

Simulation microscopique et multiéchelle de la matière : modèles mathématiques, méthodes numériques

Frédéric LEGOLL, Gabriel STOLTZ

ENPC (Marne-la-Vallée)

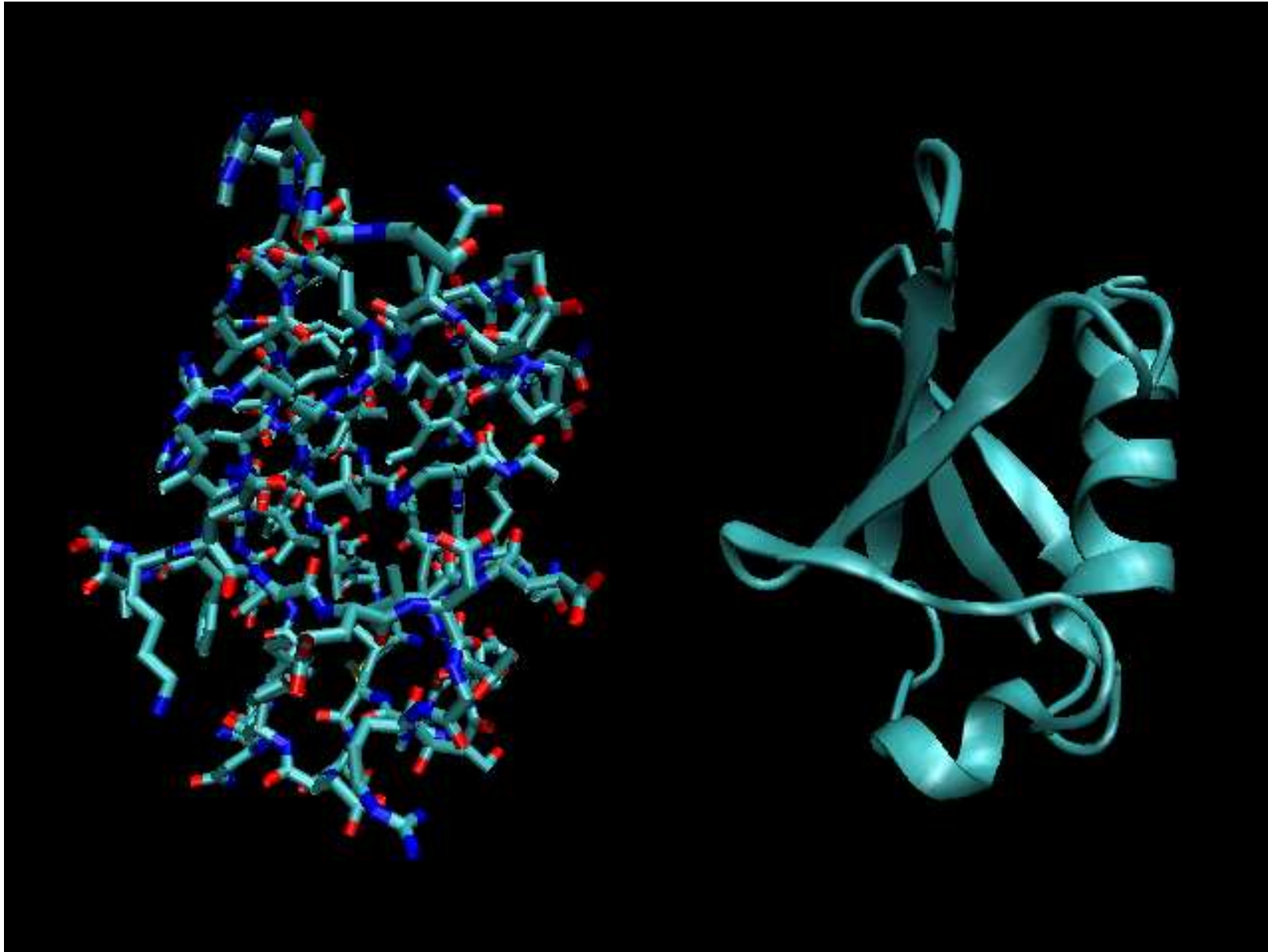
`http://cermics.enpc.fr/~{legoll,stoltz}/`

- Présentation du projet MICMAC :
 - Objectifs
 - Composition
 - Partenariats
- Introduction aux méthodes numériques pour la physique quantique :
 - L'équation de Schrödinger et ses approximations
 - Simulation des solides
- Introduction aux méthodes numériques pour la physique statistique :
 - Cadre conceptuel : la notion d'ensemble thermodynamique
 - En pratique : le calcul de propriétés moyennes du système
 - Un mot sur la métastabilité
- Méthodes multiéchelles
 - Approche couplée discret / continue
 - Un modèle réduit de matériaux à température finie

Présentation de l'équipe MICMAC, équipe projet de l'INRIA

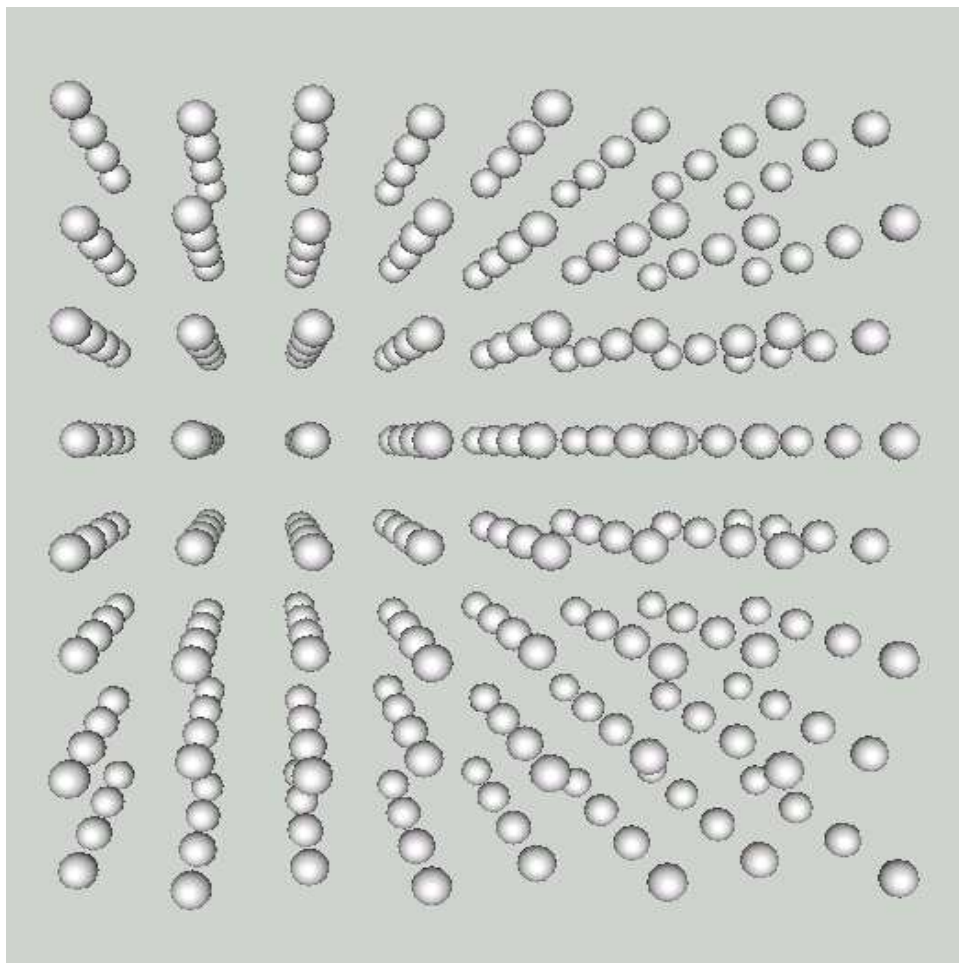
- MICMAC = *Méthodes et Ingénierie du Calcul Multiéchelle de l'Atome au Continuum*
- Site internet <http://www-rocq.inria.fr/MICMAC/>
- Permanents :
 - l'équipe *Simulation moléculaire et multiéchelle* du CERMICS (ENPC) : Xavier Blanc, Eric Cancès, Claude Le Bris, Tony Lelièvre, Gabriel Stoltz
 - au LAMI (ENPC) : Frédéric Legoll
 - au CEREMADE (Univ. Paris 9 Dauphine) : Gabriel Turinici
- 3 post docs, 7 étudiants en thèse
- Thématiques principales :
 - méthodes numériques pour la chimie et la physique quantiques
 - méthodes numériques pour la physique statistique
 - modèles multiéchelles

