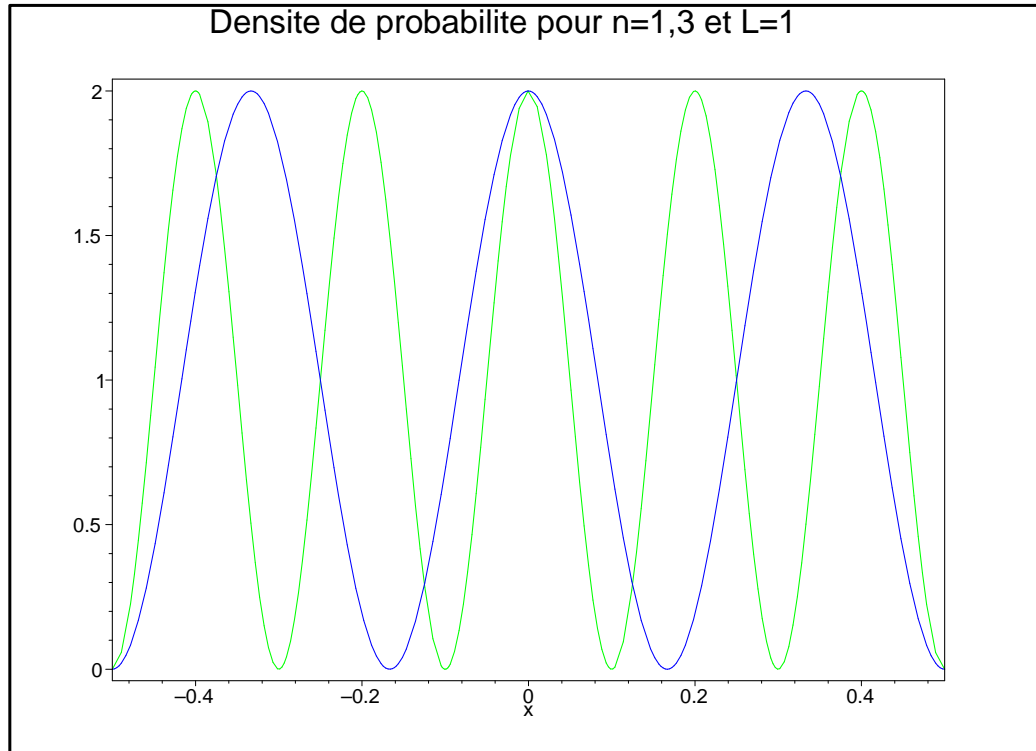




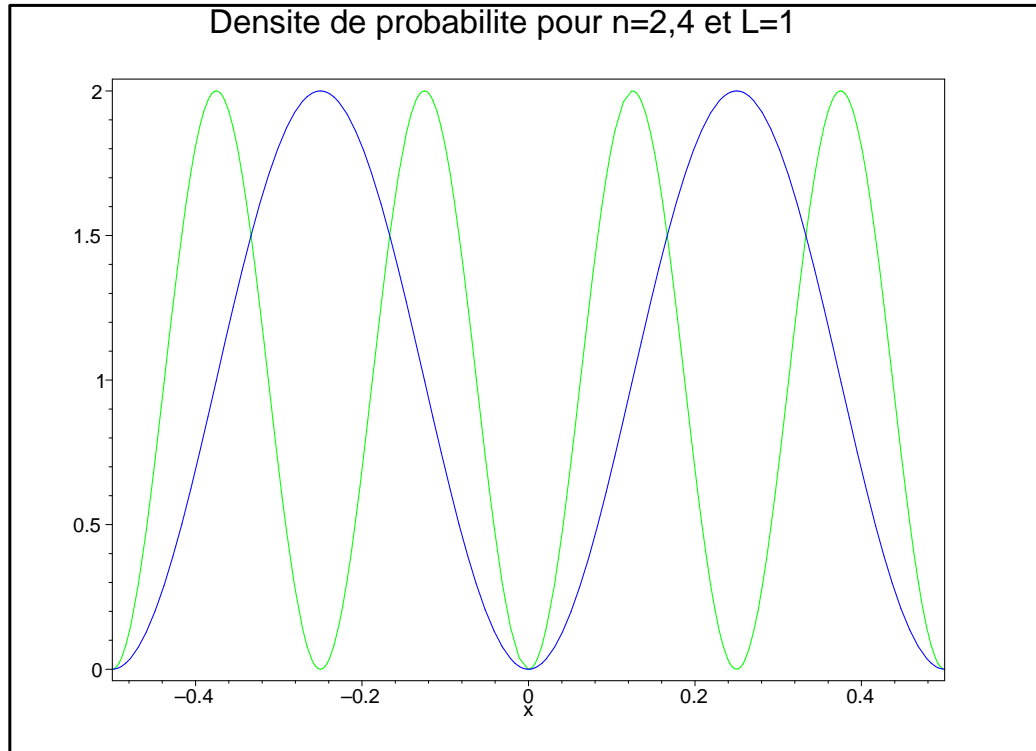
# Quelques fonctions d'onde impaires :



