

CHAPITRE I

Surfaces de potentiel, concepts et définitions

1 Généralités

*****A FAIRE*****

2 Surfaces de potentiel (Potential Energy Surfaces) : Vpes

2.1 L'énergie potentielle

La quantité sans doute la plus utile à connaître pour une molécule est son énergie. Une molécule n'est en fait qu'une collection de particules –les noyaux, lourds et positifs et les électrons, légers et négatifs– et l'énergie d'un tel système est simplement la somme des énergies cinétiques et des énergies d'interactions (que nous appellerons également énergies potentielles) :

$$E = T + V \quad (1.1)$$

La connaissance de l'énergie potentielle V (interactions uniquement de nature électrostatique pour ce qui nous concerne) nous permettra par exemple de déterminer les différentes positions d'équilibres de la molécule. Nous verrons dans le paragraphe 3 qu'au prix d'une approximation, ce potentiel peut s'exprimer uniquement en fonctions des coordonnées des noyaux.

On donne le nom de surface de potentiel à cette énergie potentielle exprimée en fonction des coordonnées des noyaux. L'ensemble des positions que peuvent occuper les noyaux s'appelle l'espace des configurations.

Tout le monde connaît par exemple la forme de l'énergie potentielle dans le cas d'une molécule diatomique A-B :

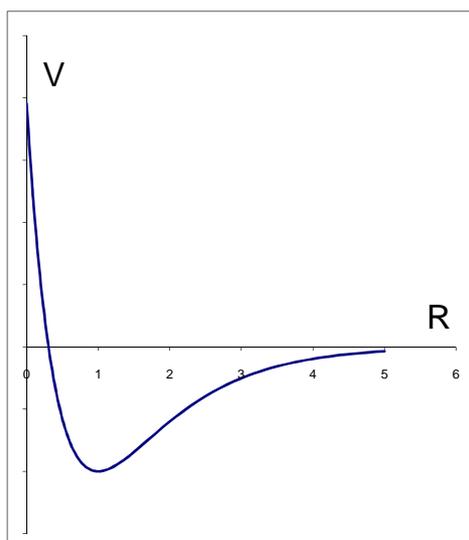


Figure 1-1 *Energie potentielle pour une molécule AB.*

Cette courbe d'énergie potentielle nous permet par exemple de connaître l'énergie de la liaison ainsi que la distance d'équilibre.

2.2 Coordonnées internes

Remarquons que dans le cas d'une molécule diatomique, le potentiel ne dépend que d'une seule variable : la distance inter atomique. En toute rigueur, la position d'un noyau est définie par trois coordonnées, deux noyaux par six coordonnées et N noyaux par $3N$ coordonnées ou degrés de liberté. Le potentiel doit donc dépendre de $3N$ coordonnées. En fait, 3 degrés de liberté serviront à positionner le centre de gravité de la molécule dans l'espace (translation) et, pour notre molécule diatomique, 2 degrés de liberté détermineront l'orientation de la molécule dans l'espace (rotation) :

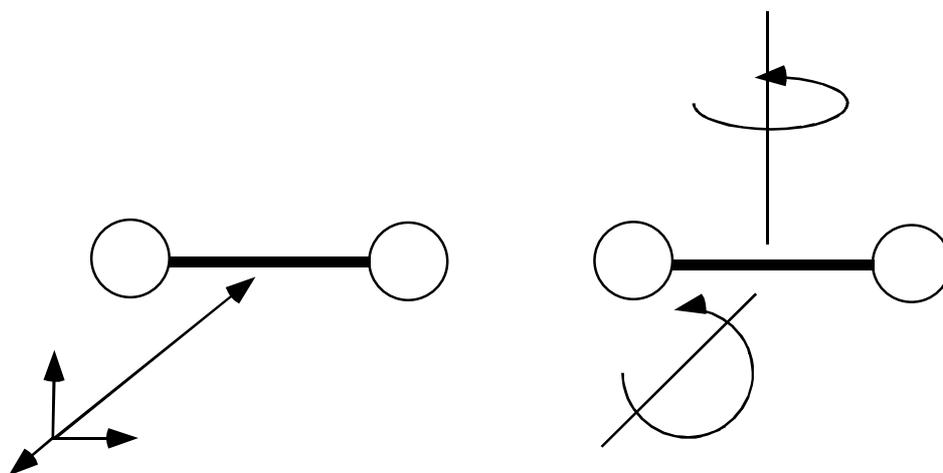


Figure 1-2 *Trois degrés de liberté pour la position du centre de gravité et deux pour l'orientation dans l'espace (pour une molécule linéaire).*

Il reste donc $3N-5$ degrés de liberté pour décrire la conformation de la molécule, ce sont les degrés de liberté internes ou *coordonnées internes* de la molécule. Dans notre cas diatomique une seule coordonnée interne va décrire la conformation de la molécule : la distance interatomique.

Cette règle des $3N-5$ ne s'applique que pour les molécules linéaires, en effet, pour le cas général d'une molécule non-linéaire, 3 degrés de liberté sont nécessaires pour décrire la rotation de la molécule :

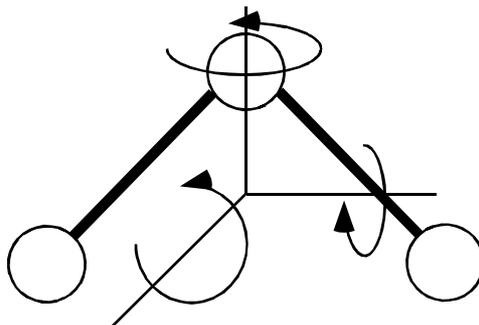


Figure 1-3 Trois rotations pour une molécule non linéaire

La règle générale pour calculer le nombre de degrés de liberté interne pour une molécule non linéaire est donc : nombre de coordonnées internes = $3N-6$

Pour la molécule d'eau par exemple, on a : 9 coordonnées – 3 translations – 3 rotations = 3 coordonnées internes.

Il y a plusieurs façons de définir les coordonnées internes pour une molécule. On montre toutefois que l'on peut toujours prendre comme coordonnées internes :

- les longueurs de liaison A-B
- les angles A-B-C
- Les angles de torsions A-B-C-D

Attention, il faut que la somme soit égale à $3N-6$. Il existe des méthodes pour déterminer un ensemble de coordonnées internes (Z-matrice).

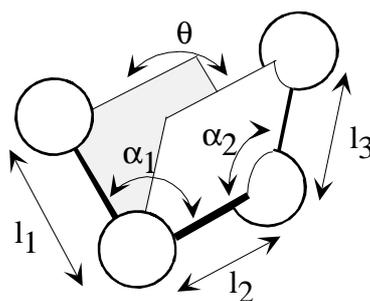


Figure 1-4 Six coordonnées internes pour un assemblage de quatre atomes : trois liaisons l_1 , l_2 et l_3 ; deux angles α_1 et α_2 ; un angle de torsion θ .

Pour la molécule d'eau on aura besoin de deux longueurs de liaison OH et de l'angle HOH.

2.3 Projections de la surface sur des coordonnées pertinentes

Le potentiel décrit Figure 1-1 est plutôt simple à dessiner, la « surface » est ici une simple courbe... Prenons l'exemple du n-butane : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

$$3N=42$$

$$3N-6=36$$

La surface de potentiel a une dimension de 36.

Il s'agit donc plutôt d'une hypersurface. Il n'est absolument pas question de la représenter ! Cette surface doit comporter plusieurs points remarquables comme des minima et des maxima. Si on veut repérer ces points il nous faudra explorer la topologie de cette surface. Faute de pouvoir la visualiser dans son ensemble on peut toujours en tracer des projections suivant les coordonnées internes. Il est clair que les projections de V suivant les longueurs de liaison ressembleront à la courbe de la Figure 1-1 : on obtiendra des courbes à un seul minimum. De même, les projections suivant les angles ABC conduiront également à des courbes ne présentant qu'un seul minimum. Par contre la situation est bien différente quand on étudie la projection sur les paramètres d'angles dièdres, on obtiendra des courbes à plusieurs extrema. Par exemple le potentiel en fonction de l'angle dièdre CCC conduirait à la courbe suivante :

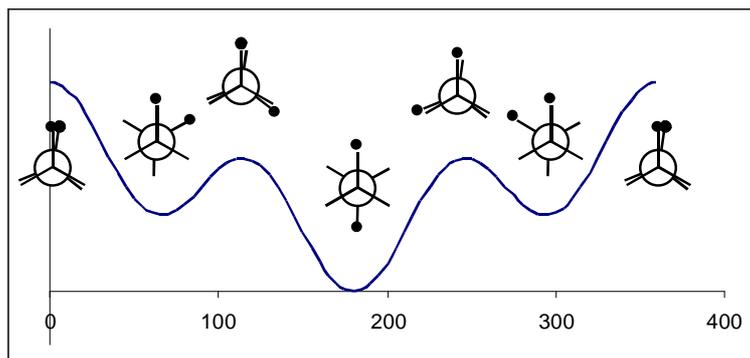


Figure 1-5 Projection du potentiel suivant la valeur de l'angle dièdre CCCC du n-butane.

