1. *Schéma de Störmer-Verlet*

   On part développement limité

$$x(t) \approx x(\tau) + (t-\tau)x'(\tau) + \frac{1}{2}(t-\tau)^2 x''(\tau). \tag{1}$$

   (a) Avec le développement limité (1) on peut donc établir les approximations

$$\frac{1}{2}\Delta t^2 x''(\tau) + \Delta t x'(\tau) + x(\tau) = x(\tau + \Delta t)$$
$$\frac{1}{2}\Delta t^2 x''(\tau) - \Delta t x'(\tau) + x(\tau) = x(\tau - \Delta t)$$

   Interprétant ces approximations comme équations, on obtient

$$x'(\tau) \approx \frac{x(\tau+\Delta t) - x(\tau - \Delta t)}{2\Delta t},$$
$$x''(\tau) \approx \frac{x(\tau+\Delta t) - 2x(\tau) + x(\tau - \Delta t)}{\Delta t^2}.$$

   (b) Avec le développement limité (1) on obtient ici

$$\frac{1}{2}\Delta t^2 x''(\tau) + \Delta t x'(\tau) + x(\tau) \approx x(\tau + \Delta t),$$
$$2\Delta t^2 x''(\tau) + 2\Delta t x'(\tau) + x(\tau) \approx x(\tau + 2\Delta t),$$

   tel que

$$x'(\tau) \approx \frac{-x(\tau+2\Delta t) + 4x(\tau + \Delta t) - 3x(\tau)}{2\Delta t},$$
$$x''(\tau) \approx \frac{x(\tau+2\Delta t) - 2x(\tau + \Delta t) + x(\tau)}{\Delta t^2}.$$

   (c) Avec le développement limité (1) on obtient

$$\frac{1}{2}\Delta t^2 x''(\tau) - \Delta t x'(\tau) + x(\tau) \approx x(\tau - \Delta t),$$
$$2\Delta t^2 x''(\tau) - 2\Delta t x'(\tau) + x(\tau) \approx x(\tau - 2\Delta t),$$

   et par conséquent

$$x'(\tau) \approx \frac{x(\tau-2\Delta \mathrm{t}) - 4x(\tau - \Delta t) + 3x(\tau)}{2\Delta t},$$
$$x''(\tau) \approx \frac{x(\tau-2\Delta \mathrm{t}) - 2x(\tau - \Delta t) + x(\tau)}{\Delta t^2}.$$

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

   On part de l'intégrateur MD pour l'algorithme de Störmer-Verlet classique (ici $n \equiv n\Delta t$ etc.)

$$x(n+1) = 2x(n) - x(n-1) + \frac{\Delta t^2}{M}F(n), \tag{2}$$

   où $F(n) \equiv F(x(n))$, et l'expression pour la vitesse à l'instant n,

$$v(n) \equiv \dot{x}(n) = \frac{x(n+1) - x(n-1)}{2\Delta t}. \tag{3}$$

   (a) Partant de l'éq. (2) on écrit

$$\begin{aligned}
x(n+1) &= 2x(n) - x(n-1) + v(n)\Delta t - \underbrace{\boxed{v(n)}}_{(3)}\Delta t + \frac{\Delta t^2}{M}F(n) \\
&= 2x(n) - x(n-1) + v(n)\Delta t - \boxed{\frac{x(n+1) - x(n-1)}{2\Delta t}}\Delta t + \frac{\Delta t^2}{M}F(n) \\
&= \frac{\Delta t^2 F(n)}{M} + \Delta t v(n) - \frac{1}{2}x(n-1) + 2x(n) - \frac{1}{2}\underbrace{\boxed{x(n+1)}}_{(2)} \\
&= \frac{\Delta t^2 F(n)}{M} + \Delta t v(n) - \frac{1}{2}x(n-1) + 2x(n) - \frac{1}{2}\boxed{\left(2x(n) - x(n-1) + \frac{\Delta t^2}{M}F(n)\right)} \\
&= x(n) + v(n)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2M}F(n).
\end{aligned}$$

   Ceci est l'algorithme "Velocity Verlet" pour la progression des positions,

$$x(n+1) = x(n) + v(n)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2M}F(n) \quad \square$$

   (b) Partant de l'éq. (3) on écrit

$$\begin{aligned}
v(n+1) &= \frac{x(n+2) - x(n)}{2\Delta t} = v(n) + \left(\frac{\overbrace{\boxed{x(n+2)}}^{(2),\, n\to n+1} - x(n)}{2\Delta t} - \underbrace{\boxed{v(n)}}_{(3)}\right) \\
&= v(n) + \frac{\boxed{2x(n+1) - x(n) + \frac{\Delta t^2}{M}F(n+1)} - x(n)}{2\Delta t} - \boxed{\frac{x(n+1) - x(n-1)}{2\Delta t}} \\
&= \frac{\frac{\Delta t^2 F(n+1)}{M} + 2\Delta t v(n) + x(n-1) - 2x(n) + \overbrace{\boxed{x(n+1)}}^{(2)}}{2\Delta t} \\
&= v(n) + \frac{\Delta t}{2M}\big(F(x(n)) + F(x(n+1))\big).
\end{aligned}$$

   On obtient donc l'algorithme "Velocity Verlet" pour la progression des vitesses,

$$v(n+1) = v(n) + \frac{\Delta t}{2M}\big(F(x(n)) + F(x(n+1))\big) \quad \square$$

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

1. Partant de l'équation de Newton

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_\alpha}$$

on obtient par multiplication scalaire avec la vitesse $\ddot{\mathbf{r}}_\alpha$ et sommation sur les particules

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha = -\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_\alpha} \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha.$$

Ceci peut être écrit sous la forme équivalente

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2\right) = \frac{d}{dt} V(\mathbf{r}_1(t), \ldots, \mathbf{r}_N(t))$$

ou bien comme

$$\frac{d}{dt}\left(\underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + V(\mathbf{r}_1(t), \ldots, \mathbf{r}_N(t))}_{T+V}\right) = 0.$$

L'énergie totale, $T + V$, est donc constante, $T + V = E$.

