Exercices *Expériences Numériques* - Master PhyFA
Dynamique moléculaire – algorithmes d'intégration

1. *Schéma de Störmer-Verlet*

   (a) Partant du développement limité d'ordre 2 de la position d'une particule
   $$x(t) \approx x(\tau) + (t-\tau)x'(\tau) + \frac{1}{2}(t-\tau)^2 x''(\tau)$$
   calculer les approximation pour $x'(\tau)$ et $x''(\tau)$, partant des positions données $\{x(t-\Delta t), x(t), x(t+\Delta t)\}$. Le résultat sont les formules du schéma de Störmer-Verlet classique (schéma de différences centrées). [1]

   (b) La même question si les positions données sont $\{x(t-2\Delta t), x(t-\Delta t), x(t)\}$.

   (c) La même question si les positions données sont $\{x(t), x(t+\Delta t), x(t+2\Delta t)\}$.

2. *Algorithme de Verlet et algorithme "Velocity-Verlet"*

   Partant du schéma de Störmer-Verlet classique, l'intégrateur MD correspondant a la forme
   $$x(n+1) = x(n-1) - 2x(n) + \frac{\Delta t^2}{2M} F(x(n)),$$
   où M est la masse de la particule propagée et $F(x)$ la force exercée sur elle (ici $x(k) \equiv x(k\Delta t)$, $k \in \mathbb{Z}$). Montrer que l'algorithme de Velocity-Verlet
   $$\begin{aligned} x(n+1) &= x(n) + v(n)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2M} F(x(n)), \\ v(n+1) &= v(n) + \frac{\Delta t}{2M}\big(F(x(n)) + F(x(n+1))\big), \end{aligned}$$
   échantillonne exactement les mêmes positions et vitesses que l'algorithme de Verlet classique. Quel est pourtant l'avantage de l'algorithme "Velocity-Verlet" ?

1. L. Verlet, Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.

On considère un système de N particules (points de masse) qui interagissent via un potentiel $V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$.

1. Montrer que l'énergie totale est conservé,
$$\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{m_\alpha}{2} \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = E, \tag{1}$$
en utilisant que les forces sur la particule α dérivent du potentiel donné via $\mathbf{F}_\alpha = -\partial V / \partial \mathbf{r}_\alpha$.
2. Dériver les équations de mouvement pour l'ensemble "isocinétique", où l'énergie cinétique est maintenue constante,
$$\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{m_\alpha}{2} \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 = \frac{3}{2} N k_B T.$$
Ici k_B est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin (voir cours "Mécanique Analytique").
3. Utiliser maintenant l'éq. (1) formellement comme une contrainte et dériver la force de contrainte correspondante. Expliquer le résultat.
4. Dériver les équations de mouvement pour la contrainte d'une quantité de mouvement moyenne imposée,
$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha = \overline{\mathbf{p}}.$$
Ecrire $\overline{\mathbf{p}} = \overline{p}\mathbf{n}$, où $\mathbf{n}$ est un vecteur d'unité ($|\mathbf{n}| = 1$). Expliquer le résultat pour $\mathbf{n} = \mathbf{n}_{x,y,z}$.