

1 – CONDITIONS PÉRIODIQUES

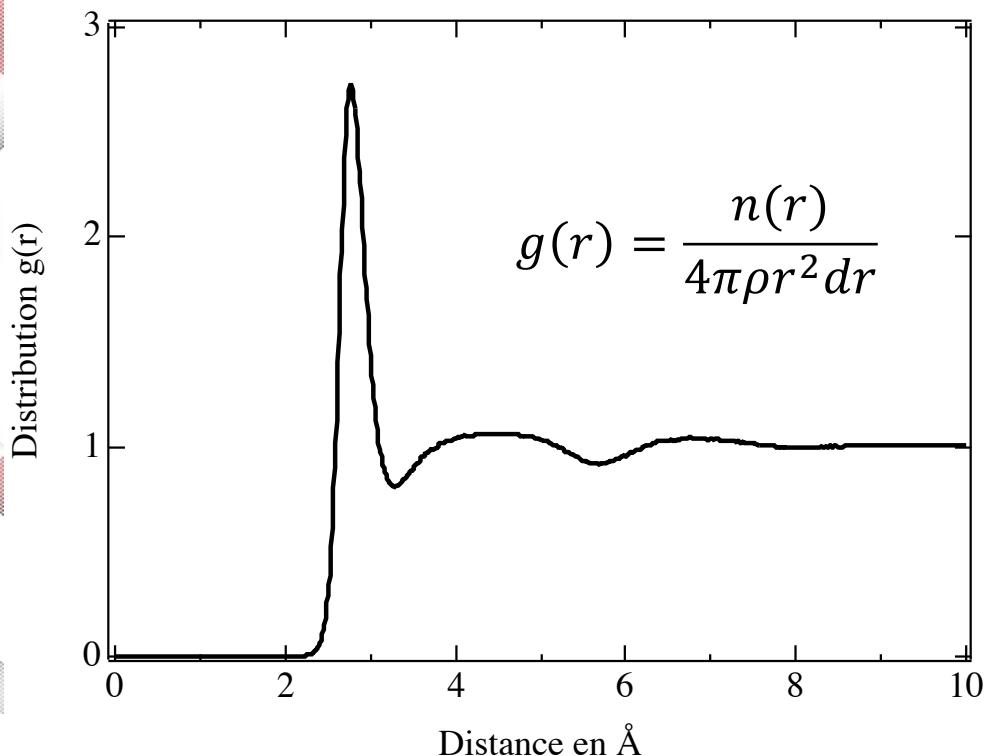
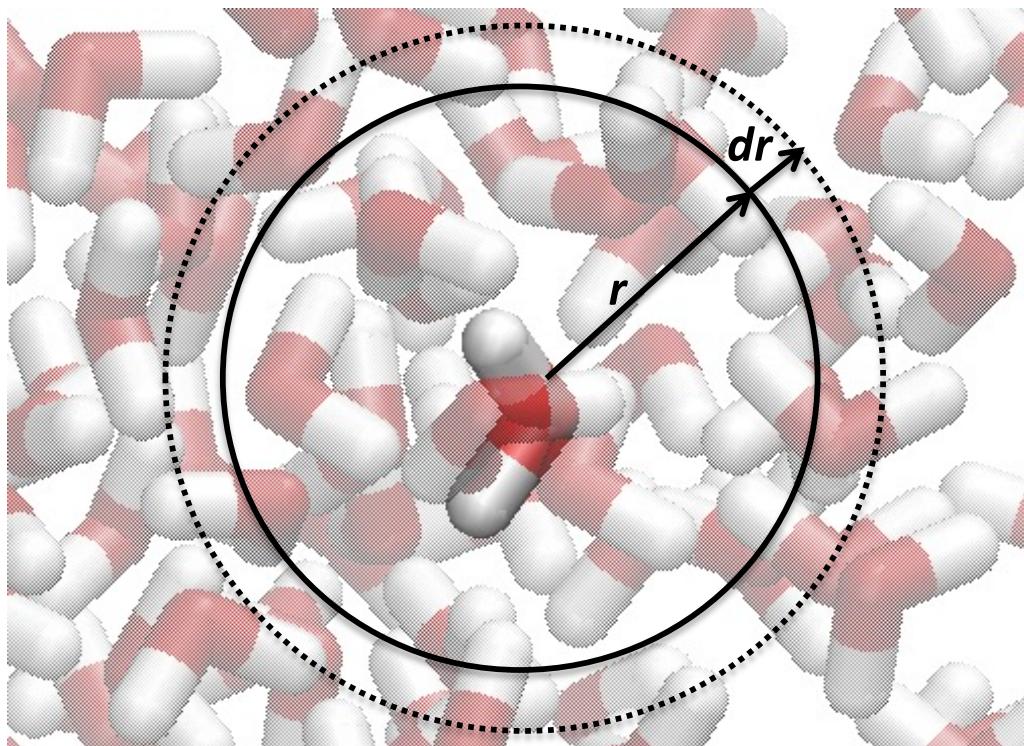
2 – SOMMES D'EWALD

3 – INTERPOLATION SUR GRILLE – MÉTHODE SPME

4 – CONDITIONS PÉRIODIQUES POUR SIMULER UN
SYSTÈME SANS CONDITIONS PÉRIODIQUES...

ISM3 – PHASE CONDENSÉE AU NIVEAU MICROSCOPIQUE

Une fonction de distribution radiale $g(r)$ normalisée mesure le nombre moyen de particules contenues dans le volume d'une calotte sphérique d'épaisseur dr et centrée sur une particule quelconque, normalisée par la densité moyenne ρ des particules (= atomes ou molécules)



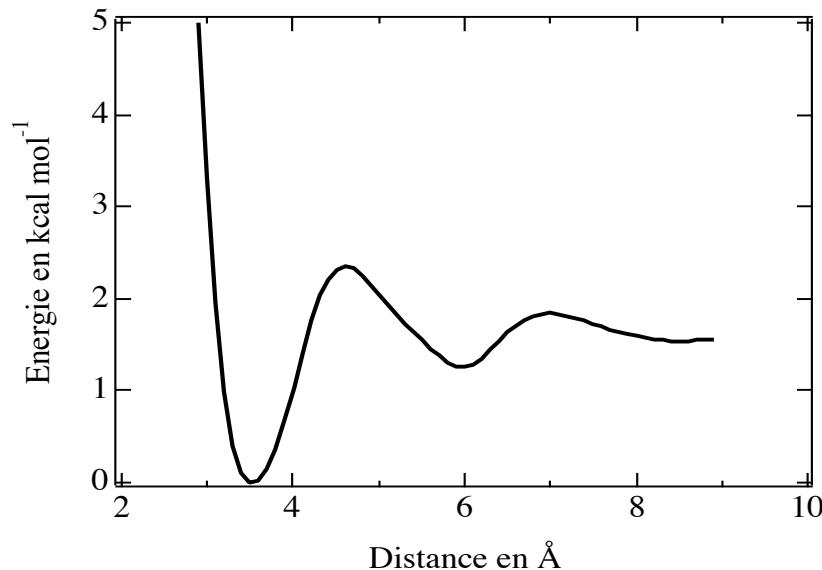
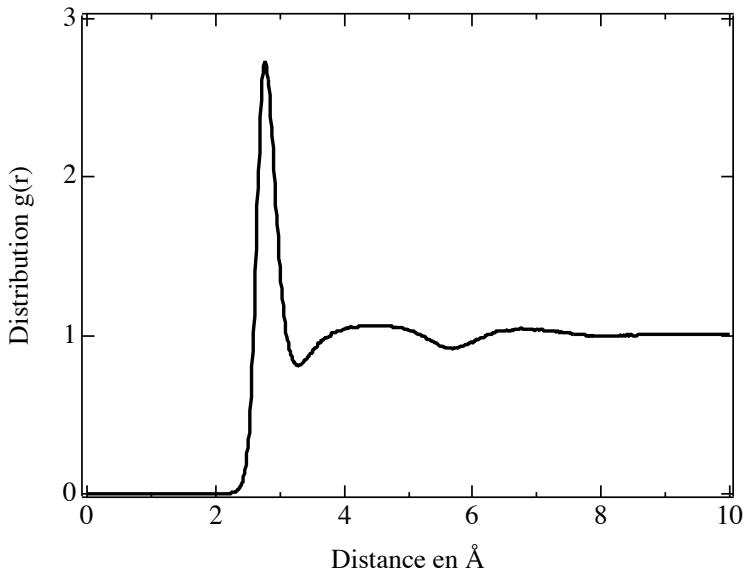
A priori, on peut donc « moyenner » le traitement des interactions pour des distances $r/g(r)=1$
=> dans le cas de l'eau dès $r = 8 \text{ \AA}$ (avec $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

ISM3 – PHASE CONDENSÉE AU NIVEAU MICROSCOPIQUE

Une fonction de distribution s'interprète comme une probabilité de trouver des voisins d'une particule quelconque à un distance donnée de celle-ci.

