



Maïka-Mahée St-Amour, Pierre-Olivier
Dupuis, Vincent Godbout

201-EYF-03 : ÉSP – Mathématiques
Sciences de la Nature
HIVER 2024

RAPPORT PARTIEL
PROJET SYTHÈSE - MINILABO

Travail présenté à
Abdessamad Benhsaien

Dans le cadre du cours
201-EYF-03, Projet en mathématique

Groupe 201

Cégep de l'Outaouais
Campus Félix-Leclerc

29 mars 2024

Table des matières

0	Résumé	N/A
1	Introduction	N/A
2	Approche quantique	3
3	Amarrage	4
4	Approche Newtonienne	4
	4.1 Intégration numérique	4
	4.2 Limitation et portée	6
	4.3 Forces	6
	4.3.1 – A Forces extérieures – <i>Électrostatique</i>	7
	4.3.1 – B Forces extérieures – <i>Lennard-Jones / Van der Waals</i> ..	7
	4.3.1 - C Forces extérieures – <i>Lennard-Jones / Exclusion de Pauli</i> ..	8
	4.3.2 Création et destruction de liens	9
	4.3.3 – A Forces de liaison – <i>Potentiel de Morse</i>	10
	4.3.3 – B Forces de liaison – <i>Forces de torsion</i>	10
	4.3.4 – C Forces de liaison – <i>Forces dièdres</i>	11
	4.4 Résonance	11
	4.5 Condensé	13
5	Résultats	N/A
6	Discussion	N/A
7	Conclusion	N/A
8	Annexe	N/A
9	Bibliographie	14

2 | APPROCHE QUANTIQUE

La physique quantique nous a apporté une théorie décrivant le comportement de l'univers à de très petites échelles. En voulant simuler l'évolution de composés chimiques quelconques, très près de l'échelle quantique, il est naturel de se tourner vers cette théorie pour commencer.

Comme en physique classique, la physique quantique décrit ses objets selon certaines caractéristiques et les fait évoluer en fonction du temps selon des équations fondamentales. En mécanique classique, ces caractéristiques sont la position, la quantité de mouvement et la masse alors que l'équation est la seconde loi de Newton (1) [Newton 1687]¹, en n'oubliant pas leurs équivalents en rotation. En mécanique quantique, il y a la fonction d'onde, dénoté Ψ , les différents nombres quantiques et l'équation de Schrödinger (2) [Proca 1929]² :

$$F = ma \quad (1)$$

$$\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi \quad (2)$$

La fonction d'onde est simplement une valeur complexe associée à chaque point de l'espace. À partir de Ψ , il est possible d'extraire d'autres informations, comme la position ou la quantité de mouvement. Par exemple, la position est obtenue en multipliant Ψ par son conjugué. Il est presque garanti d'obtenir une valeur non nulle pour plusieurs points de l'espace en même temps. Ainsi, la valeur obtenue est interprétée comme une sorte de probabilité de trouver la particule à un endroit précis de l'espace.

En développant l'équation de Schrödinger en une seule dimension, on obtient ceci [Proca 1929]² :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{x}, t) \quad (3)$$

On peut observer que la dérivée partielle de Ψ en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée partielle seconde en fonction de la position de Ψ , plus le terme $V(\mathbf{x}, t)$, qui représente l'énergie potentielle de la particule (et ainsi ses interactions avec l'environnement) en fonction du temps et de la position. Cette équation peut cependant être simplifiée en définissant $\Psi(\mathbf{x}, t) = \xi(\mathbf{x})\Phi(t)$, soit $\xi(\mathbf{x})$ la composante en fonction de \mathbf{x} et $\Phi(t)$ la composante en fonction de t , de Ψ . En manipulant l'équation, on trouve [Proca 1929]² :

$$\Phi(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (4)$$

$$E\xi(\mathbf{x}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \xi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \quad (5)$$

L'équation (5) se nomme « l'équation de Schrödinger indépendante du temps » et E représente l'énergie de la particule [Proca 1929]². Bien que cette équation soit bien plus simple à résoudre que lorsqu'elle est dépendante du temps, on se retrouve tout de même face à une équation différentielle de second ordre, type d'équation qui dépasse nos compétences. De plus, il est difficile de leur trouver des solutions analytiques, si elles existent, car elles sont rares. Il va alors de soi que nous ne nous sommes pas attardés à tenter de résoudre cette équation pour un système de plusieurs centaines de particules et en trois dimensions.

Une approche couramment utilisée pour résoudre des systèmes physiques lorsqu'une solution analytique n'existe pas ou est difficile à trouver consiste à faire des approximations numériques. Il nous est passé par l'esprit de tenter cette approche en utilisant la technique d'Euler et

celle de Verlet, que nous détaillerons plus loin, mais nos tentatives n'ont pas été concluantes et il semble que le domaine dépasse de loin nos compétences et le temps qui nous a été alloué.

Nous avons comme objectif d'utiliser les simulations quantiques afin d'extraire de l'information sur le comportement d'un système d'atomes et de trouver des approximations plus simples d'exécution pour approximer ce comportement. Nous avons finalement décidé de rejeter cette approche, au vu de sa complexité et de notre incapacité à l'utiliser de manière efficace.