# Densités de probabilités :



# Densités de probabilités :





# L'oscillateur harmonique

Equation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \right\} \psi.$$

Equation de Schrödinger stationnaire :

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} u(x) \implies \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \right) u = 0.$$



# Solution de l'équation stationnaire

- Forme "canonique" :

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial \tilde{x}^2} + \left( \frac{2E}{\hbar\omega_0} - \tilde{x}^2 \right) \tilde{u} = 0, \quad \text{où } x = \tilde{x} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}.$$

- Equation différentielle de Hermite :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + (2n + 1 - x^2) y = 0 \implies y(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x).$$

Ici  $H_n(x)$  sont les *polynômes d'Hermite*.

( $H_0(x) = 1$ ,  $H_1(x) = 2x$ ,  $H_3(x) = 4x^2 - 2$ , ...).

- Quantisation de l'énergie :

Les éq. pour  $\tilde{u}$  et  $y$  deviennent identiques si

$$\frac{2E}{\hbar\omega_0} = 2n + 1 \implies E_n = \frac{\hbar\omega_0}{2} + n\hbar\omega_0.$$

Les niveaux  $E_n$  sont équidistantes.



## ...solution de l'équation stationnaire

- Solutions  $u_n(x)$  :

$$u_n(x) = C_n e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar}x^2} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x \right).$$

- Normalisation :

Afin de trouver les facteurs de normalisation  $C_n$ , on utilise que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn}.$$

Ceci donne

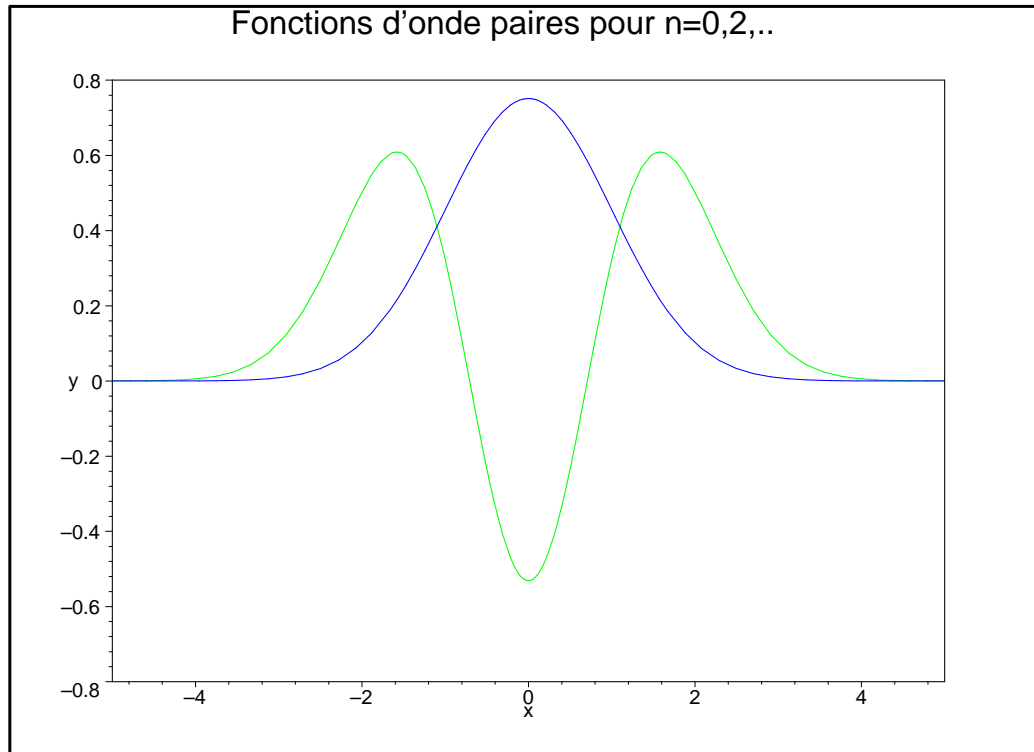
$$C_n = (2^n n! \sqrt{\pi} \alpha)^{-1/2} \implies (u_m, u_n) = \delta_{mn}.$$