On peut donc lui faire correspondre une « énergie libre » au sens thermodynamique :

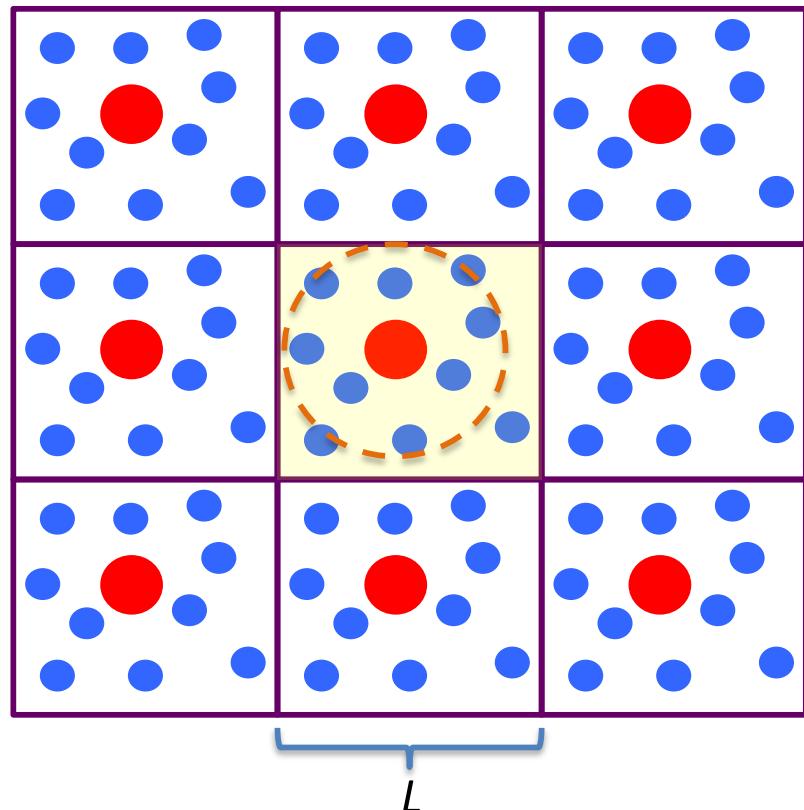
$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr} = \exp\left(-\frac{A(r)}{k_B T}\right)$$



La fonction $g(r)$ peut être obtenue expérimentalement ou par simulation. En général, on observe une grande incertitude concernant la hauteur de ses deux premiers pics et leur position exacte, mais toutes ces fonctions pour un système donné ont des propriétés proches.

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

Pour traiter un système en phase condensée, on considère un sous-volume de ce système, qui est alors répliqué symétriquement. Les interactions au sein de ce volume et entre ce volume et les images périodiques de celui-ci sont une approximation des interactions ayant lieu au sein du système condensée de taille infinie.



L'ordre de grandeur de la taille d'une boîte cubique permettant de « bien » décrire l'eau liquide est au minimum de $L = 2 \times 8 \text{ \AA}$.

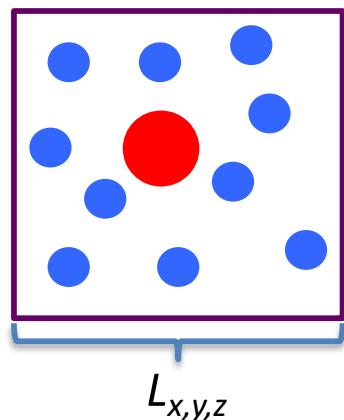
La densité de l'eau liquide aux conditions ambiantes est $\rho_{eau} = 0,0331 \text{ molécules par \AA}^{-3}$.

Cette boîte « minimale » contient donc :

$$\rho_{eau} \times L^3 = 0.0331 \times 16^3 \approx 135 \text{ molécules d'eau}$$

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

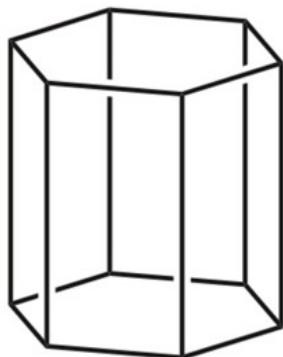
Soit un système microscopique de N particules de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ et contenues dans une boîte cubique de dimension L . Les coordonnées de ses 1^{ères} images périodiques des N particules s'écrivent en 3 dimensions :



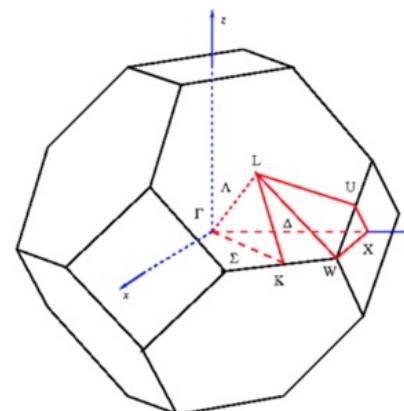
$$\vec{r}_i^\eta = \vec{r}_i + \vec{\eta} = \vec{r}_i + (k\vec{a}_x L_x + l\vec{a}_y L_y + m\vec{a}_z L_z)$$

$$\forall j \in \{k, l, m\} \quad -1 \leq j \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \text{il y a donc 27 images possibles}$$

D'autres types de systèmes périodiques sont également considérés en fonction des symétries du système microscopique



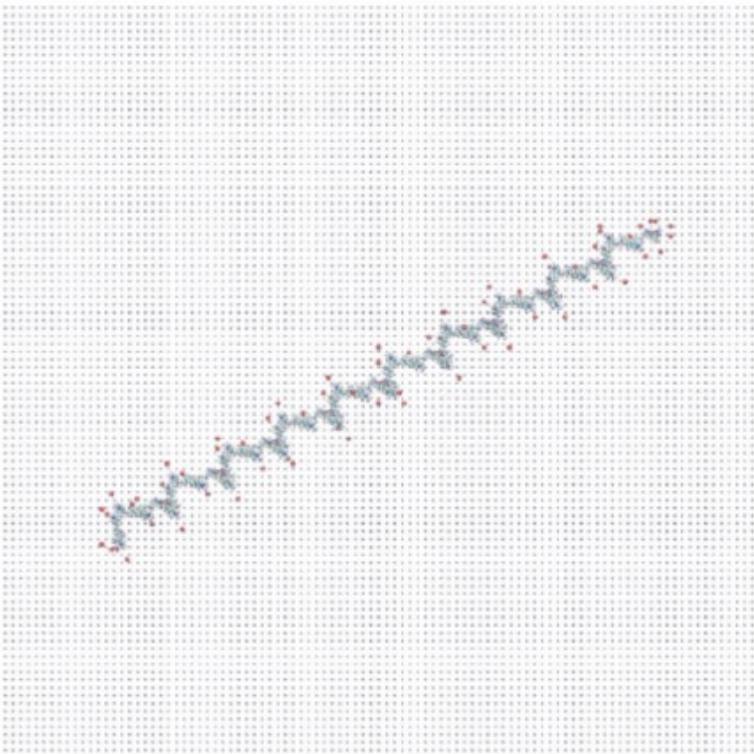
Symétrie hexagonale



Symétrie rhomboédrique 5

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES CUBIQUES...

Les conditions périodiques cubiques induisent la prise en compte d'un grand nombre de molécules de solvant dans le cas de l'étude d'une longue molécule en phase condensée (par exemple dans l'eau liquide).



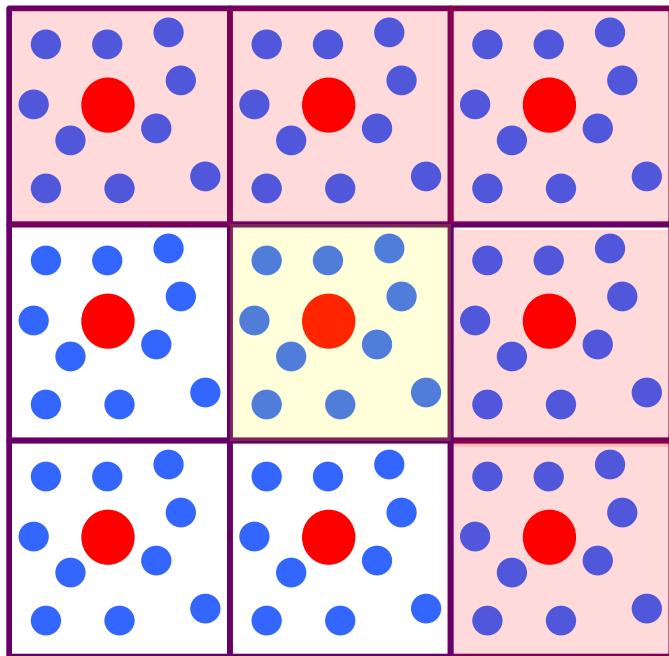
Ici, cas d'un polymère PQ7 de type «hydrophobic polyelectrolyte» composé de 2 500 atomes.