On constate ici quelque chose de très important : presque toute l'information intéressante concernant l'espace des configurations de cette molécule se révèle sur une projection à une dimension ! On est loin des 36 dimensions... Il suffit souvent d'explorer les surfaces de potentiel le long de quelques coordonnées internes judicieusement choisies pour déterminer les points importants de celles-ci. Ces coordonnées seront la plupart du temps de types angles dièdres puisque ce sont quasiment les seuls à donner des projections présentant plusieurs extremum.

2.4 Points stationnaires : minimum local, minimum global et état de transition

On peut encore sans trop de problème représenter une projection de la surface sur un espace à deux dimensions c.-à-d. sur deux coordonnées internes (par exemple une longueur de liaison et un angle). Pour cela il suffit d'utiliser la technique des courbes de niveaux. On peut alors obtenir le schéma suivant, les coordonnées étant $Q1$ et $Q2$:

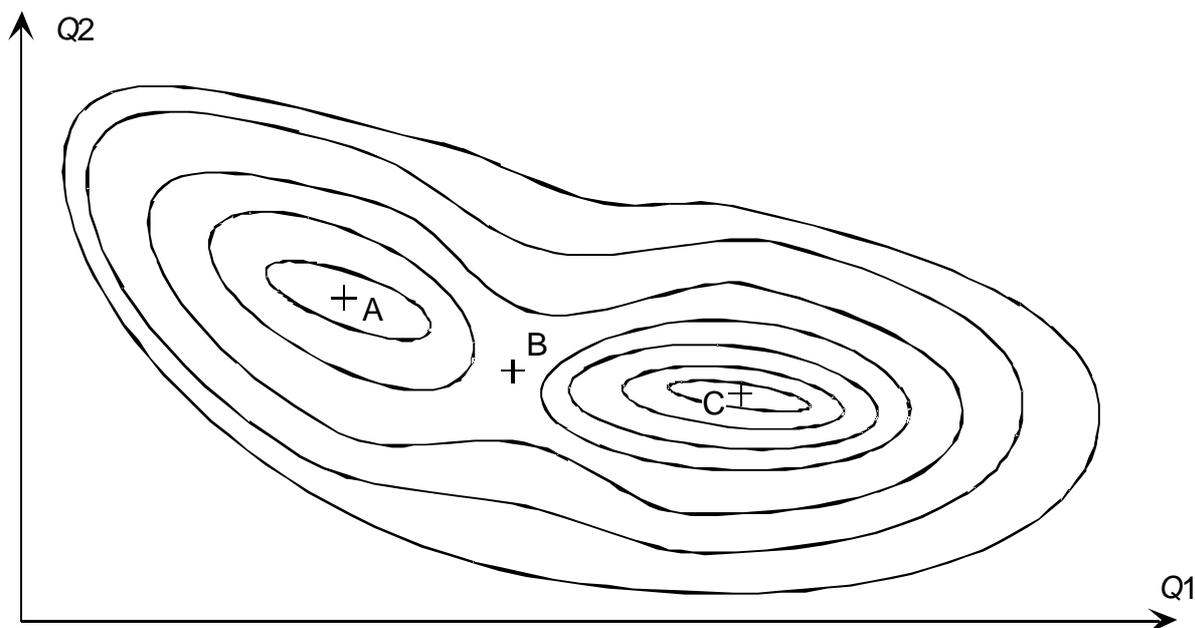


Figure 1-6 Projection du potentiel suivant les valeurs de deux coordonnées.

Une « coupe » du potentiel suivant un chemin allant de A à C en passant par B aurait cette allure :

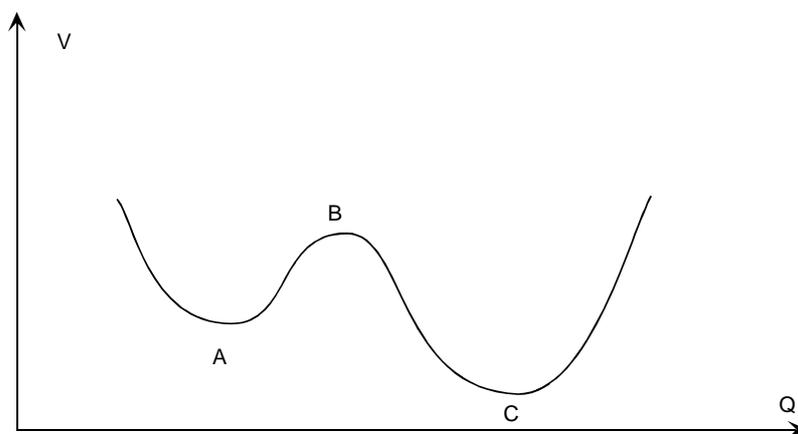


Figure 1-7 Projection suivant le chemin ABC.

Ces projections mettent en évidence des lieux géométriques très importants appelés points stationnaires:

- Les minima : points A et C. Sur une surface de potentiel il existe un minimum global (par exemple C) les autres minima sont qualifiés de locaux (par exemple A).
- Le point B est un col qui permet de passer d'un minimum à un autre. *C'est le point le plus élevé du chemin le plus bas possible permettant de passer de A à C.* Ce point est également appelé point de selle (saddle point) de par sa forme géométrique ou encore

état de transition (TS : *transition state*) puisque ce sera le point de passage qui demandera le moins d'énergie lors de la transformation de A à C.

Les points A B et C sont caractérisés par des dérivées du potentiel nulles dans toutes les directions c.-à-d. par rapport à toutes les coordonnées.

$$\frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0 \quad \forall Q_i \quad (1.2)$$

Ce qui différencie les minima des TS sera le sens de la courbure de la surface autour de ces points :

- la courbure est positive dans toutes les directions autour d'un minimum ce qui implique que les dérivées secondes sont positives pour toutes les directions :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} > 0 \quad \forall Q_i$$

On parlera donc de *point stationnaire d'ordre zéro* (ie, aucune fréquence imaginaire). (1.3)

- la courbure est positive dans toutes les directions autour d'un TS sauf dans la direction qui relie les deux minima en passant le plus bas possible :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} > 0 \quad \forall Q_i \quad \text{sauf pour le chemin reliant les minima où } \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{AC}^2} < 0 \quad (1.4)$$

Donc il s'agit d'un point stationnaire d'ordre 1 (ie, une fréquence imaginaire).

- Pour mémoire, un maximum est défini avec, bien évidemment, des dérivées du potentiel nulles dans toutes les directions et des dérivées secondes négatives dans toutes les directions.

3 Approximation de Born-Oppenheimer (et adiabatique)

Voyons à présent la ce que peut nous dire la mécanique quantique sur la façon de calculer une surface de potentiel. Ces calculs sont basés sur une approximation qui va permettre de « découpler » le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approximation est dite de Born-Oppenheimer, elle repose sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et se meuvent donc plus lentement. La résolution du problème complexe du mouvement des noyaux et des électrons se fera donc en deux temps :

- La résolution des équations des électrons permet de déterminer la fonction d'onde électronique dans un champ de noyaux fixes.
- Le mouvement des noyaux est ensuite examiné dans le potentiel électronique déterminé pour chaque configuration des noyaux.