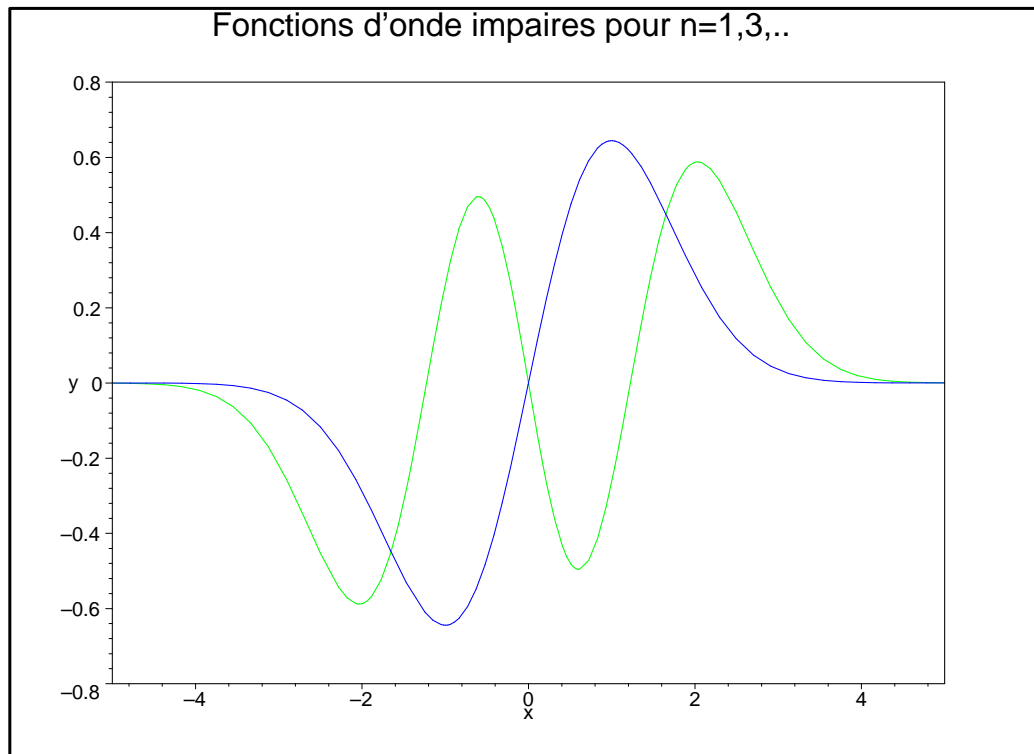
# Quelques fonctions d'onde paires :