3 | AMARRAGE

Le docking (amarrage moléculaire en français) est une méthode de calcul qui permet de déterminer la position d'une molécule par rapport à une autre dans l'espace. Cette méthode est très utilisée en biologie moléculaire, car elle permet de prédire notamment la forme des enzymes lorsqu'elles sont en contact avec un ligand. Il existe des logiciels qui calculent et simulent un amarrage entre molécules telles que LeDock, GOLD, rDock et bien d'autres, desquels nous pouvons extraire des méthodes de simulation. Cette approche qui nous avait été proposée pour faire notre simulation a cependant été rejetée, car l'amarrage ne répondait pas aux besoins de notre recherche et à nos objectifs, en ne faisant que positionner les molécules les unes par rapport aux autres, sans les faire réagir.

4 | APPROCHE NEWTONIENNE

N'étant pas en mesure de prendre appui sur la physique quantique ou l'amarrage, il est raisonnable de se tourner vers des méthodes qui approximent déjà le comportement des atomes pour nous. L'une de ces méthodes, couramment utilisées dans les cours de chimie afin d'expliquer des concepts de bases, s'inspire du modèle de Dalton [Dalton 1808]³ et de Lewis [Lewis et al. 1916]⁴ dans lequel les atomes seraient des sphères qui interagiraient selon les lois de la mécanique classique. Ce modèle étant suffisamment robuste pour décrire des interactions chimiques, nous avons décidé de nous en inspirer. Ainsi, nous représentons l'atome comme une sphère ayant une position et une vitesse définie, un certain nombre de protons, de neutrons et d'électrons ; ce qui permet de calculer la masse et la charge. Chaque atome est affecté par des forces émanant de l'interaction avec les autres atomes. Deux atomes peuvent créer un lien et ainsi être affectés par une force les liant ensemble, similaire à un ressort. La section suivante détaille notre implémentation de ce modèle dans une simulation informatique.

4.1 | INTÉGRATION NUMÉRIQUE

La mécanique classique nous donne l'équation suivante pour calculer l'évolution d'un corps solide en fonction du temps [Newton 1687]¹ :

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (1)$$

En presumant que la force appliquée est constante, on peut trouver l'évolution de la position en fonction du temps en prenant en compte que $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{x}}{dt^2} = \frac{\Delta^2\vec{x}}{\Delta t^2 (F=cst.)}$ et en intégrant l'équation (1) :

$$\Delta\vec{v} = \vec{a}\Delta t \quad (7)$$

$$\Delta\vec{x} = \vec{v}_i\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}\Delta t^2 \quad (8)$$

$$\Delta\vec{x} = \vec{v}_i\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}\Delta t^2 \quad (9)$$

Évidemment, dans notre cas, la force ne restera pas constante. Afin de pleinement décrire l'évolution de la position, il nous faudrait intégrer en prenant en compte les paramètres qui pourraient la faire varier en fonction du temps. Cependant, seulement en prenant en compte la force

électrostatique résultante de la charge électrique que peuvent posséder les atomes, cette force dépendra non seulement de la position, mais aussi de la position de tous les autres atomes de la simulation qui, eux aussi, évolueront selon l'équation (4), dont la force dépendra de la position de l'atome. Cette fonction grossit rapidement hors de notre contrôle et il devient extrêmement difficile de trouver une solution analytique.

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \vec{v}_i \Delta t + \frac{1}{2m} \vec{F} \Delta t^2 = \Delta \vec{x} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} v(x, t) \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{v(x, t+h) - v(x, t)}{h}$$

$$\Rightarrow \lim_{h \rightarrow 0} \left[v(x, t) + h \frac{\partial}{\partial t} v(x, t) \right] = \lim_{h \rightarrow 0} [v(t) + h a(x, t)] = \lim_{h \rightarrow 0} v(x, t + h) \quad (11)$$

Toutefois, l'équation (10) démontre que lorsque $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta \vec{x} \rightarrow \vec{0}$. Ainsi, pour une petite variation en t , x varie peu et par conséquent, si \vec{F} dépend de \vec{x} , lui aussi variera peu. La proposition (11) démontre quant à elle qu'en partant de la définition de la dérivée et en utilisant le même raisonnement, on obtient une équation qui donne la vitesse après un certain temps h . On observera cependant que l'équation ne tient que pour un h infinitésimal. Ainsi, pour un très petit h , l'équation (11) nous donne une approximation de $v(x, t + h)$. En répétant l'opération pour $x(t + h)$, comme dans l'équation (11), et en répétant le tout pour plusieurs t , on peut obtenir une approximation de l'évolution de x et dans notre cas, de la position d'un atome.

$$\lim_{h \rightarrow 0} [x(t) + h v(x(t), t)] = \lim_{h \rightarrow 0} x(t + h) \quad (12)$$

Cette technique, nommée technique d'Euler [Euler 1768]⁵ est une bonne technique de base, mais possède la fâcheuse tendance d'augmenter artificiellement l'énergie du système [Hindmarsh et al. 1995]⁶, tendance qui provient de l'erreur causée par le choix d'un h non nul. Pour pallier cette erreur, d'autres techniques ont été développées, telles que la technique Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) ([Runge 1895]⁷ et [Kutta 1901]⁸) ou la méthode de Verlet [Verlet 1967]⁹.

Nous avons originalement l'intention d'utiliser la méthode RK4, mais avons été convaincus par celle de Verlet, puisqu'elle semble être préférée dans le domaine de la dynamique moléculaire grâce à ses propriétés de conservation de l'énergie [Hairer et al. 2003]¹⁰.