3.1 Hamiltonien moléculaire

Dans nos équations, le repérage des N noyaux se fera à l'aide d'un vecteur \vec{R} à $3N$ composantes dans un espace à $3N$ dimensions (l'espace des configurations) :

$$\vec{R}^t = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, y_\beta, z_\beta, \dots) \quad (1.5)$$

De même, les m électrons seront repérés par un vecteur \vec{r} (dans un espace à $3m$ dimensions) avec, comme pour les noyaux :

$$\vec{r}^t = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) \quad (1.6)$$

En mécanique classique nous avons vu que l'énergie est donnée par l'expression(1.1). En développant un peu :

$$E = T_N(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) \quad (1.7)$$

Avec :

- $T_N(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2$ est l'énergie cinétique des noyaux
- $T_e(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^m m_e v_i^2$ est l'énergie cinétique des électrons.
- $V_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j>i}^m \frac{e^2}{r_{ij}}$ est le potentiel de répulsion électron-électron.
- $V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_a^N \sum_i^m \frac{Z_a e^2}{r_{\alpha i}}$ est le potentiel d'attraction électron-noyau.
- $V_{NN}(\vec{R}) = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$ est le potentiel de répulsion noyau-noyau

Bien entendu les molécules sont des objets quantiques et le calcul de l'énergie (pour des états stationnaires) passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.8)$$

La construction de l'opérateur hamiltonien est simple, il suffit de remplacer l'expression de l'énergie cinétique par l'opérateur correspondant, les expressions des énergies potentielles en mécanique quantique restent les mêmes qu'en mécanique classique. On a donc :

$$\hat{H}_{mol}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) \quad (1.9)$$

Avec en unité atomique :

- $\hat{T}_N(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2$ où $\vec{\nabla}_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2}$
- $\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i^m \vec{\nabla}_i^2$
- $V_{ee}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j>i}^m \frac{1}{r_{ij}}$
- $V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{\alpha}^N \sum_i^m \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}$
- $V_{NN}(\vec{R}) = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$

Rappel, unité atomique (a.u) :

m_e	masse de l'électron	1
e	charge élémentaire	1
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$		1
a_0	rayon de Bohr	1
c	vitesse de la lumière	137.036

L'énergie est alors donnée en Hartree, on a alors 1 hartree = 627.41 Kcal/mol

Et bien sur 1 Kcal/mol = 4.184 KJ/mol

Le terme $V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ couple les deux systèmes de coordonnées, électronique et nucléaire, et empêche donc une vraie séparation des variables que l'on pourrait observer par exemple pour un système du type de :

$$\hat{H}(q_1, q_2) = \hat{H}_1(q_1) + \hat{H}_2(q_2) \quad (1.10)$$

dont la fonction d'onde produit serait fonction propre :

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \quad (1.11)$$

Puisque :

$$\hat{H}\Psi = \psi_2(q_2)\hat{H}_1\psi_1(q_1) + \psi_1(q_1)\hat{H}_2\psi_2(q_2) \quad (1.12)$$

$$\hat{H}\Psi = \psi_2(q_2)E_1\psi_1(q_1) + \psi_1(q_1)E_2\psi_2(q_2) = (E_1 + E_2)\Psi \quad (1.13)$$

Voyons toutefois comment on peut introduire une certaine séparation entre les deux systèmes de coordonnées. La résolution de (1.8) conduirait à la connaissance de $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ et donc à une connaissance complète du système moléculaire. Transformons $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ sous une forme qui nous sera utile pour la suite, pour cela déterminons les densités de probabilité suivantes :

$$p(\vec{r} \cap \vec{R}) = |\Psi(\vec{r}, \vec{R})|^2 \quad (1.14)$$

Cette quantité correspond, bien sûr, à la densité de probabilité de trouver les électrons en \vec{r} et les noyaux en \vec{R} .

$$p(\vec{R}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{R})|^2 d\vec{r} \quad (1.15)$$

est la densité de probabilité (dite marginale) de trouver les noyaux en \vec{R} quelque soient les positions des électrons (notez l'intégration sur les variables électroniques \vec{r} seules). On peut y associer la fonction d'onde nucléaire telle que :

$$|X(\vec{R})|^2 = p(\vec{R}) \quad (1.16)$$

Enfin, d'après le théorème de Bayes, la densité de probabilité conditionnelle de trouver les électrons en \vec{r} sachant que les noyaux se trouvent en \vec{R} est donnée par :

$$p(\vec{r}|\vec{R}) = \frac{p(\vec{r} \cap \vec{R})}{p(\vec{R})} \quad (1.17)$$

On peut y associer la fonction d'onde « conditionnelle » :

$$|\Phi(\vec{r}; \vec{R})|^2 = p(\vec{r}|\vec{R}) \quad (1.18)$$

Qu'on peut réécrire : $p(\vec{r} \cap \vec{R}) = p(\vec{R})p(\vec{r}|\vec{R})$ (1.19)

En termes de fonctions d'onde, ces densités de probabilités correspondent donc à :

$$\boxed{\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = X(\vec{R})\Phi(\vec{r}; \vec{R})} \quad (1.20)$$

Avec donc :

la fonction totale : $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$

la fonction d'onde nucléaire : $X(\vec{R})$

et la fonction d'onde électronique : $\Phi(\vec{r}; \vec{R})$

A priori la détermination de X et de Φ ne peut se faire qu'à partir de la connaissance de Ψ . Nous chercherons bien entendu à faire le contraire ! construire Ψ à partir d'une estimation de Φ et de X .

3.2 Hamiltonien électronique

Etant donnée leur différence de masse, on peut considérer que les électrons bougent beaucoup plus rapidement que les noyaux ; on peut donc supposer que, *lorsque les noyaux bougent, les électrons répondent instantanément et s'adaptent donc instantanément à la nouvelle position des noyaux* : il est donc possible et raisonnable de calculer le mouvement des électrons dans un *champ de noyaux fixes*. Nous avons donc un moyen de calculer la fonction d'onde des électrons sachant où se trouvent les noyaux. Une bonne approximation de la fonction d'onde électronique sera alors la fonction propre de l'hamiltonien électronique :

$$\boxed{\hat{H}_e \equiv \hat{T}_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{NN}(\vec{R})} \quad (1.21)$$

Cette expression ne comporte plus que les variables électroniques puisque \vec{R} est ici un paramètre. Le terme d'énergie cinétique des noyaux a bien entendu disparu et nous avons choisi d'inclure le terme de répulsion des noyaux $V_{NN}(\vec{R})$ dans ce hamiltonien (notons toutefois que certains auteurs n'incluent pas ce terme dans le hamiltonien électronique mais plus tard dans la définition du hamiltonien nucléaire). La résolution du Hamiltonien électronique conduit donc à la détermination des énergies électroniques dépendant de façon paramétrique des coordonnées des noyaux et de la fonction d'onde électronique :

$$\boxed{\hat{H}_e \Phi(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Phi(\vec{r}; \vec{R})} \quad (1.22)$$

Cette fonction d'onde électronique (fonction propre de l'hamiltonien électronique) sera prise comme approximation de la fonction $\Phi(\vec{r}; \vec{R})$ définie au paragraphe 3.1. Cette approximation est l'approximation adiabatique.¹

3.3 Hamiltonien nucléaire (approximation de Born-Oppenheimer)

Occupons nous maintenant du mouvement des noyaux. Il nous faut déterminer la fonction nucléaire $X(\vec{R})$ définie au paragraphe 3.1. Déterminons l'énergie totale avec une fonction du type produit telle qu'en(1.20).

¹ En fait l'ensemble des solutions de (1.22) forme une base complète et donc la solution « vraie » doit pouvoir s'exprimer sur cette base : $\Phi = \sum c_i \Phi_i$ ou les Φ_i sont les fonctions propres de \hat{H}_e . L'approximation adiabatique n'est valable que si la fonction d'onde électronique fondamentale Φ_0 est bien séparée des états excités.