Une boîte cubique est bien adaptée (suffisamment grande) si elle lui permet d'évoluer librement sans contrainte artificielle induite par les limites géométriques de la boîte

=> **Une telle boîte doit contenir 1 000 000 molécules d'eau...**

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES – CALCULS DES INTERACTIONS

Soit un système microscopique de N particules de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$, contenues dans une boîte cubique de dimensions (L_x, L_y, L_z) et interagissant par un potentiel additif $f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-n})$



L'énergie potentielle totale U au sein de boîte cubique est

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-n})$$

L'énergie potentielle totale U résultant des périodiques est

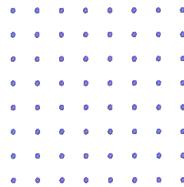
$$U^{périodique} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\{\vec{\eta}\}} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|^{-n}) \times \frac{1}{2}$$



Jeu de $\{\vec{\eta}\}$ à considérer

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

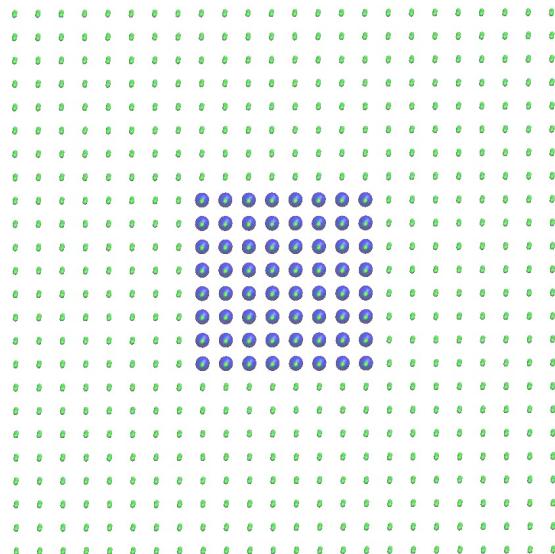
Dans une simulation avec conditions périodiques, les particules peuvent quitter la boîte principale qui est répliquée...



512 particules (eau) simulées à 300 K (26,5° C) en conditions périodiques, le volume de la boîte de simulation est constant le long de la trajectoire

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

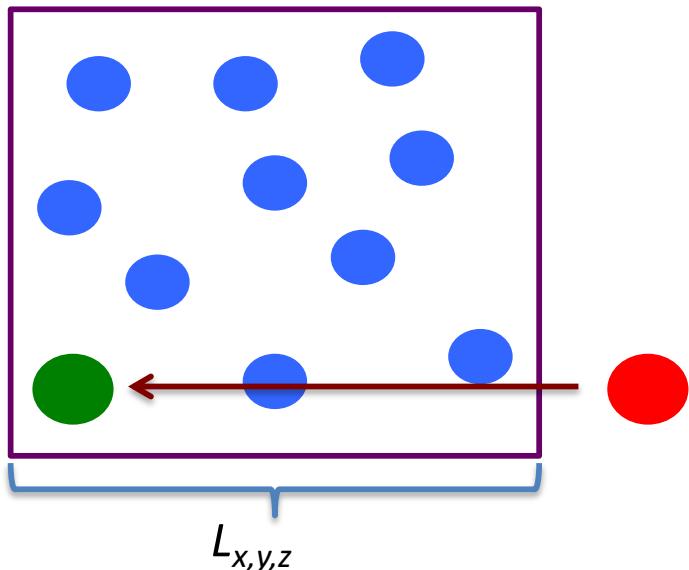
Mais chaque fois qu'une particule quitte la boîte répliquée, une de ses images entre dans celle-ci



512 particules (eau) simulées à 300 K (26,5° C) en conditions périodiques, le volume
De la boîte de simulation est constant le long de la trajectoire

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

Pour éviter que les particules ne » quittent la boîte principale, il faut corriger périodiquement leurs coordonnées :



$$\vec{r}_i = \begin{cases} x_i - \text{aint}\left(\frac{x_i}{L_x}\right)L_x \rightarrow x_i \\ y_i - \text{aint}\left(\frac{y_i}{L_y}\right)L_y \rightarrow y_i \\ z_i - \text{aint}\left(\frac{z_i}{L_z}\right)L_z \rightarrow z_i \end{cases}$$

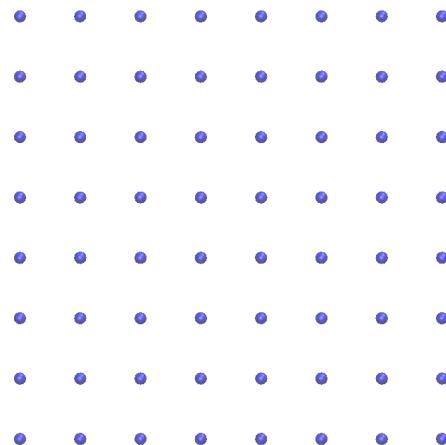
Ce type de transformation n'a aucun impact sur le calcul de l'énergie si sur la continuité des forces :

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-n}) \longrightarrow U^{\text{périodique}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\{\vec{\eta}\}} f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|^{-n}) \times \frac{1}{2}$$

Remarque : cette somme est a priori infinie

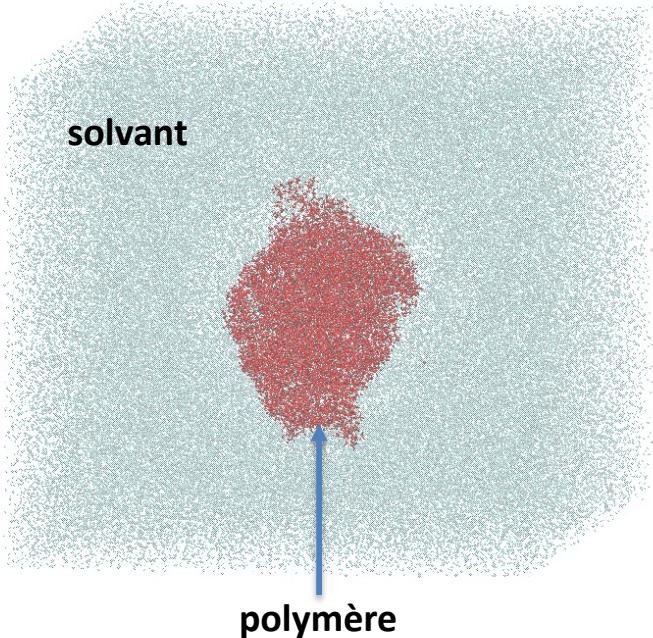
ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

Résultat sur la trajectoire de 512 particules à 300 K :



ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES

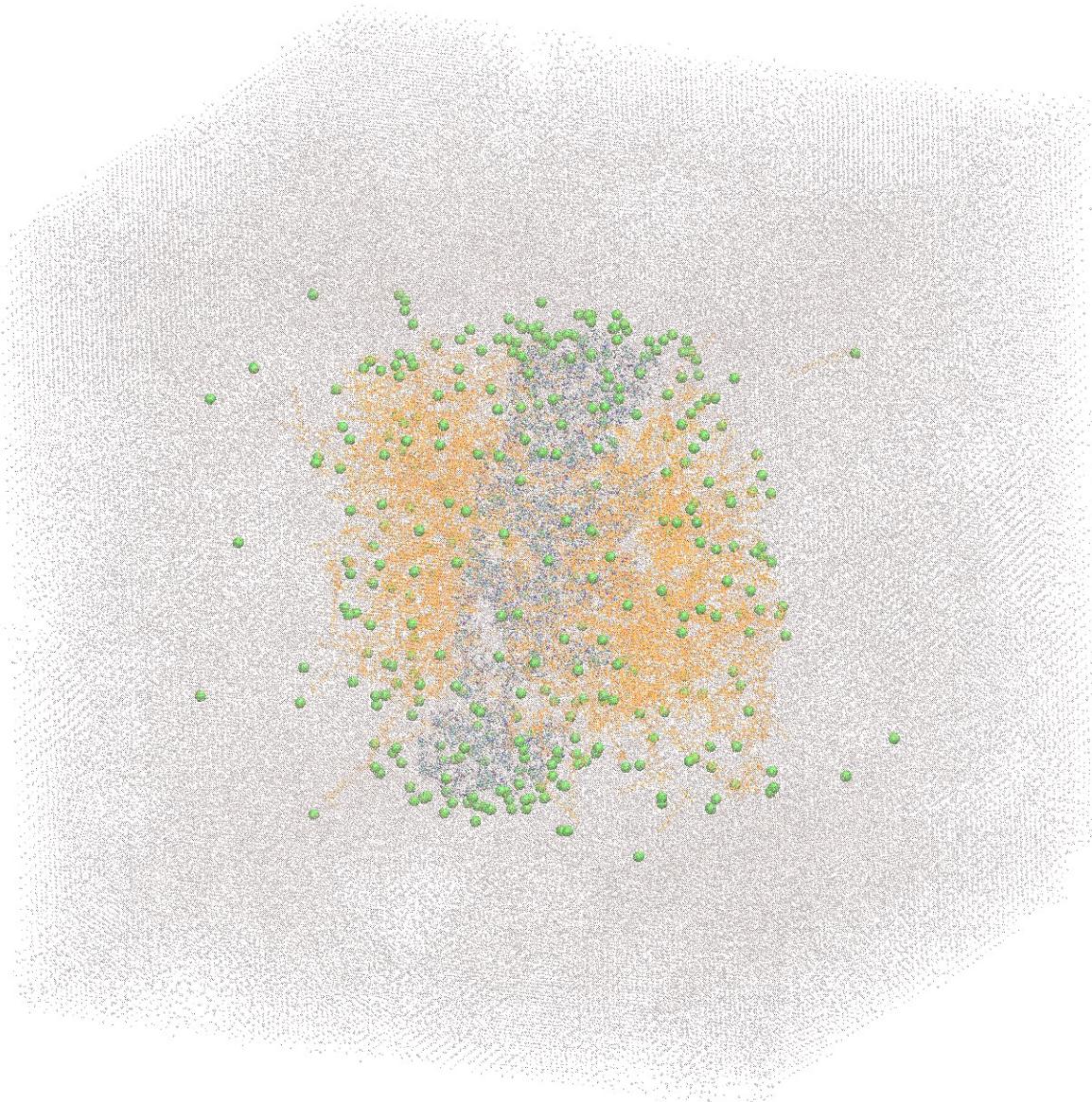
Cas d'un polymère dont les dimensions sont \gg à la taille d'une molécule d'eau (le solvant)



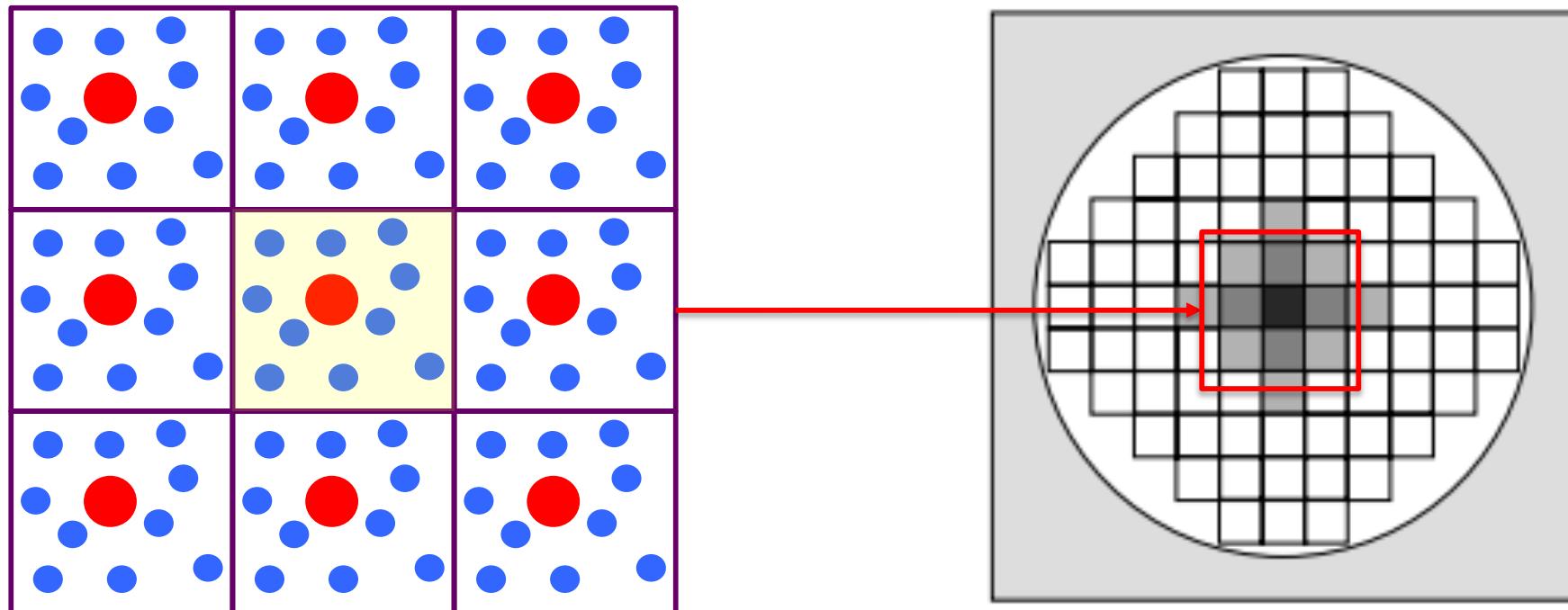
$$\vec{r}_i = \begin{cases} x_i - \text{aint}\left(\frac{x_i}{L_x}\right)L_x \rightarrow x_i \\ y_i - \text{aint}\left(\frac{y_i}{L_y}\right)L_y \rightarrow y_i \\ z_i - \text{aint}\left(\frac{z_i}{L_z}\right)L_z \rightarrow z_i \end{cases} \Rightarrow \text{ne s'applique qu'aux molécules de solvant !}$$

Pour que le polymère 'reste' dans la boîte de simulation, il suffit de forcer périodiquement son centre de masse (dont les coordonnées correspondent au vecteur \vec{R}_G) à se confondre avec le centre de la boîte, en général centrée en (0,0,0). Autrement dit, il faut appliquer le vecteur translation $-\vec{R}_G$ au polymère mais aussi à toutes les molécules de solvant, puis appliquer la transformation précédente au molécule de solvant.

ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES



ISM3 NOMBRE D'IMAGES PÉRIODIQUES À PRENDRE EN COMPTE



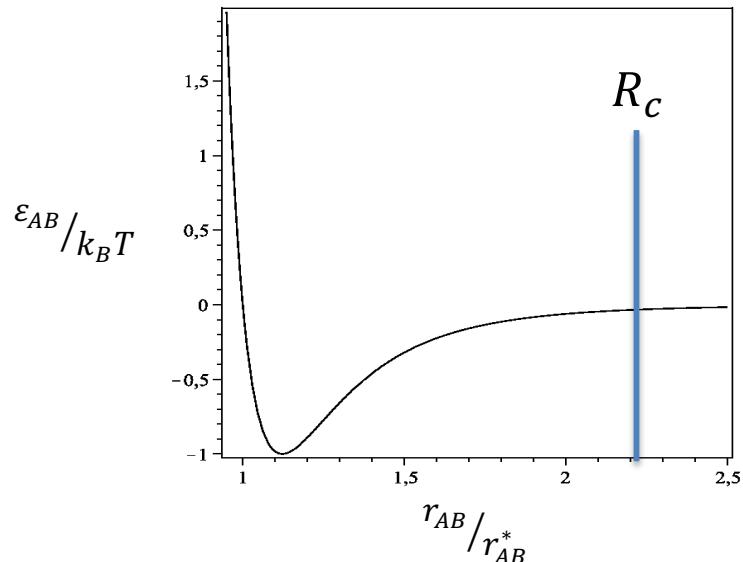
Simuler un système infini à l'aide d'images répliquées périodiquement nécessite de prendre en compte un nombre infini d'images.