79/87



# Quelques fonctions d'onde impaires :

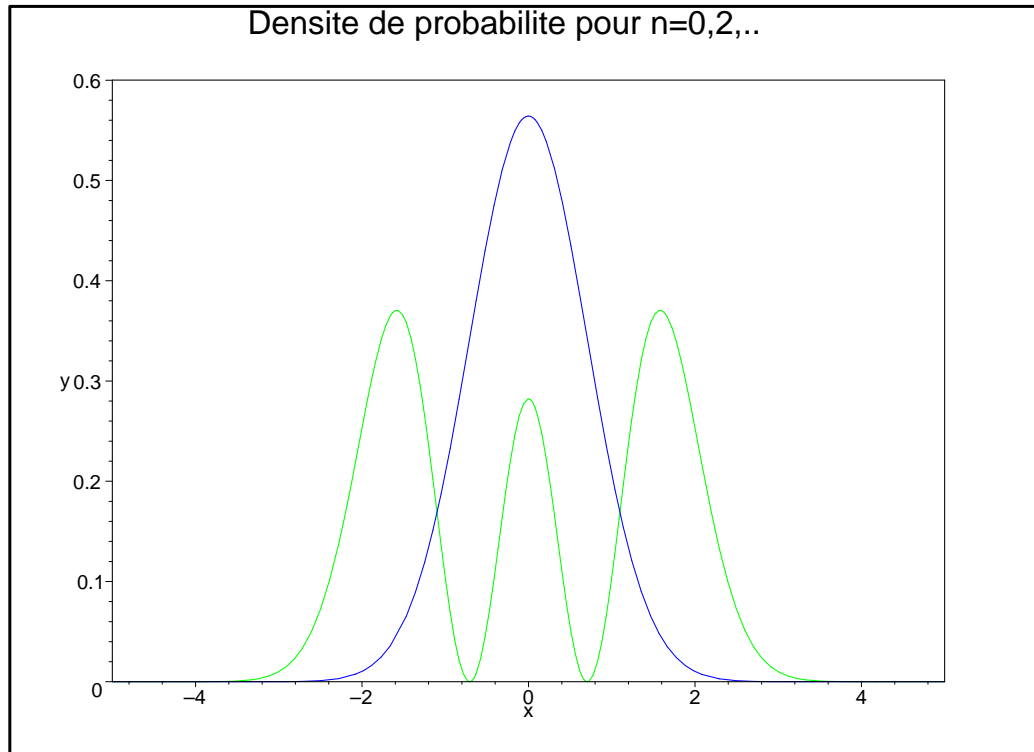




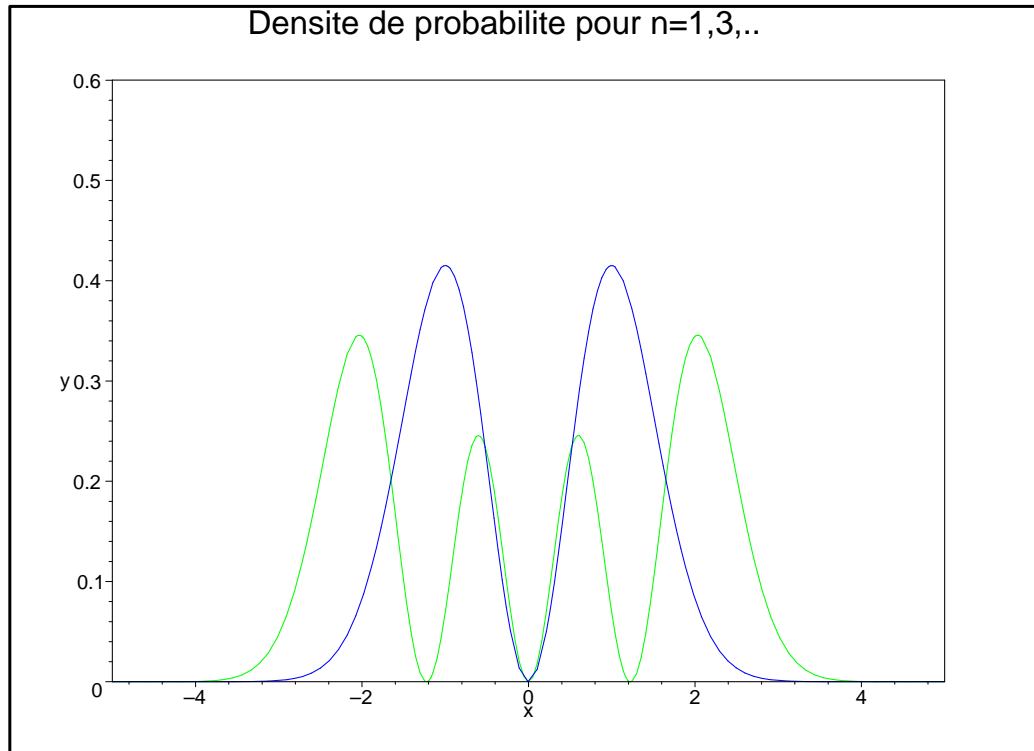
# Densités de probabilités :



81/87



# Densités de probabilités :





# Dynamique quantique

## Equation de mouvement pour une valeur moyenne :

On part de la définition

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = (\psi(t), \hat{A}\psi(t)).$$