La méthode de Verlet part de l'équation décrivant la courbe que suit un objet à travers le temps, développée sous forme de série de McLaurin, dont on ne conserve que les quatre premiers termes :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 \quad (13)$$

Où $b(t)$ représente la dérivée de l'accélération. Verlet décide alors d'évaluer la position un temps dans le passé :

$$x(t - \Delta t) = x(t) + v(t)(-\Delta t) + \frac{1}{2}a(t)(-\Delta t)^2 + \frac{1}{6}b(t)(-\Delta t)^3 \quad (14)$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 \quad (15)$$

Puis il additionne les deux équations pour isoler $x(t + \Delta t)$:

$$x(t + \Delta t) + x(t - \Delta t) = x(t) + x(t) + v(t)\Delta t - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 \quad (16)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (17)$$

Et si le calcul de la vitesse est important :

$$v(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (18)$$

Cette forme de la méthode de Verlet, nommée « méthode de Verlet à deux pas » (« Störmer-Verlet » en anglais), peut sembler bien simple, mais il est démontré qu'elle permet de conserver l'énergie du système et donne ainsi des résultats beaucoup plus stables. Cependant, elle présente un désavantage

certain : Δt doit être constant. En effet, pour accélérer le processus de simulation, il est commun d'ajuster dynamiquement la valeur de Δt afin de passer plus vite à travers les parties où « il ne se passe rien », tout en conservant une bonne précision pour les sections qui en ont besoin. Cependant, comme la vitesse est prise en compte en reprenant la position du temps $t - 1$, le Δt ne doit pas avoir changé entre l'évaluation des deux positions et par raisonnement en chaîne, ne doit pas avoir changé à travers la simulation. Pour conserver cet avantage de Δt variable tout en conservant cette propriété de conservation de l'énergie, une variante a été proposée, qui se nomme « méthode de Verlet à un pas » (« Velocity Verlet » en anglais). Elle utilise développement McLaurin de l'équation de position qui conserve les trois premiers termes et définit la position en utilisant l'accélération entre le temps t et le temps $t + 1$:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (19)$$

$$a(t + \Delta t) = f(x(t + \Delta t)) \quad (20)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{(a(t) + a(t + \Delta t))\Delta t}{2} \quad (21)$$

Afin d'améliorer la précision de l'algorithme, on peut diviser le calcul de la vitesse en deux :

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + a(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (22)$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (23)$$

$$a(t + \Delta t) = f(x(t + \Delta t)) \quad (24)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2} \quad (25)$$

Bien que cette variante permette des temps Δt variables, elle est moins précise que celle à deux pas. Puisque nous ne nous penchons pas encore sur la détermination dynamique de Δt , nous conserverons la méthode à deux pas, tout en laissant la porte ouverte pour la méthode à un pas pour des améliorations futures.

4.2 | LIMITATIONS ET PORTÉE

Afin de garder la taille du projet sous contrôle, nous avons choisi de limiter certains aspects de la simulation. Notamment, nous n'utilisons que les trois premières rangées du tableau périodique, soit de l'hydrogène (H) jusqu'à l'argon (Ar). De ce fait, nous n'allons pas simuler les métaux de transition, les éléments lourds ou les éléments radioactifs. Ainsi, les orbitales électroniques possibles sont limitées à : 1s, 2s, 2p, 3s et 3p. Les hybridations possibles sont alors elles aussi limitées, car les électrons ne peuvent pas sauter sur les orbitales de la 3d que nous avons exclue de la simulation.

De plus, notre simulation comporte un grand degré d'approximations et se contente de donner une allure générale de l'évolution des réactions chimiques, sans chercher à obtenir un résultat précis. En ce sens, nous avons choisi de nous cantonner à de petites molécules simples, quoique nous tentons de bien jeter la base d'une simulation qui pourrait éventuellement simuler des projets plus ambitieux.

Nous laissons avec joie le soin à des recherches ultérieures de réutiliser, préciser, améliorer ou rediriger les divers éléments théoriques de ce projet.

4.3 | FORCES

Maintenant que nous connaissons des techniques de simulation efficaces, il ne nous reste plus qu'à définir les interactions entre chaque atome. Elles peuvent se diviser en deux groupes : les interactions extérieures et les interactions de liaisons, que nous détaillerons ici.

Comme nous travaillons dans le domaine de la mécanique classique, ces interactions seront définies comme des forces, c'est pourquoi nous y ferons référence en tant que tels.

De plus, nous travaillons en Angströms (Å), qui valent 10^{-10} m pour éviter d'avoir des erreurs de troncatures et pour faciliter la lecture des valeurs retournées par la simulation. Cela amène quelques conséquences, notamment, de modifier les constantes des formules. Ainsi chaque constante exprimée en partie en mètre devra être multipliée par 10^{10} Pour chaque mètre de l'unité. Ainsi, une constante en m^2 devra être multipliée par 10^{20} pour devenir des Å². Toutes les unités exprimées en Å posséderont un indice Å pour exprimer ce changement.

4.3.1 – A | FORCES EXTÉRIEURES – Électrostatique

La première interaction dans cette catégorie est la force électrostatique. En effet, les électrons et les protons portant des charges électriques, ils s'influencent entre eux à travers cette force dont l'équation va comme suit :

$$\vec{F} = \hat{F} \frac{k q_1 q_2}{r^2} \quad (26)$$

Où \vec{F} est la force électrostatique en $N_{\text{Å}}$, \hat{F} le vecteur direction entre les deux particules chargées, q_1, q_2 les charges des deux particules en Coulombs, r la distance entre les deux en Å et k la constante de Coulomb, qui vaut $8,879 \cdot 10^{39} \frac{N_{\text{Å}} m^2}{C^2}$.

Puisque notre représentation des atomes ne permet pas la distinction entre les protons et les électrons, nous ferons une approximation telle que les atomes porteront des charges représentant la différence entre le nombre de protons et d'électrons.