Question : peut-on limiter ce nombre d'images à prendre en compte en considérant que :

- 1 – la densité locale de la matière devient rapidement uniforme (interaction moyenne ?)
- 2 – et/ou les termes d'interaction entre atomes $\rightarrow 0$ (i.e. deviennent négligeable au sens mathématique) pour des atomes à l'infini (rayon de coupure)

ISM3 – CAS DU TERME DE LENNARD JONES

La convergence rapide vers zéro d'un terme de Lennard Jones permet d'employer un rayon de coupure



$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$O(N^2)$

$$U^{LJ} \approx 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j/r_{ij} < R_c} \varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

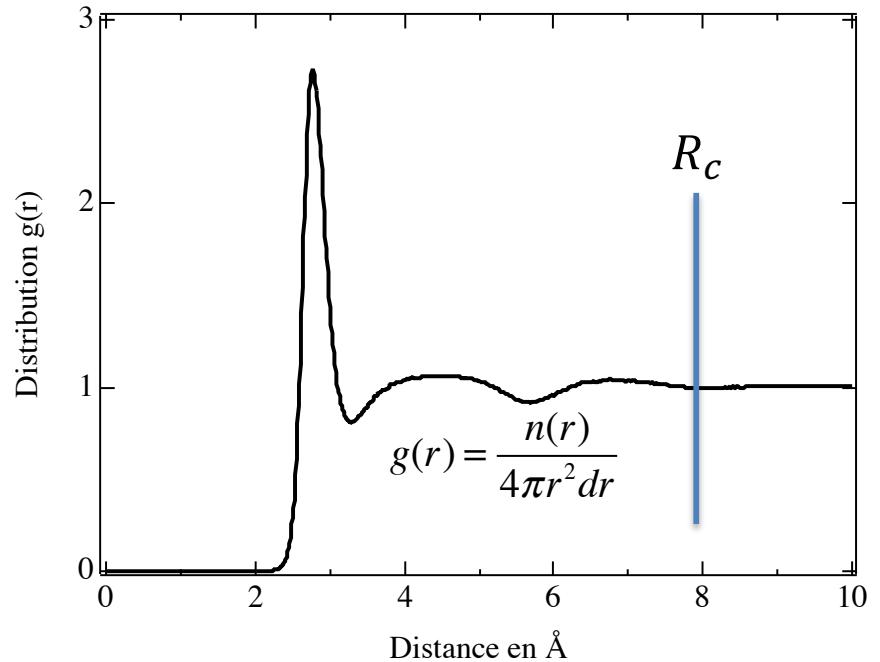
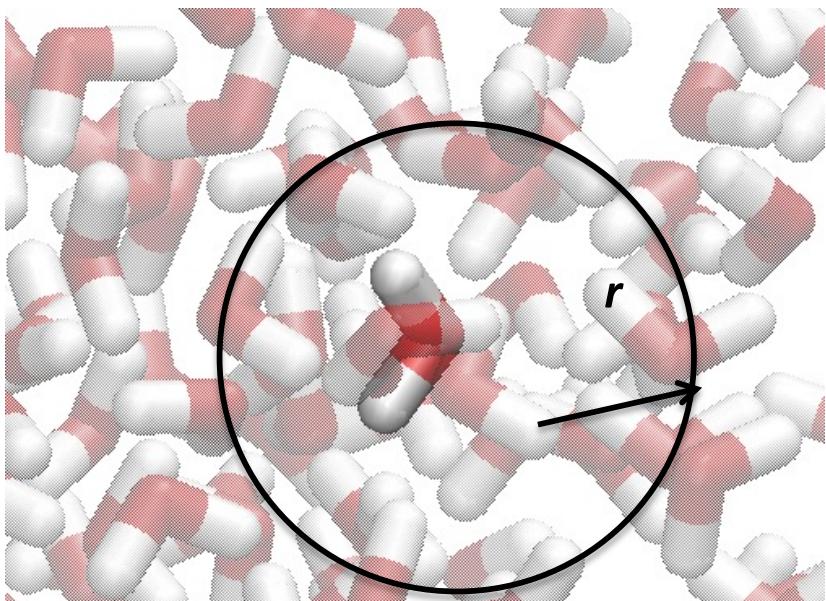
$O(N)$

Peut-on estimer l'erreur commise en considérant un rayon de coupure ?

Pour répondre à cette question prenons le cas général d'un potentiel de la forme :

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^n}$$

ISM3 – RAYON DE COUPURE ET ERREUR SUR L'ÉNERGIE



Si le rayon de coupure R_c est pris tel que $g(r) = Cte = \rho$, alors l'erreur commise sur l'énergie potentielle totale d'un atome particulier est :

$$\Delta U(R_c) = \int_{R_c}^{+\infty} \frac{A}{r^n} \times g(r) \times 4\pi r^2 dr \approx 4\pi\rho \int_{R_c}^{+\infty} \frac{A}{r^{n-2}} dr$$

Cette erreur est finie si et seulement si $n > 3$, et dans ce cas

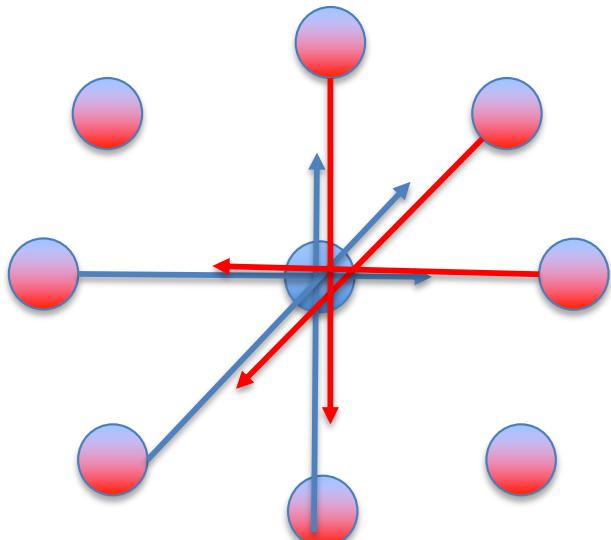
$$\Delta U(R_c) \approx \left[-\frac{4\pi A \rho}{(n-3)r^{n-3}} \right]_{R_c}^{+\infty} = \frac{4\pi A \rho}{(n-3)R_c^{n-3}}$$

ISM3 RAYON DE COUPURE ET TERME LENNARD JONES

$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \Rightarrow \boxed{\Delta U(R_c) = 16\pi\rho\varepsilon_{ij}^* \left(\frac{1}{9R_c^9} - \frac{2}{3R_c^3} \right)}$$

Terme constant

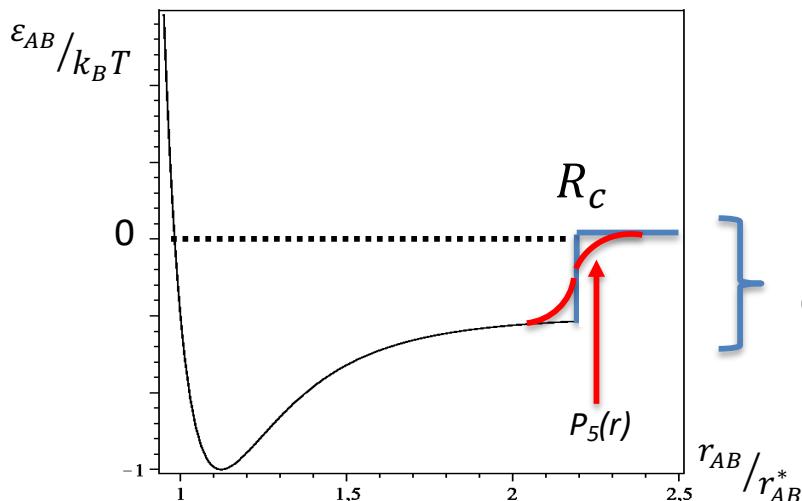
Remarque sur les forces pour un potentiel centro-symétrique :



Si le paramètre ε_{ij}^* est identique pour tous les atomes alors la somme des forces sur l'atome central (bleu) résultant de tous les atomes au delà de R_c (rouges) **est nulle en moyenne** :

=> La dynamique du système n'est pas affectée par R_c

ISM3 RAYON DE COUPURE ET TERME DE LENNARD JONES



Discontinuité de l'énergie potentielle, l'énergie totale n'est pas constante lors d'une simulation de type dynamique moléculaire...

Pour retrouver un terme de Lennard Jones continu et dérivable en tout point, il suffit de considérer le polynôme :

$$P_5(x) = 1 - 10\left(\frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}\right)^3 + 15\left(\frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}\right)^4 - 6\left(\frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}\right)^5$$

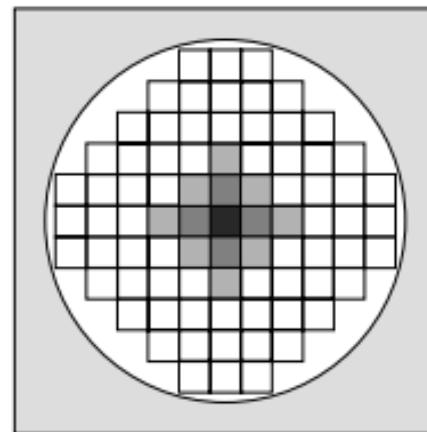
Les dérivées premières et secondes de ce polynôme sont nulles en x_{\min} et x_{\max} . Les problèmes de discontinuité sont résolus en réécrivant le terme de Lennard Jones sous la forme (avec $x_{\min/\max} = R_c \pm \delta r$)

$$U^{LJ} = 4 \sum_{i=1}^N \sum_{j/r_{ij} < x_{\max}} \varepsilon_{ij}^* \left[\left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \times P_5(r_{ij})$$

ISM3 RAYON DE COUPURE ET TERME DE COULOMB

$$U^{LJ} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Rightarrow \boxed{\Delta U(R_c) \text{ DIVERGE}}$$

Il est impossible d'évaluer l'erreur commise avec l'employant un rayon de coupure lors de l'évaluation du terme de Coulomb.