Un exemple en biochimie

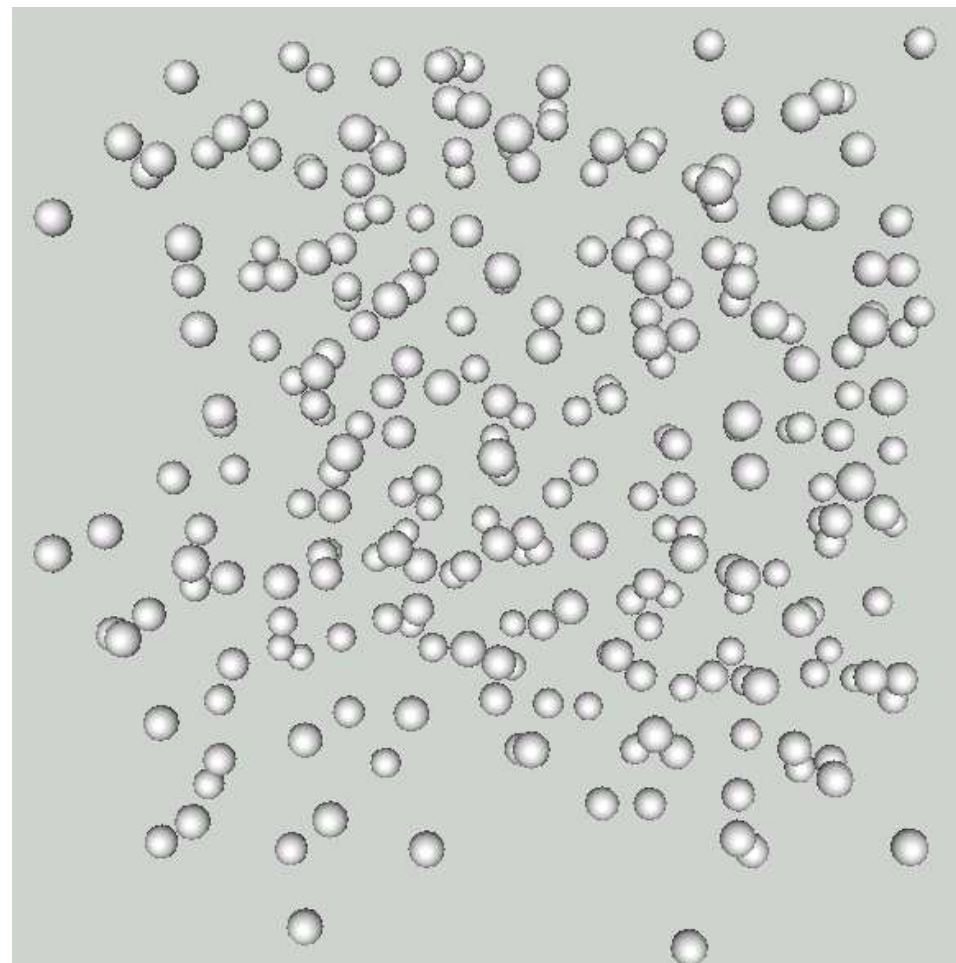


Molécule d'ubiquitine (code NAMD, visualisation VMD), simulée pendant 20 ps (image toutes les 10 fs) à une température de 300 K:

- Structure de la molécule (état fondamental) donnée par la **physique quantique**: pourquoi la molécule a-t-elle cette forme, pourquoi peut-elle réagir avec certaines enzymes, ...
- Propriétés moyennes données par la **physique statistique** : quelle proportion de molécules trouve-t-on dans cette conformation à température ambiante, ...
- Des questions de modélisation **multiéchelle**:
 - décrire une partie de la molécule quantiquement (zone réactive), le reste de façon classique ;
 - utiliser une description à “gros grains” pour étudier le repliement de la protéine.

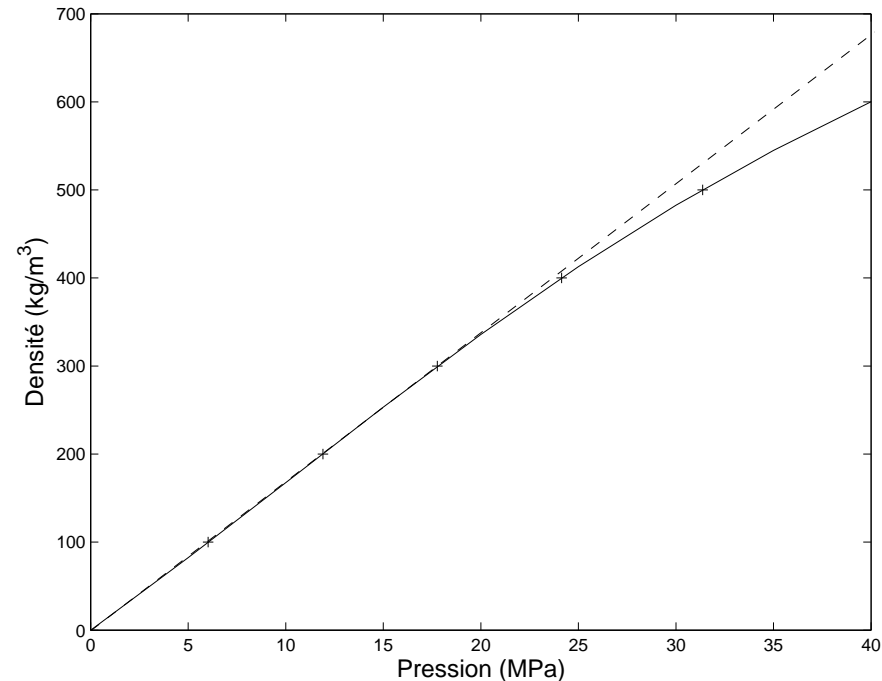
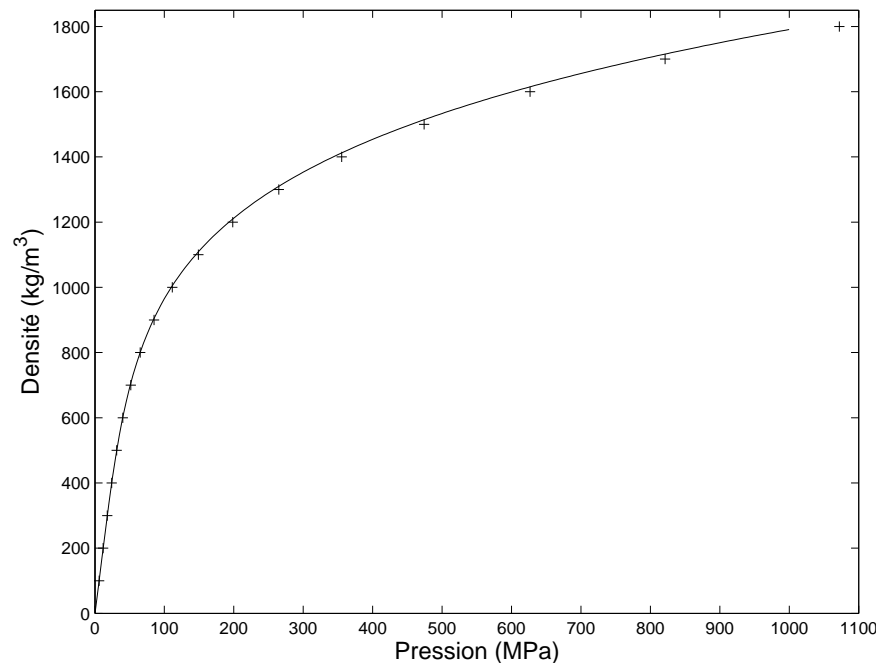


(a) Cristal d'argon solide (température basse)



(b) Fluide d'argon (température haute)

Le **crystal d'argon** fond-il ou ne fond-il pas ? Quelle est son équation d'état ?
(Diagramme pression/densité de l'argon à $T = 300$ K)



- modélisation moléculaire (réseau, interactions entre particules) via la physique quantique
- la physique statistique fait le lien avec la description macroscopique
- approche multiéchelle pour construire un modèle réduit, un modèle continu de solvant, ...

- Principaux partenaires industriels:
 - EdF (depuis 10 ans), CEA (depuis 6 ans)
 - sur d'autres thèmes: Alcan (depuis 10 ans), EADS.
- Participation à plusieurs ANR:
 - avec d'autres **mathématiciens appliqués**: analyse numérique pour la dynamique moléculaire
 - avec des **physiciens** du CEA: modélisation multiéchelle des matériaux
 - avec des **chimistes** de l'ENS Lyon: nouveaux algorithmes pour la réactivité chimique.
 - avec **EDF**: algorithmes parallèles pour la chimie quantique
- C. Le Bris, co-organisateur des années thématiques *Fluides complexes* à Pekin (2007-2008), et *Mathématiques et Chimie* à l'IMA (Minneapolis, 2008-2009).