4.3.1 – B | FORCES EXTÉRIEURES – Lennard-Jones / Van der Walls

Les deux dernières interactions font partie d'un groupe nommé le potentiel de Lennard-Jones [Lennard-Jones 1931]¹³. Il est composé d'un terme attractif à longue distance et d'un terme répulsif à courte distance, créant ainsi un puits de potentiel dont le minimum constitue un point d'équilibre autour duquel les atomes oscillent.

Le premier terme de ce potentiel, le potentiel attractif, calcul le potentiel interatomique causé par les forces de Van der Walls. Ces forces représentent l'interaction électrostatique moyenne entre deux particules, causées par la variation aléatoire de densité dans les nuages électroniques, causant ainsi la création de dipôles. Ces forces sont déterminées avec l'équation qui suit [London 1936]¹⁴:

$$U(r) = \frac{-1}{r^6} \left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T} + \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} + \frac{3h}{2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right] \quad (27)$$

Où $U(r)$ représente l'énergie potentielle en fonction de la distance entre les particules en $J_{\text{Å}}$, ϵ_0 est la permittivité du vide à $8,854 \cdot 10^{-4} \frac{F_{\text{Å}}}{\text{Å}}$, ϵ_r est la permittivité relative à $\epsilon_r \approx \epsilon_0^1$, h la constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-14} J_{\text{Å}} s$, k_B la constante de Boltzmann, $1,380 \cdot 10^{-3} \frac{J_{\text{Å}}}{K^\circ}$. T est la température thermodynamique en K° , r la distance entre les deux particules en Å, μ_1, μ_2 les moments dipolaires des deux particules en Åm, ν_1, ν_2 la fréquence d'ionisation en Hz et α_1, α_2 , les polarisabilités électroniques des particules. Le moment dipolaire peut être calculé à l'aide de la formule $\vec{\mu} = q\vec{d}$, où q est la charge positive du dipôle et \vec{d} , le vecteur séparant les deux barycentres. [Haynes 2016]¹¹ offre la valeur des autres constantes.

¹ Nous avons décidé de ne pas évaluer cette constante et nous laissons l'exercice à des travaux futurs.

Cette formule de Van der Waals peut être divisée en trois sections :

1. Forces de Keesom : force entre deux dipôles permanent : $\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T}$
2. Forces de Debye : force entre un dipôle permanent et un dipôle induit : $\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2}$
3. Forces de London : force entre deux dipôles induit : $\frac{3h}{2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$

Les forces de Van der Waals sont ici définies sous forme d'énergie potentielle, mais comme nous travaillons avec la physique newtonienne, il nous faut la force. Heureusement, elle est facilement dérivable du potentiel :

$$E = U + K \quad (28)$$

$$E - U = K \quad (29)$$

$$\frac{d}{dx}(E - U) = \frac{1}{2}m \frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (30)$$

$$-\frac{d}{dx}U = \frac{1}{2}m2 \left(\frac{dx}{dt} \right) \frac{d}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (31)$$

$$-\frac{d}{dx}U = m \frac{d^2x}{dt^2} = ma = F \quad (32)$$

Ainsi, l'opposé de la dérivée de l'énergie potentielle en fonction de la position représente la force. Si on applique l'opération sur l'équation (14) on obtient :

$$\vec{F}(r) = \hat{F} \frac{-6}{r^7} \left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T} + \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} + \frac{3h}{2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right] \quad (33)$$

Où $\vec{F}(r)$ représente la force de Van der Waals en fonction de la distance entre les deux atomes et \hat{F} représente le vecteur direction.

Les forces de Van der Waals ont surtout été imaginées pour décrire l'interaction entre deux molécules, alors que nous travaillons avec des atomes. C'est pourquoi on peut observer certains termes, comme μ_1, μ_2 , qui ne semblent pas bien fonctionner avec le paradigme d'atomes. Une solution possible à ce problème serait d'évaluer la force entre les atomes et les molécules seulement pour cette force, mais nous avons rejeté l'idée, puisqu'elle ne pourrait pas rendre compte des forces intramoléculaires. Pour pallier ce problème, nous avons donc décidé de traiter chaque atome et ses liaisons directes comme une molécule. Cette technique aura besoin d'exploration et d'ajustements, mais elle nous permettra d'obtenir une bonne approximation des forces de Van der Waals par atome.

4.3.1 - C | FORCES EXTÉRIEURES - Lennard-Jones / Exclusion de Pauli

Le deuxième terme du potentiel de Lennard-Jones, le terme répulsif, nous provient directement de la physique quantique. Il représente le principe d'exclusion de Pauli [Pauli 1924]¹⁵, qui stipule que les fermions (les particules qui composent les atomes) ne peuvent se retrouver au même endroit, au même moment et dans le même état. Ce phénomène découle de la résolution des équations de Schrödinger et agit en détournant la forme des fonctions d'onde de façon à respecter le principe. Il n'a donc pas d'équivalent physique. Cependant, il peut être approximé, comme avec les forces de Van der Waals, par une force, cette fois répulsive. Puisque la répulsion ne se fait sentir qu'à proximité d'une autre particule, ce terme doit être plus fort que les deux premières forces, tout en diminuant plus rapidement. [Lennard-Jones 1931]¹³ propose ainsi d'utiliser un terme $\vec{F}(r) \propto \hat{F} \frac{1}{r^{13}}$.