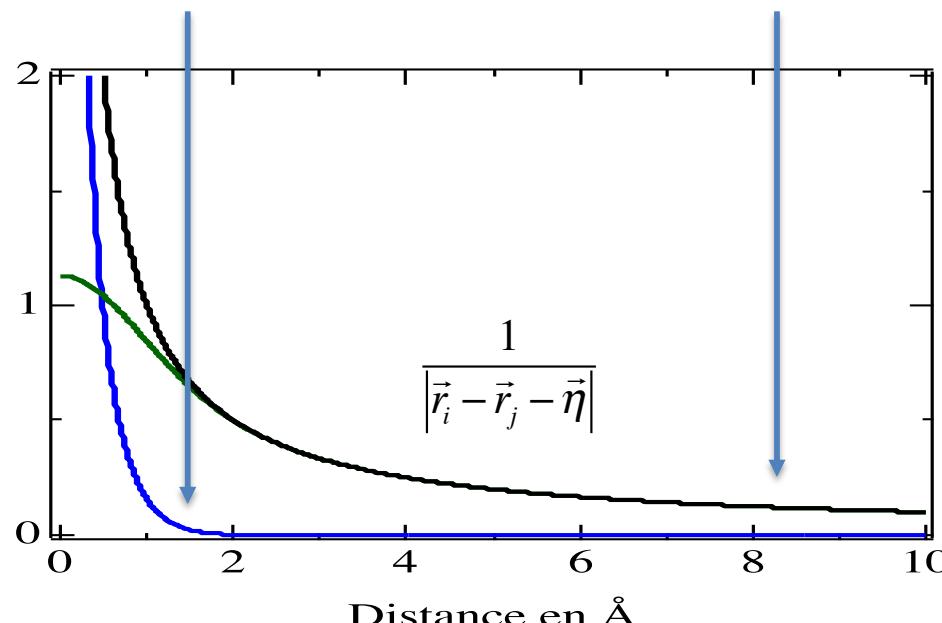
Dans le cas du terme de Coulomb, il faut donc prendre en compte les interactions entre les atomes de la boîte répliquée et celles de ses images périodiques jusqu'à l'infini....

ISM3 SOMMES D'EWALD - PRINCIPE

Les sommes d'Ewald appartiennent à la grande famille mathématique des séries dont la convergence est lente mais qui peuvent être réécrites sous la forme de deux séries distinctes qui convergent chacune plus rapidement.

$$U^{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{\eta}} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\vec{\eta}} \left(f_1(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|) + f_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|) \right)$$

$$f_1(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|) = \frac{\operatorname{erfc}(\beta |\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|} \quad \text{et} \quad f_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|) = \frac{1 - \operatorname{erfc}(\beta |\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|}$$



$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-\xi^2) d\xi$$

ISM3 SOMMES D'EWALD – TERME DIRECT

La fonction f_1 converge rapidement vers zéro, dès lors on peut appliquer un rayon de coupure à cette fonction, i.e. on néglige dans la triple somme

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\vec{\eta}} f_1(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}|)$$

tous les termes correspondant à une distance inter particules telles que

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{\eta}| > R_{coupure}$$

En effet la convergence vers 0 de la fonction erfc étant très rapide, on peut considérer que les 27 premières images de la boîte répliquée avec une erreur $\Delta U(R_c)$ très faible voire négligeable.

Ce terme d'énergie est usuellement appelé terme direct U^{dir} . Grâce à la possibilité de troncature, sa complexité algorithmique est d'ordre $O(N)$. Par ailleurs le paramètre β est arbitraire. Il peut donc être choisi pour obtenir la précision que l'on souhaite

$$\frac{\text{erfc}(\beta R_{coupure})}{R_{coupure}} \leq \epsilon_{precision}$$

ISM3 SOMMES D'EWALD – TERME RÉCIPROQUE

La triple somme concernant la fonction f_2 peut elle se réécrire, en considérant les vecteurs

$$\vec{m} = i \frac{\vec{a}_1}{L_1} + j \frac{\vec{a}_2}{L_2} k \frac{\vec{a}_3}{L_3} \quad \text{avec} \quad (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) \quad \text{vecteur générant les images périodiques}$$

et le « facteur de structure »

$$S(\vec{m}) = \sum_{i=1}^N q_i \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}_i)$$

sous la forme

$$\frac{1}{2\pi V} \sum_{\vec{m} \neq 0}^{\infty} \frac{\exp(-\pi^2 |\vec{m}|^2 \beta^2)}{|\vec{m}|^2} S(\vec{m}) S(-\vec{m})$$

Ce terme d'énergie est usuellement appelé terme réciproque U^{rec} . La somme infinie peut également être tronquée pour des vecteur \vec{m} de grande valeur de norme $|\vec{m}|$:

$$\frac{\exp(-\pi^2 |\vec{m}|^2 \beta^2)}{|\vec{m}|^2} \leq \epsilon_{precision}$$

Malheureusement, la complexité algorithmique de ce terme est au mieux d'ordre $O(N^{3/2})$.

ISM3 TERME RÉCIPROQUE – “SELF “ INTERACTION ET CAS DES ATOMES LIÉS

La formulation du terme d'énergie réciproque

$$U^{rec} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\vec{m} \neq 0}^{\infty} \frac{\exp(-\pi^2 |\vec{m}|^2 \beta^2)}{|\vec{m}|^2} S(\vec{m}) S(-\vec{m})$$

$$\text{avec } S(\vec{m}) = \sum_{i=1}^N q_i \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}_i)$$

fait apparaître des termes d'interaction non physique, en particulier, l'interaction d'une charge q_i avec elle-même mais également l'interaction « réciproque » des charges d'atomes à l'état liés.

Il faut donc introduire des termes de correction adaptés à ces deux situations, à savoir :

$$U^{self} = -\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2$$

$$U^{adj} = -\sum_{ij}^* q_i q_j \frac{1 - erfc(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

ISM3 INTERPOLATION SUR GRILLE ET SOMMES D'EWALD

Il est possible d'interpoler précisément les trois composantes de l'exponentielle complexe

$$\exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{r}_i) = \exp(2\pi i \frac{m_x x_i}{L_x}) \exp(2\pi i \frac{m_y y_i}{L_y}) \exp(2\pi i \frac{m_z z_i}{L_z})$$

à l'aide fonctions supports M_p bornées (par exemple des fonctions de type Cardinal B-spline)

$$\exp(2\pi i \frac{m_x u_i^x}{K_x}) \approx b\left(\frac{m_x}{K_x}\right) \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} M_p(u_i^x - k) \times \exp(2\pi i \frac{m_x k}{K_x}) \quad \text{avec} \quad u_i^x = \frac{K_x x_i}{L_x}$$