2. En dérivant la contrainte imposée,

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 = \frac{3}{2} N k_B T, \tag{4}$$

par rapport à t, on obtient la contrainte correspondante pour les accélérations,

$$g(\ddot{\mathbf{r}}_1, \ldots, \ddot{\mathbf{r}}_N) = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = 0. \tag{5}$$

Les équations de mouvement sont donc obtenues en minimisant la fonction cible,

$$\tilde{Q} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{m_\alpha} (m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha - \mathbf{F}_\alpha)^2 + \mu g(\ddot{\mathbf{r}}_1, \ldots, \ddot{\mathbf{r}}_N), \tag{6}$$

par rapport aux accélérations et par rapport à μ, où $\mathbf{F}_\alpha = -\partial V / \partial \mathbf{r}_\alpha$. La minimisation par rapport aux accélérations donne

$$\boxed{\ddot{\mathbf{r}}_\beta = \frac{\mathbf{F}_\beta}{m_\beta} - \mu \dot{\mathbf{r}}_\beta, \quad \beta = 1, \ldots, N} \tag{7}$$

et celle par rapport à μ mène simplement à la contrainte (5). En insérant la forme générale (7) pour les accélérations dans la contrainte (5) on obtient une équation pour μ,

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \left(\frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} - \mu \dot{\mathbf{r}}_\alpha \right) = 0.$$

Utilisant la contrainte (4) pour l'énergie cinétique, ceci donne

$$\boxed{\mu = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\alpha}{3Nk_B T}} \tag{8}$$

On note que le système est freiné si $\mu > 0$ et accéléré si $\mu < 0$. Pour $\mu = 0$ la contrainte est respectée et le thermostat n'agit pas.

3. Imposant formellement la constance de l'énergie,

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = E, \tag{9}$$

mène ici à la contrainte

$$g(\ddot{\mathbf{r}}_1, \ldots, \ddot{\mathbf{r}}_N) = \sum_{\alpha=1}^{N} (m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha - \mathbf{F}_\alpha) \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha = 0, \tag{10}$$

pour les accélérations, où $\mathbf{F}_\alpha = -\partial V / \partial \mathbf{r}_\alpha$. La fonction cible à minimiser a donc la même forme (6) que dans le cas de l'ensemble isocinétique et par conséquent la forme générale des équations de mouvement est la même,

$$\boxed{\ddot{\mathbf{r}}_\beta = \frac{\mathbf{F}_\beta}{m_\beta} - \mu \dot{\mathbf{r}}_\beta, \quad \beta = 1, \ldots, N} \tag{11}$$

utilisation des ces expressions dans la contrainte (10) pour les accélérations mène à

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \left(m_\alpha \left(\frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} - \mu \dot{\mathbf{r}}_\alpha \right) - \mathbf{F}_\alpha \right) \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha = -\mu \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha = 0.$$

Comme $\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha \cdot \dot{\mathbf{r}}_\alpha = 2T \geq 0$, il suit que

$$\boxed{\mu = 0} \tag{12}$$

La force de contrainte est ici nulle, parce que la contrainte est respectée "automatiquement" et n'est donc pas une contrainte, mais une loi de conservation.

4. A partir de la contrainte imposée on dérive la contrainte

$$g(\ddot{\mathbf{r}}_1, \dots, \ddot{\mathbf{r}}_N) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \mathbf{n} \cdot \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = 0$$

pour les accélérations et la minimisation de la fonction cible

$$\tilde{Q} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{m_\alpha} \left(m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha - \mathbf{F}_\alpha\right)^2 + \mu g(\ddot{\mathbf{r}}_1, \dots, \ddot{\mathbf{r}}_N)$$

par rapport aux accélérations mène à

$$\boxed{\ddot{\mathbf{r}}_\beta = \frac{\mathbf{F}_\beta}{m_\beta} - \mu \mathbf{n}, \quad \beta = 1, \dots, N}. \tag{13}$$

Insertion de cette forme générale des accélérations donne une équation pour μ,

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} - \mu \mathbf{n}\right) = 0,$$

dont la solution est

$$\boxed{\mu = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{n} \cdot \mathbf{F}_\alpha} \tag{14}$$

où $M = \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha$ est la masse totale. L'équation de mouvement finale est donc

$$\boxed{\ddot{\mathbf{r}}_\beta = \frac{\mathbf{F}_\beta}{m_\beta} - \underbrace{\frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{N} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{F}_\alpha) \mathbf{n}}_{\bar{\mathbf{a}}}, \quad \beta = 1, \dots, N}. \tag{15}$$

On reconnait que $\bar{\mathbf{a}}$ est l'accélération du centre de masse en direction de $\mathbf{n}$.