Bien qu'il précise quelques coefficients à utiliser pour certains atomes, il ne fournit pas de solution générale. Cependant, en plaçant quelques restrictions sur la forme finale de la courbe de force, nous pouvons ajuster le coefficient de façon à créer un point d'équilibre (où la force est nulle) à une distance raisonnable. Ainsi, en isolant le coefficient de la force de Pauli par rapport à la force électrostatique avec une charge de 1 et -1 et la force de Van der Waals dans un cas général, à une distance de $2k$, nous pouvons obtenir un coefficient raisonnable qui fonctionne dans la majorité des cas². Cet ajustement se fera lors de la période d'implémentation du programme, afin de s'assurer de la validité des coefficients obtenus.

4.3.2 | CRÉATION ET DESTRUCTION DE LIENS

Le deuxième groupe de force forme les forces de liaisons, mais avant de les examiner en détail, il nous faut comprendre comment un lien se forme. Ainsi, un lien ne peut exister que si trois conditions sont respectées [Bohr et al. 1913]¹⁶ :

1. Les deux atomes sont suffisamment près l'un de l'autre;
2. Leurs configurations électroniques sont prêtes à accepter au moins un lien;
3. Les deux atomes n'ont pas plus de trois liens entre eux.

[Lobato et al. 2021]¹⁷ ont proposé un modèle afin permettant de trouver la longueur théorique maximale d'une liaison. Nous avons choisi de simplement approximer cette longueur à deux fois la longueur de la liaison à l'équilibre. Cette approximation concorde avec les travaux de Lobato et al., puisqu'ils ont trouvé une longueur maximale inférieure à deux fois la longueur de liaison. Ainsi, la première condition n'est rencontrée que si les deux atomes se trouvent à moins de $2k$ de distance l'un de l'autre, k étant la longueur de la liaison à l'équilibre. Nous pouvons trouver k en additionnant les rayons covalents des deux atomes, propriété connue et mesurée de l'atome [Pyykkö et al. 2009]¹⁸.

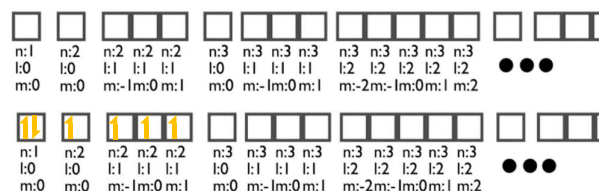


Schéma (1) : Dessus : cases quantiques vides et leurs nombres quantiques associés
Dessous : cases à moitié remplies

Pour déterminer la création de liens entre atomes, nous avons choisi de nous inspirer du modèle des cases quantiques inspiré du modèle de Bohr [Bohr et al. 1913]¹⁶. Ce modèle stipule que les électrons possèdent quatre nombres quantiques : n, l, m et s , où $n \in \mathbb{N}, l \in \{0; n-1\}, m \in \{-l; l\}, s \in \{-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\}$. en remplissant les cases en ordre, comme dans le schéma (1), et en remplissant les cases de $s = \frac{1}{2}$ avant de commencer à les remplir de $s = -\frac{1}{2}$. Pour chaque n , nous obtenons une représentation de la répartition des électrons autour d'un atome hybridé. Ce modèle stipule alors qu'un lien se formera si deux atomes possèdent un électron seul, ces deux atomes peuvent partager leurs électrons et ainsi former un lien. Ainsi, tout ce que nous avons à faire c'est de déterminer s'il reste des électrons libres dans les cases de chaque atome pour former un lien et s'il n'y a pas plus de trois liens déjà formés entre eux.

De plus, lors de la création du lien, les électrons partagés seront plus ou moins attirés par l'un des deux atomes dépendant de leur électronégativité. Pour modéliser l'effet du partage d'électrons

² Nous laissons l'exercice de préciser le coefficient à des travaux futurs.

et ainsi du partage de charges, les atomes gagnent des charges partielles proportionnelles à leur contribution d'électronégativité dans le lien :

$$\Delta C = 1 - 2 \frac{l_1}{l_1 + l_2}$$

Où ΔC représente la variation de charge de l'atome, l_1 l'électronégativité de l'atome et l_2 l'électronégativité de l'autre atome.

La destruction de liens ne se fait logiquement que lorsque l'un des trois critères n'est pas respecté. Puisque le premier et le troisième ne changeront pas après la formation d'un lien, il ne nous reste qu'à vérifier si la distance entre les deux atomes n'est pas plus grande que $2k$.

Pour ce qui est des électrons, un atome ne peut pas posséder une fraction d'électron, donc il faut les partager. Puisque les électrons bougent constamment entre les deux noyaux, lors de la séparation, ils ont une probabilité de se trouver d'un côté ou de l'autre, probabilité qui sera influencée par l'électronégativité de chaque atome. Donc, un certain seuil de pourcentage est attribué à chaque noyau, puis un nombre entre 0% et 100% est choisi et s'il est inférieur au seuil, l'électron est donné à cet atome plutôt qu'à l'autre. Cette opération est répétée pour les deux électrons. Ce seuil est calculé ainsi :

$$S = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$$

Cette approche possède ses problèmes, car les proportions de résultats ne concordent pas avec l'intuition du résultat attendu. En effet, dans cette situation, 25% des cas donneraient les deux électrons à l'atome A, 25% des cas à l'atome B et 50% des cas les partagerons également, ce qui donne trop de cas où la liaison ne se brise pas symétriquement. De plus, la charge de l'atome devrait influencer sur le résultat, alors que ce n'est pas le cas. Cependant, nous laissons ces préoccupations à des considérations futures.