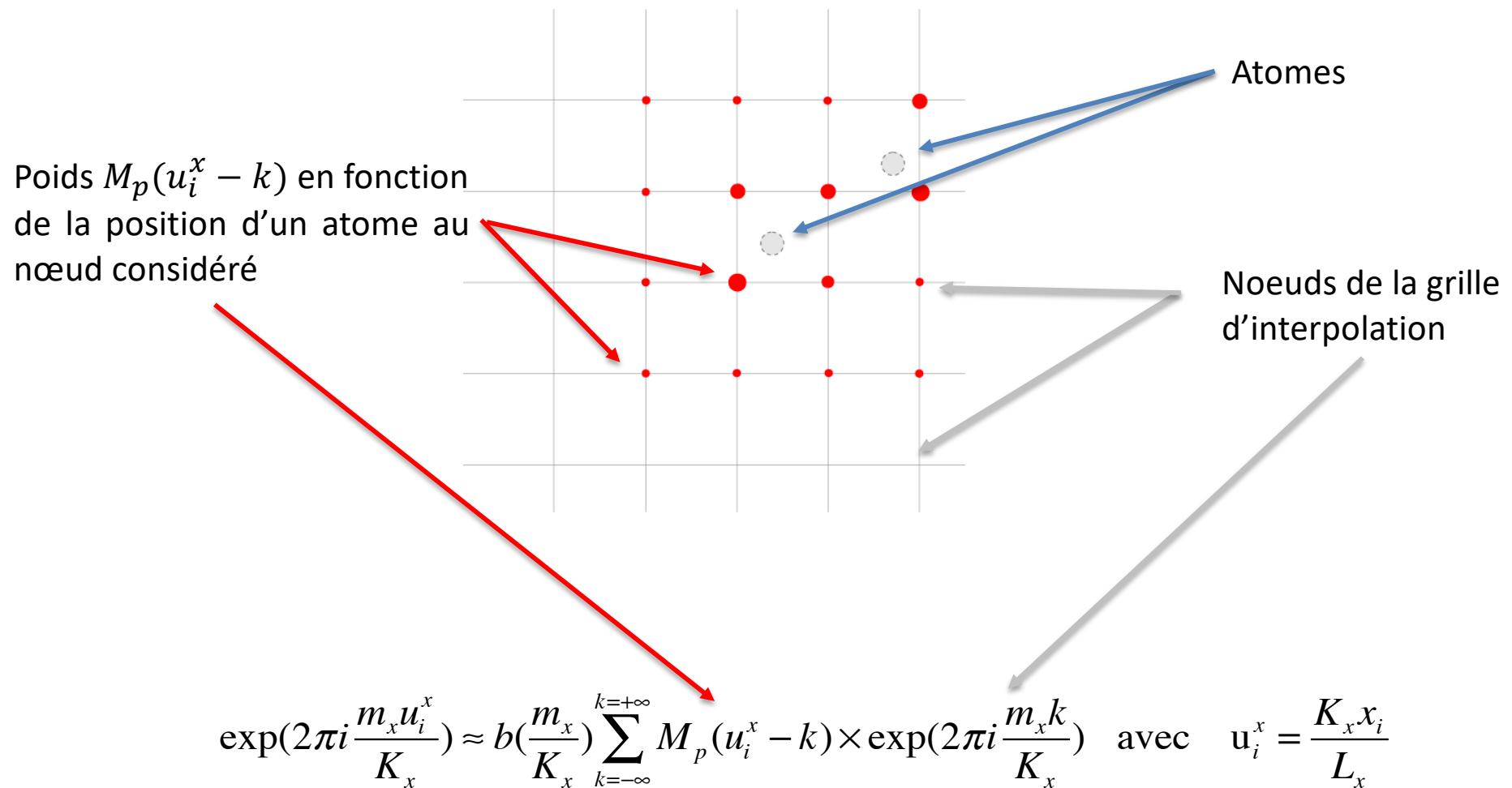
Si l'on considère la transformée de Fourier (inverse) Q^F du tableau à 3 dimensions :

$$Q^R(k_x, k_y, k_z) = \sum_{i=1}^N q_i \sum_{nx, ny, nz} \left[M_p(u_i^x - k_x - n_x K_x) M_p(u_i^y - k_y - n_y K_y) M_p(u_i^z - k_z - n_z K_z) \right]$$

On peut alors écrire une forme approchée du facteur de structure :

$$\tilde{S}(\vec{m}) = b\left(\frac{m_x}{K_x}\right) b\left(\frac{m_y}{K_y}\right) b\left(\frac{m_z}{K_z}\right) Q^F(m_x, m_y, m_z) \quad \text{avec} \quad -\frac{1}{2} \leq \frac{m_\alpha}{K_\alpha} \leq \frac{1}{2} \quad \forall \alpha \in \{x, y, z\}$$

ISM3 INTERPOLATION SUR GRILLE ET SOMMES D'EWALD



ISM3 INTERPOLATION SUR GRILLE : COMPLEXITÉ ET MOMENTS INDUITS

Dès lors on peut écrire une expression approchée de l'énergie réciproque

$$\begin{aligned}\tilde{U}^{rec} &= \frac{1}{2\pi V} \sum_{\vec{m} \neq 0}^{\infty} \frac{\exp(-\pi^2 |\vec{m}|^2 \beta^2)}{|\vec{m}|^2} \tilde{S}(\vec{m}) \tilde{S}(-\vec{m}) = \frac{1}{2} \sum_{m_x}^{K_x-1} \sum_{m_y}^{K_y-1} \sum_{m_z}^{K_z-1} G^F(\vec{m}).Q^F(\vec{m}).Q^F(-\vec{m}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m_x}^{K_x-1} \sum_{m_y}^{K_y-1} \sum_{m_z}^{K_z-1} Q^R(\vec{m}).(G^R(\vec{m}) * Q^R(\vec{m}))\end{aligned}$$

$$F(Q^R)(-m_x, -m_y, -m_z) = K_x K_y K_z F^{-1}(Q^R)(m_x, m_y, m_z) \text{ et } f * g = F^{-1}(F(f).F(g)) \text{ et } \sum_{\vec{m}} F(f)(\vec{m})g(\vec{m}) = \sum_{\vec{m}} f(\vec{m})F(g)(\vec{m})$$

Le produit de convolution '*' est calculé à l'aide d'une nouvelle transformée de Fourier.

Remarques :

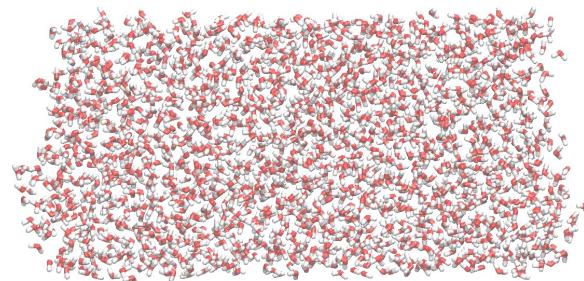
1 - Pour un système condensé, le nombre de point de cette grille ($0 \leq k_\alpha \leq K_\alpha - 1$) est proportionnel au nombre d'atomes du système, donc d'ordre $O(N)$. L'approche dite de « Fast Fourier Transform » (FFT, transformée de Fourier rapide) est d'une complexité calculatoire variant $O(N \log N)$. **L'énergie réciproque est donc un terme d'énergie d'ordre $O(N \log N)$.**

2 – Nous avons abordé ici le cas de l'interaction de Coulomb. On peut reprendre l'ensemble des équations précédentes pour l'adapter au cas des champs de force polarisable basés sur l'approche des moments dipolaires induits en considérant l'opérateur :

$$q_i \rightarrow q_i + \vec{\mu}_i \cdot \vec{\nabla}_i$$

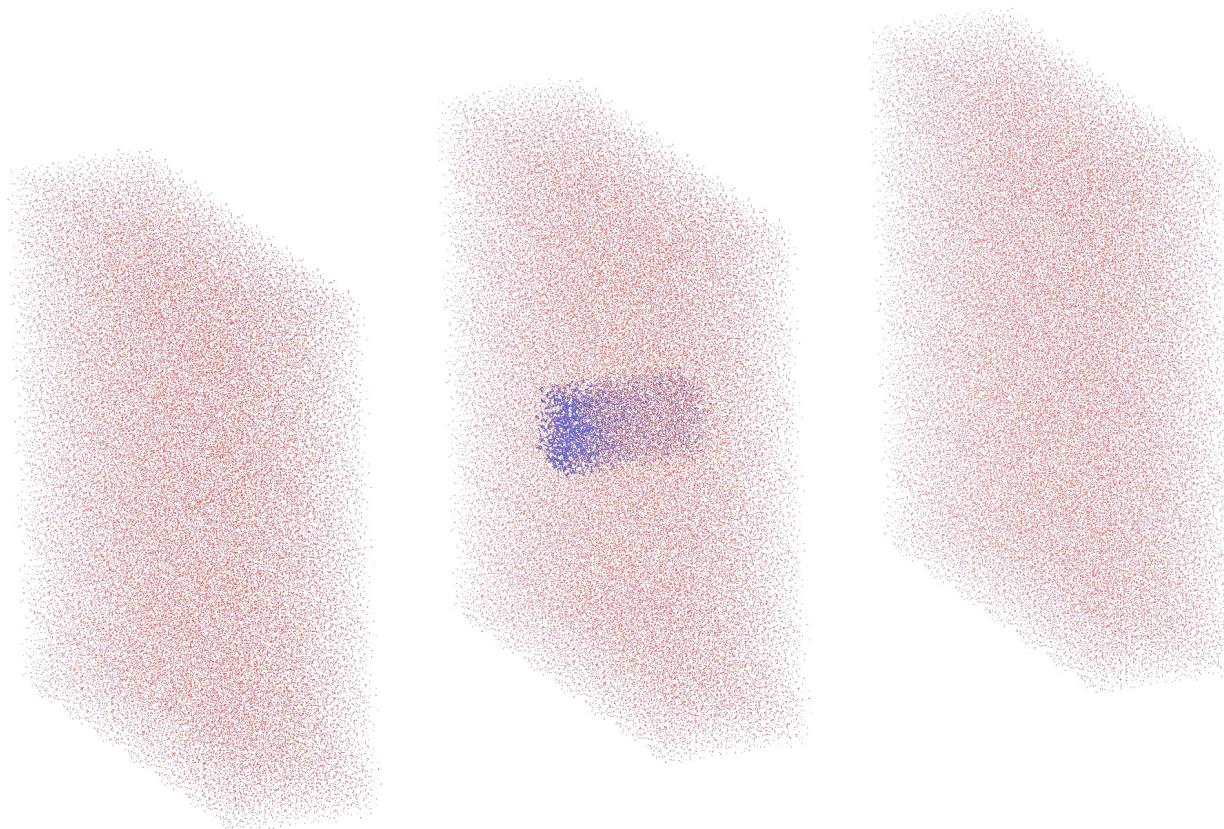
ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES ET INTERFACES