On a :

$$E = \int \Phi^* X^* (\hat{T}_N + \hat{H}_e) \Phi X dR dr \quad (1.23)$$

$$E = \int \Phi^* X^* \hat{T}_N \Phi X dR dr + \int \Phi^* X^* \hat{H}_e \Phi X dR dr \quad (1.24)$$

Appliquons l'hypothèse adiabatique : $\hat{H}_e \Phi = E_e \Phi$

On obtient :

$$E = \int \Phi^* X^* \hat{T}_N \Phi X dR dr + \int \Phi^* \Phi dr \int X^* E_e X dR \quad (1.25)$$

Soit :

$$E = \int \Phi^* X^* \hat{T}_N \Phi X dR dr + \int X^* E_e X dR \quad (1.26)$$

L'opérateur \hat{T}_N est un opérateur différentiel qui va agir sur la fonction nucléaire *et* la fonction électronique (qui dépend de \vec{R} , rappelons-le). On va donc retrouver au premier membre de l'équation des termes de ce type :

$$\Phi \vec{\nabla}_\alpha^2 X + 2 \vec{\nabla}_\alpha \Phi \vec{\nabla}_\alpha X + X \vec{\nabla}_\alpha^2 \Phi \quad (1.27)$$

Une autre conséquence de différence de masse entre l'électron et les noyaux est que X est beaucoup plus localisé que Φ , qui varie faiblement en fonction de \vec{R} . Ce fait implique que $\vec{\nabla}_\alpha X \gg \vec{\nabla}_\alpha \Phi$ et l'expression (1.27) se réduit donc à :

$$\Phi \vec{\nabla}_\alpha^2 X + 2 \vec{\nabla}_\alpha \Phi \vec{\nabla}_\alpha X + X \vec{\nabla}_\alpha^2 \Phi \simeq \Phi \vec{\nabla}_\alpha^2 X \quad (1.28)$$

(ceci est l'approximation de Born-Oppenheimer)

L'opérateur \hat{T}_N n'agit alors que sur la fonction nucléaire et (1.26) se simplifie en :

$$E = \int X^* (\hat{T}_N + E_e) X dR \quad (1.29)$$

Ce qui correspond à la définition d'un hamiltonien nucléaire :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + E_e \quad (1.30)$$

Ce qui aboutit à l'équation nucléaire :

$$\boxed{(\hat{T}_N + E_e) X = E_{mol} X} \quad (1.31)$$

Cette équation ne comporte plus de variables électroniques, on peut donc en déduire que les noyaux bougent dans le potentiel suivant :

$$\boxed{V_{PES}(\vec{R}) = E_e(\vec{R})} \quad (1.32)$$

$V_{PES}(\vec{R})$ est l'expression de la surface d'énergie potentielle (PES : Potential Energy Surface) dans l'hypothèse de Born-Oppenheimer. Les coordonnées des électrons ont disparues puisqu'on a pris la moyenne de leurs positions. Cette surface, définie ainsi, est également appelée surface de Born-Oppenheimer ou surface adiabatique.

4 Vpes en mécanique quantique et en mécanique moléculaire

On voit donc que notre connaissance du système passe tout d'abord par la connaissance de la surface de potentiel $V_{PES}(\vec{R})$. Deux grandes méthodes sont envisageables pour déterminer cette surface de potentiel : calcul par des méthodes de mécanique quantique ou calcul par des méthodes de mécanique moléculaire.

4.1 Potentiel en mécanique quantique

Le potentiel est calculé comme en (1.32) et l'énergie électronique est calculée comme en (1.22) par une des méthodes de la mécanique quantique. Les différentes méthodes quantiques disponibles seront détaillées au chapitre III. Cette procédure de calcul par la mécanique quantique conduit en principe aux meilleurs résultats pour la connaissance du potentiel. En « prime » on obtient la fonction d'onde électronique Φ_e qui permettra de calculer toutes les propriétés électroniques de la molécule (densité électronique, orbitales moléculaires, potentiel électrostatique, densité de spin etc...). Le problème est, bien entendu, que les méthodes quantiques les plus élaborées demande une quantité de calcul importante, les gros systèmes moléculaires sont, encore à l'heure actuelle, difficilement accessibles par ces méthodes.

4.2 Potentiel en mécanique moléculaire

Afin de pouvoir traiter les gros systèmes moléculaires il s'est avéré nécessaire de faire des approximations importantes pour calculer les surfaces de potentiel. Le calcul de $V_{PES}(\vec{R})$ par mécanique quantique se fait point par point, il va de soi qu'aucune fonction analytique n'est disponible pour calculer l'énergie électronique $E_e(\vec{R})$ en effet, il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour chaque point de la surface de potentiel. L'idée de la mécanique moléculaire est de déterminer une fonction analytique qui approximerait au mieux le « vrai » potentiel, du moins dans des régions de l'espace des configurations utiles. Prenons un exemple simple, celui du potentiel d'une molécule diatomique. Nous avons vu au paragraphe 2.1, Figure 1-1, que ce potentiel est une simple courbe puisque le système n'est

décrit que par une seule coordonnée interne : la distance entre les deux atomes. Le tracé de cette simple courbe est déjà complexe en mécanique quantique puisqu'il faut, à chaque distance inter-atomique résoudre l'équation de Schrödinger électronique. Une solution simple serait d'approximer cette courbe par un développement en série autour du point le plus intéressant pour nous c.-à-d. la distance d'équilibre :

$$V(X) = V(X_{\text{éq}}) + \left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_{\text{éq}} (X - X_{\text{éq}}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \right)_{\text{éq}} (X - X_{\text{éq}})^2 + \dots \quad (1.33)$$

Le terme $V(X_{\text{éq}})$ est constant et ne présente donc pas d'intérêt dans l'expression du potentiel, il pourra être omis dans l'expression finale. Le deuxième terme est à l'évidence nul

puisque $\left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_{\text{éq}} = 0$. Si maintenant on se contente de ne conserver dans le développement

que le troisième terme on obtient ce que appelle une approximation *harmonique* du potentiel :

$$\boxed{V_{\text{harm}}(X) = \frac{1}{2} K (X - X_{\text{éq}})^2} \quad (1.34)$$

avec $K = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \right)_{\text{éq}}$ constante de force (1.35)

Cette expression (1.34) est extrêmement simple, elle ne comporte que deux paramètres : $X_{\text{éq}}$ et K et elle approxime assez bien $V(X)$ au voisinage du point d'équilibre :

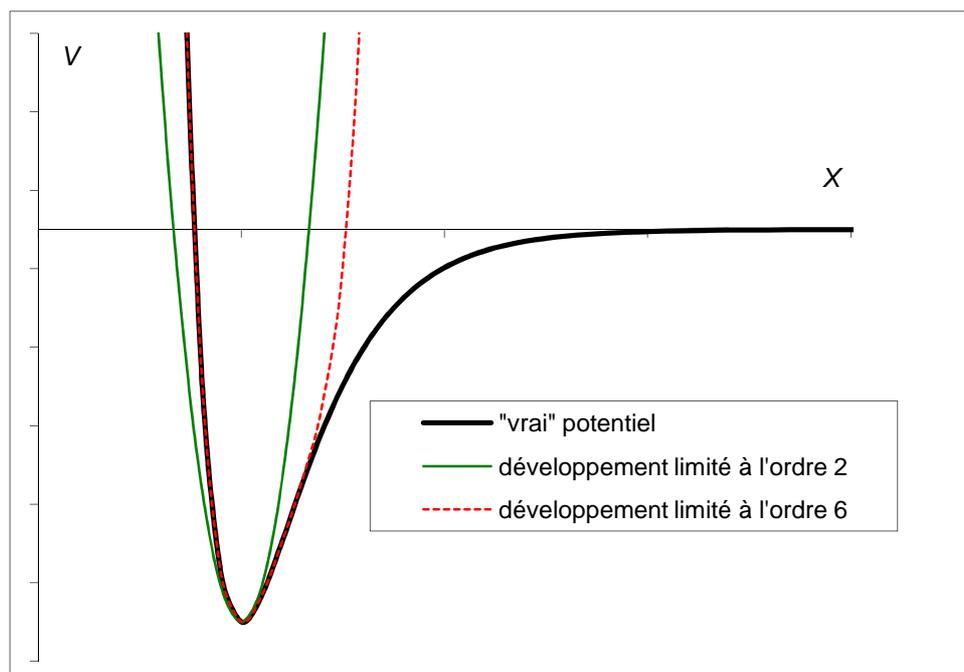


Figure 1-8 Approximation du potentiel par une fonction harmonique (ordre 2) et par un développement d'ordre 6.

Sur cette figure est reporté le potentiel harmonique en $(\Delta X)^2$ ainsi que le développement limité jusqu'en $(\Delta X)^6$. On voit, bien entendu, que plus le développement est poussé, meilleure est l'adéquation entre la courbe réelle et l'expression analytique.