Méthodes numériques pour la physique quantique

- Système composé de
 - M noyaux figés à des positions \bar{x}_i
 - N électrons : positions $x_j \in \mathbb{R}^3$ et spins $\sigma_j \in \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$
- Etat du système décrit par la fonction d'onde

$$\psi(t; (x_1, \sigma_1), \dots, (x_N, \sigma_N)) \in \mathbb{C},$$

- La fonction d'onde est antisymétrique : principe de Pauli
- normalisée en norme L^2 ($|\psi|^2 =$ probabilité de présence)

$$\sum_{\sigma_1 \in \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}} \dots \sum_{\sigma_N \in \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi(t, (x_1, \sigma_1), \dots, (x_N, \sigma_N))|^2 dx_1 \dots dx_N = 1.$$

- Pour simplifier, on omettra la variable de spin

- Opérateur Hamiltonien sur $\mathcal{H} = \bigwedge_{i=1}^N L^2(\mathbb{R}^3 \times \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}, \mathbb{C})$

$$H_{\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|x_i - \bar{x}_k|} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

- Etat fondamental (les positions \bar{x}_k des noyaux sont des paramètres)

$$V(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M) = \inf \{ \langle \psi, H_{\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_M} \psi \rangle \mid \psi \in \mathcal{H}, \|\psi\|_{L^2} = 1 \}$$

- Un état fondamental vérifie l'équation de Schrödinger (indépendante du temps)

$$H\psi = E\psi.$$

- Il faut donc résoudre une équation aux dérivées partielles (linéaire) en grande dimension !

● Unités atomiques

- masse : $9,11 \times 10^{-31}$ kg
- longueur : rayon de Bohr $a_0 = 5,29 \times 10^{-11}$ m
- temps : $2,42 \times 10^{-17}$ s
- énergie : 1 Hartree = $4,36 \times 10^{-18}$ J = 27,2 eV = 627 kcal/mol

● Ordres de grandeur en énergie

- énergie d'un atome de carbone : ~ 100 ha
- énergie d'un atome d'hydrogène : 0.5 ha
- énergie d'une liaison covalente : ~ 0.15 ha (100 kcal/mol)
- énergie d'excitation électronique : ~ 0.03 ha (1 eV)
- $k_B T$ à température ambiante : ~ 0.001 ha (1/40 eV)
- précision spectroscopique : ~ 0.000005 ha (1 cm^{-1})

- Méthodes exactes (en principe) : résolution directe, Monte Carlo quantique (diffusion, variationnel)
- Méthodes approchées :
 - modèle exact mais espace variationnel approché (par exemple, Hartree-Fock, qui conduit à un système **non-linéaire** d'équations en dimension plus **petite**) ;
 - modèle approché : Théorie de la fonctionnelle de la densité (on reformule le problème comme une minimisation sur la densité électronique seulement)
- Taille des systèmes que l'on peut traiter:
 - Précision spectroscopique pour les petits systèmes organiques
 - Quelques dizaines d'atomes : précision de l'ordre de $k_B T$
 - Plusieurs centaines/milliers d'atomes : résultats qualitatifs

- Le théorème de Hohenberg et Kohn montre que, pour un potentiel V_{nuc} donné (engendré par les noyaux), l'énergie de l'état fondamental est

$$E = \inf_{\rho} \left\{ F_{\text{L}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} \rho V_{\text{nuc}} \right\}$$

c'est à dire que le système est complètement déterminé par la densité électronique de son état fondamental :

$$\rho(x_1) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x_1, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N$$

- La fonctionnelle F_{L} est la fonctionnelle de la densité, qui est inconnue ...
- En pratique, on cherche de bonnes approximations de F_{L}

- On écrit $\sum_{i=1}^N |\phi_i(x)|^2 = \rho(x)$
- Equations de Kohn-Sham = problème non-linéaire mais en dimension beaucoup plus petite !

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{nuc}}(x) + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(y)}{|x-y|} dy + v_{\text{xc}}(\rho) \right) \phi_i(x) = \varepsilon_i \phi_i(x), \\ \varepsilon_1 \leq \dots \leq \varepsilon_N \text{ plus petites valeurs propres, } \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij} \end{cases}$$

- Modélisation physique : choix de v_{xc}
- Algorithme numérique :
 - discrétisation des orbitales ϕ_i sur une base finie (orbitales localisées \simeq "atomiques" ou ondes planes)
 - on cherche une solution auto-consistante (itération de point fixe)

- Solide périodique = répétition d'une maille unité sur un réseau \mathcal{R}
- Le Hamiltonien du système est

$$H_{\text{per}} = -\frac{1}{2}\Delta + \mathcal{V}_{\text{per}},$$

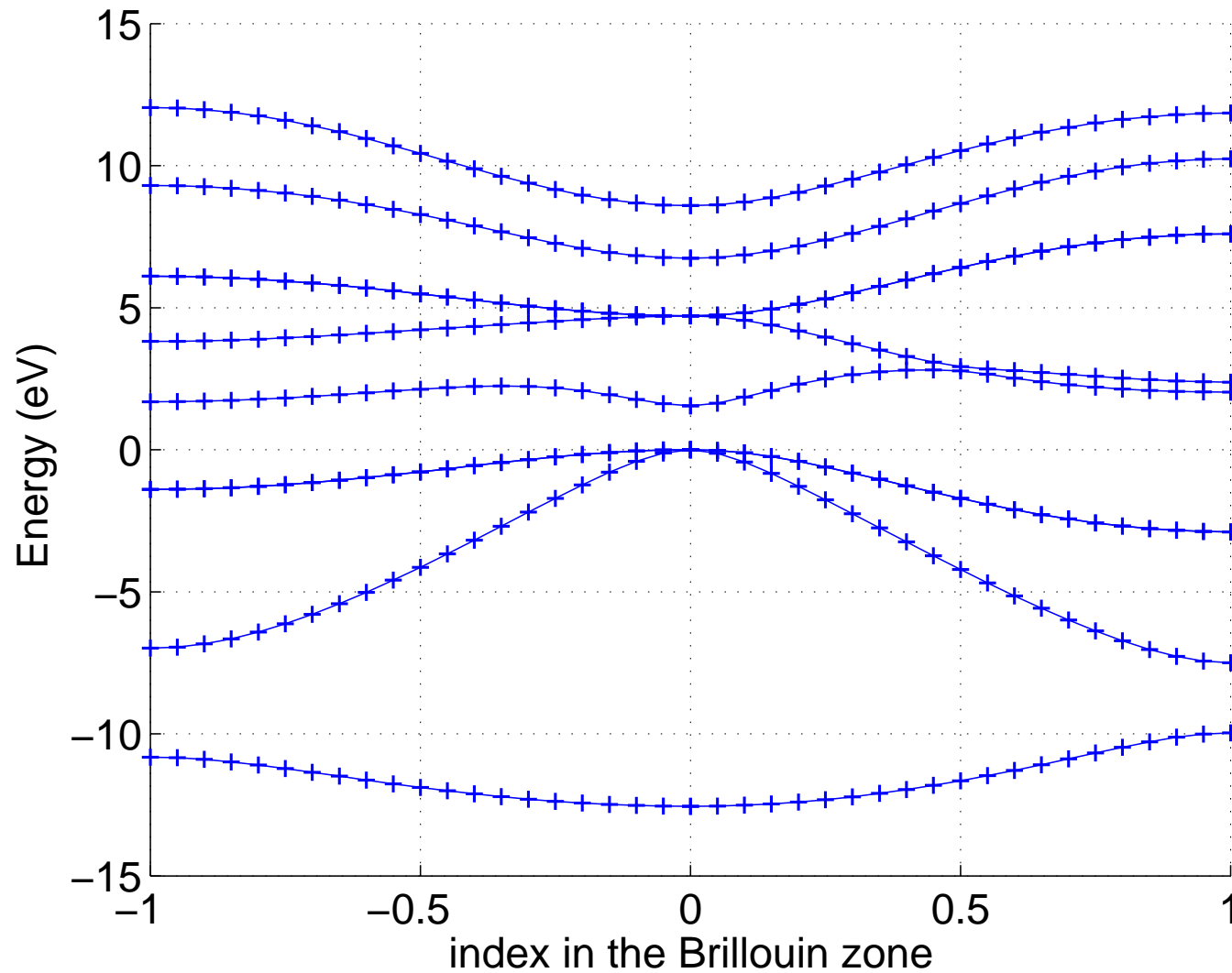
où \mathcal{V}_{per} est le potentiel (périodique) engendré par les noyaux

- Fonctions d'ondes consistantes avec le réseau sous-jacent

$$\begin{cases} H_{\text{per}}\phi = E\phi, \\ \tau_{\mathbf{R}}\phi = e^{-ik\cdot\mathbf{R}}\phi, \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{R} \end{cases}$$

= vecteur propre commun du Hamiltonien et des opérateurs de translation

- On montre alors que $\phi(x) = \psi(x)e^{ik\cdot x}$ avec ψ une fonction \mathcal{R} -périodique.
- Cela revient finalement à résoudre un problème de minimisation pour chaque k



Spectre de bandes : GaAs, semi-conducteur, modèle “tight-binding”