4.3.3 – A | FORCES DE LIAISON – *Potentiel de Morse*

Les forces composant un lien sont au nombre de trois. La première représente la combinaison d'attraction-répulsion qui maintient deux atomes ensemble dans un lien. Nous avons décidé d'utiliser le potentiel de Morse [Morse 1929]¹⁹, un potentiel très utilisé dans le domaine de la dynamique moléculaire et sa formule s'écrit comme suit :

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-k)})^2 \quad (34)$$

Où $V(r)$ représente l'énergie potentielle entre deux atomes liés, k la longueur de la liaison à l'équilibre et $a = \sqrt{\frac{p}{2D}}$. p est appelé la constante de force, une propriété de la liaison. Toutes ces constantes sont répertoriées dans [Haynes 2016]¹¹.

Comme mentionné précédemment, il nous est nécessaire de transformer ce potentiel en force. Ainsi, lorsque nous prenons l'opposé de la dérivée par le rayon de la formule (x), nous obtenons :

$$\vec{F}(r) = -\hat{r}D(2ae^{-2a(r-k)} + 2ae^{-a(r-k)}) \quad (35)$$

4.3.3 – B | FORCES DE LIAISON – *Forces de torsion*

Il est bien connu que les atomes formant plusieurs liens s'auto-organisent en formations spécifiques. Les forces présentées jusqu'ici ne sont pas suffisantes pour retenir ces formations à l'équilibre. Il est donc nécessaire d'ajouter une force qui maintiendra un angle spécifique entre chaque liaison et doublet de l'atome.

L'un des potentiels largement utilisés à cette fin est le potentiel harmonique angulaire [Chang et al. 2003]. Le concept suit l'idée de la présence d'un ressort angulaire suivant la loi de Hooke, comme suit :

$$V_{ijk}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\Delta\theta_{ijk})^2 \quad (36)$$

$$\vec{\tau}_{ijk}(\vec{\theta}_{ijk}) = k_{ijk} \Delta\theta_{ijk} \frac{\vec{j}\vec{k} \cdot \vec{i}\vec{j}}{\|\vec{j}\vec{k}\|} \quad (37)$$

$\vec{\tau}_{ijk}(\vec{\theta}_{ijk})$ représente le moment de force d'un trio d'atomes i, j, k en fonction de l'angle formé entre eux, k_{ijk} représente la constante de rappel que nous pouvons obtenir à partir du nombre d'onde de vibrations n disponible dans [Haynes 2016], avec la formule $k_{ijk} = 2\pi n$, $\Delta\theta_{ijk}$ représente la différence d'angle entre l'angle ijk et l'angle d'équilibre obtenu avec $\Delta\theta_{ijk} = \theta_0 - a \cos\left(\frac{\vec{j}\vec{k} \cdot \vec{i}\vec{j}}{\|\vec{j}\vec{k}\| \|\vec{i}\vec{j}\|}\right)$, où θ_0 est l'angle d'équilibre. θ_0 peut être déterminé à l'aide d'un tableau du modèle RPECV (VSEPR) [Gillespie et al. 2013]²⁰ en fonction du nombre de liaisons faites par l'atome et du nombre de doublets non liants

4.3.4 – C | FORCES DE LIAISON – Forces dièdres

Dans certains types de liaisons, l'orientation des liaisons de l'atome est influencée par le reste de la molécule. Les forces dièdres permettent de conserver les formations les plus communes. En ce sens, un potentiel peut être utilisé pour approximer cette préférence de rotation autour d'un lien [Haynes 2016]¹¹ :

$$V(\theta) = \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos[3(\theta_0 - \theta)]) + \frac{1}{2} V_6 (1 - \cos[6(\theta_0 - \theta)]) \quad (38)$$

Où $V(\theta)$ représente le potentiel en fonction de la rotation de l'atome relativement à la rotation de l'autre atome du lien (qui peut être défini comme étant l'un des liens de cet atome), V_3, V_6 sont des constantes documentées par groupe de lien et θ_0 l'angle d'équilibre. θ_0 ne peut être trouvé directement, en raison des très nombreux paramètres qui entrent en ligne de compte, mais il est possible de le trouver en faisant tourner l'atome ainsi que le reste de la molécule qui s'y rattache, autour de son lien afin de trouver le θ pour lequel le potentiel de tous les liens est le plus bas. Ce processus doit être abandonné lorsqu'en présence d'un lien double, puisque la forme des nuages électroniques empêche la molécule de tourner autour de ce lien et il l'angle est ainsi prédéfini. À cause des limitations de la section 4.2, il nous est garanti que la formation d'un lien triple entraînera une géométrie linéaire et ainsi une force dièdre nulle.

En dérivant ce potentiel pour obtenir le moment de force, nous trouvons :

$$\vec{\tau}(\theta) = -\left(\frac{3}{2} V_3 \sin[3(\theta_0 - \theta)] + \frac{6}{2} V_6 \sin[6(\theta_0 - \theta)]\right) \frac{\vec{D}_a \cdot \vec{D}_b}{\|\vec{D}_a\| \|\vec{D}_b\|} \quad (39)$$

Où \vec{D}_a, \vec{D}_b représentent les vecteurs de direction des deux atomes et où $\theta = a \cos\left(\frac{\vec{D}_a \cdot \vec{D}_b}{\|\vec{D}_a\| \|\vec{D}_b\|}\right)$.

4.4 | RÉSONANCE

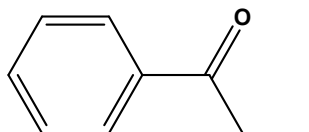
Dans une molécule, nous pouvons distinguer les électrons en deux catégories [Voisard et al. 2013]²¹ :

1. Les électrons fixes : ce sont tous les électrons qui sont essentiels pour maintenir la connectivité des atomes (électrons formant les liaisons simples (σ)) et l'identité de la molécule.
2. Les électrons mobiles : ce sont tous les électrons qui constituent les doublets libres (non-liant) et les liaisons doubles (π).