Nous verrons donc, dans le chapitre suivant, que les méthodes de la mécanique moléculaire consisteront à trouver une forme analytique du potentiel notamment en développant celui-ci en puissance des coordonnées internes comme les longueurs de liaisons, les angles et les angles dièdres.

Il va de soi qu'avec ces méthodes extrêmement rapides, toute l'information concernant la distribution électronique est perdue puisqu'on ne calcule plus la fonction d'onde électronique du système.

4.3 Potentiel mixte : QM/MM

Dans certains cas il peut être intéressant de traiter une partie du système par mécanique quantique alors que le reste du système est traité au moyen de la mécanique moléculaire. Ceci est particulièrement adapté aux gros systèmes dont on veut connaître les propriétés électroniques d'une partie, comme par exemple le site actif d'une enzyme, le reste de la protéine étant traité grâce à un potentiel de mécanique moléculaire. Un autre exemple pourrait être la modélisation d'un catalyseur à base de métaux de transitions, le site actif au niveau de

la réactivité doit être traité en MQ alors que les parties « constitutives » du ligand, situées loin du centre de réaction, peuvent être traités par MM.

Il va de soi que le « raccordement » des deux domaines n'est pas un problème trivial...

5 Types de calculs

Plusieurs types de calculs sont envisageables autour de cette notion de surface de potentiel.

5.1 Single point

Comme son nom d'indique, lors d'un calcul single point, la valeur du potentiel n'est calculée que pour un point de l'espace des configurations. C'est bien sûr le mode le plus simple.

Les renseignements apportés par ce type de calcul seront bien différents selon la façon de calculer le potentiel :

- En mécanique moléculaire, on aura accès uniquement à la valeur du potentiel et au gradient de celui-ci.
- Si par contre le potentiel est calculé par mécanique quantique, outre la valeur du potentiel et de son gradient, on aura en prime la fonction d'onde électronique du système puisque celle-ci intervient dans le calcul du potentiel. La connaissance de $\Psi_e(\vec{r})$ permettra d'accéder aux propriétés électroniques : densité électronique, orbitales moléculaires, potentiel électrostatique, moment dipolaire etc.

5.2 Optimisation de la géométrie

Optimiser une structure consiste à déterminer les minima de la surface de potentiel $V_{PES}(\vec{R})$ afin d'atteindre les configurations stables du système. Naturellement on pourrait le faire en calculant toute la surface de potentiel, ceci est bien sûr irréalisable à cause de la quantité énorme de calculs que cette procédure nécessiterait. On préférera donc partir d'une configuration donnée en un point \vec{R}_0 de la surface de potentiel et, grâce à un algorithme de minimisation, « voyager » sur cette surface jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint.

La procédure générale de minimisation de $V_{PES}(\vec{R})$ est itérative, elle consiste, à partir d'une configuration \vec{R}_i , de déterminer une nouvelle configuration \vec{R}_{i+1} telle que $V_{PES}(\vec{R}_{i+1})$ soit inférieur à $V_{PES}(\vec{R}_i)$.

En gros il nous faut déterminer la direction qui nous permettrait d'aller de \vec{R}_i vers \vec{R}_{i+1} . Deux classes d'algorithmes sont couramment utilisés : les méthodes qui utilisent des dérivées premières du potentiel (1^{er} ordre) et celle qui font, en plus, appel aux dérivées secondes (2^{ème} ordre).

La description de ses méthodes sort du cadre de cet exposé, nous nous contenterons simplement d'en décrire les principes généraux :

- **Dérivées premières : gradient.**

La méthode la plus simple ne fait appel qu'à la connaissance de la valeur du potentiel et des valeurs des dérivées premières, c'est la méthode dite de **steepest descent** (ligne de plus grande pente). Reprenons la Figure 1-6 qui schématisait un potentiel fictif sur deux coordonnées $Q1$ et $Q2$ (ces coordonnées seront ici des coordonnées cartésiennes). Soient \vec{i} et \vec{j} les vecteurs unitaires dans les directions des coordonnées $Q1$ et $Q2$. Un point R de l'espace des configurations est donc repéré par le vecteur $\vec{R} = Q1\vec{i} + Q2\vec{j}$ et le potentiel y prend la valeur $V(\vec{R})$.

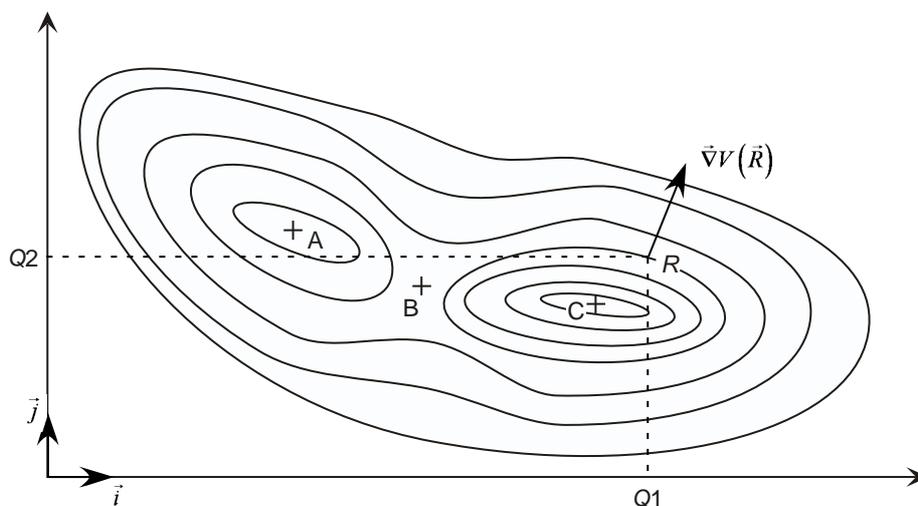


Figure 1-9 Gradient du potentiel en un point.

On peut définir deux dérivées à ce point : la dérivée de V par rapport à $Q1$: $\left(\frac{\partial V}{\partial Q1}\right)_R$ et la dérivée de V par rapport à $Q2$: $\left(\frac{\partial V}{\partial Q2}\right)_R$. Le vecteur dont les composantes sont les dérivées de V par rapport aux coordonnées est appelé gradient de V , il est noté :

$$\vec{\nabla}V(\vec{R}) = \left(\frac{\partial V}{\partial Q1}\right)_R \vec{i} + \left(\frac{\partial V}{\partial Q2}\right)_R \vec{j} \quad (1.36)$$

Ce vecteur est dirigé vers les valeurs croissantes de V suivant la ligne de plus grande pente.

Le module de ce vecteur est d'autant plus grand que la pente est forte.

La direction vers le minimum est donc la direction opposée :

$$\vec{g} = -\vec{\nabla}V(\vec{R})$$

Remarque : ce vecteur \vec{g} est en fait le vecteur force qui s'applique sur les atomes. C'est un

vecteur à $3N$ coordonnées qui s'écrit donc : $\vec{g} = -\vec{\nabla}V(\vec{R}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial x_1} \\ \frac{\partial V}{\partial x_2} \\ \frac{\partial V}{\partial x_3} \\ \vdots \end{pmatrix}$ *avec* $\vec{R} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$

Le calcul d'un nouveau point dans l'espace des configurations se fera donc très simplement :

$$\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_i + \lambda_i \frac{\vec{g}_i}{|\vec{g}_i|} \quad (1.37)$$

Le paramètre λ_i est un paramètre qui règle la vitesse de progression. Par exemple λ_i est augmenté d'un facteur 1,2 si $V(\vec{R}_{i+1})$ est inférieure à $V(\vec{R}_i)$ et par contre, divisé par 2 si $V(\vec{R}_{i+1})$ a une énergie supérieure. Cette procédure doit permettre au processus itératif de s'arrêter au minimum.

Cette méthode n'est pas la meilleure mais elle est assez efficace quand le point de départ est loin du minimum.

D'autres méthodes basées sur le gradient ont été développées afin d'améliorer l'efficacité de l'algorithme. Par exemple les méthodes du gradient conjugué vont tenir compte de l'historique des gradients des étapes précédentes afin de déterminer plus finement la direction et le pas de la recherche.

- **Dérivées secondes : méthodes de Newton-Raphson.**

Ces méthodes, basées sur la connaissance des dérivées secondes, consistent à approximer le potentiel réel à l'aide d'un développement limité quadratique. Le minimum du potentiel approximé est alors facilement calculé et sert de point de départ pour l'itération suivante.