Méthodes numériques pour la physique statistique

- Description **microscopique** d'un système classique de N particules:

$$(q, p) = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \in \mathbb{R}^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$$

- Positions $q \in \mathcal{M}$, avec $\mathcal{M} \subset \mathbb{R}^{3N}$ (tout l'espace est accessible), ou \mathbb{T}^{3N} (conditions de bord périodiques), ...
- **Energie** du système:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, \dots, q_N)$$

- Toute la physique est contenue dans l'expression de V :
 - le potentiel peut être issu d'un calcul (physique quantique)
 - ou il peut être donné par une fonction empirique

Exemple d'énergie potentielle : les gaz rares

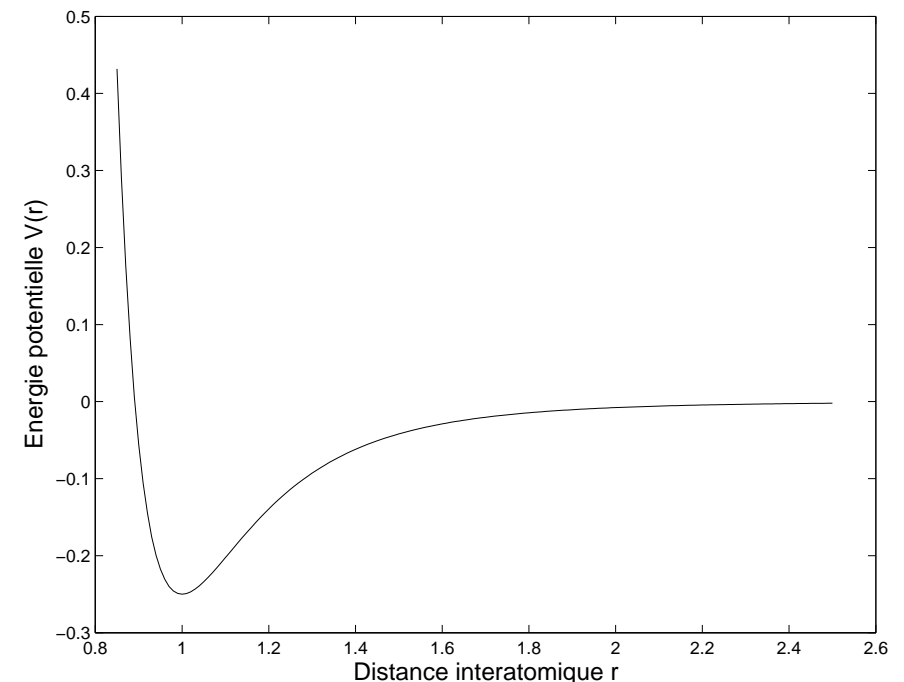
- Potentiel de paire : les interactions entre particules se font deux à deux indépendamment les unes des autres

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V_0(|q_j - q_i|)$$

- Cas du fluide de Lennard-Jones : décrit bien les gaz rares dans des conditions thermodynamiques usuelles

Pour une distance $r = |q_1 - q_2|$,

$$V_0(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



- Quelques ordres de grandeur:
 - Distances typiques: quelques Å
 - Energies typiques à température ambiante $\sim k_B T \simeq 4 \times 10^{-21}$ J,
 - Nombre de molécules dans un échantillon macroscopique
 $\sim \mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ atomes !
- Il est **impossible** (et **inutile**) de connaître parfaitement l'état microscopique d'un système
- Ce qui est important, et observable à notre échelle, ce sont des **moyennes**
- Toutefois, on peut également
 - calculer des propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique)
 - utiliser la dynamique moléculaire comme un **microscope numérique** (propriétés hors d'équilibre)

- Grandeurs thermodynamiques d'**équilibre** (pression, ...) = **moyenne** :

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3N}} A(q, p) d\mu(q, p)$$

- Choix d'un **ensemble thermodynamique** \equiv mesure de probabilité $d\mu$ (dépend des conditions physiques d'observation):

- microcanonique (NVE, **énergie constante**) ;
- canonique (NVT, "**temperature constante**") : mesure de Boltzmann-Gibbs

$$d\mu_{\text{NVT}} = \frac{1}{Z_{\text{NVT}}} \exp(-\beta H(q, p)) dq dp, \quad \beta = 1/(k_B T)$$

- Autres choix possibles (grand-canonique, isobare, ...)
- Certaines propriétés ne peuvent pas être calculées ainsi (énergie libre, entropie) !

- Pression :

$$A(q, p) = \frac{1}{3|\mathcal{M}|} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{m_i} - q_i \cdot \nabla_{q_i} V(q) \right)$$

- Température :

$$A(q, p) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}$$

- Chaleur spécifique à volume constant :

$$C_V = \frac{\mathcal{N}_a}{Nk_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$

Il est en général difficile de calculer $\langle A \rangle = \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3N}} A(q, p) d\mu(q, p)$ car c'est une **intégrale en grande dimension** !

- Mesure $d\mu_{\text{NVE}}(q, p) = \delta(H(q, p) - E) dq dp$
- Postulat ergodique :

$$\langle A \rangle_{\text{NVE}} = \int A(q, p) d\mu_{\text{NVE}}(q, p) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt$$

le long des trajectoires des **équations de Newton**:

$$\begin{cases} \frac{dq(t)}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p}(q(t), p(t)) &= M^{-1}p(t) \\ \frac{dp(t)}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q}(q(t), p(t)) &= -\nabla V(q(t)) \end{cases}$$

- Preuve pour les systèmes intégrables ou leurs perturbations (théorie KAM)
- Accélération de la convergence et impact de la discrétisation des trajectoires: E. CANCÈS et al, *J. Chem. Phys.* 2004 et *Numer. Math.* 2005.

- Calculer $\langle A \rangle_{\text{NVT}} = \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3N}} A(q, p) d\mu_{\text{NVT}}(q, p)$? (**Grande dimension**)
- Plusieurs stratégies possibles:
 - (1) Méthodes **purement stochastiques** (variables aléatoires indépendantes i.i.d. + loi des grands nombres)
 - (2) Méthodes mélangeant **aspects stochastiques et déterministes** : chaînes de Markov (Metropolis-Hastings, Hybrid Monte-Carlo) ou processus stochastiques (Langevin)
 - (3) méthodes **déterministes** à la Nosé-Hoover (système étendu)
- Comparaison théorique et numérique^a : convergence théorique pour (1)-(2), en pratique (2) plus efficace/facile à utiliser.
- Preuve de non convergence pour (3) dans certains cas^b.

^aE. CANCÈS, F. LEGOLL ET G. STOLTZ, *M2AN*, 2007

^bF. LEGOLL, M. LUSKIN ET R. MOECKEL, *ARMA*, 2007

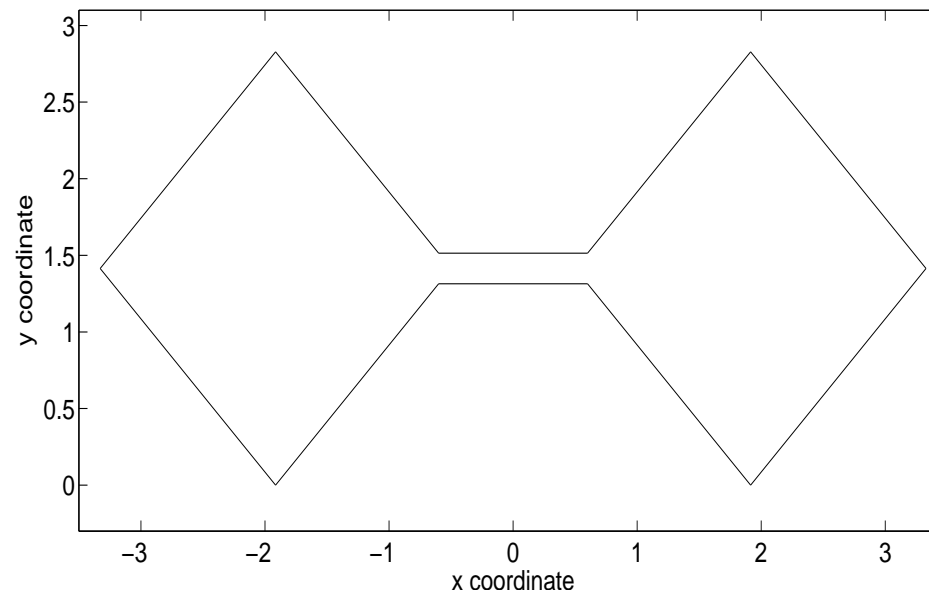
- Dynamique de Langevin (solvants implicites en biologie):

$$\begin{cases} dq_t = M^{-1} p_t dt \\ dp_t = -\nabla V(q_t) dt - \gamma M^{-1} p_t dt + \sqrt{2\gamma k_B T} dW_t \end{cases}$$