Par conséquent,

$$i\hbar\partial_t\psi(t) = \hat{H}\psi(t) \quad \text{et} \quad -i\hbar\partial_t\psi^*(t) = \hat{H}\psi^*(t).$$

Avec la définition du *commutateur*

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A},$$

on trouve l'équation de mouvement

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle.$$



## Equations de Ehrenfest

A partir de l'équation de mouvement générale on trouve que

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m}, \quad \frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt} = - \left\langle \frac{\partial\hat{V}}{\partial x} \right\rangle.$$

Si l'approximation

$$V(x) \approx V(\langle x \rangle) + \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{\langle x \rangle} (x - \langle \hat{x} \rangle) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{\langle x \rangle} (x - \langle \hat{x} \rangle)^2$$

est valable, on obtient les équations de mouvement classiques pour les valeurs moyennes  $\langle\hat{x}\rangle$  et  $\langle\hat{p}\rangle$  :

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m}, \quad \frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt} = - \frac{\partial V(\langle\hat{x}\rangle)}{\partial\langle\hat{x}\rangle}.$$

*Ces équations de mouvement sont strictement valables pour l'oscillateur harmonique !*





# Equilibre thermodynamique

## Population des niveaux d'énergie

En équilibre thermodynamique les niveaux d'énergie  $E_n$  d'une particule sont peuplés selon la *densité de probabilités*

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Ici  $Z$  est *la fonction de partition* et  $\beta = 1/k_B T$ .

## Moyenne statistique

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} := \sum_n p_n (u_n, \hat{A} u_n), \quad \text{où } \hat{H} u_n = E_n u_n.$$

La barre indique la moyenne thermique seule.



# Fluctuations d'un oscillateur harmonique

On définit

$$\overline{\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle} := \overline{\langle \hat{x}^2 \rangle} - \overline{\langle \hat{x} \rangle}^2.$$

Pour l'oscillateur harmonique on trouve

$$\overline{\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle} = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left\{ 1 + e^{-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}} \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega_0}{2} \right) \right\}.$$

Cas limites

- *Limite classique* ( $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ ) :

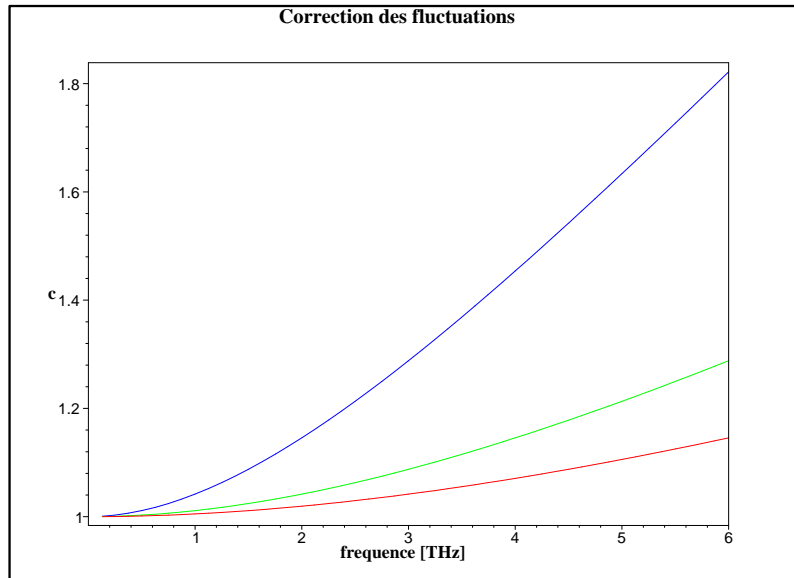
$$\overline{\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle} \approx \frac{1}{\beta m \omega_0^2} = \frac{k_B T}{m \omega_0^2}.$$

- *Limite quantique* : ( $\hbar\omega_0 \gg k_B T$ ) :

$$\overline{\langle \Delta \hat{x}^2 \rangle} \approx \frac{\hbar}{2m\omega_0}.$$



# ...Fluctuations d'un oscillateur harmonique



*Facteur de correction des fluctuations pour  $T = 300\text{ K}$  (rouge),  $T = 200\text{ K}$  (vert),  $T = 100\text{ K}$  (bleue).*