Prenons l'exemple d'un potentiel à une dimension $V(X)$ et d'un point de départ X_i . La méthode suppose que l'on ait accès aux dérivées première et seconde du potentiel :

$V'(X_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{X_i}$ et $V''(X_i) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_{X_i}$. On peut approximer le potentiel au voisinage du

point X_i par une parabole :

$$G(X) = V(X_i) + \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{X_i} (X - X_i) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_{X_i} (X - X_i)^2 \quad (1.38)$$

Le minimum de cette fonction est donné pour une valeur de X qui annule sa dérivée :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{X_{\min}} = 0 \quad (1.39)$$

Ce qui conduit très simplement à :

$$X_{\min} = X_i - \frac{V'(X_i)}{V''(X_i)} \quad (1.40)$$

On pose alors $X_{i+1} = X_{\min}$ et on itère le processus.

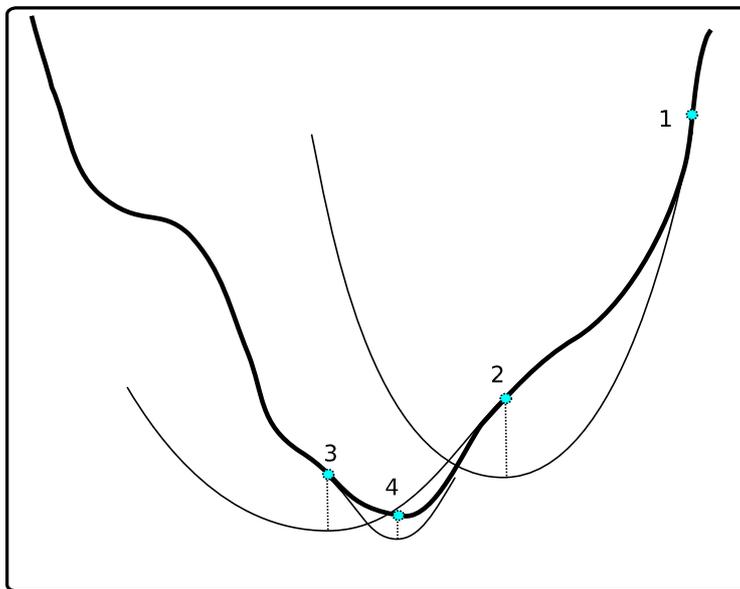


Figure 1-10 Illustration de la méthode de Newton.

Bien entendu, pour un problème réel la fonction a $3N$ variables ! Le problème est un peu plus complexe... Mais l'algorithme reste le même, au lieu d'une parabole, le potentiel approché est un parabololoïde à $3N$ dimensions. Pour les curieux, l'expression du parabololoïde est :

$$G(\vec{R}) = V(\vec{R}_i) + (\vec{R} - \vec{R}_i)^T \vec{\nabla} V(\vec{R}_i) + \frac{1}{2} (\vec{R} - \vec{R}_i)^T H(V(\vec{R}_i)) (\vec{R} - \vec{R}_i) \quad (1.41)$$

Cette expression (qui fait un peu peur..) est l'équivalent de (1.38) pour une fonction de plusieurs variables.

Le vecteur $(\vec{R} - \vec{R}_i)^T$ est la transposée du vecteur $(\vec{R} - \vec{R}_i)$, $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)$ est le vecteur gradient au point \vec{R}_i et $H(V(\vec{R}_i))$ est la matrice des dérivées secondes de V au point \vec{R}_i par rapport aux $3N$ coordonnées cartésiennes. Cette matrice porte le nom de matrice hessienne :

$$H(V(\vec{R}_i)) = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\right)_i & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_i & \cdots & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_m}\right)_i \\ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1}\right)_i & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2}\right)_i & \cdots & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_m}\right)_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m \partial x_1}\right)_i & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m \partial x_2}\right)_i & \cdots & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2}\right)_i \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

Dans la suite, pour simplifier, on nommera par abus de langage cette matrice : le hessien. En toute rigueur, le hessien est le déterminant de cette matrice.

Pour déterminer le minimum de (1.41) (qui, rappelons le, servira de prochain point lors du processus d'itération) il faut dériver la fonction par rapport à \vec{R} et mettre le gradient à zéro, ce qui donne l'équation :

$$H(V(\vec{R}_i))(\vec{R}_{\min} - \vec{R}_i) = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) \quad (1.43)$$

Le nouveau point est donc $\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_{\min}$ et si le hessien est inversible, on peut écrire :

$$\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_i - [H(V(\vec{R}_i))]^{-1} \vec{\nabla}V(\vec{R}_i) \quad (1.44)$$

On se rend compte facilement que la difficulté principale de cette méthode réside dans le calcul du hessien de dimension $(3N)^2$ et de son inversion. Plusieurs variantes existent selon la méthode utilisée pour calculer ou estimer le hessien (par exemple dans la méthode *quasi-Newton* le hessien n'est pas recalculer à chaque fois mais simplement estimé à partir de l'historique des gradients). Ces méthodes basées sur la dérivée seconde sont plus performantes que les méthodes de gradient simple quand on se situe assez près d'un minimum. Par contre, elles peuvent ne pas fonctionner correctement quand la géométrie initiale est trop éloignée d'un minimum, dans ce cas il vaut mieux démarrer par un *steepest descent*.

- **Remarque importante à propos de ces méthodes.**

Prenons l'exemple d'une minimisation en partant de deux géométries différentes R_1 et R_2 .

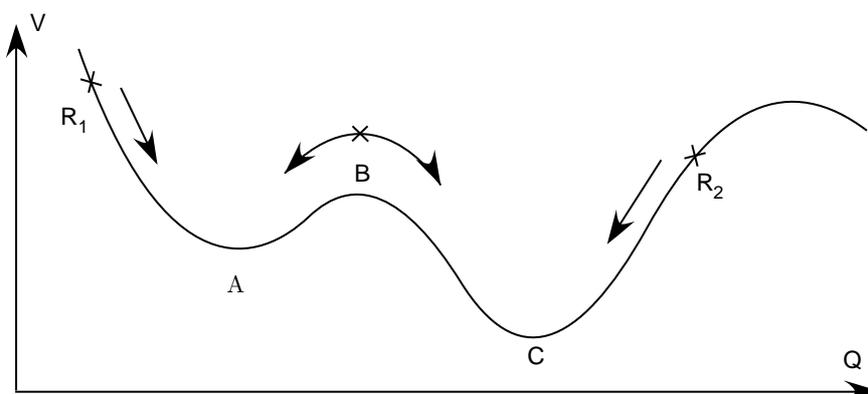


Figure 1-11 Optimisation à partir de deux géométries initiales.

Ces méthodes sont des méthodes « aveugles » : les méthodes du gradient descendent la plus grande pente jusqu'à un minimum tandis que les méthodes de Newton-Raphson « devinent » la position du minimum grâce à un modèle. *Mais dans les deux cas on ne saura jamais si le minimum atteint est un minimum local ou le minimum global.* Si on part de R_1 , l'algorithme s'arrêtera en A, sans possibilité de passer en C en franchissant le col B. Il faudra alors échantillonner l'espace des configurations pour avoir des chances de découvrir le minimum global C. Cela peut être un travail énorme et c'est là que les connaissances du chimiste s'avèreront indispensable : il pourra réduire énormément le nombre de possibilités en sélectionnant les géométries de départ les plus probables afin d'explorer l'espace des configurations. Cet échantillonnage de l'espace des configurations d'ailleurs être automatisée dans certains cas en faisant par exemple varier automatiquement les valeurs de départ de certains angles dièdres judicieusement choisis par le chimiste (voir l'exemple du n-butane Figure 1-5). Nous verrons toutefois plus loin des méthodes qui permettent plus ou moins de passer les cols ...