- On peut montrer que la dynamique de Langevin est **ergodique**:
convergence le long d'une trajectoire partant de $(q^0, p^0) = x$:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q_t^x, p_t^x) dt = \frac{1}{Z_{\text{NVT}}} \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3N}} A(q, p) e^{-\beta H(q, p)} dq dp$$

- Convergence théorique de certaines méthodes précédentes:
 - Les méthodes probabilistes convergent en $O(N^{-1/2})$
 - Les méthodes déterministes convergent en $O(N^{-1})$ *lorsqu'elles convergent* ... (prouvé pour les systèmes intégrables et leurs perturbations).
- Cependant, les préfacteurs peuvent être très grands : métastabilité.
- Deux origines : barrière énergétique ou **barrière entropique**:



- Métastabilité \equiv barrière d'énergie libre (énergie + entropie)
- On se donne une **coordonnée de réaction** $\xi : q \in \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{R}$ (angle, longueur, ...) qui caractérise la direction de la métastabilité

- Différence d'énergie libre $\Delta F = -\beta^{-1} \ln \left(\frac{\int_{\mathcal{M}} e^{-\beta V(q)} \delta_{\xi(q)-z_1} dq}{\int_{\mathcal{M}} e^{-\beta V(q)} \delta_{\xi(q)-z_0} dq} \right)$

- Pour vaincre la métastabilité :

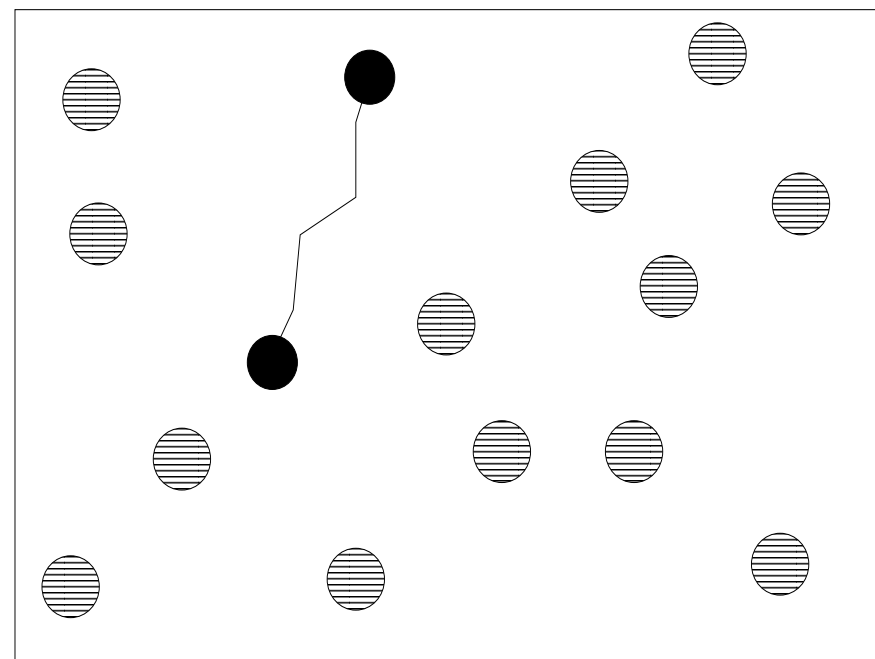
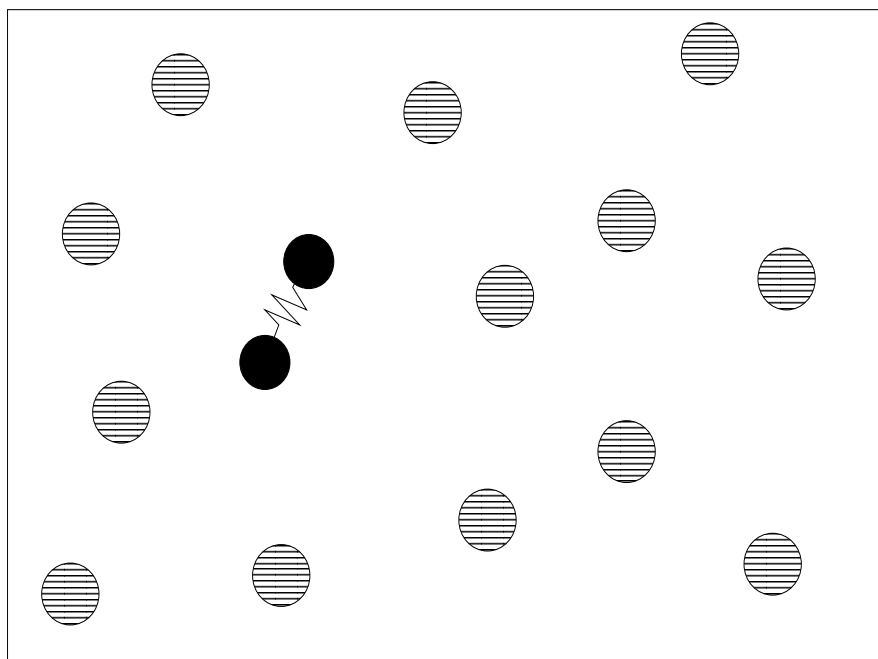
- Dynamique biaisée : échantillonner $V(q) - F(\xi(q))$ en calculant au préalable (une approximation de) l'énergie libre
- Dynamique biaisée adaptative, où le biais dépend de l'histoire

$$\begin{cases} dq_t = M^{-1} p_t dt \\ dp_t = -\nabla V_{\text{biais}}(q_t, t) dt - \gamma M^{-1} p_t dt + \sqrt{2\gamma k_B T} dW_t \end{cases}$$

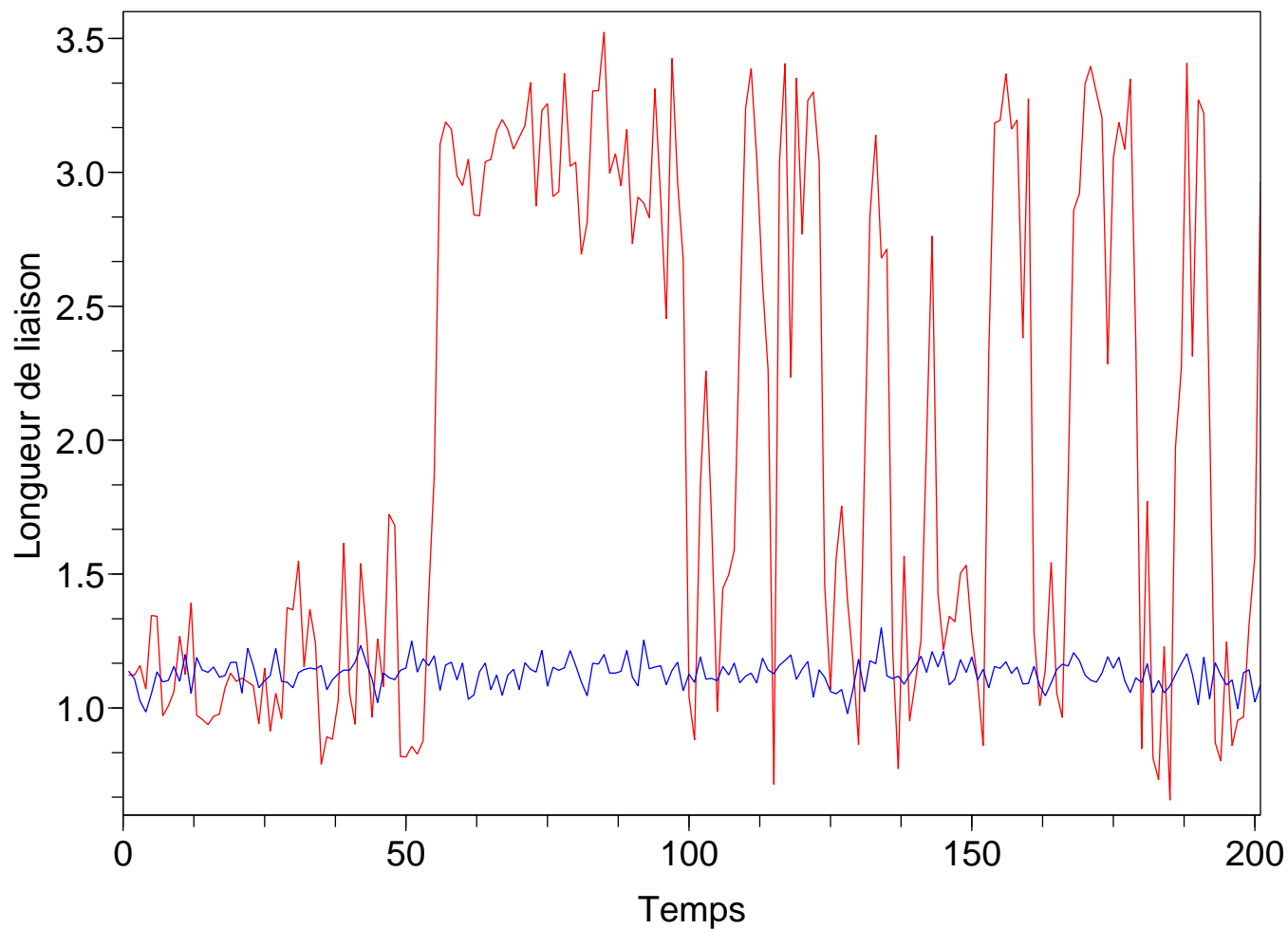
avec $V_{\text{biais}}(q, t) = V(q) - \mathcal{F}(\xi(q), t)$