Pour simuler une interface, on construit d'abord une boîte correspondant à la densité de l'eau liquide, puis on étire une dimension (par exemple en multipliant celle-ci par un facteur 3) :



ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES ET INTERFACES

Pour simuler une interface, on construit d'abord une boîte correspondant à la densité de l'eau liquide, puis on étire une dimension (par exemple en multipliant celle-ci par un facteur 3) :



ISM3 CONDITIONS PÉRIODIQUES ET SYSTÈMES NON PÉRIODIQUES

Dans ce cas, on multiplie toutes les dimensions de la boîte originale par un facteur $>>1$

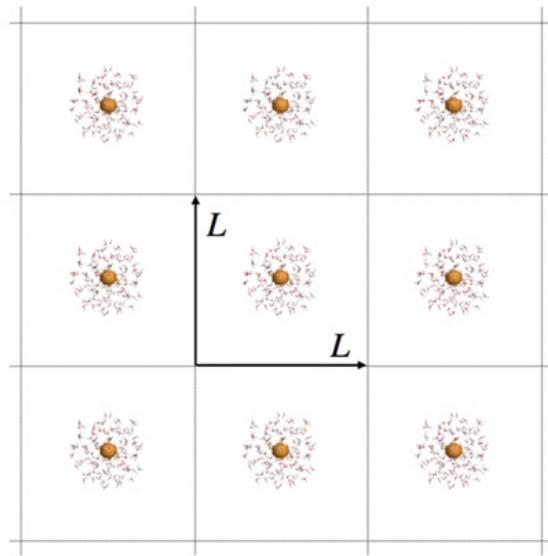


TABLE I. Timing measurements (in seconds) for the capsid systems using direct summation, FMM, and PME. For each method, we measured the time to complete the ES/EF calculation, the dipole convergence step, and the complete timestep, which includes some additional computation. For the PME approach, we used three typical grid sizes of 0.5 Å (high resolution), 1 Å (medium resolution), and 2 Å (low resolution). The analysis was performed on a single core of an Intel Core i7 1.7 GHz CPU.

No. atoms	Direct (s)			FMM (s)			PME 0.5 Å (s)			PME 1 Å (s)			PME 2 Å (s)		
	ES/EF	Dipole	Complete	ES/EF	Dipole	Complete	ES/EF	Dipole	Complete	ES/EF	Dipole	Complete	ES/EF	Dipole	Complete
21612	2.11	4.29	8.43	1.44	4.00	6.71	0.16	16.12	18.45	0.17	1.37	2.17	0.16	0.52	1.21
43224	8.36	17.02	33.40	2.87	7.99	13.38	0.33	20.44	23.92	0.33	3.56	5.22	0.33	1.12	2.50
64836	18.98	39.66	77.87	4.59	13.24	21.87	0.50	31.36	36.67	0.50	5.71	8.25	0.49	1.71	3.79
86448	34.39	69.05	138.52	5.93	16.74	27.51	0.66	48.01	55.70	0.67	7.29	10.63	0.67	2.35	5.16
108060	54.70	108.02	218.27	7.49	20.52	34.62	0.82	68.21	79.49	0.82	10.20	14.48	0.82	3.15	6.64

ISM3 ANNALE EXAMEN 2019

I.17 Soit un système composé de N particules dont la fonction d'énergie potentielle est de la forme $U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\exp(-\alpha \cdot r_{ij}^2)}{r_{ij}}$, où r_{ij} est la distance entre deux particules i et j et α un paramètre fini non nul.

Sachant que l'intégrale $\int_0^{+\infty} \exp(-\alpha \cdot r^2) \cdot r dr = 1/(2\alpha)$, peut-on proposer un algorithme numériquement précis permettant de calculer U avec une complexité algorithmique en

Réponses : $O(N)$, $O(N \log N)$, $O(N^{3/2})$, $O(N^2)$, $O(N^3)$

I.20 La méthode « Particle Mesh Ewald » est basée sur une interpolation sur une grille dont les nœuds pavent l'espace de la boîte de simulation infiniment répliquée pour modéliser une phase condensée. Le nombre de ces nœuds est-il proportionnel au nombre de particules incluses dans cette boîte pour un système condensé ?

Réponse : oui, non

I.21 Quelle est la complexité algorithmique de cette interpolation sur grille ?

Réponse : une ligne maximum

I.31 L'emploi de conditions périodiques dans une simulation de type dynamique moléculaire permet-il de modéliser un système condensé infini ?

Réponse : oui, non

I.32 L'emploi de conditions périodiques dans une simulation de type dynamique moléculaire permet-il de modéliser un système microscopique fini ?

Réponse : oui, non

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

Introduire les conditions périodiques signifie considérer maintenant le terme ULJ sous la forme :

$$U^{LJ} = \frac{4\epsilon^*}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \rightarrow \tilde{U}^{LJ} = \frac{4\epsilon^*}{2} \sum_{\{\vec{\eta}\}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

On prendra $r^* = 3.0$ et $\epsilon^* = 0.2$. Les $\{\vec{\eta}\}$ sont les 27 premières images périodiques dans le cas d'une boite répliquée cubique. Ses dimensions sont $L_x = L_y = L_z = L = 42.0$.

- 1 – Introduire dans votre code sous forme de vecteur/tableau les coordonnées des $N_{sym} = 27$ vecteurs de translation possibles. Les coordonnées correspondant au vecteur qui laisse la boite répliquée inchangée est $(0,0,0)$, le autres vecteurs sont de la forme $(L,-L,0)$ ou encore (L,L,L) par exemple.
- 2 – Transformer la double boucle qui vous a permis de calculer U^{LJ} dans le cas non périodique au cas périodique. La nouvelle boucle qui englobe les deux précédentes correspondra aux vecteurs $\{\vec{\eta}\}$, i.e. :

```
for i_sym = 1,N_sym
    for i =1,N
        for j = 1,N...
```

Si N_{sym} est fixé à 1, vérifier que l'on retrouve le résultat de U^{LJ} en conditions non périodiques.

ISM3 – CODE DE SIMULATION MICROSCOPIQUE

3 – Prenez en compte les vecteurs de symétrie dans les coordonnées des particules j de la 3^{ième} boucle, i.e. :

$$X_j_loc = X_j + \text{coordonnée } X \text{ du } i_sym^{\text{ième}} \text{ vecteur } \{\vec{\eta}\}$$

$$Y_j_loc = Y_j + \text{coordonnée } Y \text{ du } i_sym^{\text{ième}} \text{ vecteur } \{\vec{\eta}\}$$

$$Z_j_loc = Z_j + \text{coordonnée } Z \text{ du } i_sym^{\text{ième}} \text{ vecteur } \{\vec{\eta}\}$$

4 - Les conditions périodiques qui se réduisent aux 27 premières images n'ont de sens physique que si les interactions de Lennard-Jones sont tronquées, i.e. elles ne sont calculées que pour des distances entre particules telles que $r_{ij} < R_{cut} < L$. Ceci signifie que l'on doit calculer en fait :

$$\tilde{U}^{LJ}(R_{cut}) = \frac{4\epsilon^*}{2} \sum_{\{\vec{\eta}\}} \sum_{i=1}^N \sum_{j, r_{ij} \leq R_{cut}} \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

On prendra ici $R_{cut} = 10.0$. Introduire la condition sur les distances au niveau de la troisième boucle :

```
for i_sym = 1,N_sym
    for i =1,N
        for j = 1,N...
            if (r_ij < R_cut) then
```

5 – Dans le cas périodique avec troncature, comment adapter le calcul des forces agissant sur les particules ? Vérifier à nouveau que la somme des forces est bien nulle.