5.3 Etats de transition (TS)

La modélisation moléculaire ne se contente pas seulement d'étudier les propriétés des molécules dans leurs géométries d'équilibre, elle est également un outil permettant d'explorer les transformations chimiques (réactions). La modélisation d'une réaction chimique permettra d'en appréhender le mécanisme et d'estimer des données thermodynamiques importantes. Pour une réaction chimique, on peut associer une variation d'enthalpie ΔH , d'entropie ΔS et d'énergie libre ΔG , ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ces grandeurs étant seulement caractéristiques des réactants et des produits, elles ne donnent pas d'informations sur le mécanisme de la réaction mais uniquement sur son éventualité. On peut atteindre, à partir de ces grandeurs la constante d'équilibre :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Remarque : on ne dit rien ici sur la précision des calculs que l'on peut attendre du calcul de ces valeurs. Cette précision dépendra énormément de la méthode utilisée (méthodes que nous étudierons plus loin). De toute façon les résultats issus de la modélisation moléculaire sont toujours à prendre avec beaucoup de précautions...

Bien sur ces valeurs n'apporteront aucune information sur le mécanisme de la transformation. Un ΔG fortement négatif n'est absolument pas une condition suffisante pour qu'une réaction se produise dans les faits. C'est la connaissance du *chemin réactionnel* qui nous donnera des informations sur la cinétique de la réaction. Bien entendu, ces chemins réactionnels peuvent prendre des formes très diverses :

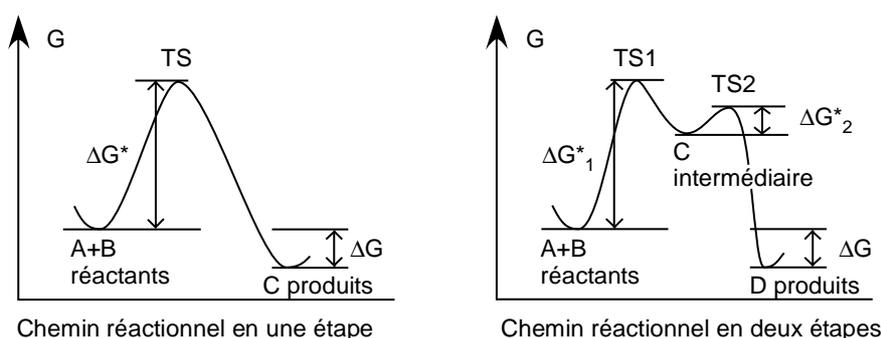


Figure 1-12 Chemins réactionnels.

Ces schémas illustrent des diagrammes d'énergies potentielles pour une réaction en une étape ou en deux étapes.

Dans la réaction en une étape, le chemin réactionnel passe par un col, la configuration moléculaire en ce point se nomme état de transition (TS), nous l'avons défini au paragraphe 2.4 comme étant le point le plus élevé du chemin le plus bas reliant A et C. Ce point est stationnaire : son gradient est nul $\vec{\nabla}V(\vec{R}_{TS}) = \vec{0}$, les éléments de la matrice hessienne sont tous positifs (courbure positive) sauf dans la direction qui relie les réactants aux produits où l'élément de matrice est négatif (courbure négative). L'existence de cette espèce (TS) est très fugace et elle ne peut donc être caractérisée directement par des mesures expérimentales, d'où l'intérêt de pouvoir accéder à sa géométrie et à son énergie par le calcul. La grandeur ΔG^* est

appelée énergie d'activation elle est reliée à la constante de vitesse de la réaction (voir cours de cinétique). Plus cette barrière est haute, plus la réaction est lente.

Pour la réaction à deux étapes ont a apparition d'une espèce intermédiaire, il s'agit, contrairement aux TS d'un vrai minimum, gradient nul + valeurs propres de la matrice hessienne positives. Cette espèce est à priori isolable expérimentalement puisque son temps de vie est non nul. On constate l'existence de deux TS d'énergie d'activation bien différente : la première étape sera l'étape la plus lente donc déterminante pour la cinétique de la réaction. On voit donc toute l'importance de pouvoir déterminer ces états de transitions afin de pouvoir construire le chemin réactionnel sur l'hypersurface de potentiel.

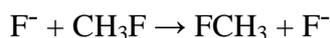
La détermination des TS n'est pas une affaire aussi facile que de trouver un minimum sur la surface de potentiel : quand on descend la surface, on arrivera forcément à un minimum, quand on monte celle-ci, on a peu de chance d'arriver au col...Autrement dit une méthode basée uniquement sur le gradient ne peut conduire au TS.

De plus un TS est en général plus délicat à décrire qu'un minimum, le niveau de calcul devra être plus sophistiqué.

Souvent on doit jongler entre plusieurs stratégies afin de déterminer les TS d'une surface. Voyons succinctement les principales méthodes :

- **Géométrie imposée par la symétrie.**

Dans certain cas le problème est très simple, la symétrie de l'état de transition est forcément connue. Par exemple la substitution sn_2 suivante :



Il est évident que l'état de transition doit avoir la symétrie D_{3h} , les deux atomes de fluor en positions axiales de part et autres du carbone et les 3 atomes d'hydrogène en positions équatoriales. L'état de transition étant la géométrie d'énergie minimale qui satisfasse cette condition de symétrie.

- **Newton (quasi-Newton).**

Quand le problème n'est pas aussi simple que précédemment, il faut utiliser un moyen d'explorer la surface. Nous avons vu que les méthodes du gradient ne suffisent pas pour atteindre les TS. Par contre, comme pour la recherche des minima, on peut utiliser des méthodes quadratiques qui modélisent la surface autour d'un point et permettent de trouver l'endroit où le gradient s'annule. La méthode de choix est l'algorithme de quasi-Newton. Toutefois la proximité de la géométrie de départ doit être assez proche de celle du TS sinon la procédure d'optimisation peut ne pas converger vers ce point. On voit donc que toute la

difficulté de l'exercice est de trouver un bon point de départ. Une bonne idée est, par exemple, de partir de la géométrie d'un TS connu pour une réaction semblable, on changera juste les fragments de notre système qui seront différents sans trop toucher à la géométrie des liaisons qui se brisent ou se forment lors de la réaction.

- **A partir des réactifs et des produits : synchronous transit (LST/QST)**

Cette méthode permet, connaissant la géométrie des réactifs et des produits, de déterminer un point de départ plausible suffisamment proche du TS pour l'atteindre ensuite avec un quasi-Newton par exemple. La méthode LST (Linear Synchronous Transit) recherche le maximum d'un chemin linéaire joignant les réactifs aux produits. Ce maximum sera le point de départ pour atteindre le TS par un quasi-Newton. La méthode QST (Quadratic Synchronous Transit) utilise plutôt une parabole pour joindre les réactifs aux produits. Cette méthode peut améliorer la qualité du point de départ de l'optimisation.

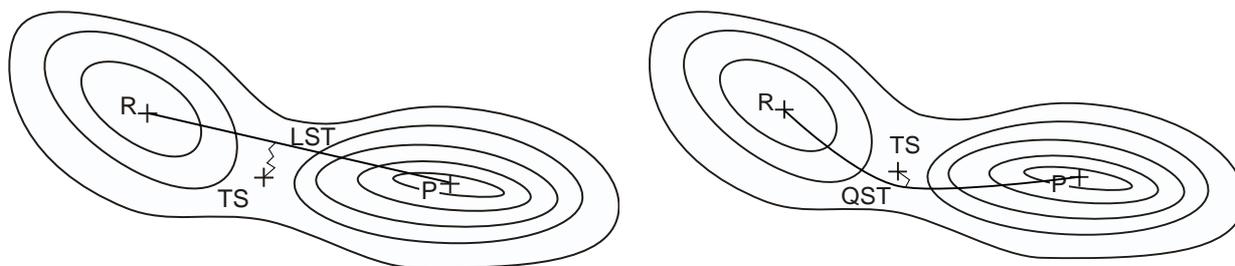


Figure 1-13 LST et QST

- **Eigenvector-following**

Cette méthode est également basée sur une expansion quadratique de la surface. Par contre l'analyse des vecteurs propres du hessien permet (dans une certaine mesure...) de repérer la direction du col. Rappelons qu'au col toutes les valeurs propres du hessien sont positives sauf dans une direction où la courbure est négative. Le vecteur propre qui conduit à cette valeur négative correspond donc au mouvement qui monte au col. C'est cette analyse du hessien qui permet donc de choisir la bonne direction dans le cheminement vers l'état de transition.

- **Scan de la surface**

Cette méthode est en fait assez simple et assez bien adaptée pour nombre de problèmes. Supposons que l'on ait repéré la liaison qui va se briser ou se former lors de la réaction, on peut effectuer un scan de la surface en faisant varier la distance entre les deux atomes engagés dans la liaison. A chaque étape du calcul, cette distance est fixée et tout le reste de la géométrie est relaxée. On doit donc pouvoir obtenir un profil de la surface en fonction de cette distance.