Application : effets de solvants sur la dynamique conformationnelle (1)

- Deux particules (q_1, q_2) interagissant selon $V_S(r) = h \left[1 - \frac{(r - r_0 - w)^2}{w^2} \right]^2$ potentiel en double puits, fonds de puits en $r = r_0$ et $r = r_0 + 2w$.
- Les particules sont plongées dans un solvant.
- Coordonnée de réaction $\xi(q) = \frac{|q_1 - q_2| - r_0}{2w}$, un état compact $\xi(q) = 0$, un état allongé $\xi(q) = 1$



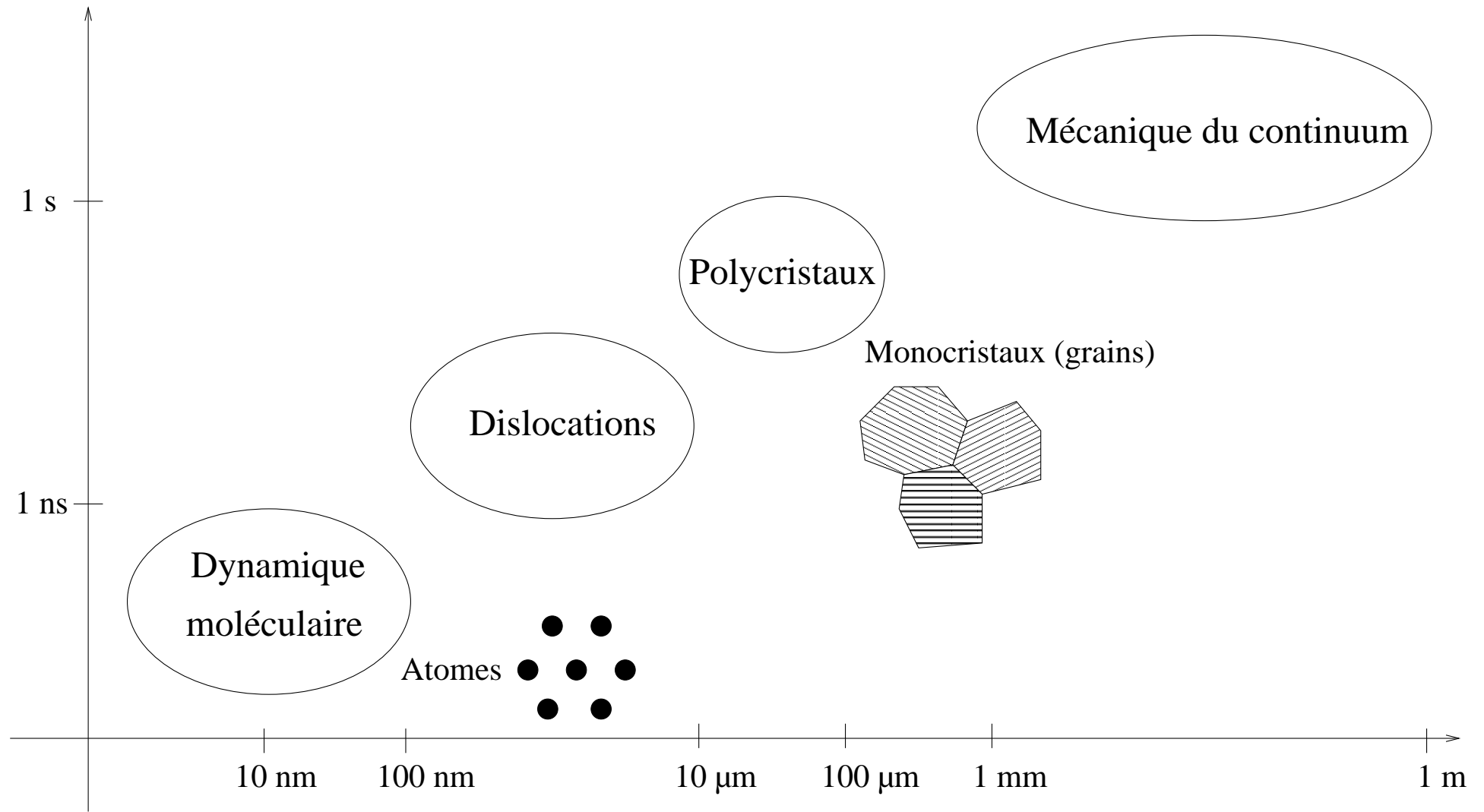
Application : effets de solvant sur la dynamique conformationnelle (2)



Bleu : sans terme de biais. Rouge : force adaptative biaisante.

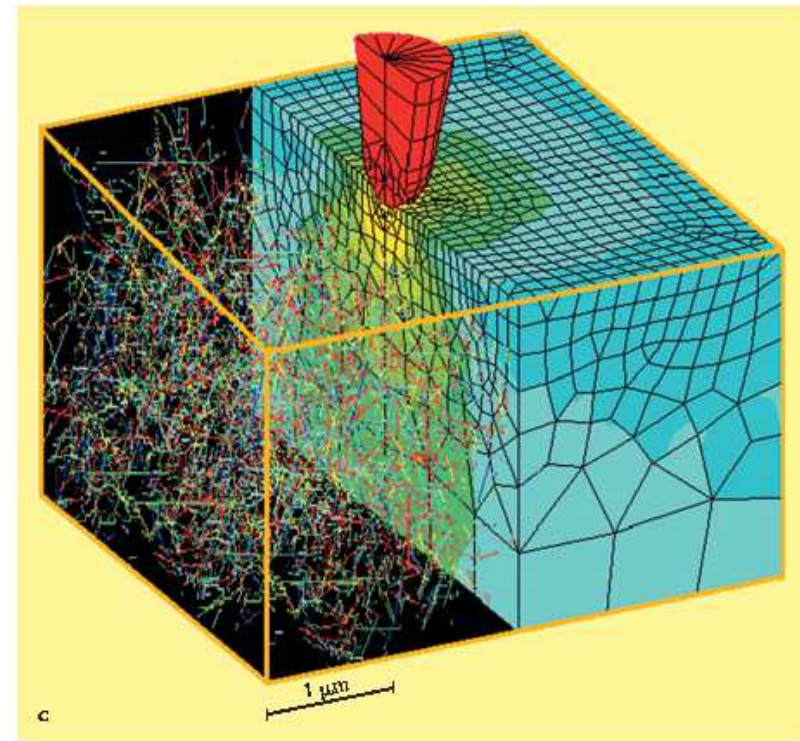
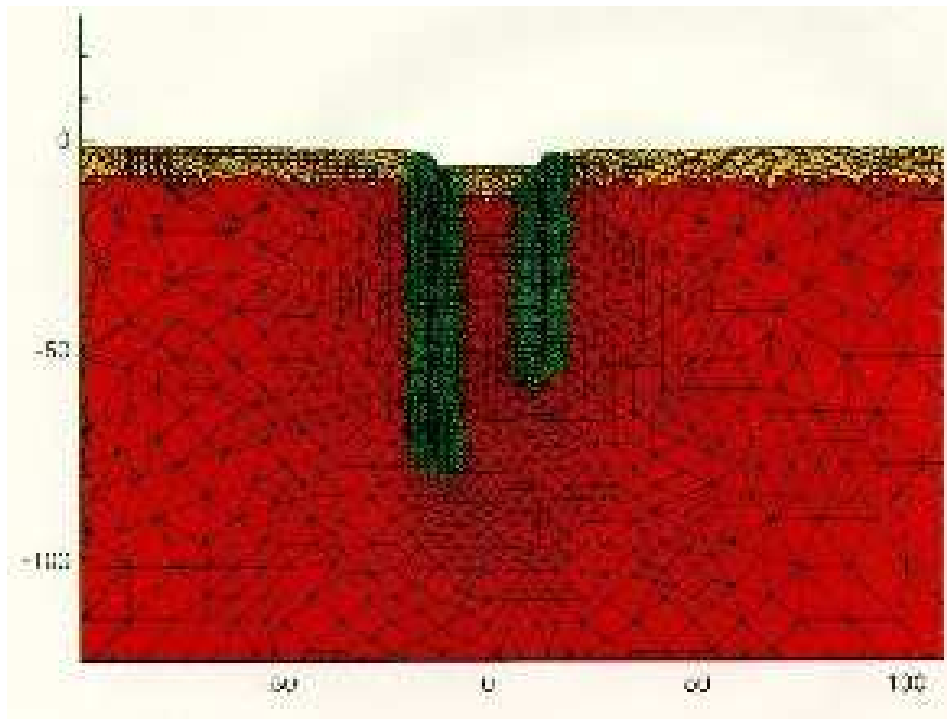
Modèles et méthodes multiéchelles

Modélisation des matériaux à différentes échelles



Quelques exemples de problèmes multi-échelles

- nano-indentation: Tadmor, Miller, Phillips, Ortiz, J. of Material Research, 1999, www.qcmethod.com (à gauche), ou simulations du CEA (à droite).
- dislocation: coeur localisé, grande zone d'influence.
- fracture: pointe de fracture localisée, lente décroissance de σ et ε .