Ainsi, la résonance est causée par le déplacement de doublet d'électrons dit « mobile » dans la molécule. Pour que les électrons puissent se déplacer, ils doivent faire partie d'un système conjugué qui permet les déplacements. En voici la liste [Voisard et al. 2013]²¹ :

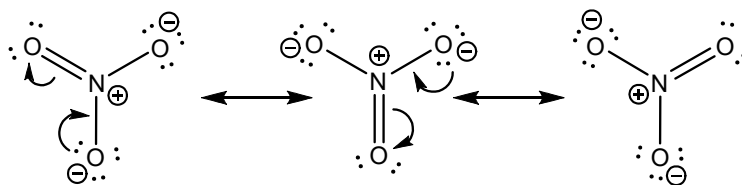
- $= - =$ liaison multiple/liaison simple/liaison multiple
- $= - +$ liaison multiple/liaison simple/charge positive
- $= X$ liaison multiple/atome électronégatif (X)
- $= +$ liaison multiple/charge positive
- $: - =$ doublet libre/liaison simple/liaison multiple
- $: - +$ doublet libre/liaison simple/charge positive

S'il n'y a pas de système conjugué, il ne peut pas y avoir de résonance. Cependant, il peut y avoir plusieurs systèmes conjugués qui se chevauchent, en voici un exemple de molécule :



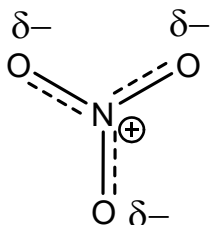
*Molécule de propiophénone ou benzoyléthane qui contient plusieurs systèmes conjugués qui se superposent
($= - =$ avec $= - =$ avec $= X$)*

Ainsi, dans une même molécule, les électrons mobiles vont changer de position et vont former des formes limites de résonance. Ces formes limites de résonance représentent chacune des possibilités de position des électrons qui se déplacent. [Voisard et al. 2013]²¹ En voici un schéma :



Exemple des différentes formes limites de résonance d'une molécule de NO_3 où les électrons se déplacent d'un atome à l'autre, ce qui crée « un déplacement » des liaisons π et des charges partielles.

Cependant, les observations des molécules faites par la communauté scientifique démontrent que les molécules ne sont pas à un temps t sous une forme de résonance, puis à l'instant suivant sous une autre. En effet, les molécules seraient dans un état appelé hybride de résonance, qui est un mélange des différentes formes limites de résonance. Ce qui signifie qu'une molécule est simultanément dans tous les états de formes limites. [Voisard et al. 2013]²¹ Voici un exemple d'hybride de résonance :



Représentation de l'hybride de résonance d'une molécule de NO_3

Ainsi, la longueur des liaisons est modifiée par la résonance, car, comme dans le cas du NO_3 , les liaisons peuvent être à la fois simples et doubles.

De plus, la résonance permet principalement de stabiliser la molécule. Seulement, il arrive qu'une forme limite de résonance soit plus stabilisante qu'une autre, donc sa contribution à l'hybride de résonance sera proportionnellement plus grande que les autres formes limites. Bien que le sujet soit complexe, une approximation simple peut aisément être mise en place dans notre système : il suffit de multiplier l'effet de chaque forme limite de résonance par la fraction de leur contribution. Ainsi, un lien qui se retrouve dans $\frac{1}{3}$ des formes limites n'aura qu' $\frac{1}{3}$ de son effet normal [Voisard et al. 2013]²¹.

4.5 | CONDENSÉ

En bref, nous représentons les atomes en tant que sphères possédant des caractéristiques chiffrées, qui pourront interagir entre elles par l'entremise de diverses forces et qui peuvent créer des liens discrets entre eux. Ces sphères feront évoluer leur position et leur vitesse à l'aide de la méthode d'intégration numérique de Verlet [Verlet 1967]⁹.

La somme des forces utilisée à chaque étape de la simulation aura pour formule :

$$\vec{F} = \sum \vec{F}_{\text{extérieures}} + \vec{F}_{\text{de liaisons}} \quad (40)$$

$$\vec{F}_{\text{extérieures}} = \sum \vec{F}_{\text{électrostatiques}} + \vec{F}_{\text{Pauli}} + \vec{F}_{\text{Wan der Walls}} \quad (41)$$

$$\vec{F}_{\text{de liaisons}} = \sum \vec{F}_{\text{Morse}} + \vec{F}_{\text{torsion}} + \vec{F}_{\text{dièdres}} \quad (42)$$

Les liens seront formés seulement si trois conditions sont respectées :

1. La distance entre les deux atomes est de moins de $2k$
2. Il y a de la place pour un lien dans les couches électroniques
3. Il n'y a pas plus de trois liens avec le même atome.

Lors de la création de ces liens, une charge partielle sera donnée à chaque atome suivant leur différence d'électronégativité. La contribution de chaque lien sera calculée en fonction du phénomène de résonance à la création de celui-ci. Ces liens ne seront détruits que lorsque la distance entre les deux atomes sera de plus de $2k$. Finalement, les électrons formant ce lien seront partagés entre les atomes suivant leur différence d'électronégativité.