Important : quelque soit la méthode utilisée pour déterminer la position du TS, il faudra de toute façon s'assurer que ce point est bien un TS... Pour cela il faudra impérativement effectuer un calcul du hessien et contrôler qu'on a bien qu'une seule valeur négative pour les valeurs propres.

5.4 Dynamique moléculaire

Remarque préliminaire : le sujet de la dynamique moléculaire mériterait quasiment un chapitre à lui tout seul. Pour l'instant cette partie est réduite à sa plus simple expression. Ne seront donc traitées ici que les notions fondamentales...

Une autre manière d'explorer la surface de potentiel est fournir de l'énergie cinétique à nos noyaux. Le système moléculaire va alors « voyager » sur la surface comme le ferait un système réel. On pourra ainsi « découvrir » des minima qui auraient pu nous échapper par une analyse statique de la surface. De plus une réaction chimique pourra être simulée en mettant en contact les réactifs et en laissant évoluer spontanément le système, bien sûr il faudra fournir suffisamment d'énergie cinétique pour qu'il puisse franchir la barrière de potentielle.

IMPORTANT : dans ces calculs de dynamique moléculaire, le mouvement des noyaux sera traité de manière classique.

- **Principe**

Le problème est donc d'estimer la position au temps $t + \Delta t$ connaissant la position et la vitesse au temps t :

$$\vec{R}(t) \rightarrow \vec{R}(t + \Delta t) \quad (1.45)$$

Pour cela il faut connaître l'accélération qui s'exerce sur les atomes au temps t .

Le principe du calcul est donc le suivant :

Soit $V(t)$ le potentiel au temps t , le vecteur force dérivant du potentiel est donné par :

$$\vec{F}(t) = -\vec{\nabla}V(t) \quad (1.46)$$

La force qui s'exerce sur chaque atome i du système est donc donnée par :

$$\vec{f}_i(t) = -\frac{\partial V(t)}{\partial \vec{r}_i} = m_i \vec{a}_i(t) \quad (1.47)$$

Ce qui permet de calculer l'accélération de chaque atome i :

$$\vec{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V(t)}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.48)$$

Les équations du mouvement sont intégrées numériquement. On choisit un incrément de temps Δt pour le pas d'intégration. Plusieurs algorithmes sont alors possibles (on parle d'intégrateur). Prenons le cas très simple où l'accélération est constante pendant le temps Δt . Les équations de la dynamique conduisent alors à :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (1.49)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t \quad (1.50)$$

Et l'accélération étant calculée par la formule (1.48).

Il suffit donc de disposer des positions et vitesses au temps $t=0$ pour initier le calcul de la dynamique.

Généralement on utilise des algorithmes plus précis pour intégrer les équations du mouvement. L'un des plus populaires est celui de *Verlet* : l'accélération n'étant pas constante sur Δt , on peut développer l'équation horaire en puissance de Δt , par exemple si on conduit le développement jusqu'au 3^{ème} ordre on a :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}\right)_t \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (1.51)$$

Le dernier terme représente l'erreur qui reste est donc du 4^{ème} ordre.

Exprimons le même développement vers les temps négatifs ($-\Delta t$) :

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 \vec{r}_i}{\partial t^3}\right)_t \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (1.52)$$

L'addition des deux formules donne :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (1.53)$$

On voit que la précision est meilleure que pour l'algorithme simple décrit précédemment (1.49) puisque l'erreur est sur Δt^4 alors qu'elle était sur Δt^3 pour (1.49).

Le problème est que la vitesse n'est plus calculée, or on en a besoin si on veut calculer l'énergie cinétique du système : $E_{cin} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2$.

On peut estimer la vitesse en soustrayant les deux équations (1.51) et (1.52) ce qui conduit à l'expression :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (1.54)$$

Cet algorithme à l'avantage de conduire à des équations symétriques par renversement du temps et de conduire à une dérive énergétique faible aux temps longs.

Il existe d'autres algorithmes d'intégration, citons par exemple le *leap-frog* ou les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions pour les intervalles de temps entiers.

- **Incrément du temps, time steps (Δt)**

Un paramètre très important pour obtenir une trajectoire réaliste (ie une intégration correcte) est l'incrément de temps Δt . Ce Δt doit bien sûr être inférieur aux temps caractéristiques des mouvements moléculaires. Les mouvements les plus rapides sont les vibrations de type stretching impliquant les atomes d'hydrogènes (voir cours d'infra-rouge). Les fréquences de ces modes de vibrations sont de l'ordre de 3500 cm^{-1} , on peut calculer la période T :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{3.5 \cdot 10^3} \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{\nu} \approx 10^{-14} \text{ s} = 10 \text{ fs}$$

Le pas d'intégration doit donc être de l'ordre de 0.5 ou 1 fs.

C'est très court ! Si on ne veut pas effectuer des calculs vraiment énormes, la longueur de la trajectoire sera de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines de pico secondes, les processus physiques qui sont en générale bien plus long, de l'ordre de la nano seconde, comme par exemple le repliement des protéines, seront difficilement étudiés par cette méthode.

- **Les étapes d'une dynamique moléculaire**

Une simulation de dynamique moléculaire démarre en général avec un système dont la géométrie à été optimisée, c'est-à-dire une structure complètement statique. La simulation comporte en général trois phases : le chauffage, la simulation proprement dite et le refroidissement.

- chauffage

Il faut injecter de l'énergie cinétique aux noyaux, en général, on assigne des vitesses initiales faibles aux noyaux et on augmente doucement l'énergie cinétique par de petits incréments de température (par exemple 10 paliers de 30 K pour arriver à 300K avec des durées de 10 fs par palier). Les vitesses initiales sont attribuées au hasard et à chaque palier les vitesses sont recalibrées de façon à ce que l'énergie cinétique moyenne soit égal à $E_{cin} = \frac{3}{2}RT$. Cette montée lente en température permet au système d'approcher l'équilibre à chaque étape de température.

- simulation (run)

Cette étape se décompose, en général, en deux étapes : une étape de mise en équilibre, à l'issue de laquelle on observera la constance des propriétés moyennes. Puis la phase de simulation proprement dite. Pendant cette phase on enregistrera les propriétés du système (variables géométriques, énergies etc...). Bien sûr, pendant cette phase pourra également se produire une réaction chimique (à la condition, bien sur, que le potentiel soit quantique) ...

- refroidissement

On peut également, à la fin du run, refroidir le système jusqu'à 0 K. Ceci peut amener le système dans un minimum d'énergie potentiel qui pourrait être plus bas que le minimum de départ...

• Dynamique de Langevin

Jusqu'à présent les simulations que nous avons décrites (single points, optimisations ou dynamiques) ont été réalisées dans le vide... c'est-à-dire que la molécule n'est pas en interaction avec un quelconque solvant. Bien sûr il existe un moyen d'étudier le système dans un cadre plus réaliste en le plongeant dans une boîte périodique de solvant. Cette boîte cubique contient un grand nombre de molécules de solvant et est périodique dans le sens où quand une molécule de solvant quitte (s'évapore...) la boîte par un coté, elle re-rentre par la face opposée. Ceci afin de garder le même nombre de molécules au cours du run. Bien entendu, si cette méthode est la meilleure possible, on imagine sans peine la quantité de calcul qu'elle demande...

On peut donc, afin de réduire la quantité de calcul, simuler l'effet des collisions avec les molécules de solvant. La dissipation d'énergie due aux collisions avec le solvant peut être simulée par l'adjonction, à chaque étape du calcul, d'une force additionnelle aléatoire (afin de modéliser les chocs) et une force de frottement (afin de modéliser la dissipation d'énergie).

L'expression de l'accélération dans la dynamique de Langevin (à comparer avec l'expression (1.47) est donc :

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} - \gamma \vec{v}_i + \frac{\vec{g}_i}{m_i} \quad (1.55)$$

Ou \vec{f}_i est la force dérivée du potentiel, γ est le coefficient de friction du solvant et \vec{g}_i la force aléatoire que subit l'atome i de la part du solvant. Le coefficient de frottement est relié à la constante de diffusion D du solvant par la relation d'Einstein : $\gamma = k_B T / m D$.