Au moins deux modèles (correspondant à des échelles différentes) sont nécessaires.

- Mécanique moléculaire : énergie associée à la configuration (q_0, \dots, q_N)

$$V(q_0, \dots, q_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(q_j - q_i)$$

⊕ les phénomènes à l'échelle atomique sont pris en compte ;

⊖ coût calcul!

- Mécanique du continuum : énergie associée au champ de position courante $q(x)$:

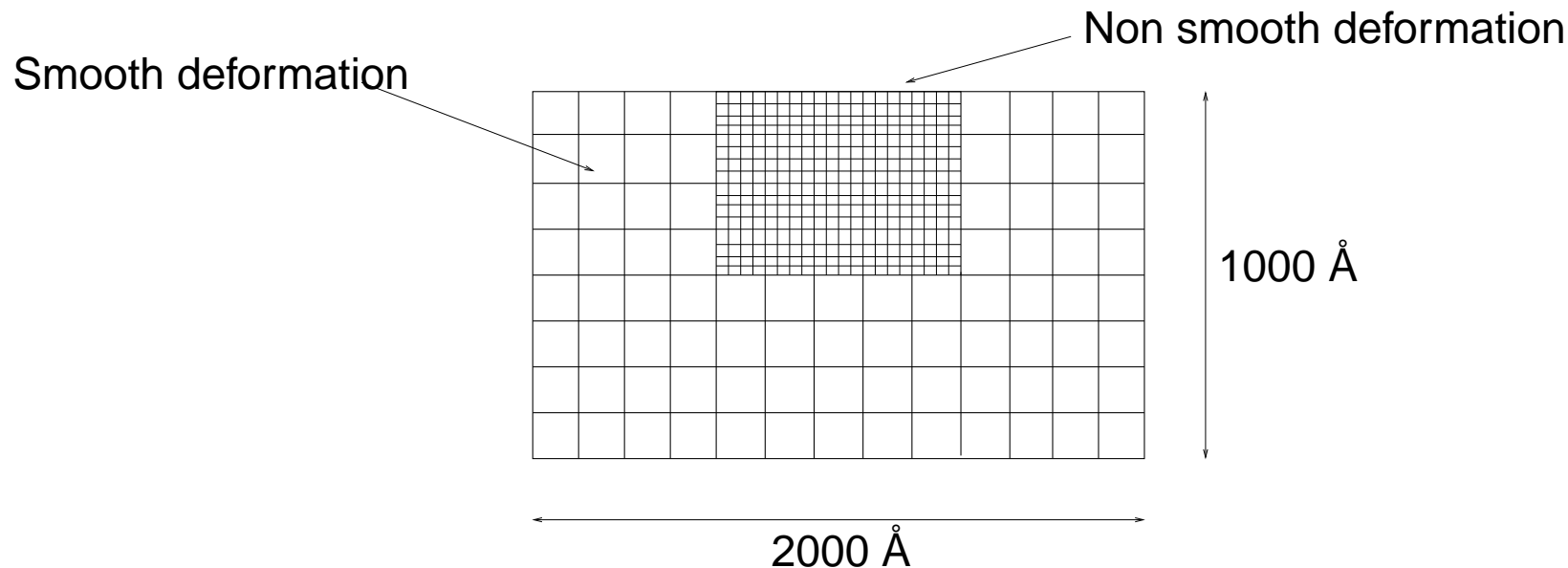
$$E_M(q) = \int_{\Omega} W_M(\nabla q(x)) dx$$

⊕ efficacité numérique;

⊖ nécessité de postuler W_M (difficile!); ne prend pas en compte la nature atomistique de la matière.

Un paradigme: simuler simultanément les deux modèles

- Loi constitutive macro : **valide** uniquement dans sous-domaine $\Omega_M \subset \Omega$.
- Déformation attendue : **irrégulière** dans une **petite région** du solide.
- Idée : modéliser Ω_M à l'**échelle macroscopique** et $\Omega \setminus \Omega_M$ à l'**échelle fine** ;
difficulté : **couplage** des deux modèles à l'interface.



Décomposition de domaine : problème couplant un **modèle atomistique** (précis) avec un **modèle de mécanique du continuum** (efficace).

Une manière de poser le problème : chercher un minimum global de l'énergie.

Exemples de méthodes :

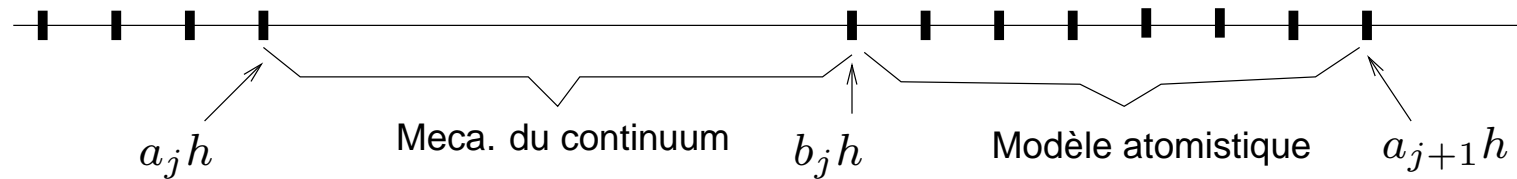
- Quasi Continuum Method (cf www.qcmethod.com): TADMOR, PHILLIPS, ORTIZ, *Langmuir* (1996) → DUPUY ET AL, *PRL* (2005)
- Méthode Arlequin (H. BEN DHIA, Centrale)
- Il existe bien d'autres méthodes, et aussi d'autres paradigmes (méthodes FE2 sans loi de comportement macroscopique, ...).

Les questions essentielles:

- consistance des modèles micro et macro ($V(q) \rightarrow E_M(q)$): BLANC, LE BRIS, LIONS pour des réseaux périodiques ou aléatoires, BRAIDES, DAL MASO, GARRONI pour d'autres approches, ...
- conditions d'interface
- décomposition adaptative du domaine
- estimateurs d'erreur (X. BLANC, C. LE BRIS, F. LEGOLL, *M2AN* (2005)).

Exemple très simple : un modèle couplé 1D

On se donne une partition $\Omega = \Omega_M \cup \Omega_\mu$:



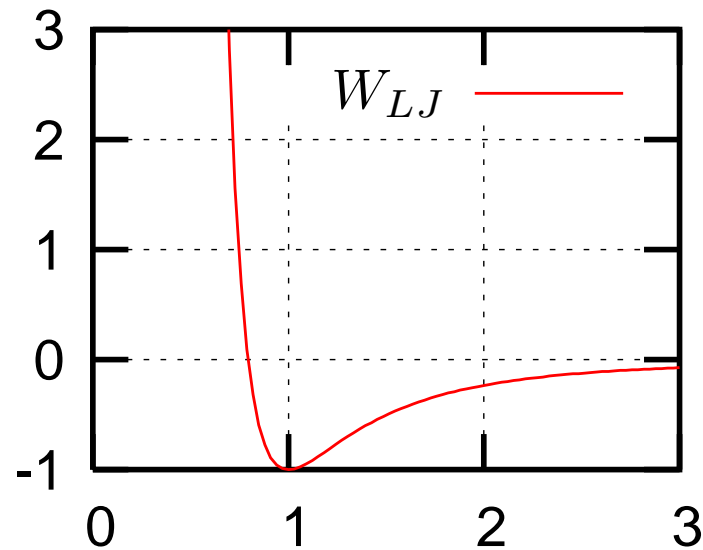
$$E_c(q) = \int_{\Omega_M} W(q'(x)) dx + h \sum_{i, [ih, ih+h] \subset \Omega_\mu} W\left(\frac{q_{i+1} - q_i}{h}\right)$$

On peut aussi prendre en compte des forces de volume, ...

Compromis **efficacité numérique** / **précision**

$$\inf \left\{ E_c(q), \quad q_{a_j} = q((a_j h)^+), \quad q_{b_j} = q((b_j h)^-), \quad q(0) = 0, \quad q(L) = a \right\}$$

Un cas intéressant : le potentiel de Lennard-Jones



- Le problème atomistique fait apparaître des singularités (“fracture”)
- On se donne une partition micro/macro du domaine, on minimise l’énergie :
 - résolution exacte dans la zone macro : une singularité apparaît dans la zone macro !
 - résolution efficace par EF dans la zone macro : la singularité apparaît dans la zone micro !