9 | Bibliographie

- ¹ Newton, I. (2022). **Sir Isaac Newton's mathematical principles of natural philosophy and his system of the world.** Univ of California Press.
https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=vONsEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR9&dq=isaac+newton+Mathematical+Principles+of+Natural+Philosophy&ots=pHEqeb1leZ&sig=R-nCY7YnfaafKC52YIBxihaOGck&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- ² Proca, A. (1929). **L'équation de Schrödinger et l'énergétique.** *J. Phys. Radium*, 10(1), 1-14.
https://hal.science/file/index/docid/205364/filename/ajp-jphysrad_1929_10_1_1_0.pdf
- ³ Dalton, J. (1970). **Atomic theory.** Garden City, NY: Doubleday.
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/32/Foundations_of_the_atomic_theory_-_comprising_papers_and_extract%28IA_b21901958%29.pdf
- ⁴ Lewis, G. N. (1916). **The atom and the molecule.** *Journal of the American Chemical Society*, 38(4), 762-785.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02261a002>
- ⁵ Euler, L. (1768). **Institutionum calculi integralis volumen primum [secundum-tertium].. (Vol. 1).** *Impensis Academiae Imperialis Scientiarum.*
https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=royO_Dt8BIIC&oi=fnd&pg=PA1&dq+=Institutionum+calculi+integralis&ots=pbHPVlIYHo&sig=hkVznj-pbjBd-tJBpKBO9pOzEWU
- ⁶ Hindmarsh, A. C., & Petzold, L. R. (1995). **Algorithms and software for ordinary differential equations and differential-algebraic equations, Part I: Euler methods and error estimation.** *Computers in Physics*, 9(1), 34.
https://www.researchgate.net/profile/Linda-Petzold/publication/262160954_Algorithms_and_Software_for_Ordinary_Differential_Equations_and_Differential-Algebraic_Equations_Part_I_Euler_Methods_and_Error_Estimation/links/568be2880ae8445f58dbf30/Algorithms-
- ⁷ Runge, C. **Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen.** *Math. Ann.* **46**, 167–178 (1895).
<https://doi.org/10.1007/BF01446807> <https://link.springer.com/article/10.1007/bf01446807>
- ⁸ Kutta, W. (1901). **Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen.** *Teubner.*
https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=W.+Kutta%2C+Beitrag+zur+n%7Eherungsweisen+Integration+totaler+Differentialgleichungen%2C+Z.+Math.+Phys.+46+%281901%29+435--453.&btnG=#d=gs_cit&t=1711585167367&u=%2Fscholar%3Fq%3Dinfo%3AcT5IX5Z5hcJ%
- ⁹ Verlet. (1967). **A time integration algorithm for dynamics.** *Phys. Rev.* 165(201), 67-94.
- ¹⁰ Hairer, E., Lubich, C., & Wanner, G. (2003). **Geometric numerical integration illustrated by the Störmer-Verlet method.** *Acta numerica*, 12, 399-450. https://www.researchgate.net/profile/Ernst-Hairer/publication/344787015_Geometric_numerical_integration_illustrated_by_the_Stormer-Verlet_method/links/5f993ecd299bf1b53e4ba419/Geometric-numerical-integration-illustrated-by-the-Stoermer-Verlet-method.pdf
- ¹¹ Haynes, W.M. (Ed.). (2016). **CRC Handbook of Chemistry and Physics** (97th ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781315380476>
<https://archive.org/details/CRCHandbookOfChemistryAndPhysics97thEdition2016>
- ¹² Benson H., Lachance M., Séguin M., Villeneuve B., Marcheterre B., **Physique I, Mécanique, 5e édition,** Montréal, Édition du Renouveau Pédagogique Inc, 2015, 736 p. <https://www.erpi.com/fr/bundle-physique-1-m-can-ens-e-man-6m-d5-9782761354998.html>
- ¹³ J E Lennard-Jones 1931 **Cohesion** *Proc. Phys. Soc.* **43** 461 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/43/5/301>

- ¹⁴ London, F. (1937). **The general theory of molecular forces.** *Transactions of the Faraday Society*, 33, 8b-26.
<https://staff.ulsu.ru/moliver/ref/corr/lond36.pdf>
- ¹⁵ Pauli, W. (1924). **Pauli exclusion principle.** *Naturwiss*, 12, 741. https://cloudflare-ipfs.com/ipfs/QmXoypijW3WknFiJnKLwHCnL72vedxjQkDDP1mXWo6uco/wiki/Pauli_exclusive_principle.html
- ¹⁶ Bohr, N. (1913). I. **On the constitution of atoms and molecules.** *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(151), 1-25.
<https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/154368/1/1913-026%20PM%20Bohr%20-%20On%20the%20constitution%20of%20atoms%20%26%20molecules%20I%20-%20Binding%20of%20electrons%20by%20positive%20nuclei.pdf>
- ¹⁷ Lobato, A., Salvadó, M. A., Recio, J. M., Taravillo, M., & Baonza, V. G. (2021). **Highs and lows of bond lengths: Is there any limit?** *Angewandte Chemie*, 133(31), 17165-17173.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202102967>
- ¹⁸ Pyykkö P, Atsumi M. **Molecular single-bond covalent radii for elements** 1-118. *Chemistry*. 2009;15(1):186-97. doi: 10.1002/chem.200800987. PMID: 19058281. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19058281/>
- ¹⁹ Morse, P. M. (1929). **Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels.** *Physical review*, 34(1), 57. <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.34.57>
- ²⁰ Gillespie, R. J., & Hargittai, I. (2013). **The VSEPR model of molecular geometry.** Courier Corporation.
https://books.google.ca/books?id=6rDDAgAAQBAJ&dq=molecular+geometry+VSEPR&lr=&hl=fr&source=gbs_navlinks_s
- ²¹ Voisard B., & Cormier C. (2013). **Chimie Organique.** Les éditions CRC
https://issuu.com/editionscec/docs/chimie_organique