Bilan : même dans un cas aussi simple, des difficultés apparaissent . . .

- Lorsque A ne dépend que de $q_r \subset (q_1, \dots, q_N)$, on peut calculer plus efficacement la moyenne

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\mathbb{R}^{3N}} A(q_r) \exp(-\beta V(q)) dq$$

où on a introduit $q = (q_1, \dots, q_N) = (q_r, q_c)$

- Introduisant l'énergie libre $E_{CG}(q_r, \beta)$ définie par

$$\exp(-\beta E_{CG}(q_r, \beta)) := \int_{\mathbb{R}^{3N_c}} \exp(-\beta V(q_r, q_c)) dq_c$$

on a finalement

$$\langle A \rangle = Z_r^{-1} \int_{\mathbb{R}^{3N_r}} A(q_r) \exp(-\beta E_{CG}(q_r, \beta)) dq_r$$

- Calcul de l'intégrale plus simple car dimension plus petite

Calcul de E_{CG} via la méthode QuasiContinue

Pour une coordonnée de réaction q_r fixée, on écrit

$$q_c = \bar{q}_c(q_r) + \xi_c$$

et on fait l'hypothèse que ξ_c est petit. On **développe** l'énergie:

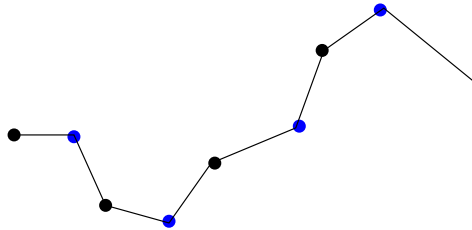
$$\begin{aligned} V(q_r, q_c) &= V(q_r, \bar{q}_c(q_r) + \xi_c) \\ &\approx V(q_r, \bar{q}_c(q_r)) + \frac{\partial V}{\partial q_c}(q_r, \bar{q}_c(q_r)) \cdot \xi_c + \frac{1}{2} \xi_c \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial q_c^2} \cdot \xi_c \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi, } E_{CG}(q_r) = -\frac{1}{\beta} \ln \int_{\mathbb{R}^{3N_c}} \exp(-\beta V(q_r, q_c)) d\xi_c$$

est calculable **analytiquement** (intégrale de gaussienne).

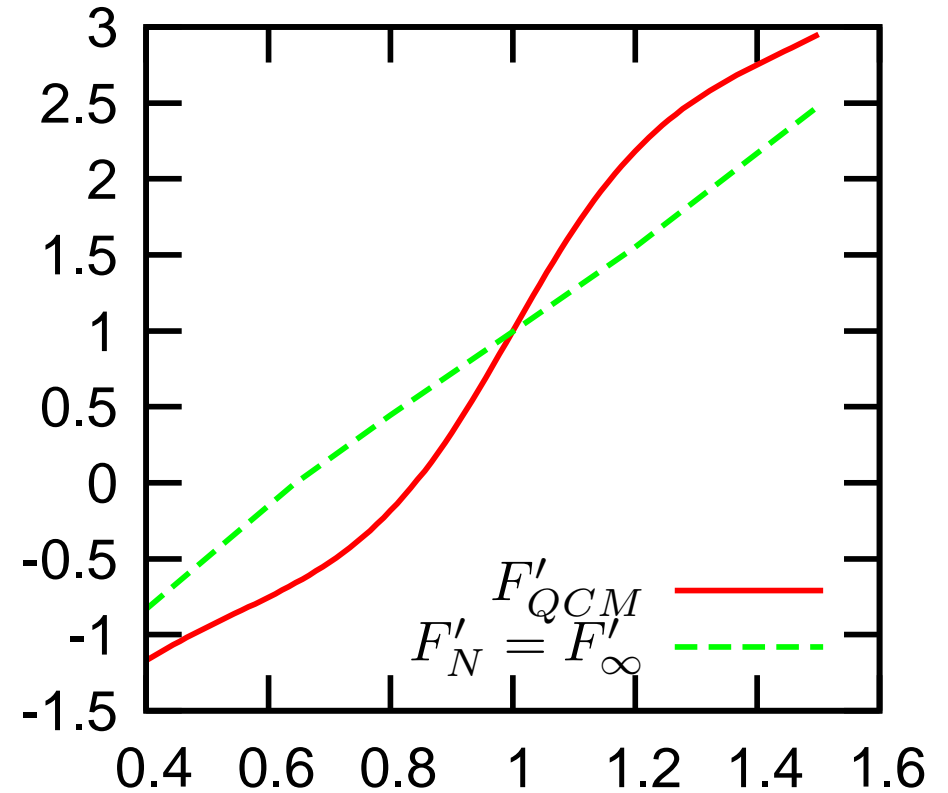
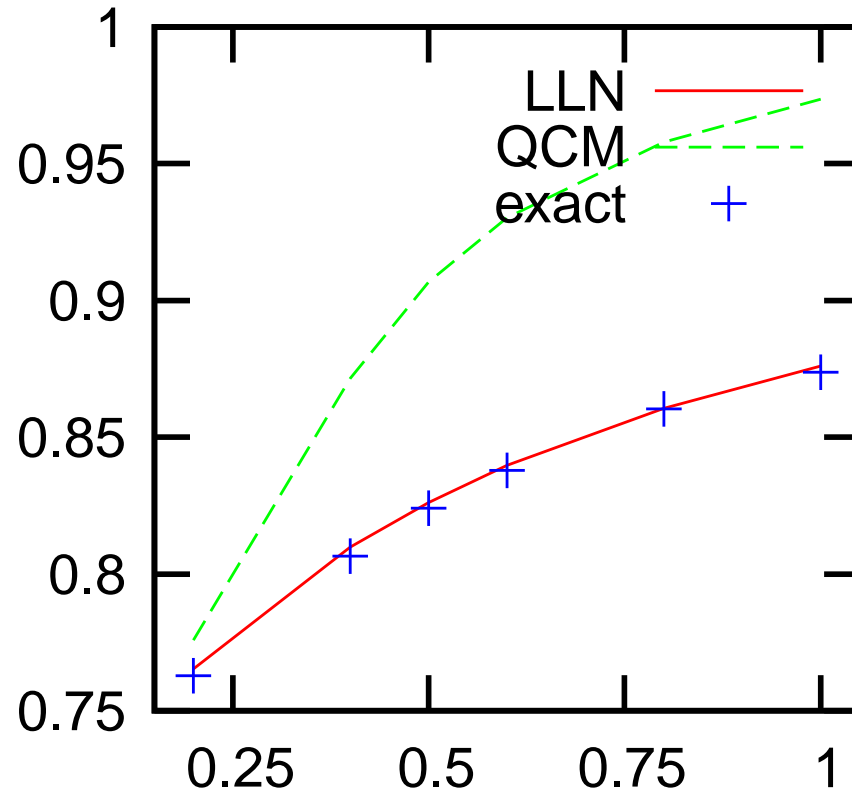
En pratique, $\bar{q}_c(q_r) \equiv$ approximation EF linéaire par morceaux.

- ⊕ Résultats OK à basse température, 2D et 3D OK.
- ⊖ On ne contrôle pas l'erreur!



- Nous avons développé une approche pour les matériaux à structure linéaire :
 - fondée sur le fait que $N_c = \# \text{ atomes éliminés} \rightarrow \infty$
 - qui permet de faire un calcul exact dans cette limite
 - d'où évaluation numérique de l'erreur introduite par la méthode QCM
- Idée: supposons $A(q) = A(q_N/N)$ et interactions de plus proches voisins.
 - le vecteur q_N est une somme de vecteurs élémentaires indépendants
 - une loi des grands nombres montre que la longueur moyenne q_N/N a une limite q^* quand $N \rightarrow +\infty$.
 - On a ainsi $\langle A \rangle \rightarrow A(q^*)$
 - Méthode généralisable à des interactions plus complexes

Quelques résultats numériques



A gauche : longueur moyenne d'une barre en fonction de la température

A droite : modèle réduit à température finie : dérivée de l'énergie libre en fonction de l'élongation imposée.

Bilan et perspectives

- La **modélisation microscopique des matériaux** gagne du terrain dans tous les domaines !
 - Physique des matériaux, ingénierie nucléaire
 - Fluides complexes
 - Chimie, biologie moléculaire, pharmaceutique
 - Nanotechnologies, électronique
- Les **outils sont nombreux**, et dépendent de l'échelle d'étude (physique quantique → physique statistique → description réduite)
- On peut combiner ces outils, soit par une **utilisation séquentielle**, soit par un **couplage de modèles**
- Approches intrinsèquement inter- et pluri-disciplinaires
- Et les matériaux du génie civil dans tout cela ?

Cement Science is the meeting point...

